

Elektrochemische Charakterisierung eines anorganischen Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen

Konzentrierte Lösungen von Lithiumtetrachloroaluminat in
flüssigem Schwefeldioxid.



Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Robert Hartl
Regensburg, 2016

Promotionsgesuch eingereicht: 16.11.2016
Anleitung der Arbeit durch: Apl. Prof. Dr. H. J. Gores

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. D. Horinek (Vorsitzender)
Apl. Prof. Dr. H. J. Gores (1. Gutachter)
Prof. Dr. H. Motschmann (2. Gutachter)
Prof. Dr. F.-M. Matysik (3. Prüfer)

*Für meine Eltern, meine Frau Steffi und die kleine Sophia
Vielen Dank für alles*

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2008 bis August 2016 am Lehrstuhl für Chemie VI - Physikalische Chemie (Solution Chemistry) - der naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie - der Universität Regensburg in der Arbeitsgruppe *Elektrochemie und Elektrolyte*. Die Arbeit wurde größtenteils von der Firma *Fortu Research GmbH* mit Sitz in Karlsruhe (Deutschland) gefördert, die auch den Elektrolyten zur Verfügung stellte. Außerdem wurde die Arbeit durch ein Forschungsprojekt mit der *Schott AG* mit Sitz in Mainz (Deutschland) unterstützt. Hierfür wurde erfolgreich eine Methode entwickelt, um die Zersetzungskinetik eines LiPF₆-haltigen Elektrolyten in Anwesenheit von Wasserspuren und verschiedenen modifizierten Gläsern mittels NMR-Spektroskopie zu detektieren. Hier zeigte sich unter anderem, dass bestimmte Glasmodifikationen, eine autokatalytische Zersetzung des Elektrolyten unterbinden. Die Ergebnisse sind allerdings nicht Teil dieser Dissertation. Diesen beiden Firmen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Bis Juli 2011 wurden die experimentellen Arbeiten zu dieser Arbeit abgeschlossen. Zu diesem Zeitpunkt bewarb sich der Autor dieser Dissertation mit Erfolg bei der *Infineon AG*. Die Dissertation wurde in der Folgezeit verfasst.

Für die Betreuung während der Arbeit in der Arbeitsgruppe und der darauf folgenden Zeit gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Heiner J. Gores für die hervorragende Betreuung, die Geduld, die unermüdliche Motivation und die schon beinahe legendären, konstruktiven „Balkongespräche“. Vielen Dank auch für den kontinuierlich hohen Einsatz für die Arbeitsgruppe und die Bemühungen die Grundlagenforschung in Kooperation mit Wirtschaftsunternehmen voranzubringen.

Des Weiteren gilt mein Dank meinen Kollegen Marius Amereller, Peter Hauner, Dr. Dominik Moosbauer, Dr. Michael Multerer, Dr. Tanja Schedlbauer, Dr. Tobias Simbeck, Dr. Christoph Stock, Gottfried Suppan, Dr. Stefan Thomaier, Dr. Philipp Wachter, Dr. Franz Wudy und Dr. Markus Zistler, die sowohl durch ihre hilfsbereite und lustige Art als auch durch ihre fachliche Expertise für eine

kreative und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.

Bei meiner Büro- und Laborkollegin Frau Dr. Sandra Zugmann möchte ich mich sowohl für die besonders gute Zusammenarbeit im Bereich der Überführungszahlmessungen als auch die vielen fachlichen und lustigen Gespräche bedanken. Meinem Bürokollegen Dr. Christian Schreiner gilt auch besonderer Dank bezüglich fachlicher und seelischer Unterstützung, wenn die Frustrationsgrenze (meist durch *Murphy* bedingt) mal wieder überschritten wurde. Außerdem haben mir die vielen philosophischen und nicht-philosophischen Gespräche große Freude bereitet.

Vielen Dank auch an den Lehrstuhlinhaber Prof. Dr. W. Kunz und dessen Angestellte für die hilfsbereite und gute Zusammenarbeit. Allen voran Sonja Beutler, Rosemarie Röhl, Georg Berger, dem bereits im Ruhestand befindlichen *Schlüsselmeister* Wolfgang Simon und Dr. Roland Neueder für seine fachliche Unterstützung und die organisierten Bergtouren.

Außerdem sei Priv. Doz. Dr. Rainer Müller für seine stete Hilfsbereitschaft gedankt.

Dr. Matthias Fleischmann vom Arbeitskreis Prof. Gschwind am Institut für organische Chemie (Regensburg) sei besonders für die Durchführung und Auswertung der NMR-DOSY-Experimente gedankt. Frau Prof. R. Gschwind gilt ebenfalls mein Dank für die sehr gute Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Elektrochemie und Elektrolyte*.

Außerdem war für diese Arbeit die Unterstützung der Zentralen Analytik (Dr. T. Burgemeister, F. Kastner, A. Schramm, G. Stühler), der Glasbläser unter der Leitung von M. Lindner, der Feinmechanik-Werkstatt unter der Leitung von H. Tischhöfer und G. Armer und der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von P. Fuchs von großer Bedeutung. Deshalb gilt mein Dank den Leitern und deren Angestellten für die Beratung und die Umsetzung aller Spezialanforderungen.

Des Weiteren möchte ich noch allen Kommilitonen und Freunden für die schöne Studienzeit danken, allen voran dem Michael, dem Peter, dem Matthias, der Sabrina, dem Tobi, der Nadine, der Agnes, der Steffi, dem Tom, dem Uli, dem Stefan und allen nicht namentlich genannten.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Aufbau einer Batterie, insbesondere einer Lithium-Ionen Batterie	9
2.1. Elektrodenmaterialien	13
2.1.1. Materialien für die negative Elektrode	13
2.1.2. Materialien für die positive Elektrode	15
2.2. Der Elektrolyt	18
2.3. Anforderungen an eine sekundäre Batterie	25
3. Elektrochemische Grundlagen	27
3.1. Stofftransport	27
3.1.1. Migration	28
3.1.2. Diffusion	29
3.1.3. Wichtige Zusammenhänge und Zusammenfassung	31
3.2. Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung	33
4. Überführungszahlen	41
4.1. Überführungszahl nach Hittorf	42
4.2. Überführungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR	48
4.2.1. Theoretische Grundlagen der NMR-Spektroskopie	48
4.2.2. Diffusionskoeffizienten mittels NMR-Spektroskopie	51
4.2.3. Überführungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR	56
4.3. Weitere Methoden zur Überführungszahlbestimmung	58
4.3.1. Methode der potentiostatischen Polarisierung	58
4.3.2. Methode der galvanostatischen Polarisierung	60
4.3.3. Überführungszahlbestimmung mittels elektromotorischer Kraft (EMK)	62
4.3.4. Methode der wandernden Grenzfläche	65
4.3.5. Überführungszahlbestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung	67
4.4. Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl	69
5. Messzellen- und Gerätebau	71
5.1. Konstantstromquelle	71
5.1.1. Theorie zu den verwendeten Bauteilen	71
5.1.2. Aufbau der Konstantstromquelle	73
5.2. Dampfdruckmesszelle	75
5.3. Hittorf-Zelle	76

6. Experimentelle Methoden	79
6.1. Allgemeine apparative Ausstattung	79
6.1.1. Das Inertgassystem	79
6.1.2. Thermostatenanlage	79
6.1.3. Leitfähigkeitsapparatur und Messung	81
6.2. Dampfdruckmessungen	84
6.3. Dichtemessungen	87
6.4. Hittorf-Messungen	89
6.5. NMR-Messungen	90
6.5.1. Eindimensionale NMR-Messungen	90
6.5.2. Diffusionskoeffizienten mittels NMR-Spektroskopie	91
6.6. Konzentrationsbestimmung	92
6.6.1. ICP-OES Messungen	92
6.6.2. Potentiometrische Titration mit AgNO_3	93
7. Messungen und Ergebnisse	101
7.1. Dichtemessungen	101
7.2. Bestimmung der Wasserkontamination im Elektrolyten LiAlCl_4 x 1,6 SO_2	103
7.3. Reinheit des verwendeten Elektrolyten	107
7.3.1. Synthese von LiAlCl_4	107
7.3.2. Fe-Kontamination	110
7.4. Konzentrationsbestimmung mit ICP-OES	112
7.5. Leitfähigkeitsmessungen	114
7.5.1. LiAlCl_4 x 1,6 SO_2 mit LiF-Zusatz	114
7.5.2. LiAlCl_4 x 1,6 SO_2 mit AlCl_3 -Zusatz	116
7.5.3. 4,7 M LiAlCl_4 in SO_2	118
7.6. Dampfdruckmessungen	120
7.7. Hittorf-Messungen	122
7.7.1. Messung 1	122
7.7.2. Messung 2	123
7.7.3. Messung 3	125
7.7.4. Messung 4	126
7.8. Überföhrungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR	127
7.9. Zusammenfassung der Überföhrungszahlmessungen	129
8. Zusammenfassung	133
8.1. Überblick über die Arbeit	133
8.2. Publikationsverzeichnis	137
A. Anhang	139
A.1. Hittorf-Zelle mit Quecksilber-Kathode	139
A.2. Schaltungsplan der Konstantstromquelle	140
A.3. NMR-Spektren	141
A.3.1. ^1H -Spektren	141
A.3.2. ^{27}Al -Spektren	144
A.4. Leitfähigkeitsmessung	146

A.5. Dampfdruckmessungen	148
A.6. Hittorf-Messungen	150
A.7. DOSY-NMR-Messungen	151
Tabellenverzeichnis	153
Abbildungsverzeichnis	155
B. Abkürzungen und Symbole	159
B.1. Abkürzungen und Akronyme	159
B.2. Naturkonstanten	160
B.3. Symbole	160
Literaturverzeichnis	163

1. Einleitung und Motivation

Umweltschutzorganisationen, einige Bürger und Politiker fordern, den Anteil an regenerativen Energien deutlich schneller auszubauen, da die fossilen Energieträger erschöpflich sind, deren Gewinnung erhebliche Umweltschäden hinterlässt und deren Verbrennung außerdem das Weltklima negativ beeinflusst.

Wie ist diese Aussage zu kommentieren?

Damit das aktuelle Weltwirtschaftssystem funktionsfähig ist, ist ein stetiges Wirtschaftswachstum von Nöten. Dies wiederum bedeutet auch einen stetigen Anstieg des Energieverbrauchs.

Laut *International Energy Outlook 2013* der *EIA* (U.S. Energy Information Administration) vom Juli 2013 betrug 2010 der Weltenergieverbrauch an Primärenergie $553 EJ$ ($1 EJ = 10^{18} J$)¹ [1]. Dieser soll sich laut Prognose bis zum Jahr 2040 um 56% auf $865 EJ$ erhöhen², wovon China ca 50% der Steigerung ausmachen soll. Aktuell werden ca. 85% der Weltenergie durch Öl, Kohle und Gas gedeckt. Die Kernenergie macht ca. 5% aus und die erneuerbaren Energien summieren sich auf etwa 10%. Bis 2040 sollen die erneuerbaren Energien einen Anteil von ca. 15% erlangen (siehe auch Abbildung 1.1).

Die Vorteile fossiler Energiequellen liegen auf der Hand. Zum einen sind sie relativ kostengünstig zu gewinnen (die Förderung in Kuwait kostet rund 0,5 € Cent [2]), sie lassen sich sehr gut bevorraten, sie besitzen eine außerordentlich hohe Energiedichte (Heizwert Rohöl/Diesel: ca. 12 kWh/kg, Erdgas: ca. 10 kWh/m³ [3]) und sind sehr flexibel einzusetzen. Fossile Energieträger lassen sich zur Wärmegewinnung verbrennen, durch Motoren und Turbinen in Strom umwandeln und nicht zu letzt stellt das Erdöl einen wichtigen Grundstoff für die chemische Industrie dar [4](Schmiermittel, Parafine, Olefine für die Kunststoffproduktion, Lösungsmittel und Weissöle als Ausgangsstoffe für die Pharmaindustrie).

Aufgrund eben genannter Vorteile und der etablierten Energie-Infrastruktur werden die fossilen Energieträger wohl noch Jahrzehnte dominieren. Vor allem aber auch deswegen, weil die regenerativen Energiequellen, die das größte

¹Originalliteratur: 524 quadrillion BTU [1]

²Originalliteratur: 820 quadrillion BTU [1]

³nachgezeichnet aus [1]; Umrechnungsfaktor: $1 Btu = 1055 J$

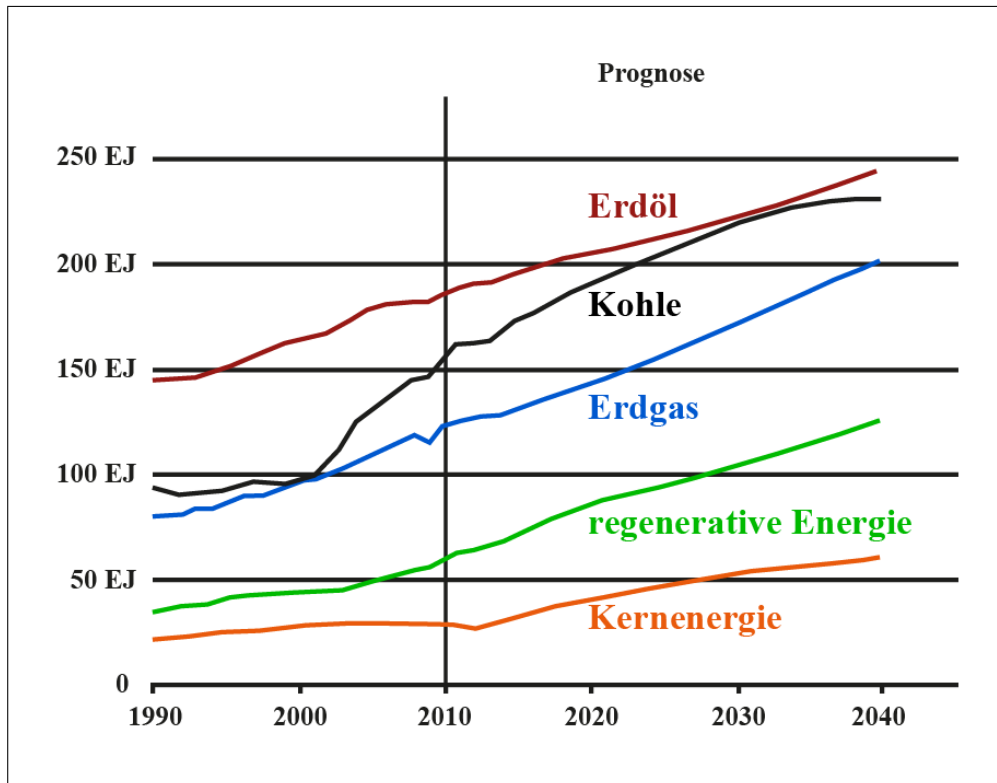


Abbildung 1.1. Weltenergieverbrauch nach Energieträgern von 1990 - 2040³

Wachstumspotential haben (Photovoltaik und Windenergie), lediglich den Energieanteil an der Stromerzeugung ersetzen würden. Betrachtet man den Bedarf an elektrischer Energie separat, so ist innerhalb der nächsten 30 Jahre eine Verdoppelung des Bedarfs an elektrischer Energie zu erwarten (siehe Abbildung 1.2).

Laut Prognose wird der Anteil an regenerativen Energiequellen 2040 nur 24% betragen. Absolut gesehen ist das eine deutliche Steigerung, aber prozentual eine ernüchternde Steigerung um 2%. Man könnte Lobbyismus der Öl- und Energiekonzerne dahinter vermuten, aber objektiv betrachtet, stellt ein großer Anteil an regenerativer Energie tatsächlich eine enorme Herausforderung für die Netzstabilität dar, da der Strom genau zum Zeitpunkt der Erzeugung verbraucht oder zwischengespeichert werden muss. Durch Verbrennung fossiler Energieträger kann dies sehr fein justiert werden und stellt deswegen kein größeres Problem dar. Die regenerativen Energiequellen Wind und Sonne dagegen können wetter-, tageszeit- und jahreszeitabhängig stark schwanken. Als Beispiel ist in Abbildung 1.3 der Lastverlauf in einem Teil des deutschen Stromnetzes dargestellt, gemein-

⁴nachgezeichnet aus [1]; 1 PWh (Petawattstunde) = $1 \cdot 10^{15}$ Wh;

1 TWh (Terawattstunde) = $1 \cdot 10^{12}$ Wh

⁵Quelle: Statistisches Bundesamt (www.destatis.de)

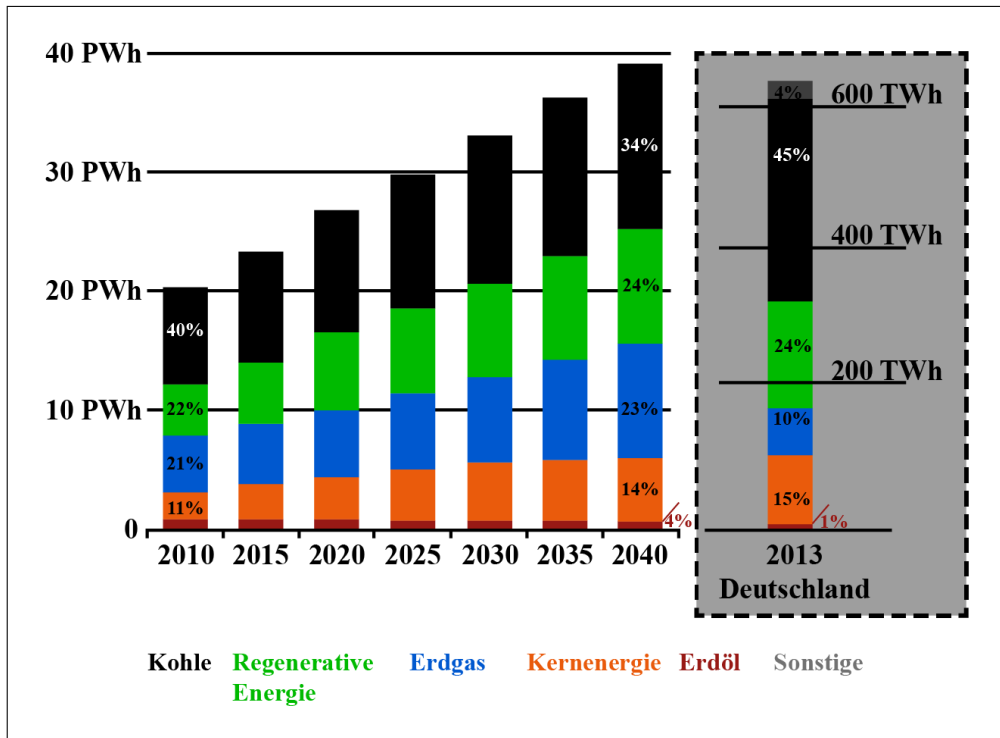


Abbildung 1.2. Nettostromerzeugung weltweit nach Rohstoffen von 2010 - 2040⁴ und Bruttostromerzeugung Deutschland 2013 (Nettostrom ca. 6% weniger als Bruttostrom)⁵

sam mit dem Windstrom, der in das gleiche Netz eingespeist wurde. Es sind deutlich die tageszeitlichen Schwankungen im Laststrom zu sehen, jedoch liegt im Mittel ein konstanter Strombedarf vor.

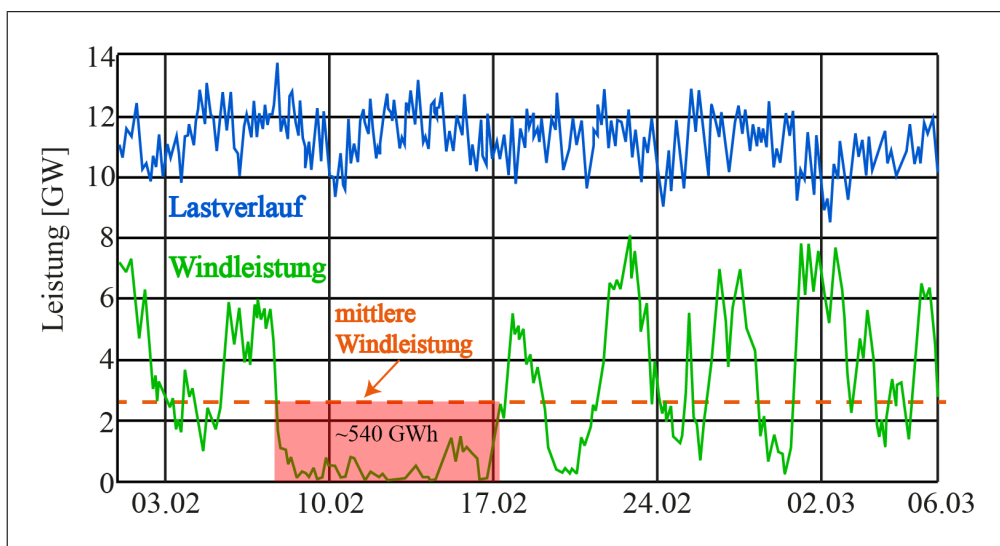


Abbildung 1.3. Lastverlauf und Windleistung im Vattenfall Hochspannungsnetz (01.02. - 06.03.2008)⁶

Der Windstrom hingegen zeigt extreme Schwankungen, die derzeit größtenteils durch konventionelle Kraftwerke ausgeglichen werden müssen. Abrupte Strom-einbrüche von mehreren Gigawatt innerhalb weniger Stunden abzapfen ist auch für Gas- oder Kohlekraftwerke schwierig. Das bedeutet, dass der Anteil an Sonne- und Windenergie in einem Stromnetz (wie es 2014 z.B. in Deutschland besteht) zwangsläufig limitiert ist, sofern es keine effizienten und nicht träge reagierende Stromspeicher in ausreichender Größe gibt. Für die Energiespeicherung sind beispielsweise folgende Methoden denkbar [7]:

- Druckluftspeicher
- Pumpspeicher
- Wasserstoffherzeugung
- Erdgasherzeugung
- Wärmespeicher
- Batterien

Für Druckluftspeicher gibt es derzeit eine Testanlage in Niedersachsen und eine in den USA. Hierbei wird durch überschüssigen Strom Luft in gasdichte, unterirdische Kavernen gepumpt (ca. 70-100 bar) und bei Strombedarf in eine Gasturbine eingeleitet. Bei derzeit angedachten Größen, ließen sich einige Gigawatt Strom speichern. Allerdings liegt der Wirkungsgrad zwischen 40 - 50% [7]. Pumpspeicherkraftwerke, die Wasser von einem See im Tal zu einem höher gelegenen Reservoir pumpen und bei Bedarf durch Turbinen wieder ins Tal ablassen, besitzen einen Wirkungsgrad von bis zu 80% und haben in Deutschland eine Kapazität von ca. 38 Gigawattstunden. Diese Speichertechnologie ließe sich in Deutschland schon aus geologischen Gründen nicht mehr stark ausbauen [7]. Häufig wird auch darüber diskutiert, mit dem überschüssigen Solar- und Windstrom mittels Elektrolyse aus Wasser Wasserstoff zu erzeugen, da man einen umweltfreundlichen, speicherbaren Energieträger erhält. Hier ist dagegen einzuwenden, dass der Wirkungsgrad $< 30\%$ ist und weder in Deutschland noch weltweit eine Wasserstoffinfrastruktur vorhanden ist. Des Weiteren wird auch diskutiert, den Wasserstoff mit Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid zu Methan umzusetzen, da bereits eine effiziente Erdgasinfrastruktur vorhanden ist. Der Prozess an sich ist jedoch sehr ineffizient [7].

Wärmespeicher können in Deutschland wohl nur zum Beheizen von Wohn-

⁶nachgezeichnet aus [5] und [6]

und Bürogebäuden Verwendung finden. In sehr heißen Gegenden könnten Salzschmelzen, die durch Sonnenenergie auf 400-500 °C erhitzt werden, auch nachts Dampfturbinen zur Stromerzeugung antreiben [7]. Als Beispiel sei hier der Wärmespeicher des spanischen Parabolrinnenkraftwerks Andasol genannt, der eine thermische Speicherkapazität von einer Gigawattstunde besitzt. 2013 wurde darüber ausführlich in den Medien berichtet, aber eher wegen den großen Abschreibungen, die die Investoren tätigen mussten.

Sehr effiziente Speicher für elektrische Energie sind sekundäre (wiederaufladbare) Batterien. Abhängig von den Lade- und Entladeströmen sind Wirkungsgrade > 90% möglich. Deshalb können stationäre Großbatterien künftig einen wichtigen Beitrag zum Glätten von Stromspitzen leisten.

Ein Blick auf den Ragone-Plot verschiedener elektrochemischer Speicher, in dem die spezifische Leistung gegen die spezifische Energie aufgetragen ist, zeigt, dass unter den sekundären Batterien die Lithium(ionen)technologie bezüglich Leistungs- und Energiedichte alle anderen etablierten Batterietechnologien weit übertrifft (siehe Abbildung 1.4).

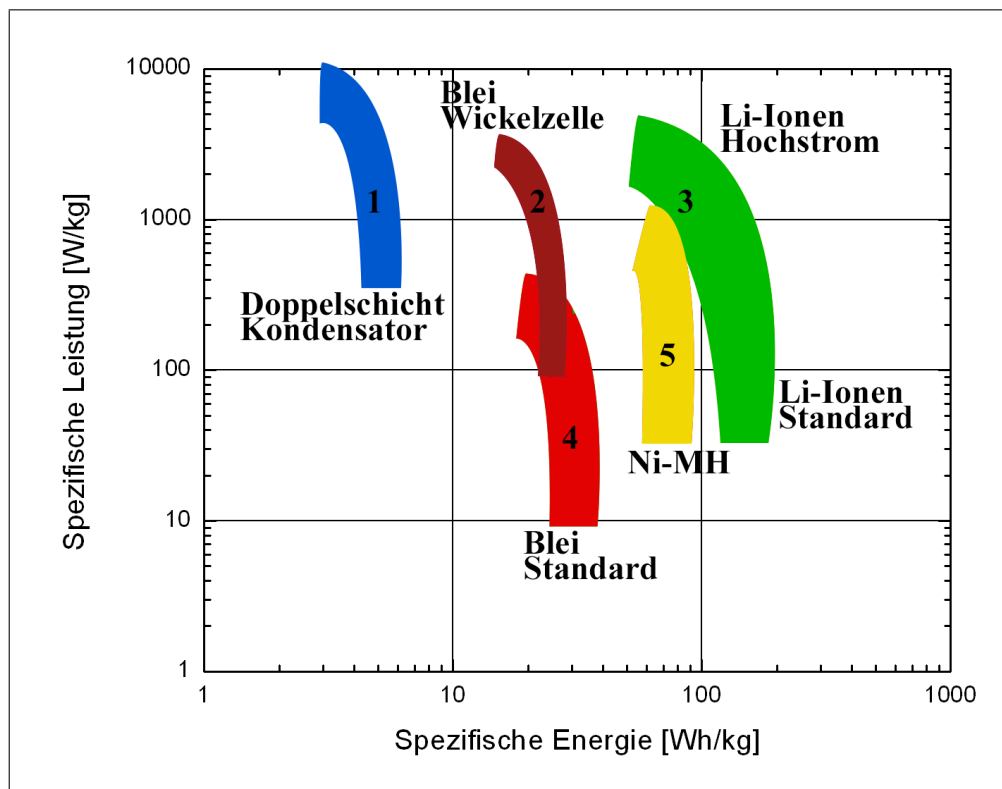


Abbildung 1.4. Ragone-Plot verschiedener elektrochemischer Speicher⁷

Seit der ersten erfolgreichen Markteinführung der Lithiumionenbatterie von

⁷nachgezeichnet aus [8];

Sony im Jahre 1991 [8] und den enormen Forschungsarbeiten in den Folgejahren, war der Siegeszug dieser Technologie nicht mehr zu bremsen. Anfangs nur in Mobiltelefonen eingesetzt, sind heute alle Smartphones, Notebooks und ein Großteil der Powertools (Bohrmaschinen, Staubsauger, Rasenmäher, etc.) mit Lithiumionenbatterien ausgestattet. Des Weiteren werden alle Hersteller von Elektrofahrzeugen künftig Lithiumionenbatterien für die Elektrotraktion verwenden. Bei sinkenden Preisen sind auch stationäre Großbatterien basierend auf der Lithiumionentechnologie denkbar. Seit Herbst 2014 ist ein Pilotprojekt in Schwerin gestartet, das mit 5 MWh Kapazität und einer Leistung von 5 MW zum Speichern von überschüssiger Windenergie und zur Stabilisierung des Stromnetzes beiträgt⁸. Er gilt derzeit als der größte Batteriespeicher dieser Art in Europa.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es in Zukunft großer Anstrengungen bedarf, um Strom aus regenerativer Erzeugung in ein stabiles Stromnetz zu integrieren, da die Kapazitäten verfügbarer Speichertechnologien nicht ausreichen. Kapazitätserhöhungen sind oft geografisch bedingt nicht möglich (z.B. Pumpspeicherkraftwerke in Deutschland). Außerdem sind von verschiedenen Speichertechnologien erst Pilotanlagen in Betrieb. Ob diese effizient zu betreiben sind, muss sich erst noch herausstellen.

Ein weiterer Ansatz wäre der Auf- bzw. Ausbau eines intelligenten Stromnetzes (engl. *smart grid*). Dieses könnte dazu beitragen, die naturgemäßen Schwankungen der Wind- und Sonnenenergie auszugleichen [6]. So sind schon heute viele neue Haushaltsgeräte, wie zum Beispiel Kühl- und Gefrierschränke vernetzt. Aufgrund der guten Wärmedämmung könnten deren Kühlaggregate ohne Gefahr für die Lebensmittel vom Energieversorger gesteuert werden, um Stromlastspitzen abzufuffern. Auch große Blockheizkraftwerke zum Heizen von Hochhäusern oder Schwimmbädern könnten zukünftig nicht wärmebedarfsgesteuert, sondern strombedarfsgesteuert betrieben werden. Der Abfall der Temperatur um weniger als 1 °C würde das Wohlbefinden nicht mindern [6].

Steigt in Zukunft auch der Anteil an Elektrofahrzeugen, so wäre die Integration dieser Fahrzeuge in ein intelligentes Stromnetz auch ein weiterer Schritt in Richtung stabiles Stromnetz trotz hohem Anteil an regenerativen Energiequellen. Denn die Batterien könnten einen Großteil der Pufferfunktion übernehmen. Im Jahr 2013 liegt der Anteil an regenerativer Energie in Deutschland etwa bei 24% (siehe Abbildung 1.2). Nach Ansicht des Bundesministeriums für Wirt-

⁸Pressebericht der WEMAG AG unter http://www.wemag.com/ueber_die_wemag/oekostrategie/Energiespeicher/Batteriespeicher/ (24.05.2016)

schaft und Technologie soll bis 2050 der Anteil an regenerativer Energie im deutschen Stromnetz 80% betragen [9]. Zusätzlich sollen auch immer mehr Benzin- und Dieselfahrzeuge durch Elektrofahrzeuge ersetzt werden.

Die Lithium(ionen)batterien können sowohl zur Stabilisierung des Stromnetzes, als auch zur Elektrotraktion einen großen Beitrag leisten.

Zielsetzung der Arbeit

Der Schwerpunkt dieser Arbeit bestand darin, Transporteigenschaften des anorganischen Elektrolyten LiAlCl_4 in Schwefeldioxid, wie er in einem Batteriesystem der *Fortu Research GmbH* zum Einsatz kommt, (elektro)chemisch zu charakterisieren. Zur Bestimmung der Überführungszahl nach der Methode von Hittorf wurden Messzellen aus Glas entworfen. Außerdem wurde eine Konzentrationsbestimmung für diesen Elektrolyten erarbeitet, die eine sehr genaue Konzentrationsbestimmung erlaubt. Eine ausreichend genaue Konzentrationsbestimmung in nicht wässrigen Systemen stellt für die Anwendung der Hittorf-Methode zur Überführungszahlbestimmung eine große Herausforderung dar. Weiterhin wurde die Überführungszahl mittels Bestimmung der Diffusionskoeffizienten über NMR-Messungen ermittelt.

Elektrolyte für Lithiumionen-Batterien reagieren besonders empfindlich auf Kontaminationen mit Wasser. Hierdurch können irreversible Prozesse in Gang gesetzt werden, die die Lebenszeit einer Sekundärbatterie verkürzen. Für den Elektrolyten LiAlCl_4 in Schwefeldioxid wurde mittels NMR-Spektroskopie eine Methode entwickelt, um die Wasserkontamination des Elektrolyten zu detektieren. Des Weiteren wurden diverse Messungen durchgeführt, die zur genaueren Charakterisierung konzentrierter $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ -Lösungen beitrugen (Dampfdruckmessung, Leitfähigkeitsmessungen, etc.).

Arbeitsschutz

Auch wenn der Umgang mit der Solvatschmelze $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ lediglich ein geringes Gefahrenpotential birgt, muss trotzdem darauf hingewiesen werden, dass Schwefeldioxid ein giftiges und in Verbindung mit Wasser korrosives Gas ist. Die Arbeiten mit Schwefeldioxid bedürfen deswegen besonderer Vorsicht, insbesondere wenn mit gasförmigem oder flüssigem Schwefeldioxid, wie auch in dieser Arbeit, gearbeitet wird.

Bei den Arbeiten sind die Bestimmungen des Instituts oder Unternehmens im Umgang mit korrosiven und giftigen Gasen einzuholen und einzuhalten. Es muss eine entsprechende Schutzausrüstung verwendet werden und der Arbeitsplatz muss mit einer geeigneten Absaugung ausgestattet sein. Außerdem muss eine Atemschutzmaske mit dafür geeignetem Filter griffbereit sein; beim Arbeiten mit größeren Mengen sogar ein umluftunabhängiges Atemgerät. Bei der Konstruktion von Gerätschaften ist darauf zu achten, dass einem Druckanstieg entsprechend durch Sicherheitsventile und andere Schutzvorrichtungen vorgebeugt wird und dass die Materialauswahl die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Schwefeldioxid berücksichtigt.

Physikalische, chemische und toxikologische Eigenschaften [10]:

Molare Masse	$64,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	MAK ⁹	$2,7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Geruch	stechend	Aussehen	farbloses Gas
Löslichkeit in Wasser	hydrolysiert	Explosionsgrenze	nicht brennbar
Siedepunkt	-10°C	Dampfdruck (20°C)	3,3 bar

GHS-Kennzeichnung [10]¹⁰:



H- und P-Sätze [10]:

H280, H314, H331, EUH071

P260, P280, P304+P340+P315, P303+P361+P353+P315, P305+P351+P338+P315, P403, P405

⁹GESTIS-Stoffdatenbank (<http://gestis.itrust.de>)

¹⁰Quelle Piktogramme: https://de.wikipedia.org/wiki/Global_harmonisiertes_System_zur_Einstufung_und_Kennzeichnung_von_Chemikalien(16.08.2016)

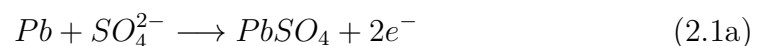
2. Aufbau einer Batterie, insbesondere einer Lithium-Ionen Batterie

Grundsätzlich handelt es sich bei einer Batterie um eine oder mehrere elektrochemische Zellen, in denen chemische Energie durch Redox-Prozesse in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Dies wird durch räumliche Trennung des Oxidations- und Reduktions-Prozesses erzielt. Bei der Entladung gibt die Anode (negative Elektrode) an einen äußeren Stromkreis Elektronen ab, während sie bei der elektrochemischen Reaktion oxidiert wird. Die Kathode (positive Elektrode) dagegen wird reduziert. Um den Stromkreis zu schließen, müssen die Elektroden noch ionenleitend über einen Elektrolyten verbunden werden. Handelt es sich bei der Redox-Reaktion um einen irreversiblen Prozess spricht man von einer *Primärbatterie*. Ist die Redox-Reaktion jedoch reversibel, so erhält man eine wiederaufladbare Batterie, die man als *Sekundärbatterie* oder auch als *Akkumulator* bezeichnet.

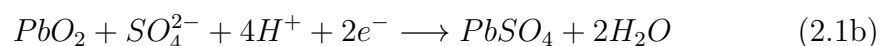
Bei Blei- oder NiCd-Batterien besteht die Anode jeweils aus einer Metallelektrode (Blei oder Cadmium), die Kathode aus PbO_2 oder $NiO(OH)$. Bei der Entladung laufen die in Gleichung 2.1 und 2.2 aufgeführten elektrochemischen Prozesse ab [11]. Der Elektrolyt besteht im Falle des Bleiakkumulators aus Schwefelsäure und beim NiCd-Akkumulator aus Kalilauge.

Blei-Akkumulator

Negative Elektrode

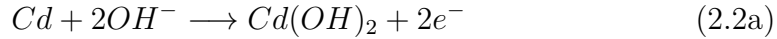


Positive Elektrode

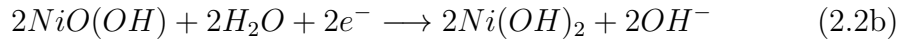


NiCd-Akkumulator

Negative Elektrode



Positive Elektrode



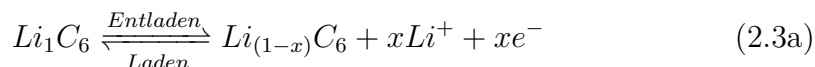
Die Verwendung von Lithium Metall konnte sich leider nur bei Primärzellen durchsetzen, da sich bei Sekundärbatterien mit einer Lithium-Anode beim Wiederaufladen das Lithium in nadelförmige *Dendriten* abscheidet [12, 13]. Zum einen können sich Teile dieser *Dendriten* beim erneuten Entladen elektrisch isolieren und einen Verlust an Energiedichte bewirken. Zum anderen können diese separierten Partikel einen internen Kurzschluss verursachen, der eine stark exotherme Reaktion nach sich zieht und somit ein erhöhtes Sicherheitsrisiko darstellt.

Deshalb bestehen die Elektrodenmaterialien der Lithium-Ionen Batterien aus einem Wirtsmaterial, in das die Lithium-Ionen gekoppelt mit den Redoxreaktionen *interkalieren* bzw. *de-interkalieren*; dabei bleiben die grundlegenden Strukturen dieser Materialien erhalten. Eine umfassende Beschreibung der Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie ist in Refs. [8, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19] zu finden und soll hier nur kurz zusammenfassend dargestellt werden.

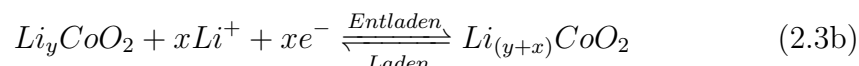
Das Aktivmaterial der positiven Elektrode besteht hier meist aus einem Übergangsmetalloxid oder einem Mischmetallphosphat (gebräuchlich sind $LiCoO_2$, $Li(Ni_aMn_bCo_c)O_2$ ($a+b+c=1$, kurz: *LNMC*) oder $LiFePO_4$). Für die negative Elektrode ist Graphit das gebräuchlichste Material. Der Lithium-Ionen-Transport von der einen zur anderen Elektrode wird durch einen gut leitenden Elektrolyten (meist $LiPF_6$ in einem organischen Lösungsmittelgemisch aus Carbonaten, wie z.B. Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC)) gewährleistet [12]. Die grundsätzliche Funktionsweise ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die folgenden Reaktionsgleichungen stellen die Reaktionen am Anoden- bzw. Kathodenmaterial beim Entladen bzw. Laden der Batterie dar.

Lithium-Ionen Batterie

Negative Elektrode



Positive Elektrode



Bei der geladenen Batterie befinden sich die Lithiumionen zwischen den einzelnen Graphitschichten. Hierbei werden die Elektronen durch die π -Orbitale der Kohlenstoff-Sechsringe und der positiv geladenen Lithiumionen in besonderem Maße stabilisiert. Wird nun der Stromkreis geschlossen, so wird das Graphitgitter oxidiert und das Übergangsmetallatom in der Kathode reduziert. Dies bewirkt einen Fluss von Lithium-Ionen von der negativen Elektrode über den Elektrolyten zur positiven Elektrode, wo die Lithium-Ionen in das bestehende Kristallgitter des $Li_{0,5}MeO_2$ (Me = Co, Ni, Mn) eingelagert werden. Dieses Material bildet ebenfalls eine Schichtstruktur aus, wobei die Lithium-Ionen und die Metallionen abwechselnd die Oktaederlücken einer kubisch dichtesten Kugelpackung von Sauerstoffatomen besetzen (siehe Kapitel 2.1.2). Dieser Vorgang ist völlig reversibel und läuft beim Laden der Batterie in umgekehrter Richtung ab. Vorteilhaft bei der Lithium-Ionen-Technologie ist, dass bei Teilentladung keine Kapazitätsverluste auftreten, wie es bei NiCd- und NiMH-Akkumulatoren der Fall ist; auch wenn diese Kapazitätsverluste bei modernen NiCd- und NiMH-Akkumulatoren durch spezielle Ladealgorithmen keine praktische Relevanz mehr besitzen [8, 11].

Bei der Lithium-Ionen Batterieherstellung werden die Aktivmaterialien auf beiden Seiten einer dünnen Folie aufgebracht und durch einen Separator voneinander getrennt aufgewickelt. In Abbildung 2.2 ist der technische Aufbau schematisch dargestellt. Der Separator ist dabei mit Elektrolyt getränkt, damit die Elektroden durch Ionenleitung leitend verbunden sind. Je nach späterer Kapazität werden mehr oder weniger Lagen aufgewickelt und in ein Metallgehäuse gepackt. Anschließend wird dieses bei Raumtemperatur unter möglichst wasserfreier Atmosphäre (Luft wird zuvor durch Kondensation bei ca. -40 °C fast wasserfrei gemacht) mit Elektrolyt befüllt. Als Schutz gegen Überhitzung wird an die Kontaktierung noch ein Thermistor (PTC) eingelötet, der bei übermäßiger Temperaturerhöhung seinen Widerstand erhöht und eine unkontrollierte

2. Aufbau einer Batterie, insbesondere einer Lithium-Ionen Batterie

Zellreaktion verhindert [11]. Daneben sind eine Strom- und Spannungsbegrenzungsschaltung Bestandteil einer aufwendigen Überwachungs- und Sicherheitselektronik, die für den gefahrlosen Betrieb einer Lithium-Ionen-Zelle unabdingbar sind [8, 11]. Überschreitet die Temperatur im Inneren der Zelle ca. 130 °C, dann schmilzt zusätzlich der poröse Separator irreversibel zu einem geschlossenen Kunststoffilm zusammen und unterbindet somit eine unkontrollierbare Kettenreaktion (engl. 'thermal runaway') [8].

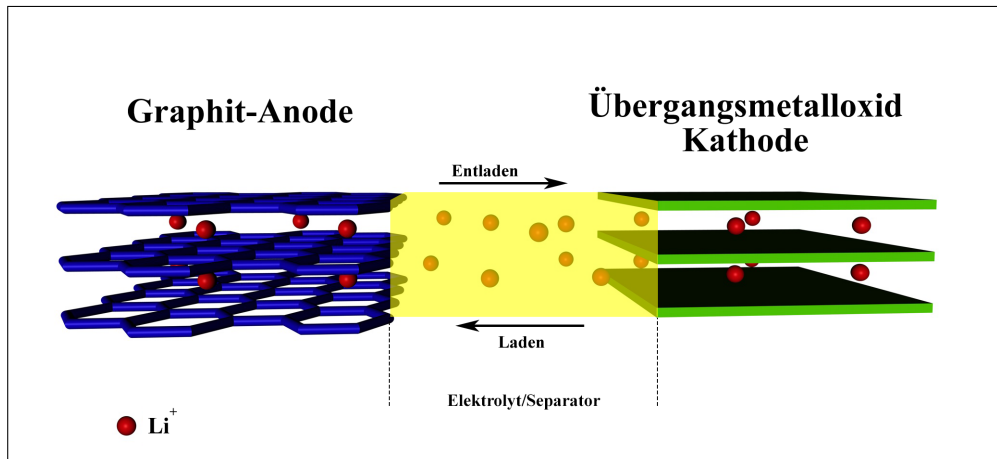
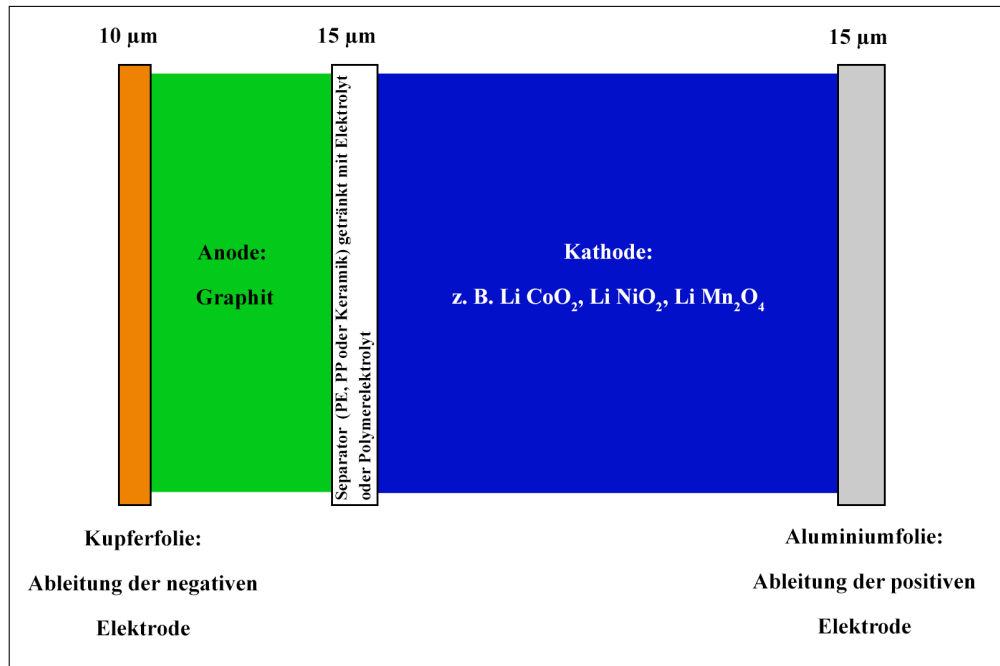


Abbildung 2.1. Funktionsprinzip eines Lithiumionenakkus; die ebenfalls im Elektrolyten befindlichen Anionen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt¹

¹gezeichnet nach Abbildung 4.2 in Ref. [8] und Abbildung III.5.3 in Ref. [19]

²gezeichnet nach Abbildung 4.4 in Ref. [8]

Abbildung 2.2. Aufbau einer sekundären Lithium-Ionen Batterie²

2.1. Elektrodenmaterialien

Aufgrund der verschiedenen Elektrodenmaterialien, die bisher entwickelt wurden, können die Eigenschaften der Lithium-Ionen Batterien bezüglich spezifischer Leistung oder spezifischer Energie optimiert werden [8, 19]. So erhält man in Kombination mit dem Elektrolyten und baulichen Maßnahmen speziell für die jeweiligen Bedürfnisse angepasste Zellen [11]. Abbildung 2.3 gibt einen knappen Überblick über weit verbreitete Elektrodenmaterialien und deren ungefährtes Potential relativ zum metallischen Lithium.

2.1.1. Materialien für die negative Elektrode

Das naheliegendste Material für die Anode, das anfangs auch für sekundäre Batterien verwendet wurde, ist wohl das reine Lithium Metall, da es von allen die größte Potentialdifferenz gegenüber einer positiven Elektrode besitzt und kein unnötiges zusätzliches Gewicht durch das Wirtsmaterial (wie z.B. Graphit) verursacht wird. Die theoretische Kapazität beträgt $3862 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [11]. In der Praxis stellt allerdings die Rückabscheidung der Lithium-Ionen auf der metallischen Oberfläche ein Problem dar. Bei der Abscheidung des Lithiums

³gezeichnet nach Abbildung 4.6 in Ref. [8]

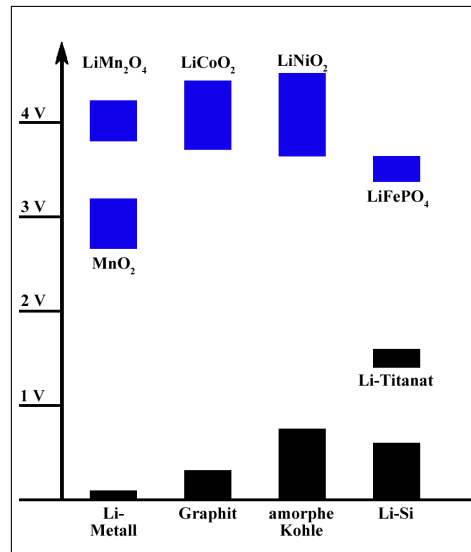


Abbildung 2.3. Potentiallagen verschiedener Aktivmaterialien vs. Li/Li^+ ³

auf der Lithium-Metalloberfläche bilden sich sog. *Dendrite*, die bis zur Kathode „wachsen“ können und somit einen internen Kurzschluss in der Lithiumionen-Zelle produzieren [12, 20]. Dies kann im schlimmsten Fall zur Explosion führen. Dieser Nachteil der Dendritenbildung bei der Verwendung von Lithiummetall tritt bei Graphit als Aktivmaterial für die negative Elektrode nicht auf. Die Eignung von Graphit als Anodenmaterial beruht darauf, dass die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome planare Schichten aus repetitiven Kohlenstoffsechsringen aufbauen. Zwischen zwei solchen planaren Schichten, die einen Abstand von $3,35 \text{ \AA}$ haben, können sich nun Lithium-Ionen reversibel einlagern. In dieser Interkalationsverbindung befinden sich die Lithium-Ionen ober- bzw. unterhalb der Mittelpunkte eines Kohlenstoff-Sechsrings (siehe Abbildung 2.4).

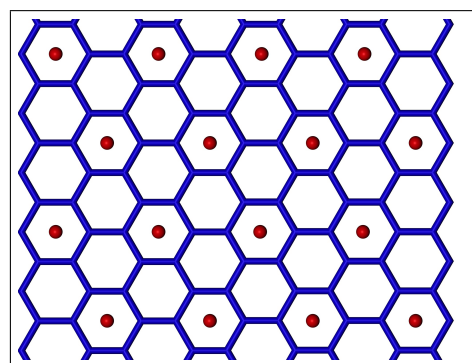


Abbildung 2.4. LiC_6 : In Graphit interkalierte Li^+ -Ionen⁴

Die Vorteile von Graphit als Aktivmaterial für die Anode sind ein relativ stabili-

⁴gezeichnet nach Abbildung 182 in Ref. [21]

les Potential über den gesamten Kapazitätsbereich, das nur geringfügig höher liegt als das für metallisches Lithium und eine hohe Reversibilität der Interkalation bzw. De-Interkalation zwischen die Graphit-Schichten [8]. Die theoretische Kapazität beträgt $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ und diese wird für natürlichen Graphit fast erreicht (entspricht Li_1C_6) [11]. Synthetischer Graphit, der eine geringere Kristallinität aufweist, hat eine geringere Kapazität [19]. Insgesamt gesehen stellt Graphit ein kostengünstiges Anodenmaterial dar.

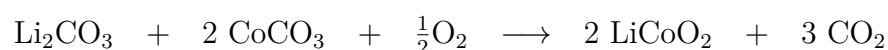
Andere Anodenmaterialien sind zum Beispiel eine Lithium-Siliziumlegierung ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$), die eine extrem hohe Speicherkapazität von $3990 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist, aber massive Probleme durch die Volumenänderung verursacht [8]. Ein weiteres Anodenmaterial ist Lithium-Titanat, das wegen seiner reversiblen Phasenumwandlung über den gesamten Kapazitätsbereich ein sehr konstantes, aber niedriges Potential von $1,55 \text{ V}$ besitzt [8]. Dagegen tritt bei diesem Material keine Volumensänderung ein [8].

$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ besitzt bei der Bildung eine Volumenausdehnung von ca. 400% und stößt daher bei der Massenproduktion auf technische Probleme [8]. Das Lithium-Titanat besitzt eine relativ geringe Speicherkapazität und ein zu hohes Potential ($1,55 \text{ V}$ vs. Lithium-Metall), woraus eine erheblich reduzierte Zellspannung in Kombination mit den Kathodenmaterialien resultiert.

Derzeit gibt es auch wieder Bestrebungen durch andere Elektrolyte doch wieder zur Lithium Metall Elektrode zurückzufinden [22, 23]. Das Salz Lithiumdifluoromono(oxalato)borat (LiDFOB) (siehe Kapitel 2.2) zeigt in Kombination mit einer Lithium Metall Elektrode eine deutlich bessere Zyklenstabilität als LiPF_6 . Außerdem unterdrückt dieser Elektrolyt in größerem Maße das Wachsen von Lithiumdendriten [22], wodurch Lithium Metall wieder attraktiv als Anodenmaterial werden könnte. Des Weiteren könnten dann kostengünstige Kathodenmaterialien zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel der Manganspinell (siehe Kapitel 2.1.2), dessen Einsatz durch die Abwesenheit von HF auch technisch wieder möglich wäre.

2.1.2. Materialien für die positive Elektrode

Ein sehr gebräuchliches Material für die positive Elektrode ist LiCoO_2 , da es in hoher Qualität einfach herzustellen ist und ein sehr gutes Lade-/Entladeverhalten zeigt. Dabei wird folgende einfache Synthesemethode angewendet [24]:



Hierbei bilden die Sauerstoffatome eine kubisch dichteste Kugelpackung und die Lithium- und Cobalt-Atome besetzen die Oktaederlücken in der Weise, dass sich die in Abbildung 2.5 gezeigte Schichtstruktur ausbildet (Raumgruppe $\bar{r}3m$).

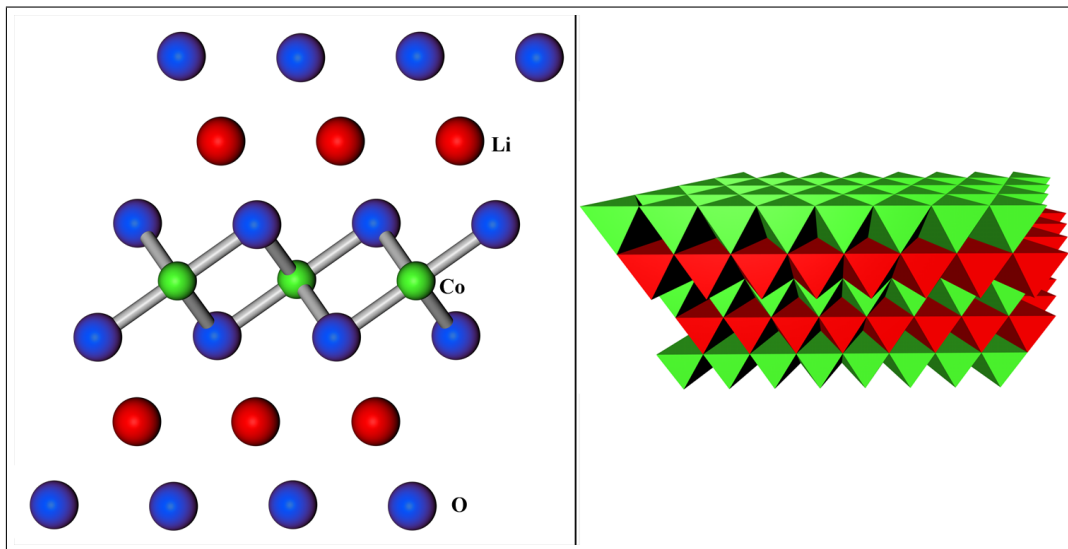


Abbildung 2.5. Kristallstruktur von LiCoO_2 ⁵

Beim Laden der Batterie sollte nur ca. 50% des Lithiums aus dem Kathodenmaterial de-interkaliert werden, damit die Kristallstruktur erhalten bleibt [11],[8]. LiCoO_2 weist ein Potential von ca. 4 V (vs. Li/Li^+) auf, das bei der Entladung nur sehr flach abnimmt und daher bestens geeignet ist, eine stabile Spannung in einer Lithiumionen-Batterie über den gesamten Kapazitätsbereich zu liefern. Ein kleines Problem stellt allerdings die Zersetzung bei Spannungen über 4,4 V oder hoher thermischer Belastung dar, was zu einem Sicherheitsrisiko führt [8]. Aus diesem Grund ist in Batterien immer eine Abschalt elektronik integriert, die es ermöglicht, die Zellen sicher zu betreiben. Ein Hauptgrund, weshalb nach alternativen Kathodenmaterialien gesucht wird, ist zum einen die Toxizität und zum anderen die geringen bisher bekannten Weltreserven von Cobalt (7,2 Mio Tonnen) [26, 27]. Abgesehen von Australien befinden sich die größten Lagerstätten in politisch instabilen Regionen, wie der Demokratischen Republik Kongo (3,4 Mio t), Kuba (0,5 Mio t), Sambia und Russland [26]. Trotzdem hat sich die jährliche Produktion an Cobalt innerhalb der letzten 20 Jahre nahezu versechsfacht (siehe Grafik 2.6). Unter der Berücksichtigung, dass man ca. 50 kg Cobalt für die Kathode einer Batterie eines *EV* (engl. *electric vehicle*) benötigt [27], könnte man lediglich 2,4 Mio PKWs/Jahr damit ausstatten, sofern die derzeitige Weltjahresproduktion an Cobalt vollständig in die Batterieproduktion fließen

⁵gezeichnet nach Abbildung III.1.5 in Ref. [19] und Abbildung 2 in Ref. [25]

würde (2014 waren in Deutschland knapp 53 Mio Kraftfahrzeuge angemeldet⁶). Der Durchbruch bei der Elektromobilität wird mit Elektrodenmaterial auf Basis von Cobalt sehr wahrscheinlich nicht möglich sein.

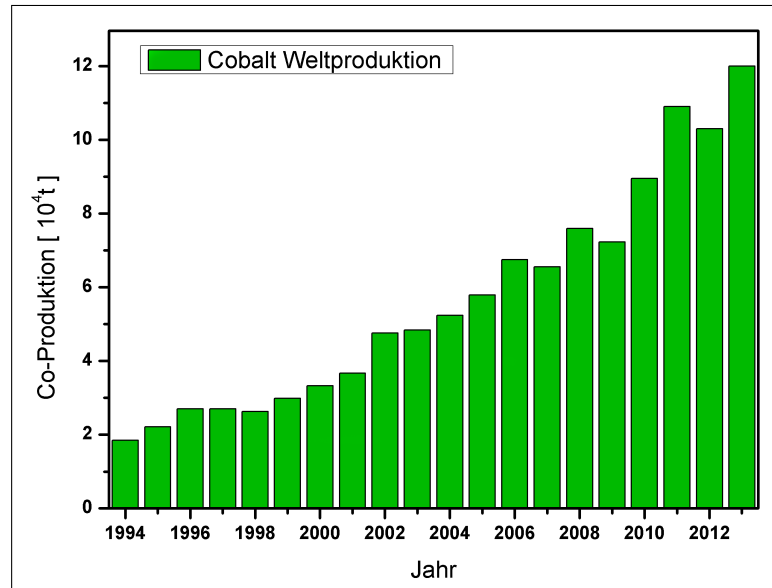


Abbildung 2.6. Weltweite Minenproduktion an Cobalt von 1994-2013 ⁷

Ein weiteres Aktivmaterial für die Kathode wäre LiNiO_2 , das sogar eine leicht höhere Energiedichte als LiCoO_2 besitzt. Das Problem ist ein noch kritischeres Zellverhalten als es von LiCoO_2 bekannt ist und auch ständig steigende Preise [8]. Die Struktur ist ähnlich der von LiCoO_2 .

Desweiteren könnte LiMn_2O_4 (Manganspinell) verwendet werden, das mit reichlich verfügbaren Mn produziert werden kann, ökologisch unbedenklicher und kostengünstig ist sowie eine hohe Überladestabilität aufweist. Die Nachteile des Manganspinells sind eine ca. 20% niedrigere Energiedichte in einem Akku im Vergleich zu LiCoO_2 als Kathode und eine beschleunigte Alterung bei Tiefentladung unter 3,1 V (vs. Li/Li^+). Außerdem lässt sich der Manganspinell nicht mit LiPF_6 -haltigen Elektrolyten betreiben, da das stets vorhandene HF die Kathode auflöst und sich zusätzlich schlecht leitfähiges LiF an der Elektrodenoberfläche abscheidet, das wiederum den Innenwiderstand stark erhöht [12, 28, 29].

Ein Mischoxid mit folgender Struktur $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($a+b+c=1$) scheint alle positiven Eigenschaften der Einzelkomponenten zu vereinen und wird bereits in fertigen Zellen verbaut [8].

Ein vielversprechender Kandidat, um eine preislich günstige Lithium-Ionen Zel-

⁶Daten: <https://www.destatis.de>, Fahrzeugbestand

⁷Datenbasis der *United States Geological Survey* (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/>) am 28.10.2014

le zu entwickeln, ist das bereits in der Natur vorkommende LiFePO_4 und das LiMnPO_4 . Diese Ausgangsmaterialien stehen reichlich zur Verfügung. In den letzten Jahren wurde diesbezüglich viel Forschungsarbeit betrieben [30, 31, 32, 33]. Vorteile von LiFe/MnPO_4 sind dessen Verfügbarkeit, der niedrige Preis, die Stabilität bei hohen Potentialen, die Nicht-Toxizität, die thermische Stabilität und ein flaches Spannungsplateau über den gesamten Kapazitätsbereich (spezifische Kapazität beträgt $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) [33, 34]. Nachteilig bei LiFePO_4 sind die schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit; diese kann allerdings durch Kohlenstoff-Coating feiner Partikel oder durch Dotierung mit Mg^{2+} -, Al^{3+} -, Ti^{4+} -, Zr^{4+} - oder Nb^{5+} -Ionen beträchtlich erhöht werden [31, 34].

Mit einer günstigen großtechnischen Produktion von Lithium-Ionen Batterien für die Elektrotraktion ist mit Kathoden auf Basis von Cobalt eher nicht zu rechnen, deshalb ist LiFe/MnPO_4 nach Meinung des Autors derzeit ein vielversprechenderes Material.

2.2. Der Elektrolyt

Grundsätzlich sind Elektrolyte ionenleitende Flüssigkeiten oder Feststoffe mit vernachlässigbarer elektrischer Leitfähigkeit [35]. In Bezug auf Batteriesysteme müssen die Anode und die Kathode ionenleitend verbunden werden, damit man einen geschlossenen Stromkreis erhält. Flüssige Elektrolyte lassen sich in wässrige, nicht-wässrige Elektrolyte und Salzschnmelzen gliedern. Bei festen Elektrolyten kann man Kristalle, anorganische Gläser, dispergierte Phasen und feste Polymerelektrolyte (*SPE*, eng. *solid polymer electrolyte*) unterscheiden. Die *SPEs* werden zum einen in Elektrolyte mit solvatisierenden Polymeren und zum anderen in nicht-wässrige Elektrolyte, die mit Hilfe von anorganischen Materialien oder Polymeren geliert bzw. immobilisiert werden, unterteilt. Tabelle 2.1 gibt einen groben Überblick über die Gruppen von Elektrolyten [35].

Wässrige Elektrolyte kommen bei Lithium-Ionen Batterien aus mehreren Gründen nicht zum Einsatz. Zum einen ist Wasser als Lösungsmittel bei den hohen Zellspannungen in Lithium-Ionen Batterien nicht stabil und würde sich zersetzen. Zum anderen würden Elektrodenbestandteile und viele Lithiumsalze irreversible Reaktionen mit Wasser (Hydrolyse) eingehen. Die Verwendung von Hochtemperatur-Salzschnmelzen als Elektrolyt ist lediglich großtechnisch denkbar aber für mobile Anwendungen (wie Notebooks, Mobiltelefone oder Autobatterien) nicht geeignet. Die Verwendung von Raumtemperatur-Salzschnmelzen

scheitert bisher an der Existenz von niedrig schmelzenden Lithiumsalzen. Wobei hingegen die Verwendung von Lithiumsalzen gelöst in ionischen Flüssigkeiten (*ILs*, *eng. ionic liquids*) nicht nur denkbar ist, sondern rege Forschung auf diesem Themengebiet stattfindet [36, 37, 38].

Aus der Gruppe der Festelektrolyte kommen für Lithium-Ionen Batterien sowohl kristalline Materialien oder Keramiken als auch Elektrolyte auf Basis von solvatisierenden Polymeren nur begrenzt in Frage, da diese gegenüber Flüssig-elektrolyten häufig deutlich niedrigere Leitfähigkeiten aufweisen.

Flüssigelektrolyte

wässrige Elektrolyte

z.B. HCl/H₂O; LiClO₄/H₂O

nicht-wässrige Elektrolyte

gängigstes Elektrolytsystem für Lithium und Lithium-Ionen Batterien;
z.B. LiPF₆ in einer Mischung organischer Carbonate, LiAlCl₄ in SO₂

Salzschmelzen

Hochtemperatur-Salzschmelzen

eutektische Schmelze LiCl/KCl (457 °C); LiCl/AlCl₃ (ca. 160 °C)

Raumtemperatur-Salzschmelzen [39]

[EMIM][Cl]/AlCl₃, [EMIM][BF₄], [EMIM][DCA] (Dicyanamid)

Festelektrolyte

polykristalline Materialien und Keramiken

z.B. RbAg₄I₅ (Einkristall) weist eine hohe Silberionen-Leitfähigkeit auf
(260 mS · cm⁻¹)

dispergierte Phasen, anorganische Gläser

LiI (Al₂O₃); LiI/Li₂S/P₂S₅ (45:37:18)

feste Polymerelektrolyte

LiCF₃SO₃ oder LiClO₄ gelöst in verschieden langen und modifizierten
Polyethylenglycolen (PEG) (solvatisierende Polymere)

gelierte und immobilisierte Elektrolyte

immobilisierte nicht-wässrige Elektrolyte; LiClO₄/PC/PVDF,
LiClO₄/PC/Aerosil 200®

Tabelle 2.1. Arten von Ionenleitern und deren Untergruppen [35]

Weitere Vorteile von Flüssigelektrolyten sind eine geringere Anfälligkeit gegenüber Temperatur- und Konzentrationsschwankungen, ein permanenter Kontakt zu den Elektrodenmaterialien trotz Volumenausdehnungen aufgrund von Elektrodenreaktionen, ein hohes Spannungsfenster und die Bereitstellung eines Reaktionsmediums für elektrochemische Reaktionen [35]. Dagegen lassen sich Festelektrolyte leichter verarbeiten und weisen keine Probleme mit Undichtigkeit und Gasentwicklung auf. Außerdem sind sie nicht entflammbar. Gelierte und immobilisierte Elektrolyte sollen die positiven Eigenschaften von flüssigen und festen Elektrolyten vereinen [35].

Deshalb besteht der Elektrolyt für sekundäre Lithium-Ionen Batterien, der die beiden durch einen Separator getrennten Elektroden (siehe Abbildung 2.2) elektrochemisch verbindet, aus einem oder mehreren Lithiumsalzen und einem nicht-wässrigen Lösungsmittelgemisch oder Polymer, das das Salz löst bzw. in die Polymerstruktur „einbettet“ [12]. Der derzeitige industrielle Standard ist das Salz LiPF_6 , gelöst in einem organischen Lösungsmittelgemisch. Die zum Einsatz kommenden nicht-wässrigen Lösungsmittel lassen sich in zyklische und nicht-zyklische Ester und Ether einteilen. Für eine gute Salzlöslichkeit ist eine hohe Dielektrizitätszahl ϵ nötig, die vor allem zyklische Ester, wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC) und γ -Butyrolacton, aufweisen. Nachteilig sind die hohen Viskositäten, die eine niedrigere Ionenmobilität bewirken und die hohen Schmelzpunkte, die die Einsatztemperatur der Batterie limitieren (vor allem das für die SEI essentielle EC (siehe auch Seite 21), $T_m(\text{EC})$: 36,4 °C). Eine niedrige Viskosität η und einen niedrigen Schmelzpunkt T_m weisen dagegen nicht-zyklische Ester (z.B. Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC)) und die Gruppe der Ether (z.B. Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF)) auf. Die sehr kleine Dielektrizitätszahl der nicht-zyklischen Ester und Ether wirkt sich allerdings negativ auf die Salzlöslichkeit aus. Des Weiteren stellt der niedrige Flammpunkt ein Sicherheitsrisiko dar, falls die Batterie beschädigt wird oder überhitzt. Da ein einziges Lösungsmittel nicht alle geforderten Eigenschaften erfüllt, kommen derzeit in Lithium-Ionen Batterien immer Lösungsmittelgemische aus der Gruppe der nicht-wässrigen Lösungsmittel zum Einsatz [12].

Außerdem werden dem Elektrolyten verschiedene Additive zugesetzt, die sich zusätzlich positiv auf die Haltbarkeit der Batterie und die Betriebssicherheit auswirken [40]. Geringe Mengen von zyklischen oder nicht-zyklischen Sulfiten können die Zyklenfestigkeit von Lithium-Ionen Batterien deutlich verbessern [41, 42, 43, 44]. PC-haltige Elektrolyte kommen trotz hoher Dielektrizitätszahl und

niedrigem Schmelzpunkt in heutigen Lithium-Ionen Batterien nicht zum Einsatz, da die Co-Interkalation von Lösungsmittelmolekülen die Graphit-Anode zerstört [19, 40]. Ethylen- und Propylensulfit können diese Co-Interkalation von Lösungsmittelmolekülen in die Graphit-Anode unterbinden [41, 42]. Für *LNMC-Kathodenmaterialien* wurde entdeckt, dass Tris(trimethylsilyl)phosphat (*TMSP*) beim ersten Ladevorgang enorm das Selbstentladungsverhalten bei Spannungen über 4,2 V reduziert, indem sich ein schützender Film an der Kathode ausbildet [45]. Somit sind höhere Spannungen und eine höhere Energiedichte mit diesem gängigen Kathodenmaterial möglich.

Plakhotnyk et al. fand heraus, dass durch die Zugabe von Triethylamin zu einem LiPF_6 -haltigen Elektrolyten dessen säurekatalytische Zersetzung bei Anwesenheit von Wasserspuren zum Stillstand kommt (siehe weiter unten im Text) [46]. Um die Sicherheit zu erhöhen, können z.B. Substanzen wie Dimethylmethylphosphonat (DMMP) dem Elektrolyten hinzugefügt werden. Diese haben eine deutliche Reduktion des Flammpunktes zur Folge [47]. Des Weiteren kann durch die Zugabe von Thiophen, Phenylbenzol oder Furan als Additive ein Überladeschutz installiert werden, da diese bei erhöhten Spannungen elektrochemisch polymerisiert werden und den Ionen- bzw. Stromfluss in der Zelle unterbrechen [48, 49, 50]. Eine Überhitzung der Zelle und ein unkontrolliertes Verhalten kann dadurch unterbunden werden. Außerdem kann die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Additive oder sogar als Lösungsmittlersatz die physikalischen und chemischen Parameter positiv beeinflussen [36, 50]. Hier sind vor allem die niedrigeren Dampfdrücke und die hohen Flammpunkte von *ILs* gegenüber der aktuell weit verbreiteten organischen Lösungsmittelgemische zu nennen [36, 51], die die Gefahr von unkontrollierten Kettenreaktionen bei Feuer, Kurzschluss oder Überladung deutlich reduzieren.

Die qualitativen Unterschiede beim Elektrolyten ergeben sich somit durch die Auswahl geeigneter Lösungsmittelgemische, das Mischungsverhältnis und die Beimischung verschiedener Additive [40, 52], die die (elektro)chemische Stabilität des Elektrolyten und der Elektroden gewährleisten und somit eine möglichst langlebige, sichere und effiziente Batterie erst ermöglichen.

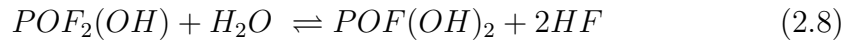
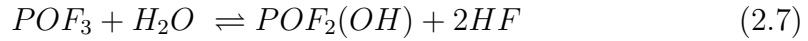
Von einem Batterieelektrolyten wird gefordert, dass dieser vor allem umweltfreundlich und kostengünstig ist, neben einer hohen Leitfähigkeit außerdem eine ausreichende thermische, chemische und elektrochemische Stabilität aufweist [11, 19].

Da der Elektrolyt grundsätzlich nicht stabil gegenüber der Anode ist, ist die Deckschicht (*Solid Electrolyte Interface (SEI)* [53]), die sich beim ersten Lade-

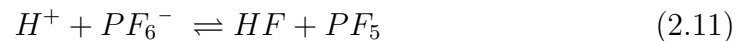
zyklus der Batterie an der negativen Elektrode bildet, von entscheidender Bedeutung für die Stabilität des Elektrolyten. Die Zusammensetzung der *SEI* ist sehr komplex und besteht aus anorganischen und organischen Zersetzungsprodukten der Lösungsmittel, der Lithiumsalze und verschiedener Additive [12, 52] wie z.B. Li_2O , LiF , Li_2CO_3 und diversen organischen Molekülen [12, 52]. Aurbach et al. zeigten, dass ein Hauptbestandteil der *SEI* Lithiumalkyldicarbonate sind, die vor allem durch die Zersetzung von zyklischen Estern wie *EC* und γ -*Butyrolacton* gebildet werden [54, 55, 56].

Die *SEI* muss die Fähigkeit besitzen, eine stabile Lithium-Ionen leitende Deckschicht zu bilden, die jedoch nichtleitend für Elektronen ist, da sonst eine weitere irreversible Zersetzung von Elektrolytbestandteilen stattfinden kann. Außerdem soll sie das dendritische Abscheiden von metallischem Lithium verhindern und nicht durchlässig für solvatisierte Lithium-Ionen sein, da dies zur Exfoliation von Graphit-Anoden führt [12, 19]. Das Lösungsmittel *EC* unterstützt die Bildung einer *SEI*, die diese Eigenschaften besitzt und ist auch aus diesem Grund ein wesentlicher Bestandteil von Lithium-Ionen-Batterieelektrolyten [12]. Da die *SEI* sehr fragil ist und deren Stabilität auch abhängig von Kontaminationen und Elektrolytbestandteilen ist [57, 58], wird weiterhin an Elektrolytadditiven geforscht, die sich positiv auf die Bildung einer stabilen, niederohmigen *SEI* auswirken [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. Bei dem anorganischen Batterieelektrolyten LiAlCl_4 in SO_2 bildet sich $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als dominanter Bestandteil der *SEI* [66]. Das Lithiumsalz, das einen weiteren wichtigen Bestandteil des Elektrolyten ausmacht, erfreute bzw. erfreut sich reger Forschungsanstrengungen, wie in den Literaturstellen [12, 67] zusammenfassend dargestellt ist. Hauptgründe dafür sind, dass das Standardsalz LiPF_6 keine große thermische Stabilität aufweist. Die Literaturangaben variieren allerdings von 50 °C bis 170 °C [68, 69, 70, 71]. Ein weiterer Nachteil ist die Neigung zur Hydrolyse, selbst bei geringen Wasser Spuren [72]. Die Bildung von HF und die damit verbundene weitere Zersetzung des Elektrolyten [46] beeinträchtigen dabei die Langzeitstabilität der Zelle. Yazami et al. [72] diskutieren dabei folgende Teilschritte für die Hydrolyse von LiPF_6 (in einem Lösungsmittelgemisch (*EC/DMC* 1/1)):





Daneben wird der Reaktionsschritt 2.4 von Plakhotnyk et al.[46] kritisch diskutiert, da das Lithium-Ion die Fluor-Phosphorbindung nicht genügend stark polarisieren kann, um diese Bindung zu brechen. Anstelle dessen wird folgender Mechanismus für den Start der Hydrolyse vorgeschlagen:



Da es literaturbekannt ist, dass das Hexafluorophosphat-Ion säurekatalytisch zersetzt werden kann [73, 74, 75, 76, 77] und dass mittels eines *Protonenfängers* (Triethylamin) die Hydrolyse um den Faktor 100 reduziert werden kann [46], ist dieser Reaktionsmechanismus plausibel. Nichtsdestotrotz ist die Hydrolysenreinigung der Salze für Lithiumionen-Batterien ein sehr wichtiges Thema. Auch für den Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$, der in dieser Arbeit betrachtet wird, spielt die Empfindlichkeit gegenüber Spuren von Wasser eine große Rolle. Deshalb muss strikt auf Feuchtigkeitsausschluss bei allen Arbeiten mit dem Elektrolyten geachtet werden.

Andererseits konnte sich LiPF_6 bisher erfolgreich durchsetzen, da Salze mit einzelnen besseren Eigenschaften auch teilweise gravierende Nachteile besitzen [12, 19]. LiAsF_6 besitzt eine höhere Leitfähigkeit und eine höhere anodische Stabilität als LiPF_6 . Diese Vorzüge werden jedoch durch die Toxizität eventuell entstehender As(III)- und As-Spezies wieder aufgehoben. LiBF_4 besitzt eine höhere Mobilität, jedoch wegen starker Ionen-Assoziation eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit. LiClO_4 ist hydrolysestabil und billig, neigt allerdings zur unkontrollierten Reaktion mit organischen Molekülen (insbesondere Ethern) bei höheren Temperaturen, da Chlor mit der Oxidationszahl +VII ein starkes Oxidationsmittel ist [78, 79].

Zwei Salze, die in den letzten Jahren erhöhte Aufmerksamkeit erhalten haben,

sind Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB) und Lithiumdifluoro-mono(oxalato)borat (LiDFOB), die auf den Entwicklungen von Zhang et al. [80] und der Regensburger Gruppe *Elektrochemie & Elektrolyte* beruhen. Die Vorteile von LiBOB sind seine thermische Stabilität bis 300 °C [80], seine Fähigkeit auf der Graphit-Anode eine stabile *SEI* auszubilden [81] und eine erhöhte Zyklenstabilität bei erhöhten Temperaturen (70 °C) [82]. Nachteilig sind die geringfügig schlechtere Leitfähigkeit von LiBOB ($4,29 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ in EC/DEC bei 20 °C [83]) und LiDFOB ($4,32 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ in EC/DEC bei 20 °C [83]) verglichen mit LiPF_6 ($6,21 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ in EC/DEC bei 20 °C [83]) und die deutlich schlechtere Löslichkeit in den entsprechenden Lösungsmittelgemischen.

Das Salz LiDFOB ($1,4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Lösungsmittel}$) besitzt eine höhere Löslichkeit als LiBOB ($0,65 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Lösungsmittel}$) und bildet eine ebenso gute *SEI* aus [80, 83, 84]. Vorteilhaft ist außerdem eine relativ hohe Leitfähigkeit bei Temperaturen bis -30 °C (LiPF_6 : $2,11 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ in EC/DEC bei -20 °C; LiDFOB: $1,57 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ in EC/DEC bei -20 °C) [83]. Hydrolyseuntersuchungen haben zwar gezeigt, dass das Salz LiDFOB auch hydrolysiert, allerdings deutlich weniger Hydrolyseempfindlich ist als LiPF_6 und, was viel wichtiger ist, kein HF freigesetzt wird [22, 23, 83, 85]. HF zersetzt nicht nur den Elektrolyten während der Lade/Entladezyklen, sondern bildet auch hochohmige Niederschläge aus LiF, die die Zellperformance reduzieren [12]. Des Weiteren kann durch die Abwesenheit von HF keine Korrosion am Aluminiumstromableiter (Trägermaterial für die positive Elektrode) bis 4,3 V (gegen Li/Li⁺) beobachtet werden [83, 86].

Die *fortu Research GmbH* verfolgte einen völlig anderen Ansatz: Die Verwendung eines anorganischen Elektrolyten. Hier dient LiAlCl_4 als Leitsalz, gelöst in Schwefeldioxid. Dieser Elektrolyt weist gegenüber den organischen Elektrolyten eine sehr viel höhere Leitfähigkeit auf. So beträgt die Leitfähigkeit κ einer 6 M Lösung von LiAlCl_4 in SO_2 ca. $60 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (siehe Kapitel 7.5 und die 1 M Lösung von LiPF_6 in einem 1:1 Gemisch von EC und DG (Diethylene-glycol-dimethyl-ether) ca. $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [87] (jeweils bei 25°C).

2.3. Anforderungen an eine sekundäre Batterie

Unabhängig von der Elektrotraktion steigen aber auch die Anforderungen an Hochleistungsbatterien in Kraftfahrzeugen permanent, da ständig neue elektrische Verbraucher installiert werden. Wenn man die letzten 15 Jahre betrachtet, sind zum Beispiel Sitzheizung, elektrische Fensterheber, Klimaanlage, highend Soundanlagen, Navigationssysteme, diverse Sensoren und elektronische Bedienelemente und vieles mehr meist standardmäßig in Kraftfahrzeugen verbaut. Kommt auch noch eine elektrische Traktion hinzu, entweder in Form eines Hybrid-Antriebs oder gar als reiner Elektroantrieb, so kommt auch die derzeit leistungsfähigste Lithium-Ionen Batterietechnologie an die Grenzen.

Für eine breite kommerzielle Nutzung müssen zahlreiche Bedingungen erfüllt sein [11, 19]. Die Batterie muss sicher betrieben werden können und möglichst un- bzw. mindergiftige Substanzen enthalten. Alle miteinander in Kontakt stehenden Komponenten sollten eine entsprechende (elektro)chemische Stabilität aufweisen. Außerdem sollten die Rohstoffe im benötigten Maße reichlich und kostengünstig zur Verfügung stehen.

Weitere Anforderungen sind eine hohe Energie- und Leistungsdichte, damit eine Batterieladung möglichst lange hält und schnell mit hohen Strömen ent- bzw. geladen werden kann (siehe hier auch die beiden vorherigen Unterkapitel). In Abbildung 2.7 ist die Zellspannung in Abhängigkeit von der Strombelastung schematisch dargestellt. Außerdem sind die Beiträge verschiedener elektrochemischer Effekte separiert aufgeführt. Zum einen gilt es, einen Elektrolyten mit einer hohen Leitfähigkeit zu verwenden, damit bei Strombelastung der lineare Spannungsverlust durch den IR-drop möglichst klein und flach ist. Die Aktivierungs- und Ladungsübertragungspolarisation an den Elektroden muss besonders klein gehalten werden, z.B. durch poröse Elektrodenmaterialien, damit keine hohen lokalen Stromdichten auftreten, die die Zelle beschädigen könnten. Des Weiteren sind gute Transporteigenschaften des Elektrolyten wichtig, um den Spannungsverlust durch die Konzentrationspolarisation zu minimieren. Diese entsteht dadurch, dass bei hoher Strombelastung die Konzentration des Elektrolyten im Bereich der positiven Elektrode der Lithium-Ionen-Zelle verarmt. Im Bereich der negativen Elektrode kann dies zum Ausfallen des Leitsalzes wegen lokaler Übersättigung führen.

Diese drei elektrochemischen Effekte zur Reduktion der Zellspannung unter Strombelastung lassen sich mitunter durch Gleichung 2.12 zusammenfassend

⁸gezeichnet nach Abbildung 2.1 in Ref. [11]

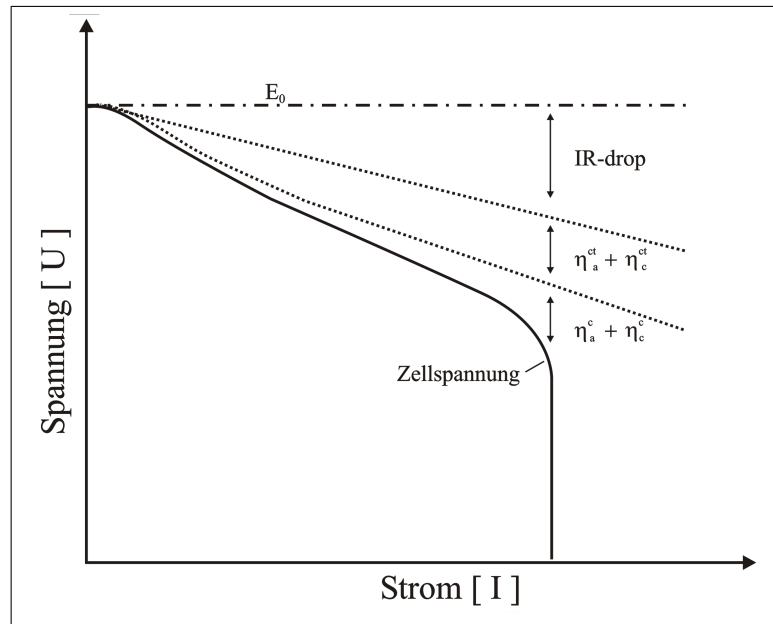


Abbildung 2.7. Zellspannung einer Batterie in Abhängigkeit der Strombelastung; Erläuterung siehe Text und Gleichung 2.12 ⁸

ausdrücken.

$$E = E^0 - (\eta_a^{ct} + \eta_a^c) - (\eta_c^{ct} + \eta_c^c) - IR_i \quad (2.12)$$

E^0 : Leerlaufspannung

$\eta_{a/c}^{ct}$: Aktivierungspolarisation oder Ladungstransfer-Überspannung an der Anode bzw. Kathode

$\eta_{a/c}^c$: Konzentrationspolarisation an der Anode bzw. Kathode

R_i : Summe Ohm'scher Widerstände (elektrischer Widerstand des Elektrodenmaterials, der Stromableiter und der elektrischen Kontakte, sowie der Elektrolytwiderstand)

I : Strom, der der Batterie entnommen wird

Abbildung 2.7 und Gleichung 2.12 veranschaulichen, wie wichtig die Leitfähigkeit und die Lithium-Ionen Transportmechanismen für Hochleistungsbatterien sind.

Der Elektrolyt LiAlCl_4 in flüssigem Schwefeldioxid besitzt eine außerordentlich hohe Leitfähigkeit. Bei Raumtemperatur beträgt die Leitfähigkeit von $\text{LiAlCl}_4 \times 3 \text{ SO}_2$ $90 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [88] und von $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ $64 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (siehe Kapitel 7.5).

3. Elektrochemische Grundlagen

Das Thema Elektrolyte und ihre Eigenschaften gehört zur Elektrochemie. Die Elektrochemie ist ein interdisziplinäres Fach, das Anwendung in vielen Forschungsbereichen findet, die von der Geologie bis zur Biochemie reichen. Nach der Erstausgabe der *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area* von Bockris und Reddy [89] hat dieses Fach zwei große Bereiche, *Ionics* und *Electrodics*, denen diese Autoren separate Bände widmeten. Während *Ionics* den Eigenschaften der ionenleitenden Materialien gewidmet ist, handelt Band zwei von den Elektrodenprozessen.

In den folgenden beiden Unterkapiteln sollen kurz die für diese Arbeit wichtigsten elektrochemischen Grundlagen zusammengefasst werden. Ausführlichere Informationen sind der entsprechenden Standardliteratur zu entnehmen [89, 90, 91, 92, 93].

3.1. Stofftransport

Nachfolgend sollen die Gleichungen hergeleitet werden, die für den Massen- und Ladungstransport in Elektrolytlösungen verantwortlich sind. Dabei stellt die Migration die Wanderung eines Ions aufgrund eines Potentialgradienten dar. Der Stofftransport durch Diffusion wird hingegen durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufen. Auf den Stofftransport durch Konvektion wird hier nicht weiter eingegangen, jedoch soll er hier aus Gründen der Vollständigkeit genannt werden. Außerdem werden wichtige Beziehungen hergeleitet, die für die Betrachtung der Leitfähigkeit und der Überführungszahl essentiell sind. Die nachfolgenden Unterkapitel bilden somit die Grundlage für diese Arbeit.

3.1.1. Migration

Wird zwischen zwei Elektroden im Abstand l eine Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ angelegt, so erfährt ein Ion der Ladung ze_0 aufgrund des elektrischen Feldes $\vec{E} = \frac{\Delta\Phi}{l}$ eine Kraft \vec{F} , die das Kation zur negativ geladenen Elektrode und das Anion zur positiv geladenen Elektrode wandern lässt [94].

$$\vec{F} = \frac{ze_0\Delta\Phi}{l} \quad (3.1)$$

Durch diese beschleunigende Kraft \vec{F} steigt die Geschwindigkeit mit der das Ion sich bewegt kontinuierlich an, bis die Reibungskraft \vec{F}_R , die aus der Bewegung durch das Medium resultiert, gleich der Kraft \vec{F} ist. Für die Reibungskraft \vec{F}_R wird näherungsweise angenommen, dass die Gesetzmäßigkeit von Stokes auch im mikroskopischem Bereich seine Gültigkeit besitzt. Für ein kugelförmiges Ion mit Radius a , das sich in einem Medium mit der dynamischen Viskosität η und der Geschwindigkeit \vec{v} bewegt, erhält man für \vec{F}_R [94, 95]:

$$\vec{F}_R = 6\pi\eta a\vec{v} \quad (3.2)$$

Im Kräftegleichgewicht $\vec{F} = \vec{F}_R$ ergibt sich somit für die maximale Wanderungsgeschwindigkeit (Driftgeschwindigkeit) \vec{v}_{max} :

$$\vec{v}_{max} = \frac{ze_0\vec{E}}{6\pi\eta a} = u\vec{E} \quad (3.3)$$

Aus Gleichung 3.3 ist ersichtlich, dass die Driftgeschwindigkeit direkt proportional zur Feldstärke \vec{E} ist. Als Proportionalitätsfaktor wird die Beweglichkeit u eingeführt.

Betrachtet man eine imaginäre Fläche A durch die eine Teilchenzahl $n = c \cdot N_A$ mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v}_{max} in der Zeit Δt wandert, so erhält man für den Teilchenfluss $\vec{J}_{Teilchen}$ (Anzahl der Teilchen, die pro Zeit- und Flächeneinheit durch A wandert) [94]:

$$\vec{J}_{Teilchen} = \frac{\vec{v}_{max}A\Delta t c N_A}{A\Delta t} \quad (3.4)$$

Bestehen die Teilchen nun aus einer Ionensorte, so trägt jedes dieser Teilchen die Ladung ze_0 . Somit ergibt sich aus Gleichung 3.3 und 3.4 der Ladungsfluss

\vec{J}_{Ladung}

$$\vec{J}_{Ladung} = zu\vec{E} c e_0 N_A = zu\vec{E}cF \quad (3.5)$$

 c : Konzentration N_A : Avogadrokonstante $F = e_0 N_A$: Faradaykonstante

Der Strom $I_{Migration}$ durch die imaginäre Flächeneinheit A ist gegeben durch $I_{Migration} = J_{Ladung} \cdot A$ und das elektrische Feld $\vec{E} = -grad\Phi$. In einer eindimensionalen Betrachtungsweise erhält man dann [94]:

$$I_{Migration} = zu c F A \cdot \frac{\Delta\Phi}{l} \quad (3.6)$$

In einer idealen Elektrolytlösung ($c \rightarrow 0$), in der sich die Teilchen unabhängig voneinander bewegen, setzt sich der Gesamtstrom additiv aus der Wanderung aller geladenen Teilchen zusammen [96, 97].

$$I_{Migration} = c F A \cdot \frac{\Delta\Phi}{l} \cdot \sum_j z_j u_j \nu_j \quad (3.7)$$

 z_j : Betrag der Ladung des Teilchens j ν_j : stöchiometrischer Faktor (z.B. H_2SO_4 : $\nu_+ = 2, \nu_- = 1$)

Diese Gesetzmäßigkeit wird nach *Kohlrausch* als Additivitätsgesetz bezeichnet.

3.1.2. Diffusion

Betrachtet man eine ideale Lösung mit dem chemischen Potential [94]

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c \quad (3.8)$$

und möchte man ein Mol dieser Lösung an einen Ort mit dem chemischen Potential $\mu + d\mu$ bringen, muss im Eindimensionalen folgende effektive Kraft \vec{F}_{eff} wirken [94, 95]:

$$\vec{F}_{eff} = - \left(\frac{\partial\mu}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (3.9)$$

Aus Gleichung 3.8 ergibt sich somit für \vec{F}_{eff} :

$$\vec{F}_{eff} = -RT \left(\frac{\partial \ln c}{\partial x} \right)_{p,T} = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (3.10)$$

Das 1. Ficksche Gesetz besagt, dass der Teilchenfluss $J_{Teilchen}$ direkt proportional zum Konzentrationsgradienten ist [94]. Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffizient D [98, 99].

$$J_{Teilchen} = -D \cdot \text{grad } c \quad (3.11)$$

Für den Ladungsfluss von 1 Mol Teilchen mit der Ladung ze_0 erhält man

$$J_{Ladung} = -ze_0 N_A D \text{ grad } c \quad (3.12)$$

und somit mit der Faradaykonstanten $F = e_0 N_A$ für den Diffusionsstrom $I_{Diffusion}$ durch eine imaginäre Fläche A :

$$I_{Diffusion} = -zFAD \text{ grad } c \quad (3.13)$$

Außerdem haben wir in Kapitel 3.1.1 mit Gleichung 3.4 den Zusammenhang des Teilchenflusses mit der Driftgeschwindigkeit hergeleitet. Somit erhalten wir mit Gleichung 3.11 und Gleichung 3.10 für die Driftgeschwindigkeit \vec{v}_{max} :

$$\vec{v}_{max} = -\frac{D}{c} \cdot \frac{dc}{dx} = \frac{D}{RT} \cdot \vec{F}_{eff} \quad (3.14)$$

Aus Kapitel 3.1.1 ist der Zusammenhang zwischen einer Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_{max} = u\vec{E}$ und der dazugehörigen effektiven Kraft $\vec{F}_{eff} = ze_0\vec{E}$ für die Migration bereits bekannt. Setzt man diese Erkenntnisse über die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld \vec{E} in Gleichung 3.14 ein, erhält man die *Einstein-Beziehung* [100]:

$$D = \frac{uRT}{zF} \quad (3.15)$$

3.1.3. Wichtige Zusammenhänge und Zusammenfassung

Aus Gleichung 3.6 und 3.13 erhält man die Gesamtstromdichte $i_j = \frac{I_j}{A}$ eines Teilchens j mit der Ladung $z_j e_0$ im Wirkungsbereich eines Potential- und Konzentrationsgradienten:

$$i_j = i_{j,Migration} + i_{j,Diffusion} = -z_j F c_j u_j \text{ grad } \Phi - z_j F D_j \text{ grad } c_j \quad (3.16a)$$

$$i_j = -z_j F \cdot (c_j u_j \text{ grad } \Phi + D_j \text{ grad } c_j) \quad (3.16b)$$

Die Einstein-Beziehung

Die *Einstein-Beziehung* (Gleichung 3.15) stellt einen Zusammenhang zwischen der Ionenbeweglichkeit u und dem Diffusionskoeffizienten D her.

$$D = \frac{uRT}{zF}$$

Die Nernst-Einstein-Gleichung

Kombiniert man die *Einstein-Beziehung* (Gleichung 3.15) mit Gleichung 3.26, so erhält man einen Zusammenhang zwischen der molaren Leitfähigkeit λ_j und des Diffusionskoeffizienten D_j eines geladenen Teilchens j , der unter der Bezeichnung *Nernst-Einstein-Gleichung* bekannt ist:

$$\lambda_j = z_j u_j F = \frac{z_j^2 D_j F^2}{RT} \quad (3.17)$$

Diese Korrelation erlaubt es, Diffusionskoeffizienten von idealen Lösungen aus Leitfähigkeitsmessungen zu berechnen. Auch umgekehrt lässt sich die Leitfähigkeit aus der Kenntnis der Diffusionskoeffizienten bestimmen, wie es in Kapitel 4.2.3 zur Bestimmung der Überführungszahlen mittels DOSY-NMR-Spektroskopie angewendet wird.

Die Stokes-Einstein-Gleichung

Aus der Verknüpfung der *Einstein-Beziehung* mit dem Ausdruck für die Beweglichkeit eines Ions aus Kapitel 3.1.1 (Gleichung 3.3) ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D_j eines Teilchens j mit dem

hydrodynamischen Radius a_j und der Viskosität η . Diese Beziehung ist auch als *Stokes-Einstein-Gleichung* bekannt.

$$\frac{z_j e_0}{6\pi\eta a_j} = u_j = \frac{D_j z_j F}{RT} \quad (3.18)$$

$\frac{e_0 R}{F}$: Boltzmannkonstante k_B

$$D_j = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_j} \quad (3.19)$$

Die *Stokes-Einstein-Gleichung* spielt für die Überföhrungszahl-Bestimmung ebenfalls eine wichtige Rolle (siehe auch Kapitel 6.5.2 und 7.8). Aus der Proportionalität des Diffusionskoeffizienten D_j zur molaren Leitfähigkeit λ_j und reziprok zur Viskosität η ergibt sich die 1906 von P. Walden empirisch gefundene *Waldenregel*, die besagt, dass das Produkt $\lambda_j \cdot \eta$ konstant ist. Verallgemeinert lässt sich diese mit der molaren Grenzleitfähigkeit wie folgt formulieren:

$$\Lambda_m^0 \cdot \eta = C = \textit{konstant} \quad (3.20)$$

Die *Waldenregel* lässt sich für stark dissoziierte, verdünnte Elektrolytlösungen [101] und auch für ionische Flüssigkeiten [102, 103] sehr gut empirisch bestätigen (siehe auch Kapitel 3.2). Außerdem lassen sich mit temperaturabhängigen Leitfähigkeitsdaten von Elektrolyten leicht Abschätzungen über die Größenordnung deren Viskosität machen, da Leitfähigkeitsdaten leichter und präziser experimentell bestimmt werden können als Viskositätsdaten.

3.2. Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung

Die Leitfähigkeit von Elektrolytsystemen (z.B. Salzlösungen, Salzschnmelzen und ionische Flüssigkeiten) ist eine wichtige Größe, um diese zu charakterisieren. Es lassen sich sowohl die Ionenpaarbildung, die auf der Coulombschen Ion-Ion-Wechselwirkung beruht [67, 104, 105], wie auch die Solvatation, die durch die Ion-Molekül-Wechselwirkung zustande kommt [67, 105], untersuchen. Außerdem können auch Tensid/Lösungsmittelgemische näher charakterisiert werden, wie z.B die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration *cmc* (engl. *critical micelle concentration*) [106]. Des Weiteren stellt die Leitfähigkeit selbst eine lösungsmittel- und temperaturabhängige Kenngröße für sehr stark verdünnte Salzlösungen ($c \rightarrow 0$) dar [107]¹.

Für den Widerstand R von Elektrolytlösungen gilt das Ohmsche Gesetz ebenso wie für elektrische Leiter, das besagt, dass die Spannung U direkt proportional zum Strom I ist (Gleichung 3.21). Der Kehrwert des Widerstandes R wird als Leitfähigkeit oder Leitwert G bezeichnet und der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ρ als spezifische Leitfähigkeit κ . Wie aus Gleichung 3.22 ersichtlich, steigt die Leitfähigkeit eines Elektrolyts mit der Querschnittsfläche A und sinkt mit der Länge l analog zum elektrischen Leiter (siehe auch Abbildung 3.1).

$$R = \frac{1}{G} = \rho \cdot \frac{l}{A} = \frac{U}{I} \quad (3.21)$$

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (3.22)$$

Da aufgrund verschiedener Geometrien von Leitfähigkeitsmesszellen die Länge l und der Querschnitt A nur mit großem Aufwand zugänglich sind, wird der Quotient $\frac{l}{A}$ mittels Kalibrierung bestimmt und als Zellkonstante B bezeichnet:

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{A} = G \cdot B \quad (3.23)$$

Zur Kalibrierung können Standards nach Jones und Bradshaw [108] verwendet werden. Hierbei handelt es sich um 0,01, 0,1 und 1,0 normale Lösungen von Kaliumchlorid in Wasser, deren Leitfähigkeiten bei 0 °C, 18 °C und 25 °C von

¹DECHEMA Chemistry Data Series, Volume XII, Part 1-5; Umfang: 17 Bücher; Überblick über die Serie auf der Homepage im Publikationsverzeichnis: <http://www.dechema.de/Publikationen/Publikationen/Chemistry+Data+Series/Volume+XII.html> (Link-Datum: 07.12.2013)

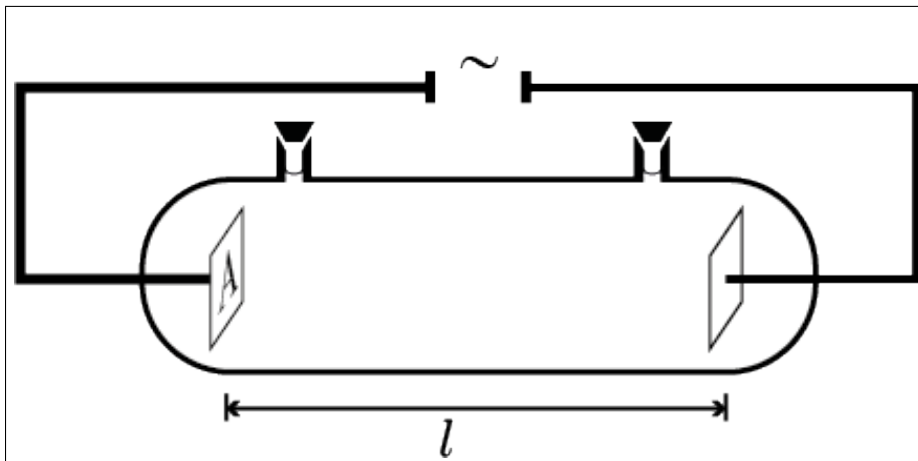


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung zur Elektrolytleitfähigkeit

Jones und Bradshaw in exakt vermessenen Leitfähigkeitsmesszellen bestimmt worden sind [108]. Außerdem hat Barthel et al. auf Basis der vollständigen Leitfähigkeitsgleichung (Gleichung 3.30) für Kaliumchlorid in Wasser die Parameter der Leitfähigkeitsgleichung bei 0 °C, 10 °C, 18 °C und 25 °C präzise bestimmt [109]. Die molare Leitfähigkeit von Kaliumchlorid kann hier in einem Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sehr genau berechnet werden und zur Kalibrierung von Leitfähigkeitsmesszellen verwendet werden.

Die Leitfähigkeitsmessung wird mit Wechselstrom durchgeführt, da Gleichstrom zur Elektrolyse führen würde. Außerdem können durch Frequenzen im kHz-Bereich Polarisierungseffekte der Elektroden vernachlässigbar klein gehalten werden. Zur genaueren Beschreibung der Leitfähigkeitsmessung siehe Kapitel 6.1.3 auf Seite 81.

Verknüpft man nun Gleichung 3.21 und Gleichung 3.22 mit der Gleichung 3.7 für den Teilchenstrom aus dem vorigen Kapitel 3.1.1, so erhält man für einen symmetrischen (1,1)-Elektrolyten (z.B. LiAlCl_4 , $z = z_+ = z_-$, $\nu_+ = \nu_- = 1$):

$$I = \frac{\kappa A \Delta \Phi}{l} = z(u_+ + u_-)cFA \cdot \frac{\Delta \Phi}{l} = I_{\text{Migration}} \quad (3.24)$$

Durch die Erkenntnis von Kohlrausch im Jahre 1874, dass die spezifische Leitfähigkeit κ von der Elektrolytkonzentration c abhängt [110, 111], definiert man die molare Leitfähigkeit Λ_m :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (3.25)$$

In einer ideale Lösung ($c \rightarrow 0$), wo Anionen und Kationen nicht miteinan-

der wechselwirken, erhält man mit Gleichung 3.24 das von Kohlrausch 1876 empirisch gefundene *Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung* [94, 96, 97]:

$$\Lambda_m^0 = \frac{\kappa}{c} = z(u_+ + u_-)F = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (3.26)$$

Λ_m^0 : molare Grenzleitfähigkeit

λ_{\pm} : Einzelionengrenzleitfähigkeit des Anions bzw. Kations

Außerdem ergibt sich der wichtige Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit u und der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 .

Des Weiteren konnte Kohlrausch 1900 empirisch belegen, dass für Salze, die in Lösung vollständig dissoziieren (sogenannte *starke* Elektrolyte), die molare Leitfähigkeit Λ_m linear mit der Quadratwurzel der Konzentration abnimmt und formulierte das *Kohlrausche Quadratwurzelgesetz* [94, 112]:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - S\sqrt{c} \quad (3.27)$$

Dies ist für Konzentrationen $< 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gültig. Der Parameter S ist zunächst ein empirischer Parameter, der von der Permittivität ϵ , der dynamischen Viskosität η und der Temperatur T abhängt. L. Onsager konnte 1927 den Parameter S auch theoretisch unter Zuhilfenahme der Debye-Hückel-Theorie [113, 114] berechnen [115, 116].

Nach der Debye-Hückel-Theorie sind in einer Elektrolytlösung Anionen und Kationen nicht homogen über die Lösung verteilt, da ein geladenes Teilchen eher entgegengesetzt geladene Teilchen anzieht [94]. Somit befinden sich in der Nähe eines Kations im zeitlichen Mittel mehr Anionen als Kationen und umgekehrt. Dieses kugelsymmetrische Gebilde, das ein Ion umgibt, wird als *Ionenwolke* bezeichnet. Da die Elektroneutralitätsbedingung gewahrt werden muss, besitzt die Ionenwolke im Mittel die entgegengesetzte Ladung des umgebenden Ions. Wird nun ein elektrisches Feld E angelegt und die Ionen bewegen sich in eine Richtung, wird diese *Ionenwolke* gestört und muss sich immer wieder neu ordnen. Dieser Vorgang ist träger und somit langsamer als die Bewegung des Ions, was zur Ursache hat, dass die mittlere Ladungsdichte vor dem Ion nun kleiner als hinter dem Ion ist (ΔE) [95]. Diese Unsymmetrie übt eine bremsende Kraft auf das bewegte Ion aus und wird als *Relaxations-* oder *Asymmetrie-Effekt* ($\frac{\Delta E}{E}$) bezeichnet [117, 118, 119].

Die solvatisierten Ionen, die sich aneinander vorbei bewegen, erfahren durch die

Stokesche Reibung eine weitere bremsende Kraft, die die Geschwindigkeit der wandernden Ionen reduziert. Diese wird als *elektrophoretischer Effekt* bezeichnet [117, 118, 119]. Je höher die Konzentration (bis ca. $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) desto stärker wirken diese beiden Effekte. Grundvoraussetzung ist jedoch, dass die Konzentration weiterhin gering genug ist, damit keine Ionenassoziate vorliegen. Die molare Leitfähigkeit Λ_m eines (1,1)-Elektrolyten lässt sich allgemein folgendermaßen darstellen [120]:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - \Lambda^R - \Lambda^E \quad (3.28)$$

$\Lambda^R = \frac{\Delta E}{E}$: Beitrag des Relaxationseffekts

Λ^E : Beitrag des elektrophoretischen Effekts

Unter Berücksichtigung des *Relaxationseffekts* und des *elektrophoretischen Effekts* lautet die Leitfähigkeitsgleichung nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie für *starke* Elektrolyte [95, 115, 116]:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (S_1 \Lambda_m^0 + S_2) \sqrt{c} = \Lambda_m^0 - S \sqrt{c} \quad (3.29)$$

$$S_1 : \frac{A'}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}}$$

$$S_2 : \frac{B'}{\eta (\epsilon T)^{\frac{1}{2}}}$$

A', B' : empirische Konstanten

Zum einen bestätigt Gleichung 3.29 das empirische *Kohlrausche Quadratwurzelgesetz* (Gleichung 3.27) und zum anderen basieren alle später entwickelten Leitfähigkeitsgleichungen darauf. So zum Beispiel die für höhere Konzentrationen (bis $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gültige *vollständige Leitfähigkeitsgleichung* nach Fuoss und Hsia [109, 121, 122, 123]:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - S \sqrt{c} + E' c \log(c) + J_1(R) c + J_2(R) c^{\frac{3}{2}} \quad (3.30)$$

Die Parameter S , E' , J_1 und J_2 von Gleichung 3.30 ergeben sich aus der Theorie, die bei Barthel et al. [93] ausführlich beschrieben ist und auf die hier nicht weiter eingegangen wird. Sie enthalten ebenfalls charakteristische Lösungsmitteleigenschaften wie die dynamische Viskosität η und die Permittivität ϵ , den Abstandparameter R zweier Ionen und die Temperatur T .

Bei *schwachen* Elektrolyten sind Kationen und Anionen nicht vollständig dissoziiert, d.h. es gibt ein dynamische Gleichgewicht zwischen solvatisierten Anionen

(A_s^-) und Kationen (C_s^+) und solvatisierten Ionenpaaren (IP_s), die als neutrales Teilchen keinen Beitrag zur Leitfähigkeit beitragen:



Für die Assoziationskonstante K_A ergibt sich folgender Ausdruck [93]:

$$K_A = \frac{(1 - \alpha)\gamma_{IP}}{\alpha^2 c \gamma_{\pm}^2} \quad (3.32)$$

- γ_{IP} : Aktivitätskoeffizient des Ionenpaars
- γ'_{\pm} : mittlerer Aktivitätskoeffizient eines freien Ions
- α : Dissoziationsgrad

Mit dem von Barthel et al. entwickelten *low concentration Chemical Model* (*lcCM*) lässt sich die Leitfähigkeitsgleichung 3.30, um den Dissoziationsgrad α erweitert, folgendermaßen darstellen [93]:

$$\Lambda_m = \alpha \{ \Lambda_0 - S\sqrt{\alpha c} + E' \alpha c \ln(\alpha c) + J_1(R) \alpha c + J_2(R) (\alpha c)^{\frac{3}{2}} \} \quad (3.33)$$

Mit konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitsdaten lassen sich nun mit den Gleichungen 3.32 und 3.33 über einen nicht linearen Ausgleichsalgorithmus, die molare Grenzleitfähigkeit Λ_m^0 und die Assoziationskonstante K_A für einen Elektrolyten bestimmen. Sowohl Λ_m^0 als auch K_A sind charakteristische Größen für ein Salz in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und der Temperatur [67, 107].

Für Elektrolytkonzentrationen $> 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis zu sehr hohen Konzentrationen (bis hoch zur Sättigungskonzentration) gibt es kein Modell, das das Leitfähigkeitsverhalten allgemein auf Basis physikalischer Lösungsmittel- und Salzparameter beschreibt. Than und Amis beobachteten jedoch, dass die spezifische Leitfähigkeit κ mit steigender Konzentration sich einem Maximum κ_{max} annähert und bei weiterer Konzentrationssteigerung die spezifische Leitfähigkeit wieder sinkt. Sie beschrieben dieses Verhalten mit folgender empirischen Gleichung [124]:

$$\kappa(\tilde{m}) = \kappa_{max} \cdot \exp(-a(\tilde{m} - \mu)^2) \quad (3.34)$$

- \tilde{m} : Konzentration in Molonität (Stoffmenge pro Masse_{Lösung})
- μ : Konzentration bei κ_{max}
- a : Fitparameter ohne physikalische Bedeutung

Than et al. erklärten den Anstieg von $\kappa(\tilde{m})$ damit, dass mit höherer Salzkonzentration die Ionenanzahl zunimmt. Somit sind mehr Ladungsträger in Lösung, die eine steigende Leitfähigkeit zur Folge haben. Den Abfall der spezifischen Leitfähigkeit kann man dadurch erklären, dass mit steigender Konzentration der mittlere Ion-Ion-Abstand immer weiter abnimmt und die Bildung von Ionenpaaren oder höheren Agglomeraten zunimmt [124]. Dies reduziert effektiv die Ladungsträger, die zur Leitfähigkeit beitragen können. Außerdem erhöht sich mit steigender Konzentration die Viskosität der Lösung, was nach der *Waldenregel* (siehe auch Unterkapitel 3.1.3) eine Reduktion der Leitfähigkeit nach sich zieht. Bei der Konzentration μ sind diese Effekte ausbalanciert und es ergibt sich ein Maximum in der Kurve. Beispielhaft ist das für MgCl_2 in Wasser in Abbildung 3.2 gezeigt.

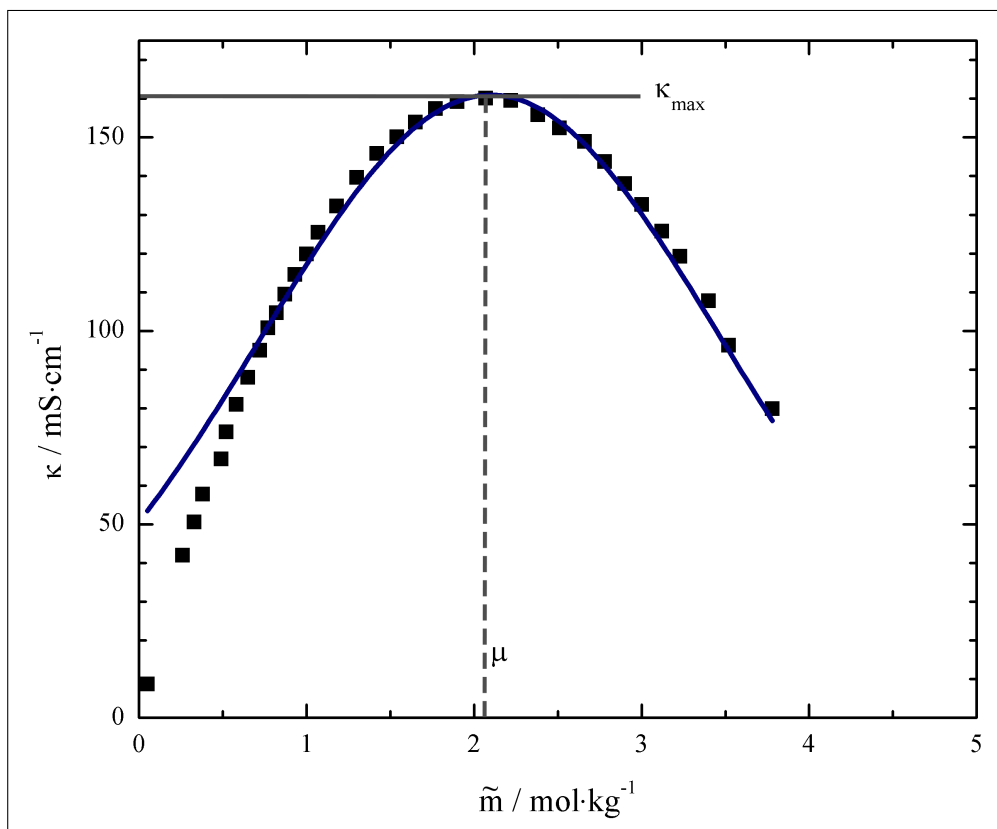


Abbildung 3.2. Spezifische Leitfähigkeit κ von MgCl_2 in Wasser gegen die Konzentration \tilde{m} bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Fit nach Gleichung 3.34 mit $\kappa_{\text{max}}=160,95$, $\mu=2,1$ und $a = 0,26^2$

In Abbildung 3.2 ist aber auch zu sehen, dass der Fit mit Gleichung 3.34 gerade für niedrige Konzentrationen stark von den realen Messwerten abweicht. Basierend auf Gleichung 3.34 führten Amis und Casteel 1972 eine Reihenent-

²Daten aus Ref. [124]

wicklung durch, woraus sich die sogenannte *Casteel-Amis-Gleichung* (Gleichung 3.35) ergibt, die die konzentrationsabhängigen spezifischen Leitfähigkeiten deutlich besser wiedergibt als Gleichung 3.34.

$$\kappa(\tilde{m}) = \kappa_{max} \left(\frac{\tilde{m}}{\mu} \right)^a \exp(b(\tilde{m} - \mu)^2 - \frac{a}{\mu}(\tilde{m} - \mu)) \quad (3.35)$$

a, b : Fitparameter ohne physikalische Bedeutung

Für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit betrachtet man zunächst die *Waldenregel* (Gleichung 3.20). Da das Produkt aus Leitfähigkeit und Viskosität konstant ist, muss die Leitfähigkeit um den gleichen Betrag abnehmen, wie die Viskosität zunimmt. Die temperaturabhängigen Viskositätsdaten von konzentrierten Lösungen folgen dabei meist keinem Arrhenius-Verhalten, lassen sich aber sehr gut mit der empirischen *Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT)* beschreiben [125, 126, 127]. Diese wurde bei der Untersuchung von Glasschmelzen bzw. unterkühlten Flüssigkeiten gefunden und ist über bis zu 15 Zehnerpotenzen gültig [128]:

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.36)$$

η_0 : hypothetisch: Grenzviskosität bei $T \rightarrow \infty$;
keine physikalische Bedeutung
 B : Fittingparameter
 T_0 : ideale Glasübergangstemperatur

Die VFT-Gleichung für $\kappa(T)$ besitzt dann folgende Form [102, 103]:

$$\kappa(T) = \kappa_0 \cdot \exp\left(\frac{-B'}{T - T'_0}\right) \quad (3.37)$$

κ_0 : spezifische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
 B' : Fittingparameter
 T'_0 : ideale Glasübergangstemperatur

4. Überführungszahlen

Die Überführungszahl t_j stellt den Bruchteil des elektrischen Stromes i (Summe der Strombeiträge aller Komponenten: $\sum_j |i_j|$) dar, der von einer Ionensorte j in einem Ionenleiter aufgrund von Anionen- oder Kationenwanderung transportiert wird. Allgemein lässt sich das folgendermaßen ausdrücken [90, 95]:

$$t_j = \frac{|i_j|}{\sum_j |i_j|} = \frac{|Q_j|}{\sum_j |Q_j|} \quad (4.1)$$

$\sum_j |Q_j|$: gesamte transportierte Ladungsmenge

Q_j : Ladungsmenge der Komponente j

$\sum_j t_j = 1$

Für einen starken, hochverdünnten (1,1)-Elektrolyten lassen sich aus den Herleitungen in Kapitel 3 folgende Ausdrücke synonym verwenden:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} = \frac{D_+^0}{D_+^0 + D_-^0} \quad (4.2)$$

Folgende Probleme müssen aber bei der Betrachtung von Überführungszahlen berücksichtigt werden [95]. Zum einen betrachtet man bei Messungen (z.B. Leitfähigkeitsmessungen) immer neutrale Ionenkombinationen und kann die einzelnen Beiträge nicht einfach separiert betrachten. Zum anderen ist die Leitfähigkeit konzentrationsabhängig und ohne die Kenntnis von Ionenpaar- oder Komplexbildung der Ionen in einem bestimmten Lösungsmittel scheint die Festlegung eines Bezugssystems willkürlich. Ein geeignetes Bezugssystem sollte alle Ionenbewegungen mitmachen, außer diese, die von dem elektrischen Feld hervorgerufen werden [95]. Bei unendlicher Verdünnung stellt das Lösungsmittel ein solches Bezugssystem dar und es können absolute Zahlenwerte für die Einzelionengrenzleitfähigkeiten bestimmt werden (siehe auch Kapitel 4.3.5). Die Methode nach Hittorf liefert für hochverdünnte Elektrolyte außerdem direkt Überführungszahlen wie sie in Gleichung 4.2 definiert sind.

4.1. Überführungszahl nach Hittorf

Betrachtet man Lösungen mit endlicher Konzentration, so erkennt man sofort, dass das Lösungsmittel kein vom elektrischen Feld unbeeinflusstes Bezugssystem darstellt, da Ionen bekannterweise solvatisiert vorliegen und diese Solvathülle um das Ion bei der Wanderung im elektrischen Feld mitbewegt wird [95, 129]. Dabei sind kleine Ionen und Ionen mit hoher Ladung stärker solvatisiert, besonders in polaren Lösungsmitteln [67]. Deshalb versuchte man die Lösungsmittelmoleküle, die durch Solvataion mitgeführt werden, zu quantifizieren und sogenannte *wahre Überführungszahlen* \tilde{t} zu bestimmen [95, 118]. Nernst bestimmte 1900 die Menge an mitgeführten Wasser bei der Elektrolyse von Schwefelsäure [130] und schlug bereits die Zugabe einer zusätzlichen Substanz vor, die weder leitend ist noch mit den Ionen und den Lösungsmittelmolekülen wechselwirkt. Im Falle der Überführungszahlmessung nach Hittorf müsste man dann die Konzentrationsänderungen auf diese inerte Substanz beziehen und würde folglich *wahre Überführungszahlen* erhalten. Taylor und Sawyer verwendeten für ihre Messungen Harnstoff [131]. Washburn hingegen schlug vor, Raffinose zu verwenden und hat für wässrige Lösungen von Alkalihalogeniden *wahre Überführungszahlen* bestimmt [132]. Die Konzentration der Raffinose wurde mittels eines Polariskops bestimmt. Der Nettotransport des Lösungsmittel wird nach Spiro auch *Washburn number* genannt [101]:

$$\Delta n_s = t_+ n_s^+ - t_- n_s^- \quad (4.3)$$

t_{\pm} : Überführungszahl des Anions/Kations

n_s^{\pm} : Molzahl des vom Anion/Kation mitgeführten Lösungsmittel

Die Verwendung einer zusätzlichen inerten Substanz, um ein geeignetes Bezugssystem für die Bestimmung der *wahren Überführungszahl* zu erhalten und den überführten Lösungsmittelmolekülen Rechnung zu tragen, wurde jedoch in der Literatur seither kritisch diskutiert [95, 118, 133, 134]. Die Kritik bezieht sich darauf, dass die verwendeten Substanzen selbst polare Moleküle sind, die ihrerseits solvatisiert sind und im elektrischen Feld wandern. Die Ergebnisse divergierten je nach Art der verwendeten „Inertsubstanz“ und der Konzentration. Somit verloren diese Bemühungen ihre Aussagekraft, da die Ergebnisse willkürlich waren. Aber genau diese Willkür zu vermeiden, war ja das eigentliche Ziel. Wenn man konzentriertere Lösungen oder schwache Elektrolyte untersucht, ergibt sich eine weitere Herausforderung durch Ionenpaarbildung, Tripelionenbil-

dung oder allgemein durch Aggregate unbekannter Struktur und Ladung. Betrachtet man allgemein ein Lithiumsalz (LiX , X^- : z.B. Halogenid) in einem Lösungsmittel niedriger Permittivität ϵ , so sind in Lösung Ionenpaarbildung und Tripelionenbildung möglich. Vernachlässigt man höhere Aggregate so erhält man folgende Spezies: Li^+ , Li_2X^+ , LiX , LiX_2^- , X^- . An diesem Beispiel soll der Unterschied zwischen der im Englischen unterschiedenen *ionic transport number* t_j (Nettoüberföhrungszahl) und der *ion-constituent transference number* t'_R (Bruttoüberföhrungszahl oder Überföhrungszahl der Ionenbestandteile) aufgezeigt werden [95, 118]. Die Äquivalentleitfähigkeit Λ lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\Lambda_{LiX} = \lambda_{Li^+}m_{Li^+} + \lambda_{Li_2X^+}m_{Li_2X^+} + \lambda_{LiX_2^-}m_{LiX_2^-} + \lambda_{X^-}m_{X^-} \quad (4.4)$$

λ_j : Äquivalentleitfähigkeit der Spezies j

m_j : Konzentrationsaquivalent der Spezies j

Da in Lösung jedoch ein schnelles dynamisches Gleichgewicht vorherrscht, sind die Leitfahigkeitsanteile der einzelnen Spezies unmöglich zu quantifizieren [101]. Daher ist es nur möglich, den Ionenbestandteil X^- , der sich in den Spezies X^- , LiX_2^- , Li_2X^+ und LiX befindet, als Summenparameter zu bestimmen. Allgemein drückt man die Überföhrungszahl des Ionenbestandteiles t'_R dann folgendermaßen aus[101, 118, 135, 136]:

$$t'_R = \frac{\sum_j z_R \left(\frac{|z_j|}{z_j} \right) n_{R,j} \lambda_j m_j}{\sum_j |z_j| \lambda_j m_j} \quad (4.5)$$

z_R : Ladungszahl des Ionenbestandteils R

(z.B. $j=CdI_3^-$, $z_{I^-} = -1$ und $z_{Cd^{2+}} = 2+$)

z_j : Ladungszahl der Ionen-Spezies; $|z_j|$: Betrag der Ladungszahl

$n_{R,j}$: Äquivalente R pro Spezies j (z.B. $j=CdI_3^-$, $R=I^- \rightarrow n_{I^-,CdI_3^-} = 3$)

λ_j : Äquivalentleitfähigkeit der Spezies j

m_j : Konzentrationsaquivalent der Spezies j

t'_R kann sowohl positiv oder negativ sein, je nachdem in welche Richtung der Ionenbestandteil R wandert. Durch den Faktor $\frac{|z_j|}{z_j}$ wird der Tatsache Rechnung getragen, dass der Ionenbestandteil sowohl von Kationen als auch Anionen transportiert wird. Außerdem wird mit dem Faktor z_R zwischen anionischen und kationischen Ionenbestandteilen unterschieden. Es besteht nun folgender

4. Überföhrungszahlen

Zusammenhang zwischen der *ionic transport number* t_j und der *ion-constituent transference number* t'_R [118]:

$$t'_R = \sum_j \left(\frac{z_R}{z_j} \right) n_{R,j} t_j \quad (4.6)$$

Des Weiteren gilt analog zur *transport number* t_j :

$$\sum_R t'_R = 1 \quad (4.7)$$

Um nochmals auf obiges Beispiel von LiX zurückzukommen, erhält man formal die Bruttoüberföhrungszahl t'_{Li^+} und t'_{X^-} :

$$t'_{Li^+} = \frac{\lambda_{Li^+} m_{Li^+} + 2\lambda_{Li_2X^+} m_{Li_2X^+} - \lambda_{LiX_2^-} m_{LiX_2^-}}{\lambda_{Li^+} m_{Li^+} + \lambda_{Li_2X^+} m_{Li_2X^+} + \lambda_{LiX_2^-} m_{LiX_2^-} + \lambda_{X^-} m_{X^-}} \quad (4.8a)$$

$$t'_{X^-} = \frac{\lambda_{X^-} m_{X^-} - \lambda_{Li_2X^+} m_{Li_2X^+} + 2\lambda_{LiX_2^-} m_{LiX_2^-}}{\lambda_{Li^+} m_{Li^+} + \lambda_{Li_2X^+} m_{Li_2X^+} + \lambda_{LiX_2^-} m_{LiX_2^-} + \lambda_{X^-} m_{X^-}} \quad (4.8b)$$

Auch Maier et al. hat diesen Zusammenhang in Lithium-Ionen-Batterien für ein beliebiges Lithiumsalz (LiX) theoretisch herausgearbeitet [137]. Dabei muss man feststellen, dass sich die Situation noch deutlich komplexer darstellt, wenn nicht nur ein direkter Lithiumionentransport über Li^+ erlaubt ist, sondern auch über das neutrale Ionenpaar $(Li^+ X^-)^0$. Wird das Lithium-Ion des Ionenpaares an der Kathode reduziert, so bleibt ein Anion zurück, das in Richtung Anode wandert. Das Anion reagiert in der Nähe der Anode mit dem dort gebildeten Lithium-Ion wieder zu einem Ionenpaar. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient, der zusätzlich Lithium-Ionen von der Anode zur Kathode transportiert. Systeme, in denen Transportmechanismen an schnelle interne Reaktionen gekoppelt sind, können mit dem von Maier et al. entwickelten Konzept der *Conservative Ensembles* beschrieben werden [137, 138, 139]. In der theoretischen Beschreibung sind nun 4 unbekannte Parameter enthalten; nämlich die Äquivalentleitfähigkeiten λ_{Li^+} , λ_{X^-} , $\lambda_T = \lambda_{Li_2X^+} = \lambda_{LiX_2^-}$ (vereinfachte Annahme) und der Transport durch Ionenpaardiffusion $s = \frac{D_{\pm} F^2}{RT}$. Durch folgende 4 Experimente erhält man 4 Gleichungen (Gleichungen 4.9), wodurch alle 4 unbekannt Parameter bestimmt werden können [137]:

- a) Leitfähigkeitsbestimmung mittels Wechselstrom: Λ_{AC}

- b) Gleichspannungs-Leitföhigkeitsexperiment im *steady state*-Zustand mit 2 Lithiumelektroden: Λ_{pol}
- c) Diffusionskoeffizientenbestimmung der Lithium-Ionen enthaltenden Spezies: $\Lambda_{NMR}^{Li^+}$
- d) Diffusionskoeffizientenbestimmung der X^- enthaltenden Spezies: $\Lambda_{NMR}^{X^-}$

$$\Lambda_{AC} = \lambda_{Li^+} + \lambda_{X^-} + (1 + \alpha)\lambda_T \quad (4.9a)$$

$$\Lambda_{pol} = \lambda_{Li^+} + (2 - \alpha)\lambda_T + \frac{[\lambda_{X^-} + \lambda_T(2\alpha - 1)][s + 2(1 + \alpha)\lambda_T]}{\lambda_{X^-} + s + \lambda_T(4\alpha + 1)} \quad (4.9b)$$

$$\Lambda_{NMR}^{Li^+} = \lambda_{Li^+} + \lambda_T(2 + \alpha) + s \quad (4.9c)$$

$$\Lambda_{NMR}^{X^-} = \lambda_{X^-} + \lambda_T(1 + 2\alpha) + s \quad (4.9d)$$

Die Bildung von Ionenpaaren (LiX) und höheren positiv oder negativ geladenen Aggregaten (Li_2X^+ , LiX_2^- , etc.) spielt sowohl in Lithium-Ionen-Batterieelektrolyten mit hoher Salzkonzentration und mäßiger elektrischer Leitföhigkeit eine entscheidende Rolle als auch bei starker Ladung oder Entladung der Batterie (Bildung einer Salzkonzentrationspolarisation). Aus diesem Grund ist die Ionenpaardiffusion als Lithium-Ionen-Transportmechanismus nicht zu vernachlässigen.

Nichtsdestotrotz wird in realen Systemen fast ausschließlich die *ion-constituent transference number* t'_R bestimmt, wobei bei $c \rightarrow 0$ und völliger Dissoziation diese in die *ionic transport number* t_j übergeht. In dieser Arbeit wurde durch die Bestimmung der Chloridionen mittels potentiometrischer Fällungstitration (siehe Kapitel 6.6.2) die Überföhrungszahl des Chloridionenbestandteils ermittelt. Außerdem wurde angenommen, dass der Elektrolyt in Lithiumionen und Tetrachloroaluminationen dissoziiert und somit folgender Zusammenhang gültig ist:

$$t'_{Li^+} + t'_{AlCl_4^-} = 1 \quad (4.10)$$

Die Überföhrungszahlbestimmung nach der Hittorf Methode ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

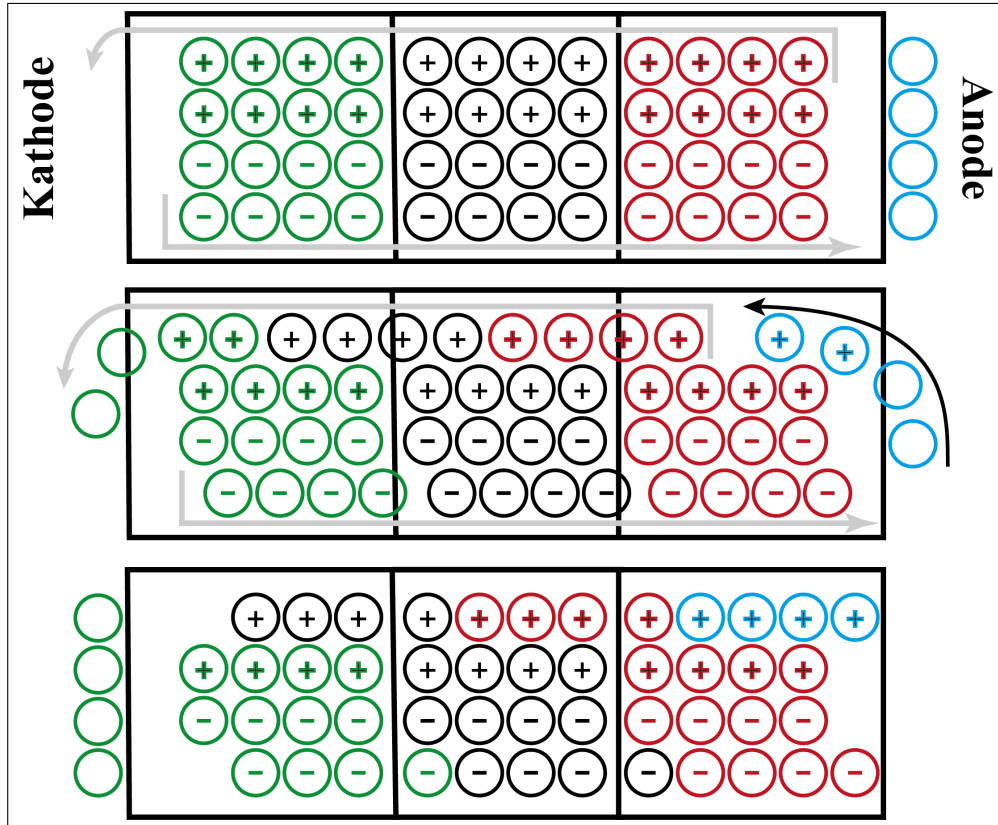


Abbildung 4.1. Schematische Darstellung der Hittorfschen Überföhrungszahlbestimmung für einen Lithiumionenelektrolyten mit Elektroden aus metallischem Lithium; \circ : Li-Atom, \oplus : Li-Ion, \ominus : Anion

Ein Elektrolytgefäß wird gedanklich in drei Teilräume (Anoden-, Mittel- und Kathodenraum) getrennt, von denen der Anoden- und Kathodenraum je eine Lithiumelektrode enthält. Wird nun zwischen den Elektroden ein Strom I angelegt, so gehen auf der Anodenseite n_x Mol Lithiumionen in Lösung (in Abbildung 4.1 durch die blauen Kugeln symbolisiert) und auf der Kathodenseite scheidet sich ebensoviel metallisches Lithium ab (in Abbildung 4.1 unten durch 4 grüne Kugeln symbolisiert). Da in einer Elektrolytlösung stets Elektroneutralität vorherrscht, werden während der Polarisation $t'_+ \cdot n_x$ Kationen vom Anodenraum in den Kathodenraum transportiert (Abbildung 4.1 unteres Bild; 3 schwarze Kugeln im Kathodenraum) und $t'_- \cdot n_x$ Anionen vom Kathodenraum in den Anodenraum (siehe auch Tabelle 4.1).

Bezeichnet man die Molzahl an Lithiumionen nach der Polarisation im Anoden-Kompartiment als $n_{b1}(Li^+)$ und im Kathoden-Kompartiment als $n_{b2}(Li^+)$, so ergibt sich:

$$n_{b1}(Li^+) = n_a(Li^+) + t'_- \cdot n_x(Li^+) \quad (4.11a)$$

$$n_{b2}(Li^+) = n_a(Li^+) - t'_+ \cdot n_x(Li^+) \quad (4.11b)$$

	Anodenraum [mol]	Kathodenraum [mol]
Vor Polarisierung	$n_a(Li^+)$	$n_a(Li^+)$
Nach Polarisierung	$n_a(Li^+)$ $+ n_x(Li^+)$ $- t'_+ \cdot n_x(Li^+)$	$n_a(Li^+)$ $- n_x(Li^+)$ $+ t'_+ \cdot n_x(Li^+)$
	$n_a(Li^+) + t'_- \cdot n_x(Li^+)$	$n_a(Li^+) - t'_- \cdot n_x(Li^+)$

Tabelle 4.1. Konzentrationsverhältnisse bei der Hittorf-Messung in den einzelnen Elektrodenräumen; $n_a(Li^+)$ Molzahl an Lithium vor der Messung und $n_x(Li^+)$ Molzahl an aufgelösten bzw. abgeschiedenen Lithium

Umgeformt und nach t'_- aufgelöst erhält man:

$$t'_- = \frac{n_{b1}(Li^+) - n_a(Li^+)}{n_x(Li^+)} \quad (4.12a)$$

$$t'_- = \frac{n_a(Li^+) - n_{b2}(Li^+)}{n_x(Li^+)} \quad (4.12b)$$

$n_{b1}(Li^+) - n_a(Li^+)$ und $n_a(Li^+) - n_{b2}(Li^+)$ entsprechen einfach nur dem Stoffmengenunterschied an Lithiumionen nach der Polarisierung gegenüber der Ausgangsstoffmenge im entsprechenden Kompartiment und kann als $\Delta n(Li^+)$ bezeichnet werden. Außerdem gilt für die Stoffmenge $n = c \cdot V$ und nach Faraday für die Stoffmenge an abgeschiedenen bzw. aufgelösten Lithium $n_x(Li^+) = \frac{Q_{total}}{|z| \cdot F}$.

$$t'_- = \frac{\Delta c \cdot V}{\frac{Q_{total}}{|z| \cdot F}} \quad (4.13)$$

Da die Summe der Überföhrungszahlen aller Ionenbestandteile (Gleichung 4.7) gleich 1 sein muss, erhält man eine Lithiumionen-Überföhrungszahl t'_{Li^+} von:

$$t'_{Li^+} = 1 - \frac{|z| \cdot F \cdot \Delta c \cdot V}{Q_{total}} \quad (4.14)$$

- $c^{Anodenraum}$: Konzentration von Li^+ im Anodenraum
- $c^{Kathodenraum}$: Konzentration von Li^+ im Kathodenraum
- Δc : $|c^{Anodenraum} - c^{Ausgangselektrolyt}| =$
 $|c^{Kathodenraum} - c^{Ausgangselektrolyt}|$
- Q_{total} : geflossene Ladungsmenge

V : Volumen des Teilraums
 F : Faradaykonstante

Das größte Problem ergibt sich daraus, dass die Methode nur präzise Werte liefert, wenn die Konzentrationsunterschiede sehr genau bestimmt werden können. Zur Analyse der einzelnen Teilräume werden in der Literatur diverse Methoden beschrieben, die an die entsprechenden Ionen angepasst wurden oder zumindest eine hinreichende Genauigkeit zuließen. Hierzu zählen gravimetrische Methoden [140, 141], die konduktometrische Analytik [142], die spektroskopische Analytik [143] und die Methode der (potentiometrischen) Titration [144, 145, 146, 147]. Die beiden letzteren wurden auch in dieser Arbeit erprobt bzw. angewendet (siehe Kapitel 6.6.1 und 6.6.2). Die in dieser Arbeit erarbeitete Probenaufbereitung mit anschließender potentiometrischer Titration der Chloridionen erlaubt es, die Konzentrationsunterschiede, die durch die Polarisation in den Teilräumen entstanden sind, mit einer hohen Genauigkeit zu bestimmen. Dies ist die Basis für die erfolgreiche Überföhrungszahlbestimmung mittels der Methode nach Hittorf an dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$.

4.2. Überföhrungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR

4.2.1. Theoretische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Das folgende Unterkapitel fasst kurz die wesentlichen Grundlagen der NMR-Spektroskopie zusammen [91, 148, 149, 150]. Alle Atomkerne besitzen eine magnetische Substruktur, die sich zum Gesamtdrehimpuls I des Kerns aufaddiert. In Abhängigkeit von der Anzahl der Kernbausteine (Protonen und Neutronen) besitzen Atomkerne entweder im Falle einer ungeraden Anzahl einen halbzahligen Kernspin (z.B. ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$) oder im Falle einer geraden Anzahl einen ganzzahligen Kernspin (z.B. $^{10}_5\text{B}$), wobei für Kerne mit gerader Protonen- und Neutronenzahl $I = 0$ ist [91]. Diese Atome besitzen dann kein magnetisches Moment und sind mittels NMR-Spektroskopie nicht zugänglich (z.B. $^{16}_8\text{O}$).

Im Falle $I > 0$ kann der Kern in einem Magnetfeld nur ganz bestimmte *gequantelte* Orientierungen einnehmen, die durch die Magnetquantenzahl m_I charak-

terisiert sind. Für m_I gibt es nun $(2 \cdot I + 1)$ mögliche Zustände:

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots - I \quad (4.15)$$

Die Kerne, die in dieser Arbeit untersucht worden sind, sind in Tabelle 4.2 bezüglich wichtiger NMR-spektroskopischer Größen dargestellt.

Kern	Spin	nat. Häufigkeit	ν_L [MHz]	γ [10^8 Hz T^{-1}]	Empfindlichkeit (relativ)
^1H	$\frac{1}{2}$	99,98%	400,1	2,6752	1
^7Li	$\frac{3}{2}$	92,58%	155,5	1,0398	0,27
^{27}Al	$\frac{5}{2}$	100%	104,3	0,6976	0,21

Tabelle 4.2. Wichtige NMR-spektroskopische Parameter der Kerne, die in dieser Arbeit vermessen worden sind

Bringt man nun eine Probe in ein statisches Magnetfeld (B_0) ein, das in z-Richtung wirkt, so erhält man für das magnetische Moment in z-Richtung:

$$\mu_z = m_z \gamma \hbar \quad (4.16)$$

γ : gyromagnetischer Faktor

\hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

Die entarteten Energiezustände spalten dann im Magnetfeld auf (siehe Abbildung 4.2) und es ergeben sich folgende Energien:

$$E = -\mu_z B_0 = -m_z \gamma \hbar B_0 \quad (4.17)$$

Im Falle eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Kerns erhält man für die beiden Spins $-\frac{1}{2}$ (α) und $+\frac{1}{2}$ (β) die Energien:

$$E_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad (4.18a)$$

$$E_{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad (4.18b)$$

4. Überführungszahlen

Die Differenz entspricht der sogenannten *Larmorfrequenz* ν_L (Resonanzfrequenz), mit der man anregen muss, damit die Kernspins vom α - in den β -Zustand übergehen

$$\Delta E = E_{-\frac{1}{2}} - E_{\frac{1}{2}} = \gamma \hbar B_0 = h\nu_L \quad (4.19)$$

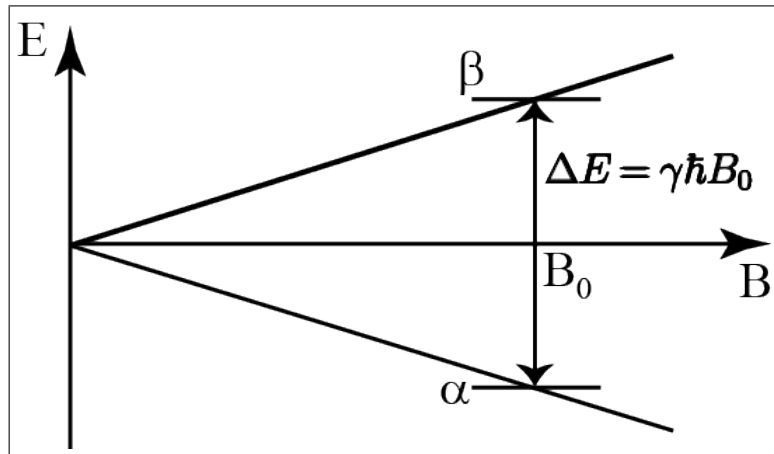


Abbildung 4.2. Abhängigkeit der Energiedifferenz ΔE zwischen den Niveaus eines Spin- $\frac{1}{2}$ Kerns in Abhängigkeit von der Feldstärke B_0

Die Resonanzfrequenz hängt außer vom B_0 -Feld auch von dem gyromagnetischen Faktor γ des Kerns ab. Zusätzlich wird das effektive Magnetfeld von der chemischen Umgebung des zu vermessenden Atomkerns (direkt benachbarte Atome und weiter entfernte Atome im Molekül) und den Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel bestimmt.

Die Stärke des detektierbaren Signals hängt von den unterschiedlich besetzten α - und β -Niveaus ab. Dieser Besetzungsunterschied ergibt sich folgendermaßen aus der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi kT}\right) \quad (4.20)$$

Durch Einstrahlen eines Wechselfeldes mit der *Larmorfrequenz* kann die Überschussmagnetisierung in z-Richtung, die sich aus der unterschiedlichen Besetzung der Niveaus ergibt, beobachtet werden. Hierfür wird ein Radiofrequenzpuls eingestrahlt, der die makroskopische Überschussmagnetisierung je nach Pulsdauer unterschiedlich stark aus seiner Gleichgewichtslage auslenkt (z.B. ein 90° -Puls in x-Richtung lenkt die Magnetisierung M_z in die -y-Richtung aus). Die transversale Magnetisierung M_y präzediert nun nach dem Puls unter dem

Einfluss des B_0 -Feldes um die z -Achse [150]. Dies induziert in der Empfangsspule (x -Richtung) einen mit der vorher eingestrahlten Radiofrequenz modulierten Strom, den FID (Free Induction Decay). Das zeitabhängige Signal wird anschließend durch Fouriertransformation in ein frequenzabhängiges Signal umgewandelt.

Das System kehrt in das ursprüngliche Gleichgewicht durch die sogenannte transversale und longitudinale Relaxation zurück, die durch die charakteristischen Zeitkonstanten T_2 und T_1 beschrieben wird. Die transversale Relaxation (T_2) führt zum Abklingen des FIDs und die longitudinale Relaxation (T_1) ist die Zeitkonstante dafür, dass das Boltzman-Gleichgewicht wieder erreicht wird. Da sich mit der Stärke des Magnetfeldes die *Larmorfrequenz* ändert und somit die NMR-Spektren nur schwer zu vergleichen wären, werden die Frequenzen auf eine Referenzsubstanz bezogen. Daraus ergibt sich die *chemische Verschiebung* δ in *ppm*, die unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes ist:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad (4.21)$$

ν : Resonanzfrequenz des zu untersuchenden Kerns

ν_0 : Resonanzfrequenz des Referenzkerns

(für Protonen Tetramethylsilan (TMS))

Diese ist charakteristisch für die chemische Umgebung des zu vermessenden Kerns in Relation zur Referenzsubstanz. Außerdem kann durch eine indirekte Spin-Spin-Kopplung (Kopplung zweier Kerne über eine chemische Bindung hinweg) das lokale Magnetfeldverstarkt oder abgeschwächt werden. Daraus ergibt sich eine Feinstruktur, die zur Strukturaufklärung von Molekülen verwendet werden kann [91, 148, 149].

4.2.2. Diffusionskoeffizienten mittels NMR-Spektroskopie

Aufbauend auf dem vorigen Unterkapitel 4.2.1 werden kurz die theoretischen Grundlagen der Diffusionskoeffizientenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie erklärt.

Moderne NMR-Geräte sind in der Lage, Feldgradientenpulse (*PFG, engl. pulsed field gradient*) zu erzeugen und erfüllen somit die Grundvoraussetzung für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten [151, 152, 153]. Wie aus Gleichung 4.19

hervorgeht, ist die Larmorfrequenz in einem konstanten Magnetfeld B_0 ortsunabhängig. Legt man nun einen gepulsten Magnetfeldgradienten g_z parallel zum Magnetfeld B_0 an, so wird diese Homogenität definiert gestört (siehe Abbildung 4.3).

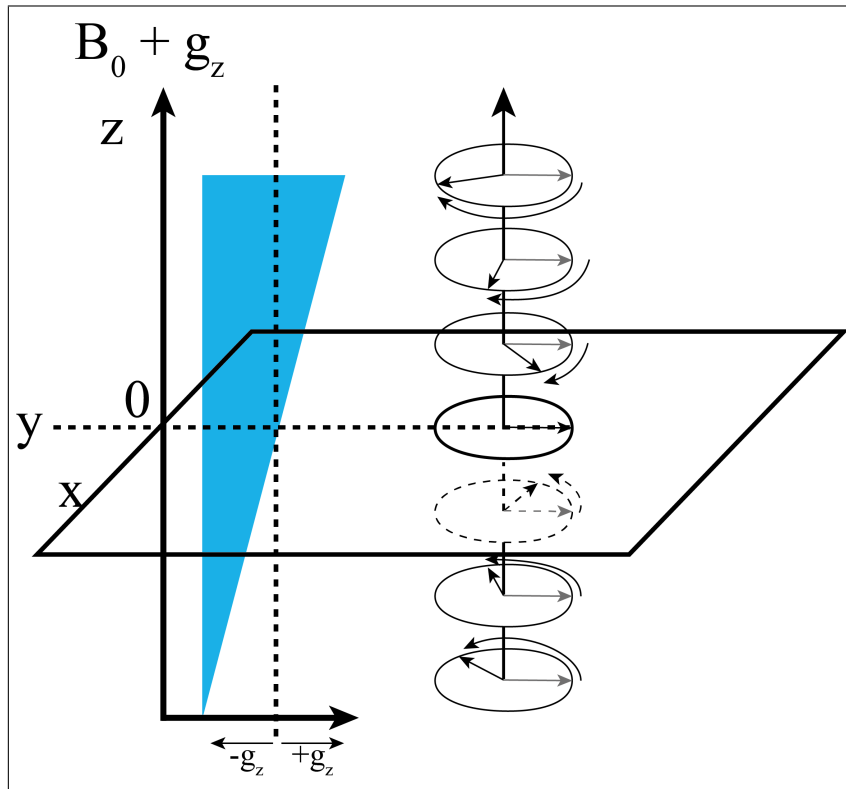


Abbildung 4.3. Einfluss eines Magnetfeldgradienten g_z in z -Richtung auf die transversale Magnetisierung und den ortsabhängigen Verlust an Phasenkohärenz in der xy -Ebene (*Dephasierung*) [151, 152, 154].

Das effektive Magnetfeld $B_z = B_0 \pm g_z$ und die Larmorfrequenz $\nu_z = \nu_L \pm \frac{\gamma g_z}{2\pi}$ bekommen somit durch die *Dephasierung* die zusätzliche Dimension des Ortes aufgeprägt. Die Stärke der Dephasierung ist direkt proportional zur Stärke des Gradienten und zur Pulsdauer [155]. Der Diffusionskoeffizient D kann nun dadurch berechnet werden, dass nach einer Diffusionszeit Δ mittels eines weiteren Gradientenpulses die vorher kodierte Ortsinformation wieder ausgelesen werden kann. Im Grunde genommen wird bei dem *DOSY-Experiment* (engl. *diffusion-ordered-spectroscopy*) die Abnahme des Signals nach einer Diffusionszeit Δ in Abhängigkeit von der Gradientenstärke g gemessen [152, 156].

Das NMR-Diffusionsexperiment besteht im einfachsten Fall aus einer Serie von 1D-Messungen, bei der von Messung zu Messung die Gradientenstärke g meist

¹fiktives DOSY-Spektrum; gezeichnet nach [151, 152]

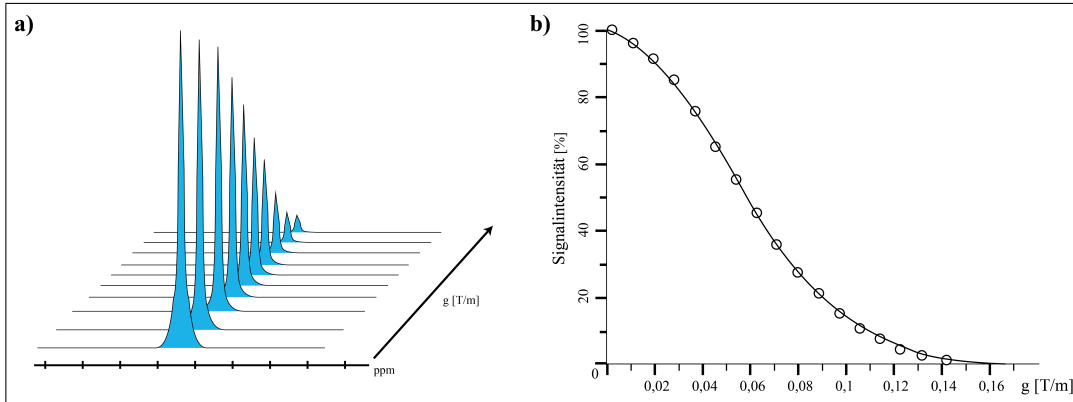


Abbildung 4.4. **a)** Serie von 1D-Spektren mit unterschiedlichen Gradientenstärken g und **b)** die Signalintensität in Abhängigkeit von der Stärke des Gradienten¹

linear erhöht wird. Die Diffusionszeit Δ und die Länge des Gradientenpulses δ bleiben dabei unverändert. In Abbildung 4.4 ist eine Serie solcher Spektren skizziert. Deren Signalintensität in Abhängigkeit der Gradientenstärke folgt einem sigmoidalen Verlauf (siehe Abbildung 4.4 b)), der mit der *Stejskal-Tanner-Gleichung* beschrieben werden kann (Gleichung 4.22²) [156, 157, 158]. Aus Gleichung 4.22 lässt sich dann der Diffusionskoeffizient D berechnen.

$$I = I_0 \cdot \exp \left[-D \cdot \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau_g}{2} \right) \right] \quad (4.22)$$

- I: detektierte Signalintensität
- I_0 : Signalintensität nach 1. 90°-Puls
- D : Diffusionskoeffizient
- γ : gyromagnetisches Verhältnis
- g : Stärke des Gradienten
- δ : Dauer des bipolaren Gradientenpulspaars
- Δ : effektive Diffusionszeit
- τ_g : Gradienten-Refokussierungszeit

Ausgehend von der einfachsten Pulssequenz zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten, der *PFGE-STE-Pulssequenz* (engl. *pulsed field gradient, stimulated echo*), wurden verschiedene Pulssequenzen entwickelt, die zum einen Störströme eliminieren können, um eine bessere Signalqualität zu erhalten [151, 152] und

²Gleichung gültig für die BPLED-Pulssequenz (Abbildung 4.5 c)

zum anderen störende Konvektion bei Tieftemperatur-Untersuchungen minimieren können [159, 160]. Bei Tieftemperaturexperimenten ist es oft schwer im NMR-Spektrometer eine ausreichende Temperaturhomogenität über das gesamte Probenvolumen zu erzielen. In Abbildung 4.5 sind die wichtigsten Pulssequenzen für die Diffusionskoeffizientenbestimmung mittels DOSY-NMR-Technik zusammengefasst.

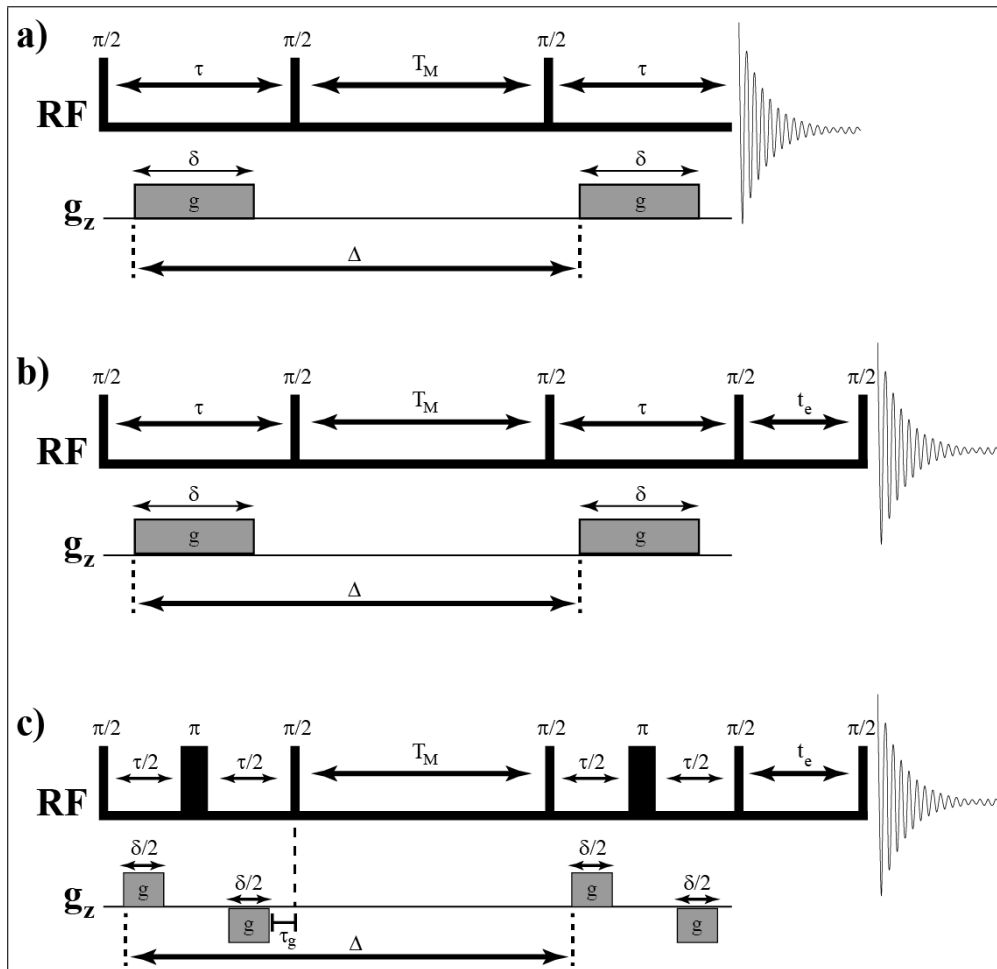


Abbildung 4.5. Die wichtigsten Pulssequenzen der DOSY-NMR-Technik: a) PFG-STE-Pulssequenz; b) LED-Pulssequenz; c) bipolare LED-Pulssequenz (BPLED) [151, 152, 156]

Das Standard-Diffusionsexperiment (Abbildung 4.5 a)) besteht aus drei 90° -RF-Pulsen und zwei Feldgradientpuls (g_z). Durch den ersten 90° -RF-Puls wird eine Quermagnetisierung erzeugt, gefolgt von einem Gradientenpuls der Länge δ , der eine Dephasierung der Spins in der xy-Ebene bewirkt (Ortskodierung der Kerne). Mit Hilfe eines zweiten 90° -Pulses wird für die Dauer von T_M die Magnetisierung in z-Richtung gespeichert. Währenddessen erfahren die Kerne nur longitudinale Relaxation und ein Signalverlust durch kurze transversale Rela-

xation wird vermieden (bei großen Molekülen ist T_1 oft deutlich größer als T_2). Während durch den dritten 90° -Puls wieder die Quermagnetisierung hergestellt wird, endet die Diffusionszeit und die Ortskodierung der Kerne wird durch den zweiten Gradientenpuls erwirkt. Anschließend folgt noch die Detektion des Signals, das nun von der Wanderung der Kerne während der Diffusionszeit Δ abhängt [152, 161].

Eine Verbesserung in der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde durch die *LED-Pulssequenz* (engl. *longitudinal eddy current delay*) erzielt. Aufgrund der PFG-Technik müssen starke Ströme geschalten werden, die in den Spektrometerbauteilen transiente Wirbelströme (engl. *eddy currents*) induzieren, die wiederum zur Linienverbreiterung und Signalverlust führen [151, 156]. Zum einen muss versucht werden, diese Störströme zu minimieren. Dies kann durch kurze Pulsdauern δ und eher sinusförmige Gradientenpulse an Stelle von Rechteckpulsen erzielt werden. Zum anderen können die verbleibenden Wirbelströme durch Hinzufügen zweier 90° -Pulse am Ende der STE-Pulssequenz nochmals deutlich minimiert werden. Da gerade die Akquisition besonders empfindlich auf *Eddy-Wirbelströme* reagiert, wird durch einen vierten 90° -RF-Puls die Magnetisierung wieder in longitudinaler Richtung gespeichert. Mit Hilfe eines fünften 90° -RF-Pulses in die xy-Ebene kann nach der Abklingzeit t_e der *Eddy-Wirbelströme* das weniger gestörte Signal detektiert werden [151, 152, 156].

Eine Weiterentwicklung stellt die bipolare LED-Pulssequenz dar, hier werden die beiden Gradientenpulse je durch zwei Pulse entgegengerichteter Polarität ersetzt, die wiederum durch einen 180° -RF-Puls voneinander getrennt werden. Die sich daraus ergebenden Vorteile sind eine Selbstkompensation der *eddy currents* durch die entgegengerichteten Feldgradientenpulse und eine Verdoppelung der effektiven Gradientenstärke, die auf die Magnetisierung der Kerne wirkt. Dies ist ein Vorteil für große Moleküle mit kleinen Diffusionskoeffizienten, da hier starke Feldgradienten vonnöten sind [152, 156].

4.2.3. Überföhrungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR

Wie bereits im Theoriekapitel 3 beschrieben, ist bei unendlicher Verdünnung der Selbstdiffusionskoeffizient D mit der molaren Leitfähigkeit über die Nernst-Einstein-Gleichung (Gleichung 3.17) verknüpf. In konzentrierten Lösungen liegen jedoch nicht nur freie Ionen, sondern auch Ionenpaare und Ionencluster in einem dynamischen Gleichgewicht vor. Da die NMR-Spektroskopie innerhalb der Zeitskala, in der diese Austauschprozesse stattfinden, nicht zwischen freien Ionen und Ionenpaaren bzw. Clustern unterscheiden kann, erhält man einen gemittelten Diffusionskoeffizienten. Die so ermittelten Überföhrungszahlen haben zunächst wenig mit den Überföhrungszahlen, die man durch elektrochemische Methoden erhält, gemeinsam. Jedoch kann man auch für konzentrierte Lösungen eine molare Leitfähigkeit Λ_{NMR} nach Nernst-Einstein und eine Überföhrungszahl t_+^{NMR} berechnen [162, 163].

$$\Lambda_{NMR} = \frac{|z|e_0F}{k_B T} \cdot (D^+ + D^-) \quad (4.23a)$$

$$t_+^{NMR} = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \quad (4.23b)$$

$|z|$: formale Ladung

e_0 : Elementarladung

F : Faradaykonstante

k_B : Boltzmannkonstante

T : Temperatur in [K]

D^\pm : Diffusionskoeffizient des Anions bzw. Kations

Indem man nun die elektrische (molare) Leitfähigkeit Λ_{EC} mit Λ_{NMR} ins Verhältnis setzt, kann man eine Abschätzung über die Ionenpaarbildung in konzentrierten Lösungen treffen [162, 163, 164], da dadurch die Abweichung von einer idealen Lösung zum Ausdruck gebracht wird. Anders formuliert gibt dieses Verhältnis den Anteil von Ionen in der Lösung an, die auch einen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit leisten, somit wirklich in ionischer Form vorliegen und nicht aggregiert sind [165, 166]. Dieses Verhältnis wird auch als *Haven ratio* bezeichnet [162, 166].

$$H = \frac{\Lambda_{EC}}{\Lambda_{NMR}} \quad (4.24)$$

Die Begrifflichkeit des *Haven ratios* kommt aus der Festkörperchemie und ist etabliert bei der Charakterisierung von ionenleitenden Materialien (bestimmte Gläser oder Kristalle) [167, 168]. Die Diffusionsmechanismen in Festkörpern lassen sich allerdings deutlich präziser untersuchen als in Lösungen. So können in Lösungen zusätzlich zu den solvatisierten Ionen sehr komplexe Gleichgewichte und Spezies von Ionenpaaren, -tripeln und diversen Lösungsmittelaggregaten vorkommen, die man für die Betrachtung genau kennen müsste. Dies ist oft nicht der Fall und deshalb ist es sehr wichtig unter welchen mechanistischen Überlegungen das *Haven ratio* berechnet wird. Frömling et al. formulierte unter Berücksichtigung seiner Beobachtungen, dass für Lithiumsalze gelöst in *ionischen Flüssigkeiten* ein *Haven ratio* > 1 ein Indiz für starke Ionenpaarbildung und Ionenkomplexen in Lösung ist [163]. Takeuchi argumentiert für LiPF_6 und LiBF_4 in Propylencarbonat (PC), dass ein Wert von $H \ll 1$ stärkere Assoziation gegenüber höheren Werten bedeutet [162]. Wenn lediglich von Ionenpaarbildung und keiner Bildung höherer Komplexe ausgegangen wird, verringert sich das *Haven ratio* mit steigender Konzentration, da die Ion-Ion-Wechselwirkungen zunehmen. Außerdem lassen sich die höheren Werte von LiPF_6 ($H = 0,63$; 1 M in PC) gegenüber LiBF_4 ($H = 0,4$; 1 M in PC) durch eine schwächere Assoziation von LiPF_6 erklären [162]. Beide Annahmen lassen sich auch durch die Bestimmung der Assoziationskonstanten von Ue et al. für LiPF_6 ($K_A = 2,1$) und LiBF_4 ($K_A = 8,4$) bestätigen [169, 170]. Kommen dagegen komplexe Aggregate in Lösung vor, wie es bei ionischen Flüssigkeiten der Fall sein kann, so kann H auch > 1 sein. Hier sind auch Lithiumionenspezies mit entgegengesetzter Ladung denkbar, die jedoch aufgrund schneller Austauschprozesse mit der NMR-Spektroskopie nicht aufgelöst werden können. Dies bedeutet ein unvollständiges Bild über aller in Lösung vorkommender Spezies, was wiederum zu Werten $H > 1$ führen kann.

Bei dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ ist mit keinen komplexen Aggregaten zu rechnen. Deswegen kann hier die Argumentation von Takeuchi [162] angewendet werden (siehe Kapitel 7.8 und 7.9)

4.3. Weitere Methoden zur Überföhrungszahlbestimmung

Die Überföhrungszahlbestimmung ist, wie bereits beschrieben, ein sehr wichtiger Parameter zur Charakterisierung eines Elektrolyten. Vor allem um die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie theoretisch zu beschreiben, ist die Überföhrungszahl ein unerlässlicher Parameter [171, 172]. Allerdings ist die Methode nach Hittorf gerade für relativ schlecht leitende Batterieelektrolyte nicht zielföhrnd, da die Dimensionierung der Zelle und eine ausreichend genaue Lithium-Ionen-Analytik der Teilräume problematisch ist. Die Bestimmung der Überföhrungszahl mit Hilfe der DOSY-NMR-Spektroskopie kann nicht zwischen freien Ionen, Ionenpaaren- und Tripeln unterscheiden, weswegen die erhaltenen Daten nicht unbedingt die elektrochemischen Verhältnisse in einer Lithium-Ionen-Batterie widerspiegeln. Aus diesen Gründen wurde die Methode der potentiostatischen Polarisierung und die Methode der galvanostatischen Polarisierung entwickelt. Diese beiden Methoden sind ausführlich bei Zugmann [173] beschrieben und für die Eignung zur Überföhrungszahlbestimmung bei Lithium-Ionen-Batterieelektrolyten getestet worden. Deswegen soll hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben werden. Außerdem werden in den folgenden Unterkapiteln weitere Methoden zur Überföhrungszahlbestimmung kurz beschrieben, die aber in dieser Arbeit nicht zur praktischen Anwendung kamen.

4.3.1. Methode der potentiostatischen Polarisierung

Mit Hilfe der Methode der potentiostatischen Polarisierung können unter bestimmten Bedingungen Überföhrungszahlen direkt aus einer Strom-Spannungsmessung bestimmt werden. Die Methode wurde 1987 von Bruce et al. für Polymerelektrolyte angewandt [174], kann jedoch auch für hochverdünnte Flüssigelektrolyte verwendet werden [175].

Zur Ermittlung der kationischen Überföhrungszahl mit dieser Methode wird eine symmetrische Zelle $\text{Li}|\text{Li}^+\text{X}^-|\text{Li}$ eingesetzt, an die eine konstante Potentialdifferenz von $\Delta V \leq 10$ mV angelegt wird. Es löst sich an der Anode metallisches Lithium auf und es scheidet sich an der Kathode metallisches Lithium ab. Dadurch entsteht in Lösung ein Konzentrationsgradient, der nach Nernst eine Potentialdifferenz ΔE erzeugt, die dem angelegten Potential ΔV entgegenge-

richtet ist.

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_a}{c_c} \quad (4.25)$$

Hierbei stellt c_a und c_c die Elektrolytkonzentration nahe der Anode bzw. Kathode dar. Nach einer gewissen Zeit bildet sich ein gleichmäßiger Konzentrationsgradient über die gesamte Zelle aus und es stellt sich ein stationärer Zustand (*engl. steady state*) ein. Der Anfangsstrom I_0 und der *steady-state* Strom I_{SS} können folgendermaßen ausgedrückt werden[67, 175]:

$$I_0 = \frac{\Delta V}{R_0 + R_E} = \frac{\Delta V}{R_0 + \frac{B}{\kappa}} \quad (4.26)$$

$$I_{SS} = \frac{\Delta V}{R_{SS} + \frac{B}{t_+\kappa}} \quad (4.27)$$

- ΔV : angelegtes Potential
- R_E : Elektrolytwiderstand
- R_0, R_{SS} : Elektrodenwiderstand vor bzw. nach der Polarisierung
- B : Zellkonstante
- κ : spezifische Leitfähigkeit

In dem stationären Zustand ist die Anionenbewegung zum Stillstand gekommen, da der Betrag des Anionendiffusionsstroms gleich dem Betrag des Migrationsstroms der Anionen entspricht. Der Stromtransport wird nun ausschließlich von den Lithium-Ionen getragen und es ergibt sich aus Gleichung 4.26 und 4.27 folgender Ausdruck für die kationische Überföhrungszahl t_+ :

$$t_+ = \frac{I_{SS}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{SS} R_{SS})} \quad (4.28)$$

Da sich der Durchtrittswiderstand der Elektroden während der Messung ändern kann (z.B. durch Abscheiden passivierender Schichten), wird der Widerstand bevor und nach der chronoamperometrischen Messung mittels Impedanzspektroskopie bestimmt [67, 176].

Diese Methode ist sehr einfach anzuwenden. Jedoch muss man berücksichtigen, dass sie nur unter bestimmten Bedingungen vernünftige Ergebnisse liefert [173, 174]. So muss ein idealer, binärer Elektrolyt vorliegen, die Elektrodenreaktionen müssen reversibel sein und unendlich schnell ablaufen. Weitere Voraus-

setzungen für die Anwendbarkeit der Auswertgleichung 4.28 sind ein angelegtes Potential ≤ 10 mV und die Abwesenheit von Konvektionsströmungen.

4.3.2. Methode der galvanostatischen Polarisierung

Bezogen auf die Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien ist die Überführungszahlbestimmung nach der potentiostatischen Polarisierungsmethode unbefriedigend, da man bei hochkonzentrierten Batterieelektrolyten nicht von einer idealen Lösung sprechen kann. Die Gruppe um Newman konnte zeigen, dass diese Methode ohne Kenntnis des Salzdifusionskoeffizienten, der Leitfähigkeit und des Aktivitätskoeffizienten für konzentrierte Lösungen nur mit großer Unsicherheit behaftete Resultate liefert [177, 178]. Sie entwickelten eine Prozedur, die einen ganzen Satz an wichtigen Kennzahlen für die Charakterisierung eines Elektrolyten liefert (nämlich den Salzdifusionskoeffizienten, die Überführungszahl und den thermodynamischen Faktor, der die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten beinhaltet).

Diese Methode wurde des Öfteren zur Bestimmung von Überführungszahlen für Lithium-Ionen-Batterieelektrolyte verwendet [83, 173, 179, 180, 181], da sie sowohl für nicht-ideale Lösungen angewendet werden kann, als auch zusätzliche Parameter liefert, die für die mathematische Modellierung von Lithium-Ionen-Zellen entscheidend sind [171, 172, 182].

Die Lithium-Ionen Überführungszahl t_+ kann mittels Gleichung 4.29 berechnet werden [173, 183]:

$$t_+ = 1 - \frac{m_\Phi F c_\infty \sqrt{\pi D}}{4 \left(\frac{d\Phi}{d \ln c} \right)} \quad (4.29)$$

wobei: F : Faradaykonstante

c_∞ : Bulk-Konzentration

π : Kreiszahl

D : Salzdifusionskoeffizient

$m_\Phi = \frac{d\Phi}{di\sqrt{t_i}}$; t_i : Dauer der galvanischen Polarisierung

Um die Überführungszahl nach Gleichung 4.29 zu bestimmen, sind drei verschiedene Messungen nötig. Zum einen wird eine eindimensionale Messzelle mit reversiblen Elektroden und konstanter Stromdichte i polarisiert und die Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ direkt nach Abschalten des Stroms zur Zeit t_i bestimmt [183]. Aus Messungen mit unterschiedlichen Stromdichten und Polarisierungsdauern

lässt sich die Steigung m_Φ aus einer Auftragung $\Delta\Phi$ gegen $i\sqrt{t}_i$ ermitteln.

Den zweiten Parameter $\frac{d\Phi}{d\ln c}$ erhält man, indem die *elektromotorische Kraft* (EMK) einer Konzentrationskette mit Überföhrung (siehe auch Kapitel 4.3.3, Gleichung 4.35) gemessen wird. Dabei wird die Konzentration der Halbzelle konstant gehalten, bei der Konzentration man die Überföhrungszahl bestimmen möchte.

Der dritte Parameter ist der Salzdifusionskoeffizient D . Dessen Bestimmung erfolgt durch die *restricted diffusion Methode* [173, 184]. Hierbei wird wiederum eine eindimensional gestaltete Zelle der Länge L (wie bei der Bestimmung des ersten Parameters) verwendet. Die Messzelle wird vertikal aufgestellt und am oberen und unteren Ende befinden sich je eine Lithium-Metallelektrode bzw. Aktivmaterial, wie es in Lithium-Ionen Batterien Verwendung findet. Durch Polarisierung mit konstantem Strom bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, der nach Abschalten des Stroms indirekt über eine Potentialmessung bestimmt werden kann. Der Sachverhalt des ausgebildeten Konzentrationsgradienten wird auch durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.30)$$

Die Lösung der Differentialgleichung unter der Randbedingung $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ für $x = 0$ und $x = L$ ist eine Fourier-Reihe [185]. Da der Konzentrationsgradient proportional zur Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ ist, vereinfacht sich der Term unter der Voraussetzung einer genügend langen Messzeit t ($> 1h$) zu:

$$-\ln(\Delta\Phi) = \frac{\pi^2 D}{L^2} t \quad (4.31)$$

Das heißt, dass der Difusionskoeffizient D aus der Steigung der Auftragung $-\ln(\Delta\Phi)$ gegen t ermittelt werden kann [173, 186].

Die Überföhrungszahlbestimmung nach der Methode der galvanostatischen Polarisation ist sehr zeitaufwendig und durch die vielen verschiedenen Einzelmessungen auch sehr fehleranfällig. Jedoch ist sie für konzentrierte, nicht-ideale Elektrolytlösungen geeignet und liefert zusätzlich weitere wichtige Parameter, die zur vollständigen Charakterisierung von Batterieelektrolyten notwendig sind.

4.3.3. Überführungszahlbestimmung mittels elektromotorischer Kraft (EMK)

Für diese Methode macht man sich das Phänomen des Diffusionspotentials $\Delta\phi_{diff}$ zunutze, das man für elektrochemische Präzisionsmessungen normalerweise zu unterdrücken bzw. so gering wie möglich zu halten versucht, obwohl es gewöhnlich lediglich einige 10 mV beträgt [90].

Zwei Lösungen eines binären Elektrolyten unterschiedlicher Konzentration besitzen unterschiedliche chemische Potentiale. Bringt man diese über ein Diaphragma getrennt miteinander in Kontakt, so setzt an der flüssig/flüssig Phasengrenze eine Diffusion in Richtung niedriger Konzentration ein. Zunächst wandern Anionen und Kationen unabhängig voneinander und aufgrund sich unterscheidender Diffusionskoeffizienten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Bildlich gesprochen eilt das Ion mit größerem Diffusionskoeffizienten dem anderen voraus. Da in Lösung stets Elektroneutralität herrschen muss und keine Ladungstrennung möglich ist, bildet sich ein elektrisches Potential, das sog. Diffusionspotential $\Delta\phi_{diff}$, aus, das auf das vorausseilende Ion eine abbremsende Wirkung und auf das langsamere Ion eine beschleunigende Wirkung ausübt. Im stationären Zustand ist das Diffusionspotential so groß, dass Anion und Kation gleich schnell die Phasengrenze passieren. Folgende Gleichung gibt das Diffusionspotential $\Delta\phi_{diff}$ wider [90]:

$$\Delta\phi_{diff} = -\frac{RT}{F} \int_{a_i(II)}^{a_i(I)} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (4.32)$$

In Gleichung 4.32 stehen neben den bereits bekannten Konstanten, t_i für die Überführungszahl der Ionenspezies i mit der Ladungszahl z_i und deren Aktivität a_i . Für einen symmetrischen, binären Elektrolyten ergibt sich dann folgender Ausdruck:

$$\Delta\phi_{diff} = -\frac{RT}{F} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_I}{a_{II}} \quad (4.33)$$

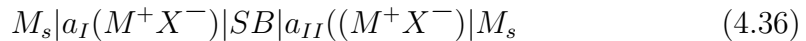
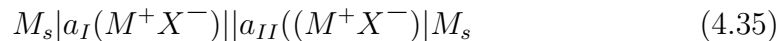
Bestimmt man nun die elektromotorische Kraft einer Konzentrationskette, wie sie in Gleichung 4.35 dargestellt ist, so erhält man als Potentialdifferenz E' nicht nur die Potentialdifferenz E nach Nernst [187], die sich allein aus dem Konzentrationsunterschied (genauer: Aktivitätsunterschied) der beiden Lösungen ergibt, sondern auch den Beitrag des Diffusionspotentials:

$$E' = E + \Delta\phi_{diff} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}} - \frac{RT}{zF} (t_+ - t_-) \ln \frac{a_I}{a_{II}} = 2t_- \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_I}{a_{II}} \quad (4.34)$$

sofern $t_+ + t_- = 1$

Bringt man die beiden L6sungen jedoch über eine *Salzbrücke (SB)* ionen-leitend miteinander in Kontakt (siehe Gleichung 4.36), so wird das Diffusionspotential weitestgehend unterdrückt. Eine geeignete Salzbrücke muss eine hohe Salzkonzentration und eine nahezu gleiche Anionen- und Kationenbeweglichkeit ($u_+ \simeq u_-$) aufweisen, dann werden die beiden flüssig/flüssig Phasengrenzen von den gleich schnell wandernden Salzionen der Salzbrücke dominiert, was wiederum ein geringes Diffusionspotential zur Folge hat.

Föhrt man EMK-Messungen an Konzentrationsketten³ ohne (Gleichung 4.36) und mit (Gleichung 4.35) Überföhrung durch,



kann daraus die Überföhrungszahl von binären, konzentrierten Elektrolyten bestimmt werden [90, 173].

Mit dieser Methode können mit relativ geringen experimentellem Aufwand Überföhrungszahlen von konzentrierten Elektrolytlösungen bestimmt werden, sofern eine geeignete Salzbrücke zur Verfügung steht [173]. In wässrigen Lösungen wird häufig Kaliumchlorid aufgrund der hohen Löslichkeit und der nahezu gleichen Beweglichkeit von Anion und Kation verwendet und stellt daher kein Problem dar. In nichtwässrigen Lösungen ist es allerdings schwierig, geeignete Salze für Salzbrücken zu finden. Für manche Anwendungen werden z.B. Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEABF₄) oder Tetraethylammoniumpicrat (TEAPic) als geeignete Salze vorgeschlagen [188]. Außerdem kann bei Alkalimetallen auf eine sog. *Helmholtz-Doppelzelle* zurückgegriffen werden, wenn das Anion an der Elektrodenreaktion teilnimmt. Hier wird dann ein Alkalimetall-Amalgam als Brücke verwendet, deren Betrieb allerdings auch experimentell aufwendig ist

³ M_s ist ein festes Metall oder eine kationenselektive Elektrode, M^+X^- ein zur Elektrode passendes Salz, SB eine geeignete Salzbrücke und a_I bzw. a_{II} die jeweilige Aktivität der beiden Elektrolytlösungen.

[95, 189]. Sind die Aktivitätskoeffizienten aus anderen Messungen bekannt oder hat man die Möglichkeit die EMK von Konzentrationsketten mit und ohne Überföhrung zu messen, so kann die Überföhrungszahl $t_{-/+}$ folgendermaßen bestimmt werden [118]:

$$t_- = (1 - t_+) = \frac{dE'}{dE} \quad (4.37)$$

Randbedingung ist, dass die Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Halbzellen nicht zu groß sind, dann kann die Überföhrungszahl als konstant angenommen werden [118, 173]. Der Zusammenhang zwischen E' und E wird in der Literatur häufig mit einem Polynom (Gleichung 4.38a) [118, 190] oder einer Exponentialfunktion (Gleichung 4.38b) [191, 192] beschrieben:

$$E' = a + bE + cE^2 \quad (4.38a)$$

$$E' = aE + b - b \exp(cE) \quad (4.38b)$$

Allerdings haben diese empirischen Ansätze keine praktische Relevanz.

4.3.4. Methode der wandernden Grenzfläche

Neben der Hittorf-Methode ist die Methode der wandernden Grenzfläche eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung von Überföhrungszahlen in wässrigen Lösungen [95, 118, 145, 193, 194]. Der prinzipielle Zellaufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Zelle besteht aus einem Glasrohr, das senkrecht eingespannt ist. An den jeweiligen Enden befinden sich die Elektroden E_1 und E_2 . In der Messzelle befinden sich die Lösungen AZ und BZ übereinandergeschichtet und durch eine Grenzfläche getrennt. Je nachdem ob A und B verschiedene Anionen mit einem gemeinsamen Kation Z darstellen oder A und B verschiedene Kationen mit einem gemeinsamen Anion Z , spricht man von einer *Anionen Grenzfläche* bzw. einer *Kationen Grenzfläche* [118]. Außerdem werden *steigende* und *fallende Grenzflächen* unterschieden, je nachdem, ob die Grenzfläche nach oben wandert oder absinkt während galvanostatisch polarisiert wird.

Bestimmt wird immer die Überföhrungszahl der sog. *leading solution* AZ . Deshalb müssen bestimmte Bedingungen an die *Indikator-Lösung* BZ gestellt werden. So muss diese eine stabile und scharfe Grenzschicht ausbilden, nicht mit AZ reagieren und im Falle einer *steigenden Grenzfläche* eine höhere Dichte aufweisen als AZ bzw. eine niedrigere Dichte, falls man den Typen einer *fallenden Grenzfläche* untersucht. Außerdem sollte für eine scharf ausgeprägte Grenzfläche die Mobilität des *Indikator-Ions* kleiner sein als die Mobilität der zu untersuchenden Spezies [193]. Letztere Bedingung an das *Indikator-Ion* erfüllt das Lithium-Ion hervorragend, weshalb es als *Indikator-Ion* für die Betrachtung einer *fallenden Grenzfläche* Verwendung finden kann. Zur Untersuchung von Lithiumsalzen ist es im Gegenzug schwierig, geeignete *Indikator-Ionen*, insbesondere in nicht-wässrigen Medien, zu finden, weshalb es nur wenig Literatur diesbezüglich gibt [195, 196].

Sind alle voran genannten Bedingungen erfüllt, wandert die Grenzfläche unter Stromfluss eine gewisse Strecke (von mb bis zur horizontalen Ebene KL in Abbildung 4.6). Das Volumen V unter der gewanderten Grenzfläche ist direkt proportional zur geflossenen Ladungsmenge Q . Daraus lässt sich eine Überföhrungszahl t_A^{AZ} der Spezies A bestimmen [118]:

$$t_A^{AZ} = \frac{c_A^{AZ} V F}{It} \quad (4.39)$$

c_A^{AZ} : Konzentration der Spezies A

N_A : Avogadrokonstante

F : Faradaykonstante

4. Überföhrungszahlen

I : Strom
 t : Polarisierungsdauer

Die zuröckgelegte Wegstrecke der Grenzflöche (siehe Abbildung 4.6) kann durch verschiedene analytische Methoden detektiert werden. Wenn die beiden L6sungen unterschiedliche Färbungen aufweisen, kann die Wanderung optisch verfolgt werden [197, 198, 199]. Des Weiteren sind die konduktometrische Detektion [196, 198] und die Detektion mit einem Geiger-Möller-Zählrohr beschrieben, sofern eine L6sung radioaktive Spezies enthölt [200, 201, 202].

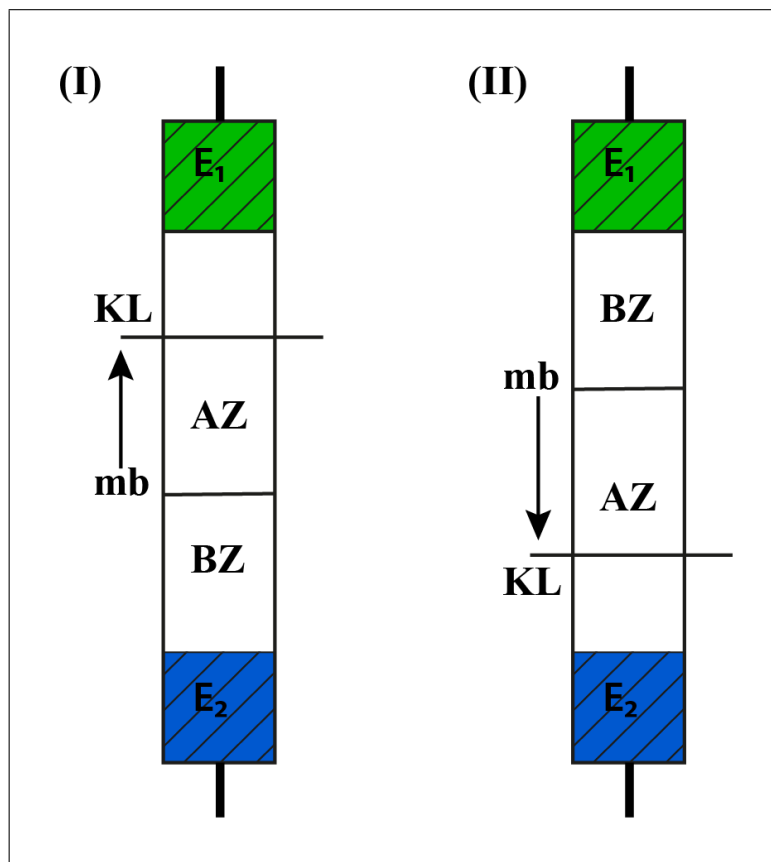


Abbildung 4.6. Schematische Darstellung der Überföhrungszahlbestimmung mit der Methode der wandernden Grenzflöche

4.3.5. Überföhrungszahlbestimmung mittels Leitföhigkeitsmessung

Aus den in Kapitel 3 und 4 beschriebenen Zusammenhängen zwischen der Einzelionengrenzleitföhigkeit λ_{\pm}^0 und der Überföhrungszahl (Gleichung 4.2) begründen sich sowohl die Überföhrungszahlbestimmung nach der *Hittorf-Methode* als auch der *Moving-Boundary-Methode*.

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} = \frac{D_+^0}{D_+^0 + D_-^0}$$

Sind allerdings die Einzelionengrenzleitföhigkeiten literaturbekannt oder können aus anderen Messungen erhalten werden, so ist eine Bestimmung der Überföhrungszahl auch direkt aus den Leitföhigkeitsdaten möglich, da die Einzelionengrenzleitföhigkeit in einem bestimmten Medium als Materialkonstante angesehen werden kann. Die Einzelionengrenzleitföhigkeiten verhalten sich nach *Kohlrausch* additiv (Gleichung 3.26).

$$\Lambda_m^0 = \frac{\kappa}{c} = z(u_+ + u_-)F = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Bei obiger Definition geht man davon aus, dass die entgegengesetzt geladenen Ionen bei unendlicher Verdünnung keine Wechselwirkungen miteinander eingehen. Für die meisten Elektrolyte kann jedoch ohne größeren Fehler diese Methode bis zu einem maximalen Konzentrationsbereich von $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ angewendet werden (*Debye-Hückel-Bereich*) [90].

Zur Bestimmung von Einzelionen(grenz)leitföhigkeiten verwendet man häufig Referenzsubstanzen, deren Anion und Kation gut abgeschirmte Ladungen besitzen, sich in Form und Größe gleichen und möglichst gleiche Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eingehen [203]. Häufig werden für diesen Zweck Tetraalkylammonium- und Tetraphenylphosphonium-Salze und Tetraalkylborate verwendet [204, 205, 206, 207]. Mit sehr guter Näherung ist die jeweilige Einzelionen(grenz)leitföhigkeit λ_i^0 dieser Ionen die Hälfte der gemessenen molaren (Grenz)-Leitföhigkeit Λ_m^0 . Als Beispiel sei hier die Bestimmung der Einzelionengrenzleitföhigkeiten diverser Anionen und Kationen in flüssigem Schwefeldioxid von Takezawa et al. mit Hilfe der Referenzsubstanz Tetraäthylammonium-tetraäthylborat $((\text{Bu})_4\text{N}^+\text{B}(\text{Bu})_4^-)$ genannt [208].

$$\Lambda_{(\text{Bu}_4\text{N})(\text{Bu}_4\text{B})}^0 = \lambda_{\text{Bu}_4\text{N}^+}^0 + \lambda_{\text{Bu}_4\text{B}^-}^0 \quad (4.40a)$$

4. Überföhrungszahlen

$$\lambda_{Bu_4N^+}^0 = \lambda_{Bu_4B^-}^0 = \frac{\Lambda_{(Bu_4N)(Bu_4B)}^0}{2} \quad (4.40b)$$

Mitunter wurde $\Lambda_{(Bu_4N)Br}^0$ und Λ_{LiBr}^0 bestimmt (siehe Tabelle 4.3). Dadurch lässt sich $\lambda_{Li^+}^0$ des Lithium-Ions zu $70,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnen. Die kationische Überföhrungszahl von LiBr bei unendlicher Verdünnung ist somit:

$$t_{Li^+}^0 = \frac{\lambda_{Li^+}^0}{\Lambda_{LiBr}^0} = 0,31 \quad (4.41)$$

	Λ_{Salz}^0 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{Kation}^0 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	λ_{Anion}^0 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
$(Bu_4N)(Bu_4B)$	181,1	90,6	90,6
$(Bu_4N)Br$	246,6	90,6	156
$LiBr$	226,8	70,8	156

Tabelle 4.3. Molare- und Einzelionengrenzleitfähigkeiten verschiedener Salze bzw. Ionen in Schwefeldioxid bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [208]

Fehler bei der Bestimmung der Überföhrungszahl mittels Leitfähigkeitsmessungen können durch die verwendete Referenzsubstanz entstehen, sofern das jeweilige Anion und Kation nicht die gleiche Einzelionengrenzleitfähigkeit besitzt, es aber fälschlicherweise als gleich angenommen wird. Ist außerdem die Überföhrungszahl in einem bestimmten Medium von Interesse, in dem die Referenzsubstanz nahezu unlöslich ist, können auch keine Einzelionenleitfähigkeiten bestimmt werden.

4.4. Konzentrationsabhängigkeit der Überföhrungszahl

Wie in den Kapiteln 3 und 4 theoretisch beschrieben, ist die Überföhrungszahl die Ladungsmenge, die von einer bestimmten Ionensorte im Verhältnis zur Gesamtladungsmenge transportiert wird. Der Zusammenhang mit der Grenzleitfähigkeit ist in Gleichung 4.2 dargestellt. Sowohl die Grenzleitfähigkeit eines Salzes in einem bestimmten Lösungsmittel bei bestimmter Temperatur, als auch deren Einzelionengrenzleitfähigkeit stellt ein Charakteristikum dar. Somit ist die darüber definierte Überföhrungszahl t_{\pm}^0 auch eine inhärente Eigenschaft eines Ions in einem Elektrolyten bei bestimmter Temperatur.

$$t_{\pm}^0 = \frac{\lambda_{\pm}^0}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad (4.42)$$

Dies gilt allerdings nur in diesem Grenzgesetz, solange sich die Ionen unabhängig voneinander im Lösungsmittel bewegen. In realen, aber immer noch stark verdünnten Lösungen ist für die Überföhrungszahl des Ions j folgender Trend zu beobachten.

$$\left(\frac{\partial t_j}{\partial c}\right)_T = \begin{cases} < 0 \text{ wenn } t_j^0 < 0,5, \\ > 0 \text{ wenn } t_j^0 > 0,5 \end{cases} \quad (4.43)$$

Der empirisch bestätigte Trend [120, 209, 210, 211], dass die Überföhrungszahl eines Ions bei einer *Grenz-Überföhrungszahl* $t_j^0 < 0,5$ mit steigender Konzentration fällt und die Überföhrungszahl eines Ions bei einer *Grenz-Überföhrungszahl* $t_j^0 > 0,5$ mit steigender Konzentration steigt, kann mit der *Debye-Hückel-Onsager-Theorie* (siehe Kapitel 3.2) auch theoretisch erklärt werden.

Die Einzelionenleitfähigkeit eines Ions j lässt sich unter Berücksichtigung des *Relaxationseffekts* $\frac{\Delta E}{E}$ und des elektrophoretischen Effekts Λ^E aus der Debye-Hückel-Onsager-Theorie (Seite 36 und Gleichung 3.28) dann folgendermaßen ausdrücken, wobei $\frac{\Delta E}{E}$ aufgrund der bremsenden Wirkung immer negatives Vorzeichen besitzt:

$$\lambda_j = \lambda_j^0 \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) - \lambda^E \quad (4.44)$$

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

Der Relaxationseffekt und der elektrophoretische Effekt ist bei einem (1,1)-Elektrolyten für das Kation und das Anion gleich [101]. Es ergibt sich für die Überföhrungszahl t_{\pm} nach Gleichung 4.2

$$t_{\pm} = \frac{\lambda_{\pm}^0 \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) - 0,5\Lambda^E \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right)}{\lambda_{+}^0 \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) - 0,5\Lambda^E \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) + \lambda_{-}^0 \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) - 0,5\Lambda^E \left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right)} \quad (4.45)$$

Es ist ersichtlich, dass für die konzentrationsabhängige Überföhrungszahlbeurteilung lediglich der elektrophoretische Effekt zum Tragen kommt, da sich der Relaxationsterm aus Gleichung 4.45 kürzen lässt. Ersetzt man λ_{\pm}^0 durch $t_{\pm}^0 \cdot \Lambda^0$, so erhält man aus Gleichung 4.45 Gleichung 4.46a. Diese lässt sich durch Umformung zunächst in Gleichung 4.46b und weiter in Gleichung 4.46c umwandeln.

$$t_{\pm} = \frac{t_{\pm}^0 \Lambda^0 - 0,5\Lambda^E}{\Lambda^0 - \Lambda^E} \quad (4.46a)$$

$$t_{\pm} = \frac{(t_{\pm}^0 + 0,5)(\Lambda^0 - \Lambda^E) - 0,5\Lambda^0 + t_{\pm}^0 \Lambda^E}{\Lambda^0 - \Lambda^E} \quad (4.46b)$$

$$t_{\pm} = t_{\pm}^0 + 0,5 - \frac{0,5\Lambda^0 + t_{\pm}^0 \Lambda^E}{\Lambda^0 - \Lambda^E} \quad (4.46c)$$

Gleichung 4.46c vollständig ausmultipliziert ergibt für t_{\pm} den Ausdruck in Gleichung 4.47 [101]. Daraus ist ersichtlich, dass sich bei einer *Grenz-Überföhrungszahl* $t_{\pm}^0 < 0,5$ die Überföhrungszahl bei steigender Konzentration aufgrund des elektrophoretischen Effekts erniedrigt und bei einer *Grenz-Überföhrungszahl* $t_{\pm}^0 > 0,5$ diese sich bei steigender Konzentration erhöht.

$$t_{\pm} = t_{\pm}^0 + (t_{\pm}^0 - 0,5) \frac{\Lambda^E}{\Lambda^0 - \Lambda^E} \quad (4.47)$$

Diese Gesetzmäßigkeit ist allerdings nur für vollständig dissoziierte (1-1)-Salze in dem Konzentrationsbereich gültig, in dem auch die vollständige Leitfähigkeitsgleichung (Gleichung 3.30) Gültigkeit aufweist. Bilden sich Ionenpaare, -tripel oder Aggregate oder steckt ein anderer Wanderungsmechanismus wie beim Grotthuß-Effekt dahinter, muss diese Gesetzmäßigkeit nicht unbedingt mehr Gültigkeit besitzen.

5. Messzellen- und Gerätebau

Für Teile dieser Arbeit ist es notwendig gewesen, verschiedene Geräte zu entwickeln und anzufertigen¹. In den folgenden Abschnitten werden diese Geräte genauer beschrieben und deren Verwendungszweck wird erläutert.

5.1. Konstantstromquelle

5.1.1. Theorie zu den verwendeten Bauteilen

Feldeffekt-Transistor (MOSFET)[212, 213]

Der Metal-Oxide-Semiconductor-Feldeffekttransistor (MOSFET) ist ein Halbleiterbauelement, das einen Stromkanal besitzt, dessen Leitfähigkeit mittels einer Spannung leistungslos gesteuert werden kann (im Gegensatz zum Bipolar-Transistor). In Abbildung 5.1 ist der Aufbau eines MOS-Feldeffekttransistors dargestellt. Er besteht aus einem n-leitenden Silicium-Grundmaterial (Substrat), in das zwei p-leitende Zonen eindiffundiert sind. Die beiden p-leitenden Zonen werden elektrisch kontaktiert und auf das Substrat wird ein Dielektrikum aufgetragen (z.B. SiO₂). Zwischen den beiden Zonen (Source und Drain) wird die metallische Gate-Elektrode auf das Dielektrikum aufgedampft. Durch Anlegen einer positiven Spannung (bei diesem Typ) an das Gate, bildet sich ein leitender Kanal zwischen dem Source- und dem Drain-Anschluss aus (unterbrochene grüne Linie). Je nach Spannung am Gate fließt ein kleinerer oder größerer Strom zwischen Source und Drain.

Operationsverstärker (OpAmp)[213]

Der Nachteil eines Transistors ist, dass er keinen linearen Verstärker darstellt. Deshalb wurde der Operationsverstärker entwickelt. Dieser besteht aus einem mehrstufigen Transistorverstärker, der durch integrierte Schaltungstechnik auf

¹Für die Umsetzung dankt der Autor, der Glasbläser-Werkstatt, der Elektronik-Werkstatt und der Feinmechanik-Werkstatt an der Universität Regensburg

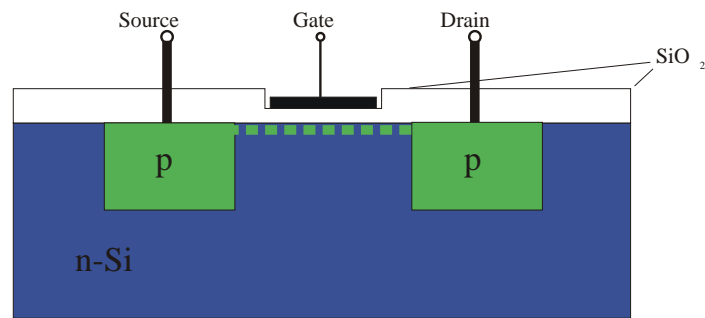


Abbildung 5.1. Schematischer Aufbau eines p-Kanal MOSFET vom Anreicherungstyp

einem einzigen Si-Kristall untergebracht werden kann. Ein Operationsverstärker besitzt eine Spannungsverstärkung A zwischen 10^5 - 10^6 und eine sehr gute Linearität.

Die detaillierte Funktionsweise eines Operationsverstärkers soll hier nicht beschrieben werden; lediglich seine Funktionsweise als integriertes elektrisches Bauteil (siehe Abbildung 5.2).

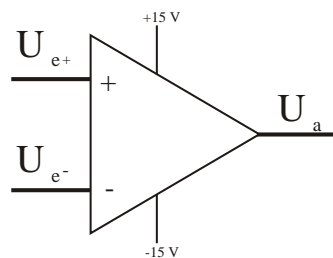


Abbildung 5.2. Symbolische Darstellung eines Operationsverstärkers in der Elektrotechnik

Ein Operationsverstärker besitzt einen nicht-invertierenden Eingang (U_{e+}) und einen invertierenden Eingang (U_{e-}). Die Spannungsdifferenz, die zwischen den beiden Eingängen anliegt, wird mit einem Verstärkungsfaktor A multipliziert als U_a ausgegeben (maximal die Betriebsspannung des Operationsverstärkers) [214, 215].

$$U_a = A \cdot (U_{e+} - U_{e-}) \quad (5.1)$$

Erst durch eine rückkoppelnde Beschaltung ergibt sich ein sehr potentes elektrisches Bauteil, das je nach Beschaltung als belastbare oder nicht belastbare

Verstärkerschaltung fungiert. Durch die lineare Verstärkung bilden Operationsverstärker ebenfalls die Grundlage für Schaltungen, die mathematische Operationen ausführen können (Addierer, Subtrahierer, Integrator und Differentiator). Die genauen Beschreibungen solcher Schaltungen soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein und kann in Ref. [213, 215, 216] nachgelesen werden.

5.1.2. Aufbau der Konstantstromquelle

Um ausreichend Strom über die Hittorf-Zelle zu transportieren, war das am Lehrstuhl bestehende Equipment nicht geeignet. Ausgehend von der benötigten Zellgeometrie (siehe Kapitel 5.3), die eine relativ hohe Zellkonstante (ca. $150\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) nach sich zieht, und der Leitfähigkeit des Elektrolyten, werden für die Elektrolyse bis zu 25 mA und 40 V benötigt. Die am Lehrstuhl verfügbaren Galvanostaten *Autolab PGSTAT 30* der Firma *Eco Chemie B.V.*, *jetzt: Metrohm*[®] und der *Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA* der Firma *Gamry*[®] waren jedoch auf 10 bzw. 15 V begrenzt. Aus diesem Grund wurde eine sehr einfache galvanostatische Schaltung auf dem elektronischen Steckbrett entworfen, die jedoch geeignet war, den Strom sehr konstant halten zu können (nach 15-minütiger Aufwärmphase über einen Hochleistungswiderstand, betrug die Abweichung von dem eingestellten Strom nur maximal 6 nA über 10 Stunden hinweg (gemessen mit dem Multimeter *Keithley Instruments Inc.; Modell: 196 System DMM*)). In Abbildung 5.3 ist der voll funktionsfähige Steckbrett-Entwurf dargestellt.²

Die Schaltung besteht aus 2 festen Widerständen (R1 und R2), einem Potentiometer (P1), einem MOSFET Transistor (T1), einem Operationsverstärker (OPA 227) und diversen Netzteilen für die Stromversorgung.

Für die hier beschriebene Konstantstromquelle wurde der Operationsverstärker als nicht-invertierender Verstärker dazu verwendet, damit er nach dem Einschwingen eine konstante Spannung für den MOSFET-Transistor T1 liefert, der wiederum den Stromfluss in der seriellen Anordnung der Widerstände $R_{\text{Hittorf-Zelle}}$, R_{MOSFET} und R_2 steuert (siehe Abbildung 5.3).

Die Spannung U_{e+} kann über das Potentiometer P1 eingestellt werden und wird mit der Spannung U_{e-} verglichen (siehe Gleichung 5.1), die nach dem Transistor T1 noch abfällt. Durch die sehr schnelle, aber trotzdem etwas zeitverzögerte

²für die Idee, Auswahl und Dimensionierung der Komponenten sei Herrn Dr. Franz Wudy recht herzlich gedankt

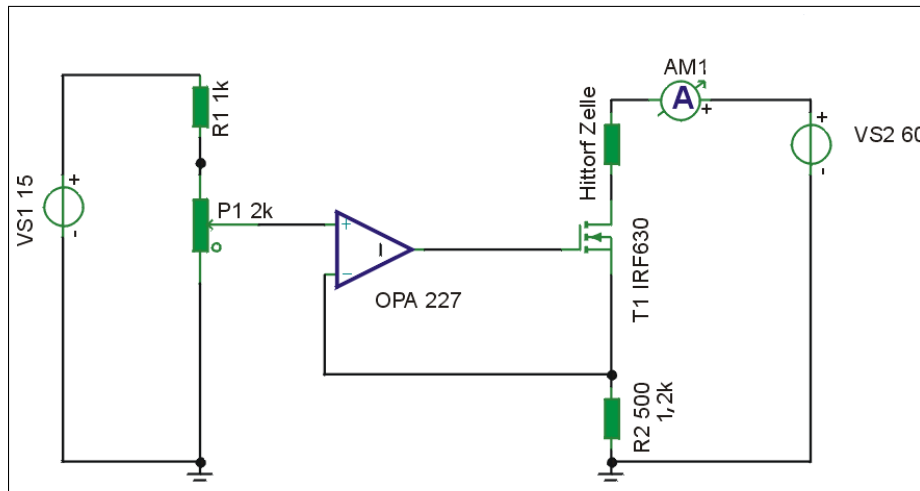


Abbildung 5.3. Aufbau der Konstantstromquelle (Erklärung: siehe Text)

Reaktion des Operationsverstärkers stellt sich durch die Beschaltung eine konstante Spannung U_a ein, nachdem die Schaltung eingeschwungen ist. Der einzustellende Strom wird mit dem Multimeter *Keithley Instruments Inc.; Modell: 196 System DMM* überprüft, das permanent in den Stromkreis integriert ist (AM1 in Abbildung 5.3).

Auf Basis obiger Schaltung wurde von der Elektronik-Werkstatt ein handliches, einfach zu bedienendes Gerät gebaut. Es besitzt zwei Anschlüsse für die Hittorf-Zelle (Plus- und Minus-Pol) und einen sehr feingängigen Regler zum Einstellen des Stroms (0 - 50 mA) bei maximal 110 V Spannung.³

Der Schaltungsplan der Konstantstromquelle ist im Anhang A.2 zu finden.

³für den schnellen Bau des Gerätes und des Platinendesigns (Herr Johann Birner) ist der Autor der Elektronikwerkstatt unter Leitung von Herrn Peter Fuchs besonders dankbar

5.2. Dampfdruckmesszelle

Zur Messung des Dampfdrucks verschiedener Proben wurde eine Glas-Messzelle angefertigt⁴ (siehe Abbildung 5.4). Das Probenvolumen der Zelle beträgt ca. 18 mL. Außerdem besitzt die Messzelle einen 3-Wegehahn, um sie mit Inertgas zu fluten bzw. Vakuum anzulegen. In die Schraubkappe wurde der Drucksensor *CTE8005AP7* der Firma *Sensortronics* eingeschraubt und verklebt⁵. Zwischen die Schraubkappe und der Glaszelle wurde eine Teflon/Perbunan-Dichtung eingelegt, die mit einem Loch versehen wurde. Der Drucksensor ist spezifiziert für korrosive Gase, wird mit einer Spannung von 15 V betrieben, gibt eine Spannung zwischen 0 und 5 V aus und besitzt einen Fehler von $\pm 0,1$ %FSO (*eng.* full scale output) [217]. Die Messzelle wurde auf Dichtigkeit geprüft und die ausgegebene Spannung mit einem Multimeter der Firma *Keithley Instruments Inc.*; *Modell: 196 System DMM* gemessen. Diese ist direkt proportional zum vorherrschenden Druck in der Messzelle; dabei entspricht die Spannung in mV einem Druck in mbar.⁶

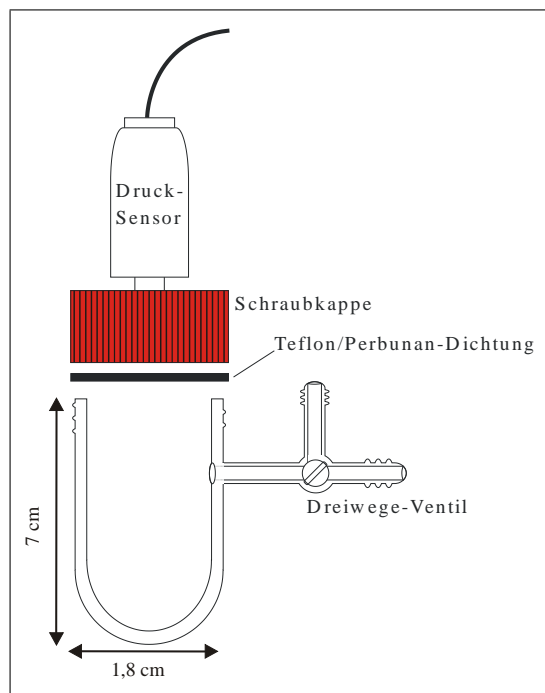


Abbildung 5.4. Schematische Darstellung der Dampfdruckmesszelle

⁴der Autor dankt der Glasbläser Werkstatt an der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn Markus Lindner

⁵Dank für die Durchführung gilt hier der Mechanik Werkstatt an der Universität Regensburg unter der Leitung von Herrn Herbert Tischhöfer

⁶Herrn Gottfried Suppan sei gedankt, der unter anderem diese Messungen im Zuge einer Bachelorarbeit durchführte

5.3. Hittorf-Zelle

Abgesehen von der Theorie und der Interpretation der Hittorfschen Überführungszahl, hängt eine erfolgreiche Messung sowohl von der Genauigkeit der Analytik (siehe Kapitel 4.1 und 6.6.2) als auch vom Zelldesign ab. Das Augenmerk wird hier auf das Zelldesign gerichtet. Wie schon in Refs. [118, 132] beschrieben, gilt es die Vermischung der einzelnen Teilräume der Hittorfzelle zu verhindern. Ursächlich für diese Vermischung sind Diffusion, Konvektion durch Vibrationen sowie durch Konzentrations- und Temperaturunterschiede erzeugte Dichteunterschiede [118].

Der Vermischung durch Diffusion kann durch verlängerte Elektrodenräume und einer kürzeren Elektrolysezeit entgegengewirkt werden, wobei die Elektrolysezeit (meist deutlich über 10 h) weitestgehend durch die ausreichend genaue Detektion der Konzentrationsdifferenz zwischen Elektrodenräumen und Mittelraum bestimmt wird.

Ein weitaus größerer Aufwand ist, die Konvektionsströme innerhalb der Zelle zu unterbrechen, die durch die genannten Ursachen erzeugt werden. In Ref. [118] wird das oft schlechte Zelldesign kritisiert und es sind verschiedene "gute" Zelldesigns abgebildet und beschrieben. Kritik kann allerdings an dieser Stelle auch an mehreren Zelldesigns von Ref. [118] geübt werden, da nach Beobachtungen und Tests eigens entworfener Zellen die Elektroden auf gleicher Ebene hauptsächlich für den Start von Konvektionsströmungen verantwortlich sind. Bei dem Hittorf-Zelldesign von MacInnes[145] wurde dies ebenso berücksichtigt, wie bei dem Design, das in dieser Arbeit zur Anwendung gekommen ist. Ausgehend von dem Beispiel $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ vergrößert sich während der Elektrolyse partiell die Konzentration im Elektrolyten an der Anode. Dadurch vergrößert sich auch die Dichte, so dass bei Anbringen der Anode am oberen Ende der Zelle der Elektrolyt nach unten sinken würde und eine Konvektionsströmung initiieren würde. Aus diesem Grund ist bei der hier verwendeten Hittorf-Zelle die Anode unten und die Kathode oben angebracht (siehe Abbildung 5.5). Die Joule'sche Wärme, die ebenfalls Dichteunterschiede verursachen kann, wird durch eine konstante Temperierung weitestgehend unterdrückt. Dabei sind hier kleine Ströme von Vorteil.

Die Zelle ist von den Vibrationen, die der Thermostat erzeugt entkoppelt. Allerdings werden durch höhere Durchflussraten des Temperierwassers, um eine höhere Temperaturkonstanz zu erhalten, vermehrt leichte Vibrationen an die Zelle weitergegeben, die die Vermischung der Teilräume fördert (siehe Kapitel 7.7).

Die Konvektionsströmungen wurden mit einer konzentrierten Ammoniumnitrat-Lösung veranschaulicht. Hierbei wurde die Zelle mit Ammoniumnitrat-Lösung befüllt und auf dem Boden des Anodenraumes eine mit KMnO_4 angefärbte Lösung unterschichtet. So konnte der Einfluss verschiedener Optimierungen bezüglich der Konvektionsstörung visuell sichtbar gemacht werden.

In Abbildung 5.5 ist die hier verwendete Hittorf-Zelle schematisch dargestellt, die schlussendlich aus 6 Prototypen hervorging.

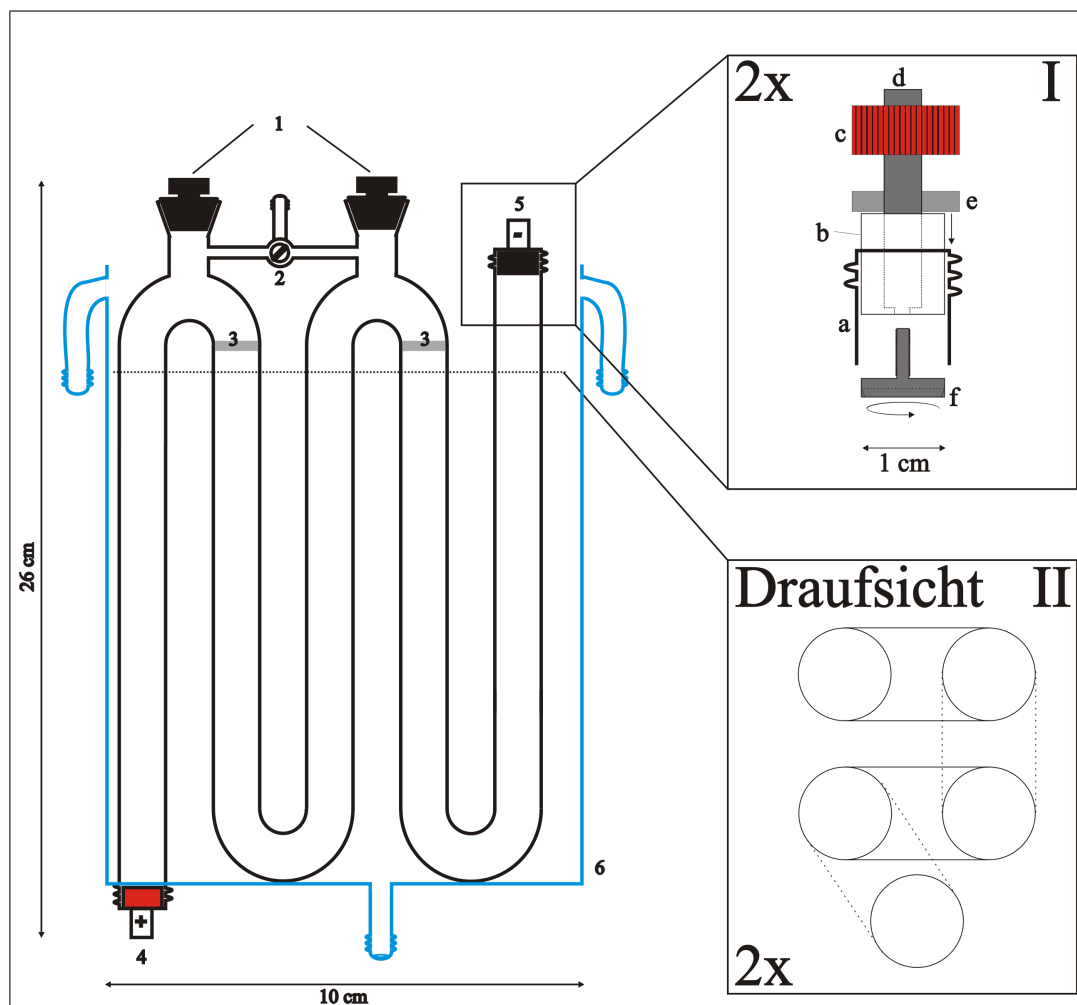


Abbildung 5.5. Hittorf-Zelle aus Glas (siehe zusätzlich Erläuterungen im Text) [218]; 1: NS 14 Glashülse mit Stopfen, 2: 3-Wege-Ventil mit Inertgasanschluss, 3: Glasfritte G 1, 4: Anode, 5: Kathode, 6: Thermostatenmantel, a: Hals aus Glas mit Gewinde b: Teflon-Hülse, c: Schraubkappe, d: HF-resistenter Spezialedelstahlzylinder mit Bananenstecker-Buchse und Gewinde um Tip (f) einzuschrauben, e: Teflon/Gummi-Dichtung, f: Elektrodentip aus HF-resistenten Spezialedelstahl; Inlay I und II: 2-fache Vergrößerung des markierten Bereichs

Die Anode (4) ist unten angebracht und die Kathode (5) oben. Praktischerweise kann die Zelle von oben geöffnet werden (1) und unter Stickstoffgegenstrom (2) die Teilräume unter Atmosphärenausschluss mit einem Teflonschlauch und einer Spritze leergesaugt werden. Da an der Kathode das Lithium voluminös aufwächst, konnte der Kathodenraum nicht sinnvoll untersucht werden. Aus diesem Grund ist die Glasfritte (3) nicht weiter hinderlich um die zu untersuchenden Räume (Anoden- und Mittelraum) zu entleeren. Die Bögen und die Glasfritten sind als Konvektionsstopper installiert, damit die Vermischung der Räume so klein wie möglich gehalten werden kann. Inlay I in Abbildung 5.5 zeigt den detaillierten Aufbau der Elektrodenverschraubung (4 und 5) um den Faktor 2 vergrößert. Der Edelstahlzylinder (d) wird in die Teflonhülse (b) gesteckt und mit dem Elektrodentip (f) verschraubt. Der Elektrodentip (f) wurde aus einem HF-resistenten Spezialedelstahl gefertigt, da gewöhnlicher Edelstahl noch einen so großen Eisenanteil enthält, so dass dieser während der Elektrolyse (Testmessungen) völlig korrodiert ist, Blasen aufstiegen und sich die Lösung orange verfärbte (Eisenionen). Mit dem Tip aus Spezialstahl wurde dies nicht beobachtet. Der Elektrodentip ist leicht konisch geformt, damit das eingepresste Lithium (100 - 200 mg) sich nicht vom Tip lösen kann.

Die Bögen der Zelle sind 90° gegeneinander verdreht, so dass die Zelle in ein Glasrohr mit 10 cm Durchmesser passt (siehe Inlay II in Abbildung 5.5). Die Zelle ist unten in den Thermostatenmantel (6) eingeschmolzen und ist oben offen. Sie besitzt unten den Kühlwassereinlass und oben 2 Kühlwasserausgänge. Außerdem wurde versucht, den Kathodenraum für die Analytik verfügbar zu machen. Hierfür wurde eine weitere Zelle angefertigt, die im Wesentlichen dem Aufbau in Abbildung 5.5 entspricht, mit dem Unterschied, dass als Kathode Quecksilber fungiert, um das Lithium als Amalgam abzuscheiden. Die Zelle ist im Anhang A.1 abgebildet. Jedoch konnte auch in dieser Zelle das voluminöse Aufwachsen von Lithiumdendriten nicht verhindert werden, so dass keine Messungen ausgewertet wurden.

6. Experimentelle Methoden

6.1. Allgemeine apparative Ausstattung

6.1.1. Das Inertgassystem

Die Handhabung der Elektrolyte und das Befüllen der NMR-Röhrchen, der Leitfähigkeitsmesszellen, der Dampfdruckmesszelle und der Hittorf-Messzellen erfolgte in einer Glove-Box der Firma *Mecaplex*. Die Inertgasatmosphäre wird durch Argon der Firma *Linde (Ar, 4.6)* gewährleistet. Außerdem wird die Inertgasatmosphäre mit einem externen Sauerstoff-Analyzer der Firma *MBraun* und einem externen Wasser-Analyzer der Firma *Kurt Gerhard* ständig auf Sauerstoff- und Wasserverunreinigung überprüft. Durch kontinuierliche Umwälzung der Argonatmosphäre über ein Molsieb (X-13) und einen BTS-Katalysator kann die Glove-Box bei einem Sauerstoffgehalt < 10 ppm und einem Wassergehalt < 1 ppm betrieben werden. Sich allmählich anreichernde Lösungsmitteldämpfe können entfernt werden, indem die Atmosphäre durch eine extern angebrachte Kühlfalle geleitet wird, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Regeneration des BTS-Katalysators erfolgt ca. alle 6 Monate mittels eines Gasgemisches aus 95 % Argon und 5% Wasserstoff (Linde, *Varigon[®] H 5*).

Die Arbeiten außerhalb der Glovebox wurden stets im Stickstoffgegenstrom durchgeführt. Der Stickstoff wurde der Hausleitung entnommen und gereinigt, indem er über Kieselgel, Sicapent[®] und einen BTS-Katalysator geleitet wurde.

6.1.2. Thermostatenanlage

Um präzise Leitfähigkeitsmessungen durchführen zu können, muss eine möglichst gute Temperaturkonstanz gegeben sein. Diese ist durch die von *Wachter* entworfene und realisierte Thermostatenanlage [219] am Lehrstuhl gewährleistet. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Thermostatenbad (gefüllt mit ca.

60 Liter Silikonöl Baysilon M5® der Firma Bayer AG), einem Kryostaten (Fa. Holzwarth & Co; HM 90-W) und einer Temperaturregeleinrichtung. Das Thermostatenbad besteht aus einem zylindrischen Edelstahlbehälter, der mit ca. 25 cm Styropor isoliert in einen Polyethylenmantel versenkt ist. Das Bad wird durch eine ca. 2 cm dicke Plexiglasplatte nach oben abgeschlossen, die zusätzlich als Montageplatte für die Rühr-, Pump- und Heizvorrichtung dient. Des Weiteren ist eine Öffnung zum Einsetzen verschiedener Messzellen ausgefräst. Zur Regelung der Badtemperatur taucht ein Platinthermometer (Pt100) in das Silikonöl ein. Das Platinthermometer (R_{Pt}), das einen positiven quadratischen Temperaturkoeffizienten besitzt, und eine Widerstandsdekade (R_{Dekade}) sind über eine Wheatstone-Brücke miteinander gekoppelt, so dass der Widerstand, der der Solltemperatur entspricht, an der Dekade eingestellt werden kann. Die Differenz zwischen Solltemperatur (R_{Dekade}) und Badtemperatur (R_{Pt}) erzeugt ein Fehlerstromsignal, das an ein Amperemeter und einen PID-Regler weitergegeben wird und über einen Leistungsverstärker (*Oltronics Power Supply B60-10R*) das eingebaute Heizgerät steuert. Um die Temperatur im Thermostatenbad konstant zu halten, wird der variablen Heizleistung eine konstante Kühlleistung entgegengeregelt. Hierfür wird Ethanol aus dem Kryostaten über eine Kupferleitung durch das Thermostatenbad gepumpt. Die Durchflussrate kann über einen Kugelhahn reguliert werden und sollte so dosiert werden, dass das Amperemeter keine extremen Ausschläge zeigt. Zu einer optimalen Temperatureinstellung sollte die Kryostatentemperatur etwa 5-10 K tiefer als die Solltemperatur im Thermostatenbad eingestellt werden. Um die genaue Badtemperatur zu ermitteln, ist das digitale Temperaturmessgerät *ASL F 250 MK II Precision Thermometer* der Fa. *Automatic Systems Laboratories* verwendet worden. Die Badtemperatur blieb bei jeder Messung auf ± 2 mK konstant.

6.1.3. Leitfähigkeitsapparatur und Messung

Eine genaue Beschreibung der Leitfähigkeits-Messapparatur ist bei Wachter und Barthel [220] zu finden und wird hier nur kurz zusammengefasst.

Die genaue Bestimmung des Elektrolytwiderstandes erfolgt über eine Wheatstone-Brücke mit Wagnerschem Hilfszweig. Hierbei wird die Impedanz, die im Ersatzschaltbild aus einer Serienschaltung von Elektrolytwiderstand R_E und der Doppelschichtkapazität C_D resultiert mit der Impedanz einer Parallelschaltung eines variablen Widerstandes R und eines variablen Kondensators C verglichen. Die Abgleichbedingung lautet dann [220]:

$$R_E = \frac{R}{1 + (\omega \cdot R_E \cdot C_D)^{-2}} \quad (6.1a)$$

$$C = \frac{C_D}{1 + (\omega \cdot R_E \cdot C_D)^{-2}} \quad (6.1b)$$

$$\omega = 2 \pi f \text{ (Kreisfrequenz der Brückenspeisespannung)}$$

Der Term $(\omega R_E C_D)^{-2}$ kann im Widerstandsbereich von 500 Ω bis 1 M Ω sehr klein gehalten werden und kann unberücksichtigt bleiben. Der Wagnersche Hilfszweig dient zur Entfernung parasitärer Kapazitäten. Der Abgleich der Brückenzweige erfolgt auf den integrierten Mikroamperemetern, auf denen das gleichgerichtete Fehlerstromsignal der Messbrücke für Real- und Imaginärteil angezeigt wird. Die Genauigkeit der Messbrücke wurde durch Präzisionswiderstände von 1 und 10 k Ω (Electro Scientific Ind., Präzision:0,001%) kleiner 0,2 ‰ bestimmt. Um die geringe Frequenzabhängigkeit des Elektrolytwiderstandes zu kompensieren, die nach Wachter [220] nicht von dem apparativen Aufbau herrührt, wurde der Elektrolytwiderstand frequenzabhängig (1,695 kHz, 3,190 kHz, 5,130 kHz, 6,460 kHz, 7,650 kHz, 10,100 kHz)¹ bestimmt und nach einem linearen Zusammenhang $R_E(f^{-1})$ der Wert R_E^0 für $f^{-1} \rightarrow 0$ ermittelt.

Die verwendeten Leitfähigkeitsmesszellen bestehen aus zwei Platin-Ringelektroden, die in eine Glaszelle eingeschmolzen sind [221]. Das Probenvolumen der Messzellen beträgt zwischen 2 und 3 mL (siehe Abbildung 6.1). Die Zellkonstanten der Zellen sind ab einer bestimmten Füllhöhe unabhängig von der Füllhöhe und

¹die Frequenzen wurden mit einem Frequenzzähler der Firma *General Radio* ausgemessen

können außerdem als temperaturunabhängig angenommen werden [203].

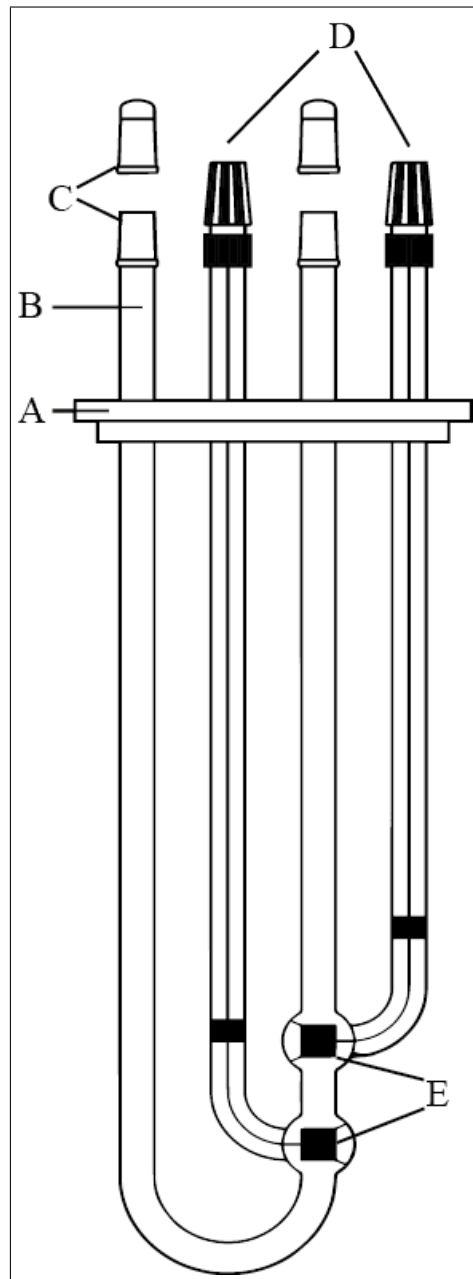


Abbildung 6.1. Kapillar-Leitfähigkeitsmesszelle: A: Halterung aus PMAA, B: Kapillare aus Glas, C: Normschliff-Verschlusskappe, D: elektrische Anschlüsse, E: Platin-Ringelektroden

Die Kalibrierung der Messzellen erfolgt mit wässriger Kaliumchlorid-Lösung bei 25 °C, wie bei Barthel et al. beschrieben [109]. Die Kalibrierlösung wird mit Kaliumchlorid (Merck, Suprapur, > 99,999%) und entgastem, bidestilliertem Wasser hergestellt; hierbei beträgt die Einwaagegenauigkeit von KCl und Wasser $\pm 0,01$ mg. Über die Molonität \tilde{m} (Quotient aus Stoffmenge und Masse

der Lösung) und die genaue Dichte der Lösung lässt sich die KCl-Konzentration c bestimmen, die für die Berechnung der molaren Leitfähigkeit $\Lambda_{c,KCl}^{25^\circ C}$ benötigt wird [109].

$$\Lambda_{c,KCl}^{25^\circ C} = 149,873 - 95,01\sqrt{c} + 38,48c \cdot \log(c) + 183,1c - 176,4c^{\frac{3}{2}} \quad (6.2)$$

Aus der Leitfähigkeitsgleichung (Gleichung 6.2) errechnet sich die Zellkonstante B einer Messzelle folgendermaßen:

$$B = \frac{\Lambda_{c,KCl}^{25^\circ C} \cdot c_{KCl}^{25^\circ C}}{\left(\frac{1}{R_{KCl}^{25^\circ C}} - \frac{1}{R_{H_2O}^{25^\circ C}}\right)} \approx \Lambda_{c,KCl}^{25^\circ C} \cdot c_{KCl}^{25^\circ C} \cdot R_{KCl}^{25^\circ C} \quad (6.3)$$

Für die Genauigkeit von 4 gültigen Ziffern von B kann der Leitfähigkeitsbeitrag des Lösungsmittels (sehr viel größerer Widerstand $R_{H_2O}^{25^\circ C}$ gegenüber des Widerstands $R_{KCl}^{25^\circ C}$ der Kaliumchloridlösung) vernachlässigt werden. In Tabelle 6.1 sind die Zellkonstanten der verwendeten Messzellen zusammengefasst.²

Zellen-Nr.	II	III	IV	V	VI
B / cm^{-1}	38,80	48,45	58,35	63,22	90,80
	$\pm 0,19$	$\pm 0,24$	$\pm 0,29$	$\pm 0,32$	$\pm 0,32$

Tabelle 6.1. Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmesszellen

Die Befüllung der Leitfähigkeitsmesszellen mit Elektrolytlösungen erfolgte in der Glovebox mittels ausgeheizten 5 mL Spritzen und ausgeheizten Teflonschläuchen (60°C unter Vakuum für >18 h). Anschließend wurden die Messzellen mit den gefetteten Schliffverbindungen verschlossen. Die Messungen selbst fanden dann außerhalb der Glovebox statt.

²Die Bestimmung der Zellkonstanten wurde von Dominik Moosbauer [222] und Sandra Zugmann [173] mit einer 0,1 molalen Kaliumchlorid-Lösung durchgeführt.

6.2. Dampfdruckmessungen

Für die allgemeine Beschreibung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit, ist ein geschlossenes System zu betrachten in dem zwei homogene Phasen (flüssig und gasförmig) im Gleichgewicht stehen. In dieser Betrachtung ist das chemische Potential der flüssigen Phase μ_l und das chemische Potential der Gasphase μ_v gleich [94, 95].

$$\mu_l = \mu_v \quad (6.4)$$

Damit dieses Gleichgewicht erhalten bleibt, muss folgende Bedingung erfüllt sein.

$$d\mu_l = -S_{m,l}dT + V_{m,l}dp = -S_{m,v}dT + V_{m,v}dp = d\mu_v \quad (6.5)$$

$S_{m,l}$ und $S_{m,v}$ bezeichnen die molaren Entropien der beiden Phasen und $V_{m,l}$ und $V_{m,v}$ die molaren Volumina. Aus Gleichung 6.5 ergibt sich dann die bekannte Clapeyronsche-Gleichung 6.6, die für jegliche Phasenübergänge gültig ist (hier: flüssig \rightarrow gasförmig) [94].

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,l} - S_{m,v}}{V_{m,l} - V_{m,v}} = \frac{\Delta_{vap}S_m}{\Delta_{vap}V_m} \quad (6.6)$$

Bei einem reversiblen Wärmeübertrag bei konstantem Druck, kann $\Delta_{vap}S_m$ durch die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H_m$ ausgedrückt werden, wobei $\Delta_{vap}S_m = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T}$ [94, 95]. Nimmt man gleichzeitig an, dass das molare Volumen des Gases sehr viel größer ist als das molare Volumen der Flüssigkeit, kann man $\Delta_{vap}V_m$ näherungsweise gleich $V_{m,v}$ setzen. Setzt man weiterhin sowohl ideales Verhalten der Gasphase voraus ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) als auch eine Temperaturunabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie, so erhält man die Clausius-Clapeyron-Gleichung [94, 95].

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} \cdot dT \quad (6.7)$$

Betrachtet man eine Elektrolytlösung, so steht die Gasphase (reine Phase Lösungsmittel) mit der Elektrolytlösung (Mischphase Lösungsmittel + Salz) im

Gleichgewicht. Da die Anwesenheit des Salzes konzentrationsabhängig das chemische Potential des reinen Lösungsmittels verändert, wird auch der Dampfdruck der Lösung verändert, was aus Gleichung 6.8 ersichtlich ist [94, 95].

$$\mu_v = \mu_l + RT \ln a \quad (6.8)$$

Bei konstanter Temperatur T und Verknüpfung von Gleichung 6.8 mit Gleichung 6.5, die die Erhaltung des Gleichgewichtszustandes ausdrückt, erhält man Gleichung 6.9

$$\left(\frac{dp}{d \ln(a)} \right)_T = \frac{RT}{V_{m,v} - V_{m,l}} \quad (6.9)$$

Nehmen wir wieder obige Bedingungen an, dass das molare Gasvolumen sehr viel größer ist als das molare Volumen der Flüssigkeit und sich das Gas ideal verhält, so ergibt sich aus Gleichung 6.9 [94, 95]:

$$\frac{dp}{p} = d \ln a \quad (6.10a)$$

$$\int_{p_0}^{p'} \frac{1}{p} dp = \int_1^{a'} d \ln a \quad (6.10b)$$

In Gleichung 6.10b bezeichnen die Integrationsgrenzen p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p' den Dampfdruck der Lösung; a' steht für die Aktivität des Lösungsmittels in der Mischphase und die Aktivität des reinen Lösungsmittels beträgt definitionsgemäß 1. Löst man das Integral auf, erhält man einen Ausdruck für die Aktivität des Lösungsmittels, der sich aus dem Verhältnis des Dampfdruckes der Lösung zum Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ergibt (Gleichung 6.11). Da sich bei Mischungsvorgängen stets das chemische Potential erniedrigt und somit auch die Aktivität kleiner wird, ist aus Gleichung 6.11 direkt die Dampfdruckerniedrigung einer Elektrolytlösung ersichtlich [94, 95].

$$\frac{p'}{p_0} = a' \quad (6.11)$$

Messprozedur

Die Dampfdruckmesszelle (siehe Kapitel 5.2) und Spritzen zur Überführung der Probe wurden im Trockenvakuumschrank bei 60 °C für mehr als 12 Stunden ausgeheizt. Anschließend wurde die Messzelle unter Stickstoffgegenstrom mit ca. 3 mL Probensubstanz befüllt. Das Probengefäß wurde dann dicht verschraubt und die Substanz mit einer Ethanol/Trockeneis-Mischung bei -40 °C eingefroren. Die Gasphase wurde mittels einer Vakuumpumpe entfernt und die Messzelle wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Die Messzelle wurde anschließend anschmiegend in einen Gefrierbeutel gelegt und mit Kabelbinder fixiert. Die so verpackte Messzelle wurde dann in einem Thermostaten (Modell *RK 8 KP*, der Firma *Lauda*) versenkt und der Dampfdruck von 0 °C bis 100 °C bestimmt. Die Temperierzeit zwischen zwei Temperaturen betrug zwischen 10 und 15 min, so dass sich auf jeden Fall ein konstanter Druck einstellte.

6.3. Dichtemessungen

Die Dichtemessungen des Elektrolyten wurden mit einem Biegeschwinger, Modell *DMA 60/602*, der Fa. *Anton Paar GmbH* durchgeführt [223]. Die Dichte wurde zum einen für die Umrechnung der Elektrolytkonzentrationen von Molalität \tilde{m} in Molarität c verwendet und könnte zum anderen auch dafür verwendet werden, die sehr kleinen Konzentrationsunterschiede, die bei der Hittorf-Messung zwischen Anoden- und Mittelraum auftreten, zu bestimmen.

Die Dichte ρ kann mit dem Biegeschwinger sehr genau gemessen werden. So kann mit besonderer Sorgfalt eine Genauigkeit von bis zu fünf gültigen Stellen erreicht werden. Der Biegeschwinger besteht im Wesentlichen aus einem U-förmigen Glasrohr, das an den beiden Enden fixiert ist. Der freie U-förmige Glasbogen wird nun zu einer ungedämpften Schwingung angeregt, ähnlich einer Stimmgabel. Da das Volumen (bei definierter Temperatur) und die Masse des schwingenden U-Rohrs immer gleich bleiben, ist die Eigenfrequenz nur von der Masse der darin befindlichen Flüssigkeit bzw. Gases abhängig. Somit ist die Schwingungsdauer T_X des oszillierenden und mit einer Substanz X befüllten U-Rohrs proportional zur Dichte ρ_X [223]. Diese Schwingungsdauer wird von dem Gerät ermittelt, indem es über 5000 Schwingungen den Mittelwert bildet. Zur Bestimmung der Dichte ρ_X muss zuerst die Gerätekonstante k bestimmt werden [223].

$$k = \frac{\rho_{H_2O} - \rho_{N_2}}{T_{H_2O}^2 - T_{N_2}^2} \quad (6.12)$$

Für die Kalibrierung³ bei 25 °C wurden die Werte $\rho_{H_2O} = 0,997043 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [223] für entgastes Millipore-Wasser und $\rho_{N_2} = 1,10179 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ für reinen Stickstoff verwendet. Außerdem wurden die Schwingungsdauern T_{H_2O} und T_{N_2} gemessen; ρ_{N_2} wurde aus der Van-der-Waals-Gleichung 6.13 erhalten [223].

$$\left(p + a \cdot \frac{\rho^2}{M^2} \right) \cdot \left(\frac{M}{\rho} - b \right) = R \cdot T \quad (6.13)$$

$$a_{N_2} = 137,0 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} [224]$$

$$b_{N_2} = 0,0387 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} [224]$$

³Die Kalibrierung wurde von Moosbauer [222] und Zugmann [173] durchgeführt und die etwas temperaturabhängige Gerätekonstante k bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Hier wurde lediglich bei 25 °C gemessen und die Kalibrierung mittels Wasser überprüft. Da keine Abweichung festgestellt werden konnte, wurde die Gerätekonstante übernommen.

$$M(\text{N}_2) = 14,0067 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit Hilfe der Gerätekonstante $k^{25^\circ\text{C}}$, der Dichte von Wasser $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}}$, der Schwingungsdauer $T_X^{25^\circ\text{C}}$ der Probe und der Schwingungsdauer $T_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}}$ kann mit Gleichung 6.14 die Dichte ρ_X bestimmt werden.

$$\rho_X = k^{25^\circ\text{C}} \cdot \left((T_X^{25^\circ\text{C}})^2 - (T_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}})^2 \right) + \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}} \quad (6.14)$$

Messprozedur und Auswertung

Die Messzelle des Biegeschwingers wurde mit einem Thermostaten, Modell *RK 8 KP*, der Firma *Lauda* thermostatisiert und die Temperatur in der Messzelle auf ± 20 mK gehalten. Die Befüllung der Messzelle erfolgte mit einer Spritze (Probenvolumen ca. 3 mL) über ein 3-Wegeventil, das mit einem Teflon- und Silikonschlauch an einem Schenkel des U-Rohrs befestigt wurde. Bei der Befüllung der Messzelle wurde stets auf blasenfreies Befüllen geachtet und anschließend beide Öffnungen des Rohrs verschlossen. Nach Beendigung der Messung wurde der Elektrolyt weitestgehend mit einem Luftstrom aus der Messzelle gedrückt und mit wässrigem Isopropanol durchgespült, um eine sanfte Hydrolyse des Elektrolyten innerhalb der Zelle zu gewährleisten. Darauf folgend wurde kräftig mit destilliertem Wasser und zu guter letzt mit Aceton p.a. durchgespült, bevor das U-Rohr mit einem Luftstrom trocken geblasen wurde. Sofern das Gerät vor der Messung und nach der Messung/Reinigung nahezu identische Messwerte T für Luft lieferte, wurde die Reinigung als erfolgreich betrachtet und das Gerät stand für weitere Messungen zur Verfügung. Um die leichten Temperaturschwankungen zu kompensieren, wurde über 20 Messwerte gemittelt, ehe mittels Gleichung 6.14 die Dichte berechnet wurde⁴.

⁴auch für die Kalibrierung wurde über 20 Messwerte gemittelt

6.4. Hittorf-Messungen

Die Hittorfmessungen wurden in der Hittorfmesszelle, die in Kapitel 5.3 beschrieben ist, durchgeführt. Die Zelle wurde in der Glove-Box mit Elektrolyt befüllt, nachdem auf der Anodenseite ca. 200 mg Lithium-Metall auf die Edelstahl-Elektrode gesteckt wurden. Als Kathode diente ein mit der Elektrode ausgestanzter Streifen Lithium. Die Zelle wurde anschließend fest verschlossen und außerhalb des Handschuhkastens senkrecht befestigt, um die Messung durchzuführen. Anschließend wurde die Zelle an den selbst gefertigten Galvanostaten (siehe Kapitel 5.1) für ca. 20 h angeschlossen und ein Strom von 15 bzw. 25 mA eingestellt. An der Kathode bildeten sich voluminöse Lithiumdendrite, weswegen der Kathodenraum nicht der Konzentrationsanalytik zugeführt werden konnte. Der Anodenraum und der Mittelraum wurden unter Stickstoffgegenstrom mit Hilfe eines Teflonschlauches und einer Spritze leergesaugt. Der Elektrolyt aus den beiden Räumen wurde je in einem 100 mL Schlenk-Rundkolben aufbewahrt. Ein Teil dieser Proben wurde dann der Konzentrationsanalytik zugeführt, wie in Kapitel 6.6.2 beschrieben.

Mit dem so erhaltenen Konzentrationsunterschied $\Delta c = c^{\text{Anodenraum}} - c^{\text{Ausgangselektrolyt}}$ kann die Überföhrungszahl t'_+ nach Hittorf folgendermaßen berechnet werden (siehe auch Kapitel 4.1):

$$t'_+ = 1 - \frac{|z| \cdot F \cdot \Delta c \cdot V}{Q_{\text{total}}} \quad (6.15)$$

Da eine teilweise Durchmischung des Anodenraumes und des Mittelraumes der Messzelle durch Konvektion nicht gänzlich verhindert werden konnte, wurde die Konzentration des Ausgangselektrolyten anstelle der Konzentration des Mittelraumes verwendet. Um den dadurch entstandenen Fehler zu korrigieren, wurde die Konzentrationsänderung im Mittelraum gegenüber des Ausgangselektrolyten herausgerechnet und als stoffmengenbezogener Beitrag zur Anodenkonzentration angesehen. Die Zelle wird also so behandelt, als bestünde sie lediglich aus 2 Teilräumen. Der Nachteil dieser Prozedur liegt auf der Hand; so verdoppelt sich der Größtfehler und der Gewinn an Genauigkeit, der durch die Verwendung einer präziseren Waage erzielt wurde, geht teilweise wieder verloren (siehe auch Kapitel 6.6.2). Diese Korrektur ist aber trotzdem sinnvoll, da die teilweise Vermischung von Anoden- und Mittelraum signifikant gegenüber dem Fehler bei der Konzentrationsbestimmung ist. Die Korrektur lässt sich durch Gleichung

6.16 beschreiben. Bei der Auswertung der einzelnen Überführungszahlmessungen in Kapitel 7.7 werden die Überführungszahlen mit und ohne Korrektur berechnet und diskutiert. Eine Durchmischung von Kathoden- und Mittelraum wird nicht berücksichtigt, da dies durch die Zellgeometrie (2 Bögen als Konvektionsstopper) und die Position der Glasfritte wesentlich unwahrscheinlicher ist (siehe Kapitel 5.3 und Abbildung 5.5).

$$\left(\frac{n_{LiAlCl_4}^{Anodenraum} + n_{LiAlCl_4}^{Mittelraum}}{V_{LiAlCl_4}^{Anodenraum} + V_{LiAlCl_4}^{Mittelraum}} - c^{Ausgangselektrolyt} \right) (V_{LiAlCl_4}^{Anodenraum} + V_{LiAlCl_4}^{Mittelraum}) = \Delta n \quad (6.16)$$

6.5. NMR-Messungen

6.5.1. Eindimensionale NMR-Messungen

Die Proben (0,5-1,0 mL) wurden in der Glovebox in 5 mm Standard-NMR-Röhrchen eingefüllt, mit Parafilm umwickelt und an einem Bruker Avance 400 in der Zentralen Analytik der Universität Regensburg vermessen⁵. Die verwendeten Messfrequenzen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet und die Kalibrierung erfolgte gegen einen externen Standard (für ⁷Li: LiCl in D₂O, ²⁷Al: Al(iPr)₃ in CDCl₃ und ¹H: TMS). Da keine zusätzliche Referenzsubstanz zu den Proben hinzugefügt worden ist, wurden die Proben ohne field-frequency Lock gemessen. Dies kann eine Ungenauigkeit der angegebenen chemischen Verschiebung um ± 2 ppm zur Folge haben, ist aber für die Untersuchungen in dieser Arbeit nicht relevant

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software *TopSpin* (Vers. 2.1) und *1D Win-NMR* (Vers. 6.2) der Firma Bruker®. Bei den ²⁷Al-Spektren wurde zur Auswertung eine Basislinienkorrektur durchgeführt, um das ²⁷Al-Störsignal, das wohl durch Al-Verbindungen im NMR-Röhrchen herrührt, zu eliminieren.

⁵Vielen Dank gilt der Zentralen Analytik an der Universität Regensburg, besonders Herrn Fritz Kastner, Frau Annette Schramm und Frau Georgine Stühler für die Durchführung der Messungen

6.5.2. Diffusionskoeffizienten mittels NMR-Spektroskopie

Die DOSY-NMR-Experimente wurden von Dr. Matthias Fleischmann an der Universität Regensburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Gschwind durchgeführt⁶

Die Messungen (Probenvolumen 0,5 - 1 mL) wurden in druckstabilen 5mm NMR-Röhrchen der Firma *Wilmad*[®] (Griesheim, Modell: 528-QPV-8) bei einer Temperatur von 300-340 K ohne field-frequency Lock durchgeführt. Die Temperatur von 340 K bei der 6,2 M Lösung von $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ war notwendig, da wegen einer sehr schnellen Quadrupol-Relaxation des ^{27}Al -Kerns (6 ms für T_1 und T_2) bei 300 K eine Messung des ^{27}Al -Diffusionskoeffizienten nicht möglich war. Bei 340 K ist die Quadrupol-Relaxation so stark verlangsamt, dass das ^{27}Al -Diffusions-Experiment durchgeführt werden konnte. Außerdem wurden geringe Mengen Tetramethylsilan (*TMS*; ca. 0,4 w%) hinzugegeben, das inert ist und eine sphärische Struktur besitzt, um über dessen Diffusionskoeffizienten mittels der Stokes-Einstein-Gleichung 3.19 die Viskosität der Probe zu bestimmen [225].

Die Referenzierung der chemischen Verschiebung für ^7Li und ^{27}Al erfolgte durch vorher gemessene Referenzproben von LiCl in D_2O und $\text{Al}(\text{iPr})_3$ in CDCl_3 .

Die Messungen selbst wurden an einem Bruker Avance III 400 (Bruker Biospin[®], Fallanden, Schweiz) Spektrometer, ausgestattet mit einem *BBFO^{PLUS}* (*Multi-nuclear Broadband Fluorine Observe Plus*) Probenkopf mit z-Gradienten (maximale Gradientenstärke 53,5 Gauss cm^{-1}) und einer *BVT 3200* Temperaturkontrolleinheit durchgeführt. Für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten kam das Software Paket Bruker T1/T2 zum Einsatz. Für detailliertere Angaben sei auf die Dissertation von Dr. Matthias Fleischmann [157] und entsprechende Veröffentlichungen verwiesen [181, 218].

⁶Für die gute Zusammenarbeit sei an dieser Stelle nochmals recht herzlich gedankt

6.6. Konzentrationsbestimmung

Ausschlaggebend für eine präzise Überführungszahlbestimmung nach der Hittorf Methode ist eine hohe Genauigkeit bei der Konzentrationsanalytik, da sehr kleine Konzentrationsunterschiede detektiert werden müssen [95]. Je nach Elektrolyt können verschiedene Analyseverfahren zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Hierzu zählen gravimetrische Methoden [140, 141], die konduktometrische Analytik [142], die spektroskopische Analytik [143] und die Methode der (potentiometrischen) Titration [144, 145, 146, 147]. Die beiden letzteren wurden auch in dieser Arbeit erprobt bzw. angewendet (siehe Kapitel 6.6.1 und 6.6.2).

Zu der Zeit und unmittelbar danach, als die Überführungszahlbestimmung nach Hittorf und die Methode der wandernden Grenzfläche entwickelt wurden, waren vor allem wässrige Elektrolytlösungen von wissenschaftlichem Interesse. Betrachtet man zum Beispiel eine wässrige Kupfersulfatlösung oder eine Silbernitratlösung, so kann hier eine sehr genaue Konzentrationsbestimmung mittels Gravimetrie durchgeführt werden. Es lässt sich folglich eine kleine Konzentrationsdifferenz präzise bestimmen, was sich wiederum positiv auf die Genauigkeit der Hittorf Messung auswirkt. Anders sieht es dagegen aus, wenn man die Überführungszahl von Alkali- oder Erdalkali-Elektrolytlösungen bestimmen möchte. Eine gravimetrische Bestimmung ist hier nicht möglich, da diese Metalle mit Wasser reagieren. Hier würde sich eine Konzentrationsbestimmung mittels Leitfähigkeitsmessung anbieten, sofern die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit des entsprechenden Elektrolyten bekannt ist. Handelt es sich um Halogenide (Cl, Br, I), kann mittels potentiometrischer Fällungstitration (AgNO_3) eine genaue Bestimmung der Halogenidkonzentration durchgeführt werden. Daraus lässt sich auch die Überführungszahl nach Hittorf berechnen.

6.6.1. ICP-OES Messungen

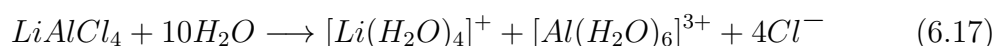
Die ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) ist eine der wichtigsten Techniken der Instrumentellen Elementanalytik. Es werden mehr als 70 Elemente sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Analyse zugänglich gemacht. Die ICP-OES-Analytik zählt heute in vielen Bereichen zur Standard- und Routineanalytik [226].

Auch für die quantitative Bestimmung von Lithiumionen in dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times n \cdot \text{SO}_2$ ist diese Technik geeignet. Hier wird die Emissionswellenlänge

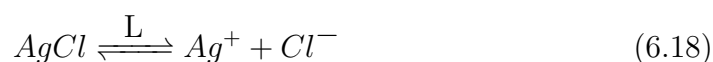
von Lithium bei 670 nm zur Analyse herangezogen, die aus Flammenfärbungsexperimenten als typische karminrote Lithiumflammenfärbung bekannt ist. Das Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einem Hochfrequenzgenerator, einer Plasmafackel, dem Probenzerstäuber, einer Optikeinheit und dem Detektor, wie es ausführlich in Ref. [226] beschrieben ist. Als Betriebsgas wird Argon verwendet, das in der Plasmafackel mit Hilfe eines Tesla-Funken „gezündet“ wird. Das Argonplasma, das aus ionisierten Ar-Atomen besteht, wird dann durch einen leistungsstarken Hochfrequenzgenerator gebildet und aufrechterhalten. Diesem Plasma, das Temperaturen zwischen 6000 - 12000 K besitzt, wird mittels einer Zerstäubereinheit kontinuierlich ein Aerosol der Probe zugeführt. Die Bestandteile des Probenaerosols werden durch das Plasma ionisiert und zur Emission elementspezifischer Wellenlängen angeregt. Die Optikeinheit besteht aus einer Kombination verschiedener Komponenten, wie optischen Gittern, Prismen und diversen Spiegeln, die die Lichtinformation aufspalten, so dass sie korrekt vom Detektor empfangen und verstärkt werden kann. Als Detektoren werden heute fast ausschließlich lichtempfindliche Halbleiter-Arrays verwendet, da mit diesen eine höhere Quantenausbeute als mit PMTs (Photomultiplier-Tubes) erzielt wird und eine simultane Messung mehrerer Elemente (Wellenlängen) möglich ist. Außerdem erlauben sie eine kompaktere Bauweise als es mit PMTs möglich wäre.

6.6.2. Konzentrationsbestimmung des Elektrolyten mittels Titration mit AgNO_3

Mit AgNO_3 können sehr geringe Konzentrationen an Chlorid quantitativ bestimmt werden [227]. Da das Salz LiAlCl_4 vollständig nach folgender Gleichung hydrolysiert werden kann (in Vorversuchen bestätigt)



sind die Chloridionen mittels AgNO_3 -Lösung potentiometrisch titrierbar. Bei der potentiometrischen Fällungstitration steht das schwer lösliche Salz AgCl mit den gelösten Ionen im Gleichgewicht [90, 227].



Während der Titration ist bis zum Erreichen des Endpunkts eine geringe Silberionenkonzentration (genauer Silberionenaktivität a^{Ag^+}) im Vorlagegefäß vorhanden [90, 227]. Diese ist durch das Löslichkeitsprodukt L^{AgCl} von AgCl bestimmt.

$$L^{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad (6.19)$$

Wird nun in den Titranden eine Silber-Elektrode eingetaucht, so läuft folgender potentialbestimmende Redoxvorgang ab [90, 227].



Das Gleichgewichtspotential E_{Ag/Ag^+} lässt sich nach Nernst folgendermaßen beschreiben

$$E_{Ag/Ag^+} = E_{Ag/Ag^+}^0 - \frac{RT}{1 \cdot F} \cdot \ln \frac{1}{a_{Ag^+}} \quad (6.21)$$

und man erhält für das gemessene Potential E

$$E = E_{Ag/Ag^+}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{Ag^+} - \varphi_{Ref} \quad (6.22)$$

Dieses wird als Messgröße gegen das Titratorvolumen aufgetragen. Bei der Titration von Cl^- mit $AgNO_3$ nimmt die Chloridaktivität kontinuierlich ab, bis am Äquivalenzpunkt $a_{Cl^-}^{eq} = a_{Ag^+}^{eq} = \sqrt{L^{AgCl}}$ erfüllt ist [90, 227]. Nach Gleichung 6.22 führt dies zu einem exponentiellen Anstieg des Potentials. Der weitere Kurvenverlauf wird durch die Übertitration mit Ag^+ bestimmt; man erhält den typischen sigmoidalen Kurvenverlauf.

Messprozedur und Auswertung

Die Hydrolyse des Elektrolyten findet in einem Rundkolben statt, indem langsam über einen Tropftrichter (NS 14 mit Druckausgleich) Wasser einer definierten Menge (Rückwiegen) zugetropft wird. Der ganze Messaufbau ist in sich geschlossen, so dass keine gasförmigen Stoffe (Wasserdampf, SO_2 , HCl) entweichen können. Dies ist besonders wichtig, da die Hydrolysereaktionen (Gleichung

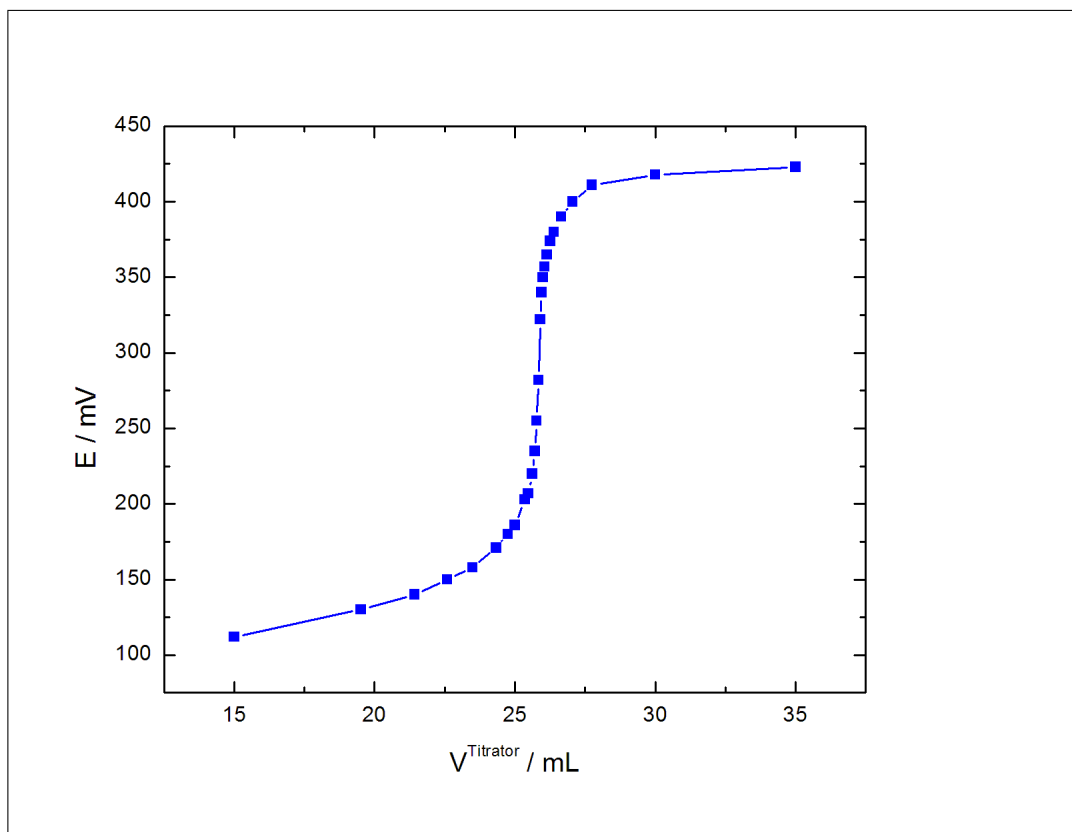
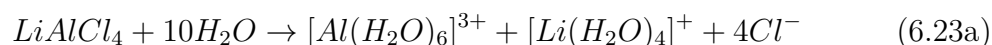


Abbildung 6.2. Kurvenverlauf einer potentiometrischen Fällungstitration von Chloridionen mit AgNO_3 [218]

6.23a und 6.23b) sehr exotherm sind, und eventuelles Entweichen gasförmiger Stoffe die ansonsten sehr genaue Analytik verfälschen würde.



Damit sich durch die exotherme Reaktion kein Druck im Reaktionsgefäß aufbaut, wird der Rundkolben mittels flüssigem Stickstoff gekühlt. Das durch die Reaktion frei werdende Schwefeldioxid kondensiert sofort an der Glaswand und fließt langsam in die wässrige Lösung zurück. Nun gilt es abwechselnd mit Handwärme und Stickstoffkühlung den Elektrolyten langsam zu hydrolysieren. Es wird zu besonderer Vorsicht geraten, da bei etwas zu viel Wärmezufuhr der ganze Elektrolyt schlagartig hydrolysiert und sich die Schliffe in Folge des Überdrucks, der dabei entsteht, öffnen. Bei entsprechender Dosierung der Wärmezufuhr bzw. Kühlung gelingt es, über ca. 3 bis 5 h den Elektrolyten „sanft“ zu hydrolysieren. Dieser wässrigen Lösung kann nun eine definierte Menge (1,500 g

bis 3,000 g) entnommen werden und mittels potentiometrischer Titration mit 0,1 M AgNO₃-Lösung der Chloridgehalt bestimmt werden. Das Vorlagegefäß wird mit ca. 50 mL 0,1 M HNO₃ befüllt.

Für die potentiometrische Bestimmung wurde eine Ag-Elektrode der Firma *Ingold*, eine Kalomelreferenzelektrode der Firma *Metrohm* und zur Bestimmung der Potentialdifferenz ein Multimeter der Firma *Keithley Instruments Inc.* (Modell: 196 System DMM) eingesetzt. Die Referenzelektrode wurde mit dem Titranten über eine Salzbrücke (4 M Ammoniumnitrat) leitend verbunden. Der Titrator (0,1 N AgNO₃-Lösung, der Firma *Carl Roth*[®]) wurde über eine 5 mL Mikro-Glas-Bürette (Firma *Brand*[®], München, Genauigkeit 0,01 mL) zugetropft. Die AgNO₃-Maßlösungen besitzen eine Fehlertoleranz von 1 % (telefonische Auskunft des Herstellers). Für die Hittorfmessungen sind lediglich Konzentrationsunterschiede interessant, deshalb werden diese Ergebnisse nicht verfälscht, wenn für die verwendete Lösung per Definition eine Konzentration von 0,1 N angenommen wird. Während dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Chargen verwendet. Um die Vergleichbarkeit der Titrationsergebnisse mit den Dichtemessungen zu gewährleisten, wurde die selbe Probe mit beiden AgNO₃-Lösungen titriert und die Konzentration der zweiten Charge relativ zur ersten korrigiert.

Zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes V^{eq} wurden mehrere grafische Methoden ausprobiert und untereinander verglichen. Folgende zwei Methoden wurden schlussendlich für alle Konzentrationsbestimmungen verwendet. Die Messpunkte (wie in Abbildung 6.2 zu sehen) wurden mittels des Mathematikprogramms *Maple 10* der Firma *Waterloo Maple Inc.* mit einer angepassten Spline-Funktion verbunden. Von dieser wurde dann die erste Ableitung gebildet und grafisch das Maximum bestimmt. Die so erhaltenen Äquivalenzvolumen waren identisch mit den Ergebnissen, die das Programm *TableCurve2D 5.01* der Firma *Systat Software GmbH* lieferte. Die Datenpunkte wurden mit der Funktion Nr. 8095 (Impulse(a,b,c,d,e)) gefittet, die einer sigmoidalen Anpassung am ehesten entspricht. Vor allem die Punkte nahe am Äquivalenzpunkt wurden sehr genau wiedergegeben, so dass der Abszissenwert des Maximums der ersten Ableitung (bzw. die Nullstelle der 2. Ableitung) als Äquivalenzpunkt der Titration verwendet werden konnte.

Die Stoffmenge $n_{LiAlCl_4}^*$ kann folgendermaßen aus der Konzentration des Silber-

nitrats c_{AgNO_3} und dem Äquivalenzvolumen V^{eq} berechnet werden

$$n_{Cl^-} = n_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3}^{eq} \quad (6.24a)$$

$$n_{LiAlCl_4}^* = \frac{n_{Cl^-}}{4} \quad (6.24b)$$

Die Stoffmenge $n_{LiAlCl_4}^*$ wird noch mit einem Faktor ξ auf die gesamte, im Hydrolysekolben befindliche Stoffmenge hochgerechnet (dem notwendigen Verdünnungsfaktor wird durch die Gleichungen 6.26a und 6.26b Rechnung getragen). Anschließend kann die Konzentration c_{LiAlCl_4} an Lithiumtetrachloroaluminat im Elektrolyten durch Gleichung 6.25 berechnet werden. Die Wägungen wurden im Falle von m_{Tit} und $m_{LiAlCl_4} \cdot n_{SO_2}$ mit einer 5-stelligen Waage der Firma Mettler® (Toledo PB303-L, Genauigkeit: 1 mg, Columbus, OH, USA) durchgeführt. Die Masse m_{Wasser} wurde mit einer 3-stelligen Waage der Firma Mettler® (AT201, Genauigkeit: 10 mg, Columbus, OH, USA) bestimmt.

$$c_{LiAlCl_4} = \frac{n_{Cl^-} \cdot \left(1 + \frac{m_{Wasser}}{m_{LiAlCl_4} \cdot n_{SO_2}}\right)}{4 \cdot m_{Tit}} \cdot \rho_{LiAlCl_4 \cdot n_{SO_2}}^{25 \text{ } ^\circ C} \quad (6.25)$$

m_{Wasser} : Masse des Wassers, das zur Hydrolyse verwendet wird

m_{Tit} : Masse der wässrigen $LiAlCl_4 \cdot n_{SO_2}$ Lösung, die titriert wird

$m_{LiAlCl_4} \cdot n_{SO_2}$: Masse des Elektrolyten, bevor dieser hydrolysiert wird

$\rho_{LiAlCl_4 \cdot n_{SO_2}}^{25 \text{ } ^\circ C}$: Dichte des Elektrolyten bei 25 °C (siehe S. 87)

Gleichung 6.25 [218] ergibt sich aus der Betrachtung der Konzentration des Elektrolyten im gesamten Teilbereich der Hittorf-Messzelle (Anoden- oder Mittelraum; Gleichung 6.26a [218]). Durch die Hydrolyse und die Titration wurden zwei Verdünnungen vorgenommen, so dass sich die Gesamtstoffmenge n_{LiAlCl_4} im Elektrolyten des Anoden- oder Mittelraums folgendermaßen berechnen lässt (Gleichung 6.26b [218]).

$$c_{LiAlCl_4} = \frac{n_{LiAlCl_4}}{V} = n_{LiAlCl_4} \cdot \frac{\rho_{LiAlCl_4 \cdot n_{SO_2}}^{25 \text{ } ^\circ C}}{m_{gesamterRaum}} \quad (6.26a)$$

$$n_{LiAlCl_4} = \frac{n_{Cl^-}}{4} \cdot \frac{m_{LiAlCl_4} \cdot n_{SO_2} + m_{Wasser}}{m_{Tit}} \cdot \frac{m_{gesamterRaum}}{m_{LiAlCl_4} \cdot n_{SO_2}} \quad (6.26b)$$

Gleichung 6.26a und 6.26b ergeben ineinander eingesetzt und umgeformt Gleichung 6.25. Gleichung 6.25 kann nun als Grundlage für eine Abschätzung des

Größtfehlers verwendet werden, indem nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz die partiellen Ableitungen der fehlerbehafteten Größen gebildet werden. Der Gesamtfehler für die Konzentration Δc errechnet sich wie folgt [218] (wegen der Übersichtlichkeit wird für c_{LiAlCl_4} und $\rho_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}^{25 \text{ } ^\circ C}$ in den Gleichungen 6.27 lediglich c und ρ verwendet):

$$\Delta c = \left| \frac{\partial c}{\partial n_{Cl^-}} \right| \cdot \Delta n_{Cl^-} + \left| \frac{\partial c}{\partial \rho} \right| \cdot \Delta \rho + \left| \frac{\partial c}{\partial m_{Tit}} \right| \cdot \Delta m_{Tit} + \left| \frac{\partial c}{\partial m_{Wasser}} \right| \cdot \Delta m_{Wasser} + \left| \frac{\partial c}{\partial m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}} \right| \cdot \Delta m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2} \quad (6.27a)$$

$$c'_1 = \frac{\partial c}{\partial n_{Cl^-}} = \frac{\rho \left(1 + \frac{m_{Wasser}}{m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}} \right)}{4 \cdot m_{Tit}} \quad (6.27b)$$

$$c'_2 = \frac{\partial c}{\partial \rho} = \frac{n_{Cl^-} \cdot \left(1 + \frac{m_{Wasser}}{m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}} \right)}{4 \cdot m_{Tit}} \quad (6.27c)$$

$$c'_3 = \frac{\partial c}{\partial m_{Tit}} = - \frac{n_{Cl^-} \cdot \rho \left(1 + \frac{m_{Wasser}}{m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}} \right)}{4 \cdot (m_{Tit})^2} \quad (6.27d)$$

$$c'_4 = \frac{\partial c}{\partial m_{Wasser}} = \frac{n_{Cl^-} \cdot \rho}{4 \cdot m_{Tit} \cdot m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}} \quad (6.27e)$$

$$c'_5 = \frac{\partial c}{\partial m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}} = - \frac{n_{Cl^-} \cdot \rho \cdot m_{Wasser}}{4 \cdot m_{Tit} \cdot (m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2})^2} \quad (6.27f)$$

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz auf die erste Hittorf-Messung angewandt (siehe Tabelle 7.7), zeigt, dass 90% des Größtfehlers durch die drei Wägeschritte verursacht werden (Gleichung 6.27d, 6.27e und 6.27f). Mit einem Beitrag von 65% zum Größtfehler ist die Wägegenauigkeit des Titranten m_{Tit} ausschlaggebend für eine genauere Bestimmung der Konzentration. Für die weiteren Hittorf-Messungen wurden die Volumina und Gefäßgrößen so gewählt, dass die Masse von 310 g (maximal zulässiges Gewicht des Wägeguts) nicht überschritten wurde und mit einer genaueren Waage⁷ die Wägung vorgenommen werden konnte.

⁷genaue Modellbezeichnungen sind auf Seite 97 zu finden

Eine Verbesserung der Wägegenauigkeit bei der Masse des zu hydrolysierenden Elektrolyten $m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}$ und bei der Masse des Wassers m_{Wasser} , das zur Hydrolyse benötigt wird, steigert die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung zusätzlich. Schlussendlich beträgt der Größtfehler nur noch ca. 0,2% anstatt 1% durch die Verwendung von Waagen mit höherer Genauigkeit. Die Bestimmung von m_{Wasser} erfolgte fortan mit einer *Mettler AT201* (Genauigkeit 0,01 g; vorher 0,05 g) und die Bestimmung von $m_{LiAlCl_4 \cdot nSO_2}$ und m_{Tit} mit einer *Mettler Toledo PB303-L* (Genauigkeit 0,001 g; vorher 0,01 g).

7. Messungen und Ergebnisse

7.1. Dichtemessungen

Wie bereits erwähnt, ist die Dichtemessung sehr genau. In Tabelle 7.1 wurden die Dichten zusammen mit den durch Titration ermittelten Konzentrationen (siehe Tabelle 7.10, 7.13 und 7.16) zusammengefasst. Trägt man diese Daten gegeneinander auf, wie in Abbildung 7.1 dargestellt, kann man einen linearen Zusammenhang erkennen.

$$c = -101,8812 + 62,8543\rho^{25\text{ }^\circ\text{C}} \quad (7.1)$$

c : Konzentration, erhalten durch Titration

$\rho^{25\text{ }^\circ\text{C}}$: Dichte des Elektrolyten bei 25 °C

$\sigma = 0,0103$ (Standardfehler)

Probe	c mol · L ⁻¹	$\rho^{25\text{ }^\circ\text{C}}$ g · cm ⁻³
Elektrolyt 1	6,1936	1,71965
Elektrolyt 2	6,2008	1,71930
Anodenraum Messung 1	6,3613	1,72210
Mittelraum Messung 1	6,2612	1,72066
Anodenraum Messung 2	6,4413	1,72320
Mittelraum Messung 2	6,2609	1,72039
Anodenraum Messung 3	6,4403	1,72338
Mittelraum Messung 3	6,3300	1,72164
Anodenraum Messung 4	6,3922	1,72267
Mittelraum Messung 4	6,3146	1,72155

Tabelle 7.1. Zusammenstellung ausgewählter Dichten des Elektrolyten LiAlCl₄ x 1,6 SO₂ nach verschiedenen Hittorf-Messungen bzw. des Ausgangselektrolyten und den entsprechenden Konzentrationen, die durch Titration erhalten wurden (siehe Kapitel 6.4 und 7.7)

Somit wäre es auch möglich, die Konzentrationsunterschiede des Elektrolyten nach der Hittorf-Messung in den einzelnen Räumen der Messzelle über die Dichte zu ermitteln. Die sehr arbeitsintensive Aufbereitung des Elektrolyten, um schlussendlich durch Titration die Konzentration des Elektrolyten zu bestimmen, würde entfallen und es würde zukünftig ausreichen, die Dichten der durchmischten Räume zu vermessen. Der Fehler, der sich aus dem linearen Fit ergibt, ist vergleichbar mit dem Größtfehler der Konzentrationsbestimmung mittels AgNO_3 -Titration, nachdem der Elektrolyt hydrolysiert worden ist (vergleiche Tabelle 7.10, 7.13 und 7.16). Die Fehlerbalken in Abbildung 7.1 entsprechen diesem Größtfehler (siehe auch Kapitel 7.7). Der Fehler bei der Konzentrationsbestimmung konnte durch Verwendung einer genaueren Waage deutlich minimiert werden, so dass eine ausreichend genaue Konzentrationsbestimmung, die für eine sinnvolle Hittorf-Messung essentiell ist, möglich ist.

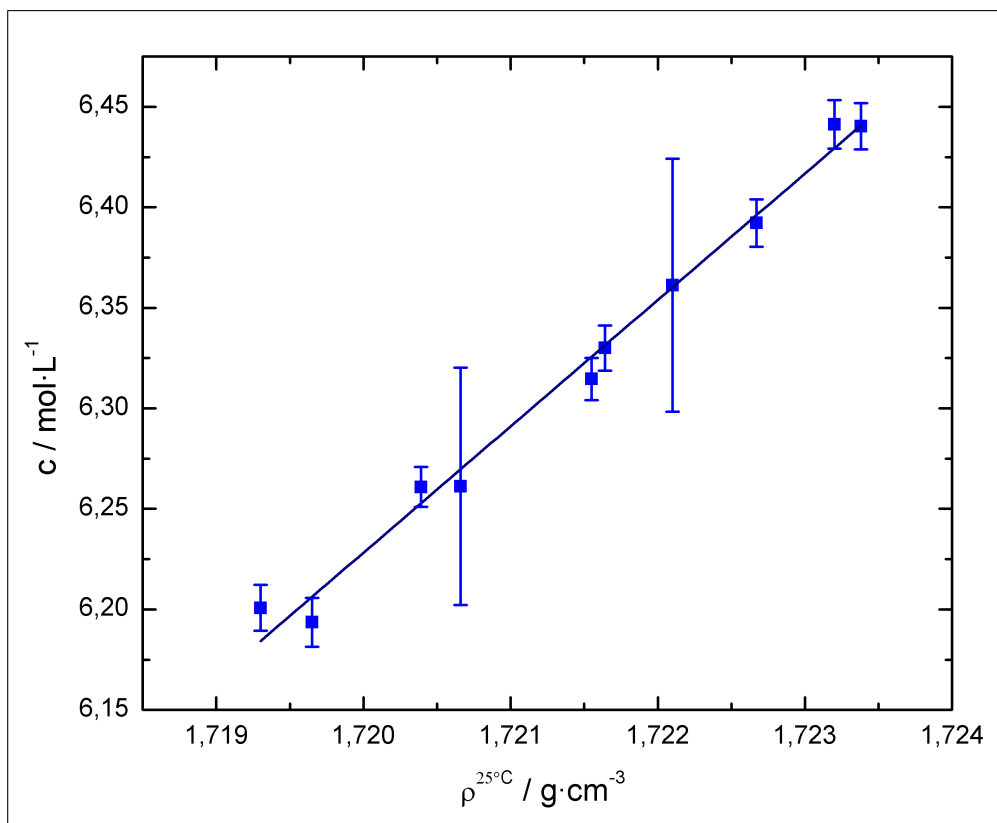


Abbildung 7.1. Lineare Korrelation der Dichte mit der molaren Konzentration des Elektrolyten im Bereich $6,20 - 6,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [218].¹

¹Die zwei großen Fehlerbalken ergeben sich aus der Größtfehlerbetrachtung. Ein Teil der Wägeschritte für diese Messungen wurde lediglich mit einer 3-stelligen Waage durchgeführt. Für die übrigen Messungen wurde durchgehend eine präzisere 4-stellige Waage verwendet. Dies bedeutet auch eine deutliche Reduktion des Größtfehlers (siehe auch Seite 98 zum Thema Fehlerfortpflanzung).

7.2. Bestimmung der Wasserkontamination im Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$

Der Ausschluss von Wasser bei der Produktion von Sekundär-Batterien ist sehr wichtig, um eine möglichst lange Lebensdauer mit gleichbleibenden Batterieeigenschaften über viele Lade-/Entladezyklen zu gewährleisten. Somit stellt der Wassergehalt von Elektrolyt und Lösungsmittel in der Batterieproduktion eine wichtige Kenngröße für die Qualität der Materialien dar. Damit bei Performance-Tests die Wasserkontamination von verschiedenen Chargen des Elektrolyten nicht eine weitere Variable darstellt, wurden bei der Fortu Research GmbH Versuche unternommen, den Wassergehalt mit IR-Spektroskopie bzw. Karl-Fischer-Titration zu bestimmen. Da hierbei keine stimmigen Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode erprobt, um mittels $^1\text{H-NMR}$ und $^{27}\text{Al-NMR}$ die Wasserkontamination zu bestimmen.

Als Ausgang für die Untersuchung wurden Proben verwendet, die mit einem zusätzlichen vordefinierten Wassergehalt versehen worden sind. Die Dotierung erfolgte durch Adsorption von Wasser an LiCl (Rückwiegen) bevor die Synthese durchgeführt wurde und anschließende Verdünnung mit dem Standardelektrolyt (ohne zusätzlich adsorbiertes Wasser an das Ausgangsmaterial)². Es wurden 4 Proben für diese Untersuchung verwendet, nämlich unbehandelter Elektrolyt (später als *Basiselektrolyt* bezeichnet) und Elektrolyt, der mit zusätzlich 100 ppm, 500 ppm und 1000 ppm Wasser versetzt wurde.

In Abbildung 7.2 ist das ^{27}Al -Spektrum der vier zur Kalibrierung verwendeten Proben dargestellt. Mit steigender Wasserkontamination ist eine deutliche Zunahme des Peaks bei ca. 97 ppm zu erkennen. Die Integrale der beiden dicht benachbarten Peaks bei 102 ppm und 97 ppm wurden schließlich mit Hilfe der Deconvolution-Funktion, die in die NMR-Spektren Auswertesoftware *1D WinNMR 6.2* der Firma Bruker integriert ist, separiert. Es ist jedoch zu sehen (Tabelle 7.2), dass die Integrale nicht spezifisch sind und nicht linear mit der Wasserkontamination korrelieren. Dennoch konnten Takahashi et al. bei der $^{27}\text{Al-NMR}$ -Untersuchung der ionischen Flüssigkeit $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ (1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Chlorid) nachweisen, dass sich der Peak bei 97 ppm durch gezielte Kontamination mit Wasser erhöht [228]. Franzen et al. konnte außerdem durch Massenspektroskopie nachweisen, dass es sich hierbei um die Spezies $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}^-$ bzw. $\text{Al}_2\text{OCl}_5^-$ handelt [229], die durch Hydrolyse des sehr

²Probenbereitung durch die Fortu Research GmbH

feuchtigkeitsempfindlichen Salzes entsteht. Der Peak bei 102-103 ppm im ^{27}Al -Spektrum kann eindeutig der Spezies AlCl_4^- zugeordnet werden [228, 230], wie es in dem Unterkapitel 7.5.2 nochmals genauer diskutiert wird.

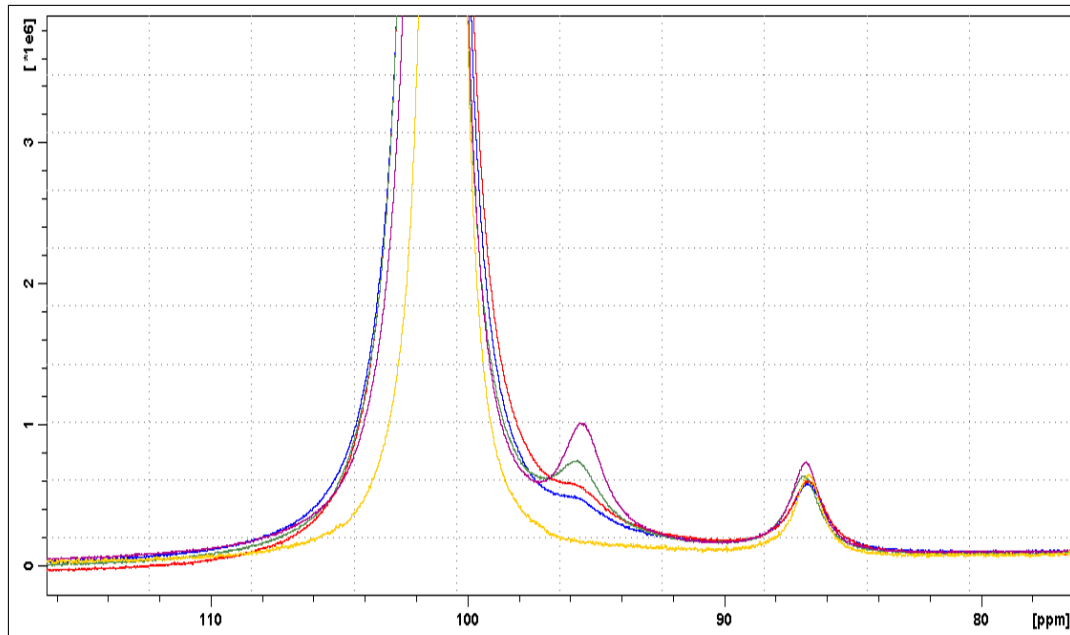


Abbildung 7.2. ^{27}Al -Spektrum der Proben mit verschiedenen Wassergehalten; (blau) Basiselektrolyt, (rot) Basiselektrolyt + 100 ppm H_2O , (grün) Basiselektrolyt + 500 ppm H_2O , (violett) Basiselektrolyt + 1000 ppm H_2O , (gelb) $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$ Elektrolyt mit sehr niedrigem Wassergehalt ³

Da grundlegend keine Protonen in dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$ vorhanden sein sollten, wurden ^1H -Spektren aufgenommen. In den ^1H -Spektren ist bei $\delta = 4,5$ ppm ein dominanter Peak zu sehen, dessen Integral für die Bestimmung der Wasserkontamination in dem Elektrolyten herangezogen wurde⁴. Tabelle 7.2 fasst die bisherigen Ergebnisse aus der Auswertung der ^{27}Al - und ^1H -Spektren zusammen. Hierbei wurden die Integrale bei der Probe mit zusätzlich 1000 ppm Wasser auf 1 normiert und die Integrale der restlichen Proben auf diese bezogen.

³Für die Herstellung dieses $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$ Elektrolyten wurde ein Syntheseverfahren verwendet, das auf Reduktion des Wassergehalts optimiert wurde; Bereitstellung der Probe durch die Fortu Research GmbH

⁴Die zugehörigen ^1H -Spektren sind im Anhang A.3 zu finden

7.2. Bestimmung der Wasserkontamination im Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$

	$^1\text{H-NMR}$ $\delta=4,5 \text{ ppm}$	$^{27}\text{Al-NMR}$ $\delta=97 \text{ ppm}$	$^{27}\text{Al-NMR}$ $\delta=102 \text{ ppm}$
Elektrolyt ⁵	0,03	0	0,97
Basiselektrolyt	0,18	0,16	0,93
+100 ppm	0,27	0,34	1,03
+500 ppm	0,65	0,77	1,01
+1000 ppm	1,00	1,00	1,00

Tabelle 7.2. Zusammenstellung der Integrale für die Bestimmung der Wasserkontamination im Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$

In Abbildung 7.3 sind die Integrale aus den ^1H -Spektren gegen die additive Wassergehaltserhöhung aufgetragen. Hier kann man eine lineare Korrelation erkennen und eine Gerade mit folgender Geradengleichung durch die Punkte legen:

$$y = 0,1947 + 8,258 \cdot 10^{-4} \cdot x \quad (7.2)$$

x: additiver Wassergehalt in [ppm]

y: Integral des Peaks im ^1H -Spektrum relativ zur Probe mit 1000 ppm zusätzlichem Wassergehalt

Die Standardabweichung für die Geradengleichung 7.2 beträgt $\sigma=0,035$; das entspricht einer Bestimmung des ursprünglichen Wassergehalts auf $\pm 40 \text{ ppm}$. Außerdem errechnet sich ein ursprünglicher Wassergehalt des undotierten Basiselektrolyten von $236 \pm 40 \text{ ppm}$. Subtrahiert man das Integral des undotierten Elektrolyten von den Integralen der übrigen Proben, so erhält man ein Verhältnis von $10 : 5,7 : 1,1$. Dies entspricht in guter Näherung dem zusätzlich eingebrachten Wasser ($1000 \text{ ppm} : 500 \text{ ppm} : 100 \text{ ppm}$). Diese Methode ist daher gut geeignet für eine relativ schnelle Wasserkontaminationsbestimmung an dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$.

Außerdem konnte die Firma Fortu Research GmbH die Synthesevorschrift für den Elektrolyten dahingehend verbessern, dass die Wasserkontamination des Elektrolyten $< 40 \text{ ppm}$ beträgt. Das ist sowohl an dem fehlenden Peak bei ca. 97 ppm im ^{27}Al -Spektrum (gelbe Kurve in Abbildung 7.2) als auch in dem sehr kleinen Protonensignal im ^1H -Spektrum (siehe Tabelle 7.2 und das Spektrum A.7 im Anhang) zu sehen.

⁵veränderte Synthesevorschrift der Firma Fortu Research GmbH, um die Wasserkontamination deutlich zu verringern

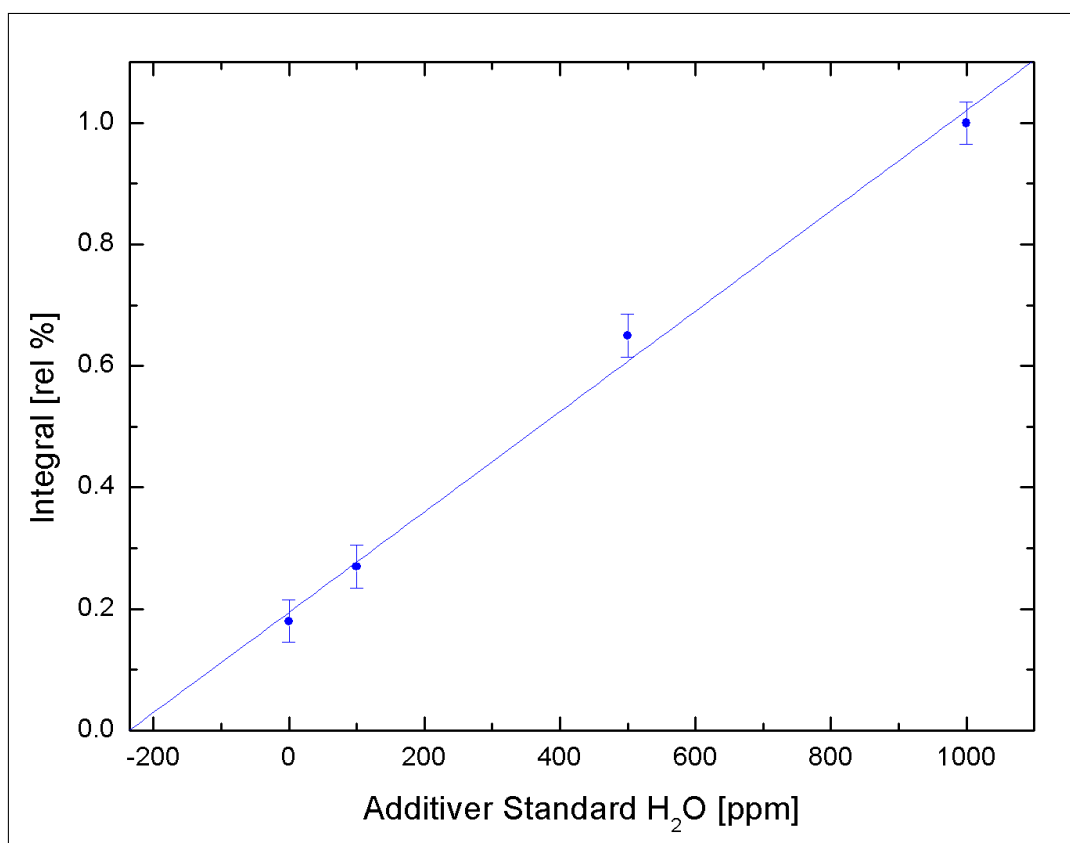


Abbildung 7.3. Summe der Integrale über die Protonenpeaks in den ¹H-Spektren gegen additive Wassergehaltserhöhung

7.3. Reinheit des verwendeten Elektrolyten

7.3.1. Synthese von LiAlCl_4

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ausschließlich der Elektrolyt LiAlCl_4 x 1,6 SO_2 der Firma *Fortu Research GmbH* verwendet. Um jedoch den Peak bei ca. 87 ppm im ^{27}Al -Spektrum zu erklären, wurde eigens eine Synthese durchgeführt, da eventuell eine Eisenkontamination im Grundmaterial (AlCl_3)⁶ durch eine Al-Fe-Kopplung diesen Peak verursacht.

Die Herstellung des Lithiumtetrachloroaluminats ist bei Finke [231], Wichtendahl [232] oder Manicki [233] beschrieben. Es wurden äquimolare Mengen von gereinigtem AlCl_3 und LiCl (*Sigma Aldrich*, Reinheit: $\geq 99,99\%$) eingewogen und unter Atmosphärenausschluss auf 150°C bis 160°C erhitzt. Es bildet sich dann eine Schmelze von LiAlCl_4 .

Reinigung von AlCl_3

Zur Reinigung des Aluminiumchlorids wurde auf Basis von Robinson und Oosteryoung [234, 235] eine für den Labormaßstab gebräuchliche AlCl_3 -Sublimationsapparatur entworfen (siehe Grafik 7.4).

In die Apparatur (250 mL Schlenk-Rundkolben) werden in der Glovebox ca. 150 g AlCl_3 (*Merck KGaA*, Reinheit: $\geq 98\%$, wasserfrei sublimiert und gepulvert zur Synthese), 1,5 g NaCl ⁷ (ca. 1 Gew%), 5-10 cm lange Aluminiumspäne (*Fluka AG*, Reinheit: puriss.) und ein Rührfisch gegeben. In das 90° -Winkelstück aus Duranglas werden ebenfalls noch Aluminiumspäne gesteckt. Die Schliffverbindungen werden mit PTFE-Dichtringen (Glindemann) abgedichtet und mit Metall-Schliffklemmen gesichert. Die unter Atmosphärenausschluss befüllte Apparatur wird nun außerhalb der Glovebox in einem Abzug fixiert und der Rundkolben mit dem zu reinigenden AlCl_3 von einem Heizpilz umgeben. Außerdem wird das Winkel-Verbindungsstück zusätzlich mit einem regelbaren elektrischen Heizschlauch umwickelt. Der Produktkolben, in den das sublimiert AlCl_3 wieder pulverförmig erstarrt, wird mit einer Ethanol-Trockeneismischung gekühlt. Nach Erreichen von ca. 150°C im Edukt-Kolben bildet sich unter Rühren eine bräunlich bis schwarze flüssige Phase von NaAlCl_4 , in der sich bevorzugt ionische Verunreinigungen lösen [234, 235]. Darüber bildet sich eine glasartige, poröse

⁶Hinweis der Firma *Fortu Research GmbH*

⁷im Trockenschrank bei 150°C 24 h getrocknet

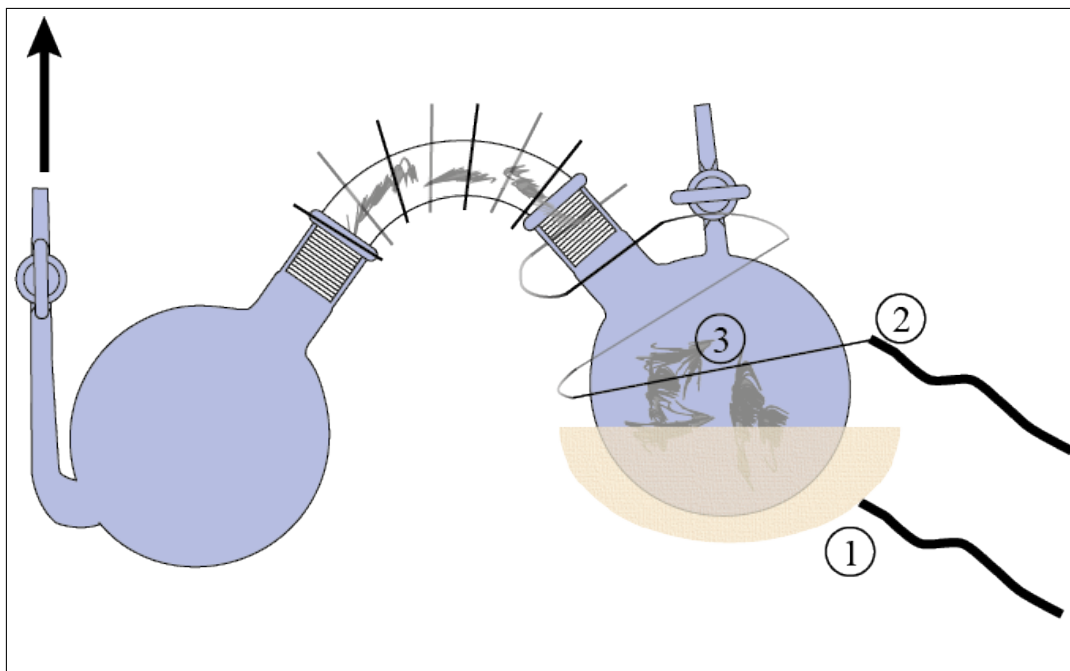


Abbildung 7.4. Apparatur zur Reinigung von AlCl_3 ; 1: regelbarer Heizpilz, 2: regelbarer Heizschlauch, 3: Al-Späne

und klare Kuppel, aus der AlCl_3 sublimiert. Die Aluminiumspäne dienen dabei zur Reduktion flüchtiger Eisenchloride und anderer Schwermetallverbindungen [236]. Dies ist auch an dem rostfarbenen Belag zu sehen, der die Aluminiumspäne überzieht. Die Heizleistung des Heizschlauches wird so eingestellt, dass sich an der Wand des Winkelstücks kein AlCl_3 abscheidet. Außerdem wird auf der Seite des Produktkolbens sukzessive Vakuum gezogen. Nach 1-2 Stunden ist die Reinigung beendet. Das Winkelstück wird unter Stickstoffgegenstrom entfernt und der Produktrundkolben wieder in die Glovebox transferiert.

Reinigung von Schwefeldioxid

Das Schwefeldioxid *Linde AG, Reinheit 3.8* wird vor der Verwendung zur Bildung der Solvatschmelze in einer Kühlfalle über Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I, basisch, *Merck KGaA*) 24 Stunden getrocknet. Die Apparatur ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Zu- und Ableitung der Kühlfalle ist mit zwei gasdichten *Young-Hähnen* aus PTFE ausgestattet. Die zwei Hälften der Kühlfalle können durch zwei fest miteinander verschraubbare Schalen für den Kugelschliff und einer PTFE-Dichtung zusammengehalten werden⁸.

⁸Für die Anfertigung möchte der Autor den Glasbläsern und der mechanischen Werkstatt an der Universität Regensburg danken



Abbildung 7.5. Kühlfalle zur Entfernung von Wasserspuren aus Schwefeldioxid

Die zu ca. 25% mit Aluminiumoxid befüllte Kühlfalle (Glovebox) wurde in einem mit Ethanol befüllten Thermobehälter mittels eines Kryostaten der Firma *HAAKE (KT 52)* auf unter -10 °C (zwischen -20 °C bis -30 °C) abgekühlt. Anschließend wurde durch einen gereinigten und getrockneten Edelstahl-Wellschlauch⁹ das Schwefeldioxid in die Kühlfalle eingeleitet. Der Auslass der Kühlfalle war mit einem Trockenröhrchen verbunden, das mit *Sicapent* befüllt war (Verhinderung der Wasserrückdiffusion). Dieser Auslass mündete wiederum in eine weitere Kühlfalle (Höhe: 60 cm, Fritte G0 zur Feinverteilung des Gases), die eine konzentrierte Kaliumhydroxid-Lösung enthielt, so dass das austretende

⁹vor Verwendung wurde dieser bei 60 °C im Trockenvakuumschrank für $> 24\text{ h}$ ausgeheizt

Schwefeldioxid größtenteils neutralisiert wurde. Nach Beendigung der Kondensation wurden die beiden *Young-Hähne* geschlossen, die Wellschläuche entfernt und die Schliffverbindungen mit Stopfen verschlossen. Das Schwefeldioxid konnte so mehrere Tage (mindestens jedoch 1 Tag) über Aluminiumoxid getrocknet werden.

Herstellung der $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ -Solvatschmelze

Für die qualitative Herstellung der Solvatschmelze wurden 30 g LiAlCl_4 in einen Rundkolben eingewogen. Die Kühlfalle, die das getrocknete Schwefeldioxid enthielt, wurde auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit dem Eduktkolben über einen Edelstahl-Wellschlauch¹⁰ verbunden. Der Reaktionskolben wurde mittels Ethanol-Trockeneismischung auf ca. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und das getrocknete Schwefeldioxid über den Wellschlauch in den Reaktionskolben geleitet, wo dieses wieder kondensierte. Das überschüssige Schwefeldioxid wurde, wie oben schon beschrieben, neutralisiert. Nachdem ca. 15 - 20 g SO_2 in den Reaktionskolben kondensiert wurden, wurde die Kondensation beendet. Man erhält eine farblose Flüssigkeit (siehe Abbildung 7.6).

7.3.2. Fe-Kontamination

Die Synthese der Solvatschmelze unter vorheriger Aufreinigung des AlCl_3 hat gezeigt, dass man eine farblose Flüssigkeit erhält. Gibt man nun zum Basiselektrolyten 0,2 Gew% Eisenchlorid, so kann eine deutliche orange Färbung erkannt werden (siehe Grafik 7.6, linkes Bild). Durch Zugabe von FeCl_3 erhöht sich im ^{27}Al -NMR-Spektrum der Peak bei ca. 87 ppm. Außerdem wird der Peak bei ca. 102 ppm etwas breiter, was wiederum darauf hindeutet, dass die tetra-koordinierte Aluminium-Spezies einer Austauschreaktion unterliegt. Des Weiteren enthält Abbildung 7.7 das ^{27}Al -NMR-Spektrum von der selbst hergestellten Solvatschmelze. Dies zeigt einen sehr schmalen Peak bei ca. 102 ppm und einen deutlich kleineren Peak bei ca. 87 ppm gegenüber dem Basiselektrolyten und dem mit FeCl_3 dotiertem Basiselektrolyten. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Eisenkontamination sowohl für die gelb/orange Farbe des Elektrolyten als auch für den zusätzlichen Peak bei 87 ppm im ^{27}Al -Spektrum verantwortlich ist

¹⁰vor Verwendung wurde dieser bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenvakuumschrank für $> 24\text{ h}$ ausgeheizt

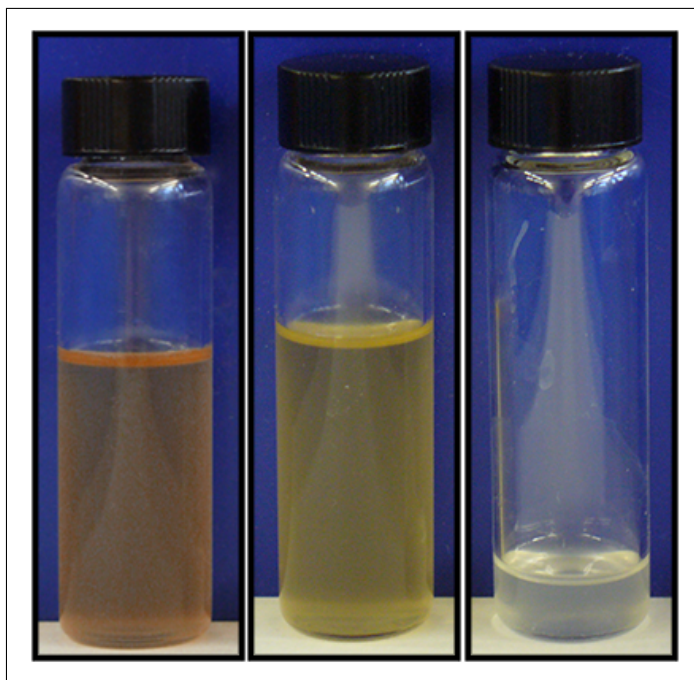


Abbildung 7.6. Vergleich der Solvatschmelze $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ der Firma *Fortu Research GmbH* + 0,2 Gew% FeCl_3 (links), $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ der Firma *Fortu Research GmbH* (Mitte) und der selbst hergestellten Solvatschmelze $\text{LiAlCl}_4 \times z \text{ SO}_2$ ($z=1,5-2$) (rechts)

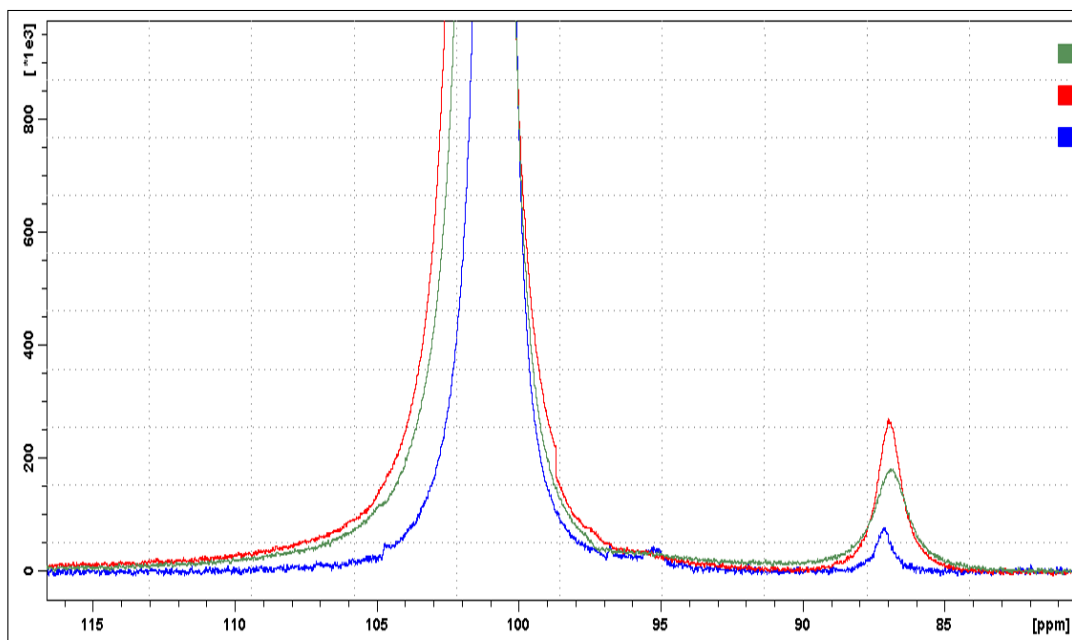


Abbildung 7.7. ^{27}Al -NMR-Spektren des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ (grün)¹¹, des Basiselektrolyten + 0,2 Gew% FeCl_3 (rot) und der selbst hergestellten Solvatschmelze (blau)

7.4. Konzentrationsbestimmung mit ICP-OES

Für die ICP-OES-Messungen wurde ein Spektrometer der Firma *Spektroflame, Spectro Analytical Instruments GmbH, Deutschland* verwendet. Um zu testen, ob die Konzentrationsbestimmung mittels ICP-OES-Messungen ausreichend genau für die Bestimmung der Überführungszahlen nach Hittorf ist, wurde eine Konzentrationsreihe von Lithiumchlorid in 0,5 M Schwefelsäure vermessen und anschließend verschiedene Konzentrationen des hydrolysierten Elektrolyten LiAlCl_4 in Schwefeldioxid bestimmt¹². Die Verdünnung erfolgte ebenfalls mit der gleichen 0,5 M H_2SO_4 . In Tabelle 7.3 sind die zur Kalibrierung verwendeten Konzentrationen von LiCl und die resultierenden Signale zusammengefasst. In Abbildung 7.8 sind die Daten dargestellt und mit folgender Geradengleichung gefittet:

$$s = 10015 + 6,37573 \cdot 10^5 c \quad (7.3)$$

c: LiCl Konzentration

s: ICP-OES-Signal

σ : 21378

c mmol · kg ⁻¹	cps · 10 ⁵
5,832	34,3400
2,691	17,9400
1,418	9,82176
0,707	4,89990
0,210	1,36939
0,026	0,152984

Tabelle 7.3. LiCl-Konzentration in 0,5 M H_2SO_4 und Messsignal des ICP-OES

Mittels Gleichung 7.3 wurde die Konzentration von verdünnten hydrolysierten Proben des Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Die doppelte Konzentrationsbestimmung bestätigt die Hinweise (Standardabweichung der Regressionsgerade von etwa 1 %), dass weniger gute Ergebnisse als durch Titration mit AgNO_3 erreicht werden können.

¹¹ von Fortu Research GmbH bereitgestellt

¹²Für die Unterstützung und die Durchführung der ICP-OES-Messungen sei Herrn J. Rewitzer und Frau Dr. S. Schmied recht herzlich gedankt

Probe	c mmol · kg ⁻¹	cps · 10 ⁶	c (hydrolysiertes Elektrolyt) mmol · g ⁻¹	Δ
Mittel 2009/1	2,1035	1,35	0,4133	3,7%
Mittel 2009/2	1,4412	0,926312	0,3979	
Anode 2009/1	1,89139	1,22	0,4000	0,8%
Anode 2009/2	1,87375	1,20	0,4034	
Verdünnt 1	1,39071	0,893863	0,2573	2,7%
Verdünnt 2	0,54073	0,347548	0,2504	

Tabelle 7.4. Berechnete Lithiumionen-Konzentration aus Gleichung 7.3 und Rückrechnung auf die Lithiumionen-Konzentration im hydrolysierten Elektrolyten

Die Reproduzierbarkeit der Konzentrationsbestimmung mittels ICP-OES ist somit als deutlich schlechter einzustufen (*vergleiche Kapitel 6.6.2 über die Konzentrationsbestimmung mittels Titration*).

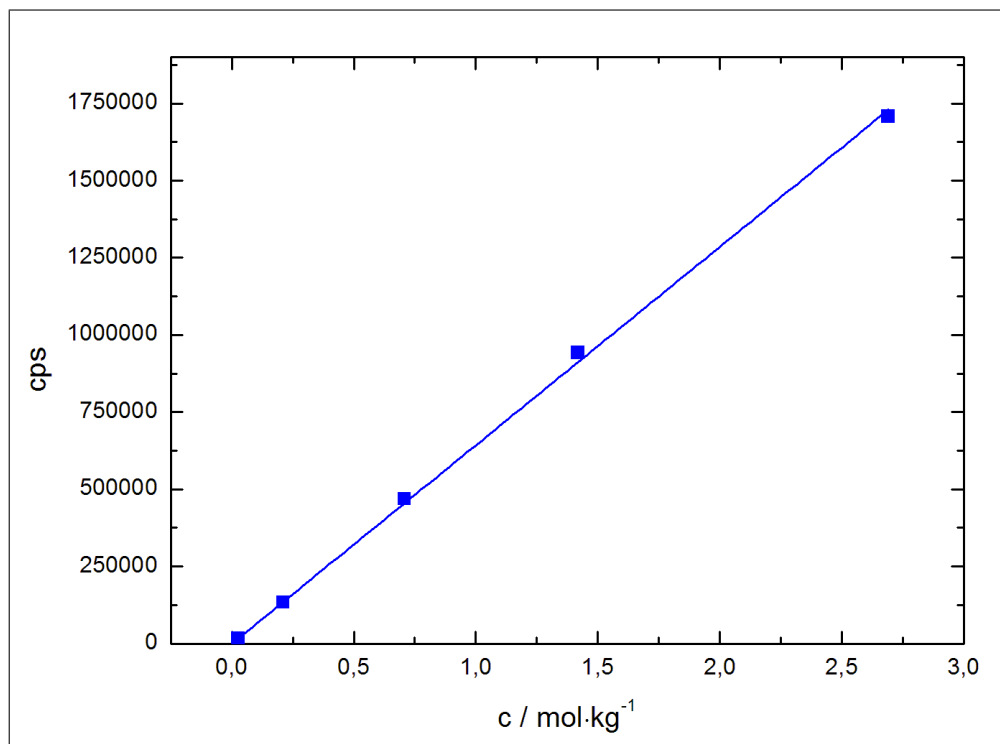


Abbildung 7.8. Kalibriergerade zur Berechnung der Lithiumionen-Konzentrationen

7.5. Leitfähigkeitsmessungen

Bei den Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde der Einfluss von zusätzlichem Lithiumfluorid bzw. Aluminiumchlorid auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten untersucht, da diese Modifikationen Vorteile für die Batterie im Gesamten haben können.

7.5.1. $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit LiF-Zusatz

Der Elektrolyt $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ weist gegenüber einem üblichen Standardelektrolyten in Lithiumionenbatterien mit $55,6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine ca. 6-fach höhere Leitfähigkeit auf. Eine 1-molare Lösung von LiPF_6 in EC/DMC 1/2 besitzt bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Leitfähigkeit von $10,0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [237]. Diese Eigenschaft verringert den Innenwiderstand in einer Batterie und macht den Elektrolyten auch interessant für Hochstrom-Anwendungen. Wird nun der Elektrolyt mit Lithiumfluorid versetzt, kann bei niedrigen Temperaturen bis Raumtemperatur keine drastische Abweichung der Leitfähigkeit gegenüber dem reinen Elektrolyten erkannt werden. Erst bei erhöhten Temperaturen misst man niedrigere Leitfähigkeiten (max. 20 % niedriger bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$). Diese sind aber immer noch deutlich höher als die des Standardelektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien. In Abbildung 7.9 sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten κ vergleichend aufgetragen.

Hier sei angemerkt, dass aufgrund der „gelartigen“ Struktur dieses Elektrolyten nicht die Leitfähigkeitsmesszelle verwendet werden konnte, wie sie in Kapitel 6.1.3 beschrieben ist. Deswegen kam hier eine Tauchmesszelle der Firma *Metrohm* (Zellkonstante $B = 1,0 \text{ cm}^{-1}$) und ein Konduktometer (*Conductometer 712*) der Firma *Metrohm* zum Einsatz. Auch diese Messzelle wurde in der *Glovebox* unter Ar-Schutzatmosphäre befüllt und zusammengebaut.

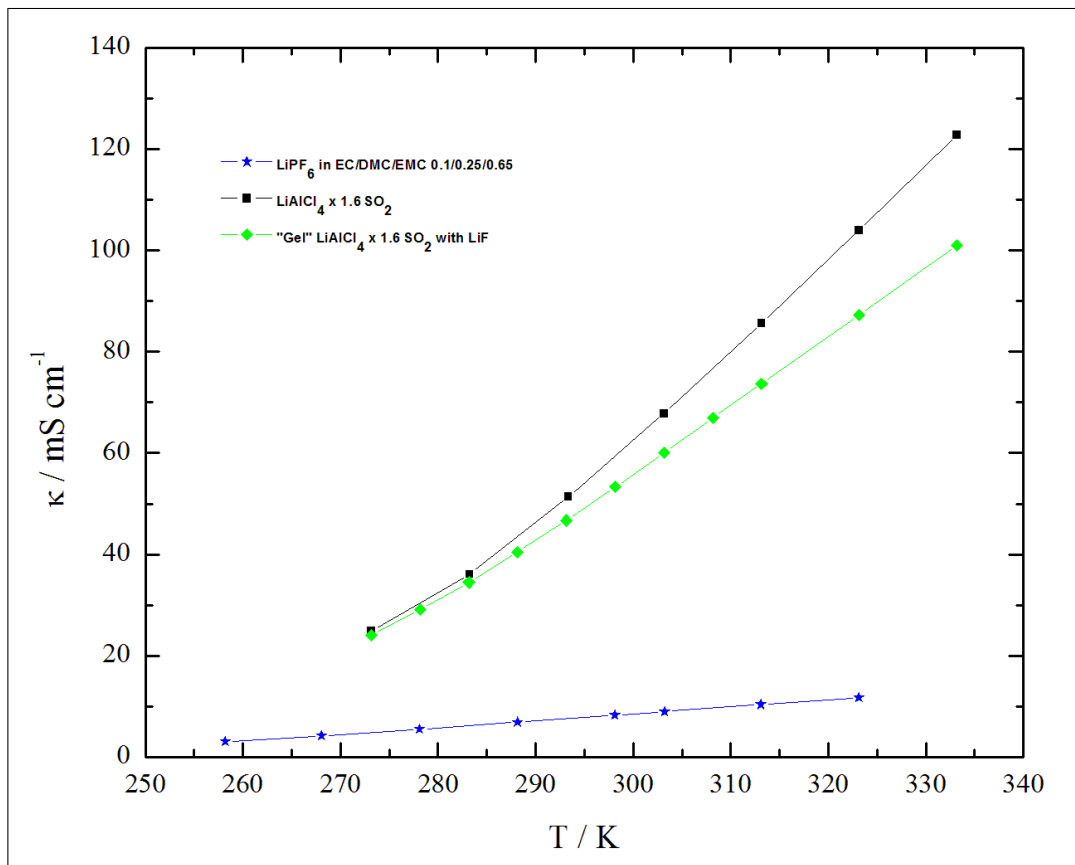


Abbildung 7.9. Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$, $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit LiF und 1,45 M LiPF_6 in EC/DMC/EMC 0,1/0,25/0,65[86] (Wertetabelle im Anhang Tabelle A.1).

7.5.2. $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit AlCl_3 -Zusatz

In Abbildung 7.10 ist die abnehmende Leitfähigkeit bei steigender AlCl_3 -Konzentration deutlich zu erkennen. Dieses Ergebnis rührt daher, dass AlCl_3 und AlCl_4^- assoziieren und sich Al_2Cl_7^- -Ionen bilden. Nach Stokes nimmt die Einzelionengrenzleitfähigkeit λ_j^0 ab, wenn der Teilchenradius a_j zunimmt (siehe Unterkapitel 3.1.3 für Details):

$$\lambda_j^0 = \frac{|z_j|^2 F e_0}{6\pi\eta a_j}$$

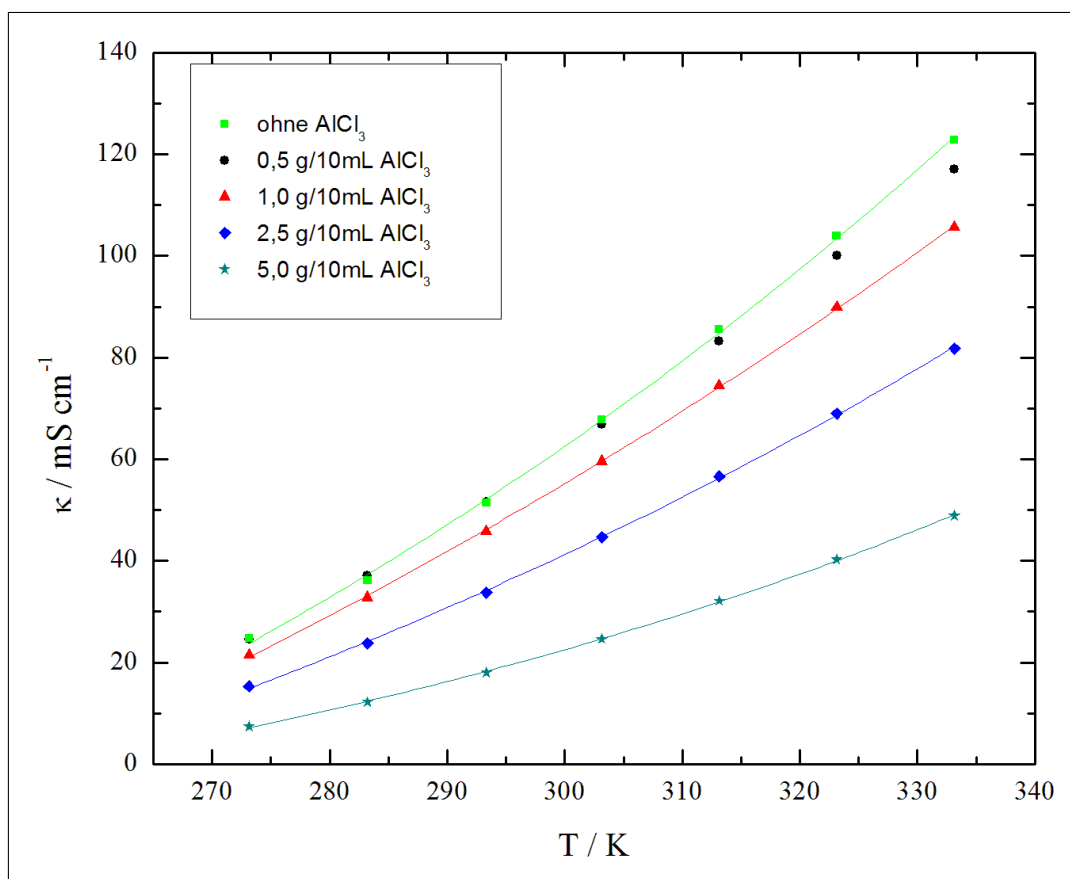


Abbildung 7.10. Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit zusätzlichem AlCl_3 (Wertetabelle im Anhang A.2).

Um die Leitfähigkeitsmessergebnisse und die Erklärung für die Abnahme der Leitfähigkeit mit steigendem AlCl_3 -Gehalt zu untermauern, wurden ^{27}Al -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 7.11 zusammengefasst. Man erkennt, dass bei dem Basiselektrolyten ($\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$) ein scharfer Peak bei ca. 101 ppm auftritt. Mit steigender AlCl_3 -Konzentration tritt eine Verbreiterung dieses Peaks auf. Dies ist auf die Ausbildung einer

Al_2Cl_7 -Spezies zurückzuführen. Dieser Sachverhalt wurde auch von Takahashi et al. [228] am System AlCl_3 -EMIC und von Gray et al. [238] beschrieben. Wenn das Verhältnis von AlCl_3 zu Cl^- 1:1 beträgt, liegt nur eine AlCl_4^- -Spezies vor, das auch durch einen scharfen Peak im ^{35}Cl -Spektrum bestätigt werden kann [228]. Steigt der AlCl_3 -Gehalt bildet sich ein komplexeres Spektrum aus, das auf verbrückende Chloridionen hinweist, die starken Austauschprozessen unterliegen (große Linienbreite) [228]. Dass starke Austauschprozesse vorliegen, wenn AlCl_3 im Überschuss vorhanden ist, kann auch an dem System LiAlCl_4 in SO_2 beobachtet werden. In Abbildung 7.11 ist die starke Linienverbreiterung des vorher dominanten Peaks bei ca. 101 ppm mit steigendem AlCl_3 -Gehalt zu erkennen, die von der hohen Austauschdynamik herrührt.

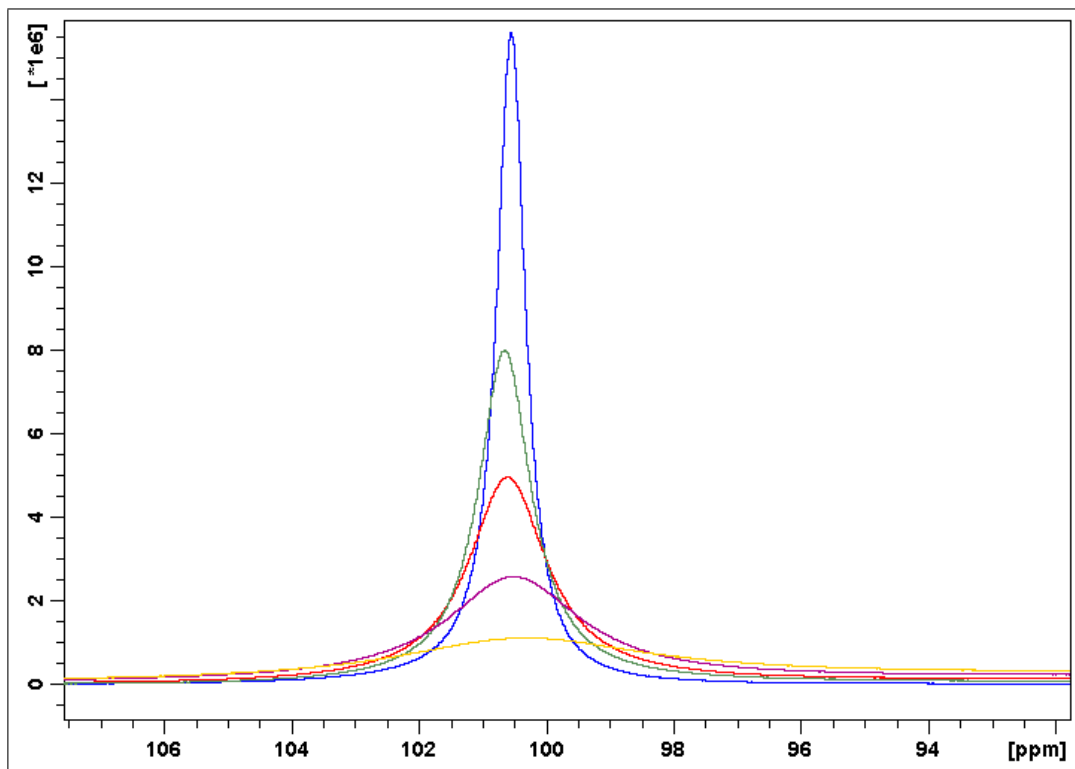


Abbildung 7.11. ^{27}Al -Spektren von $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$ mit zusätzlicher Zugabe unterschiedlicher AlCl_3 -Mengen; blau: Basiselektrolyt, grün: $+50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, rot: $+100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, lila: $+250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, gelb: $+500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

7.5.3. 4,7 M LiAlCl₄ in SO₂

Die Überföhrungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR-Messung wurde auch an einer weniger konzentrierten L6sung des Elektrolyten LiAlCl₄/SO₂ durchgeföhrt. Die Herstellung dieses Elektrolyten erfolgte durch Verdünnen des Basiselektrolyten mit getrocknetem Schwefeldioxid (siehe Kapitel 7.3.1). Um eine Abschätzung über die Assoziation in dieser L6sung zu geben, wurde der *Haven ratio* bestimmt (siehe Kapitel 4.2.3). Hierfür wird die molare Leitfähigkeit des Elektrolyten bei der entsprechenden Temperatur benötigt. In Abbildung 7.12 sind die temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeitswerte des 4,7 molaren Elektrolyten vergleichend zum Basiselektrolyten (6,2 mol · L⁻¹) dargestellt.

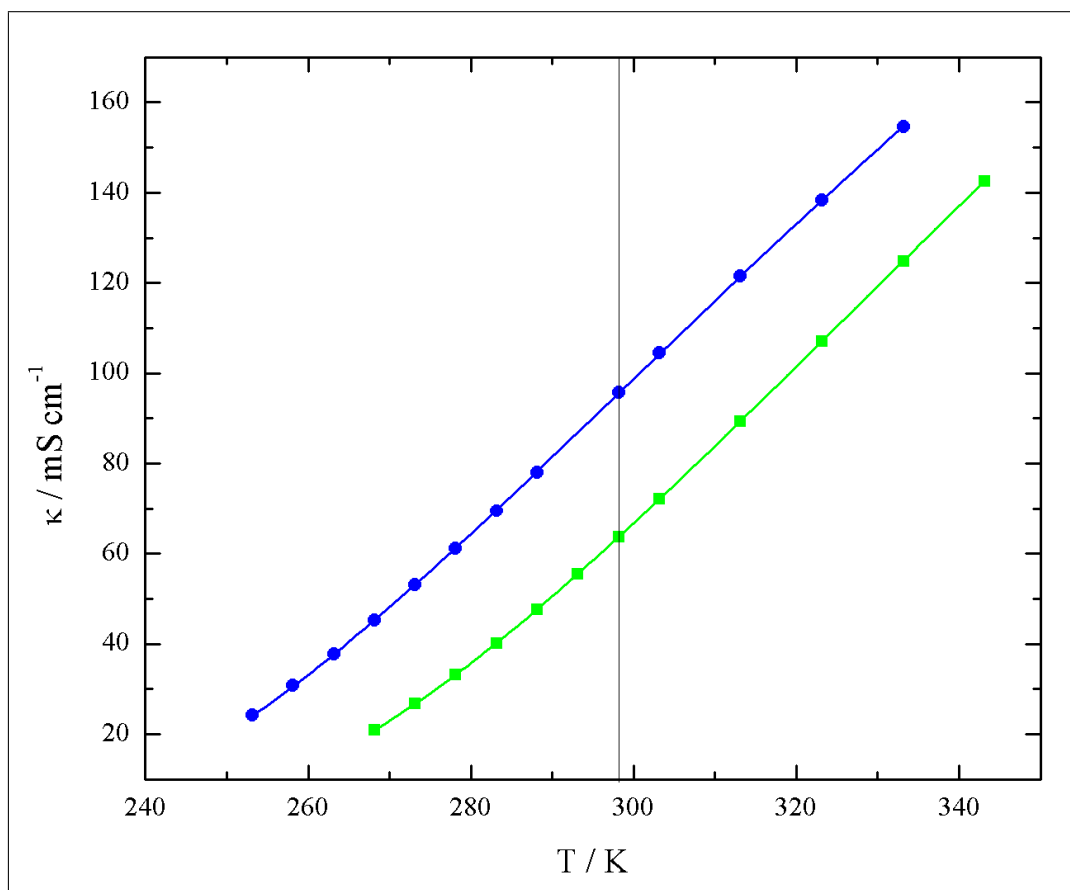


Abbildung 7.12. Spezifische Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von einer 4,7 mol · L⁻¹ (●) und einer 6,2 mol · L⁻¹ (■) LiAlCl₄ L6sung in SO₂ [218] (Wertetabelle im Anhang A.3).

Die temperaturabhängige Leitfähigkeit folgt keinem Arrhenius-Verhalten; jedoch kann der Verlauf sehr gut mit der empirischen Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) (Gleichung 7.4 [125, 126, 127]) gefittet werden (siehe Abbildung 7.13). Das ist konsistent mit den Beobachtungen an konzentrierten L6-

sungen von LiPF_6 in einer Mischung organischer Lösungsmittel [239].

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(\frac{-B'}{T - T'_0}\right) \quad (7.4)$$

- κ_0 : spezifische Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
 B' : Fittingparameter
 T'_0 : ideale Glasübergangstemperatur

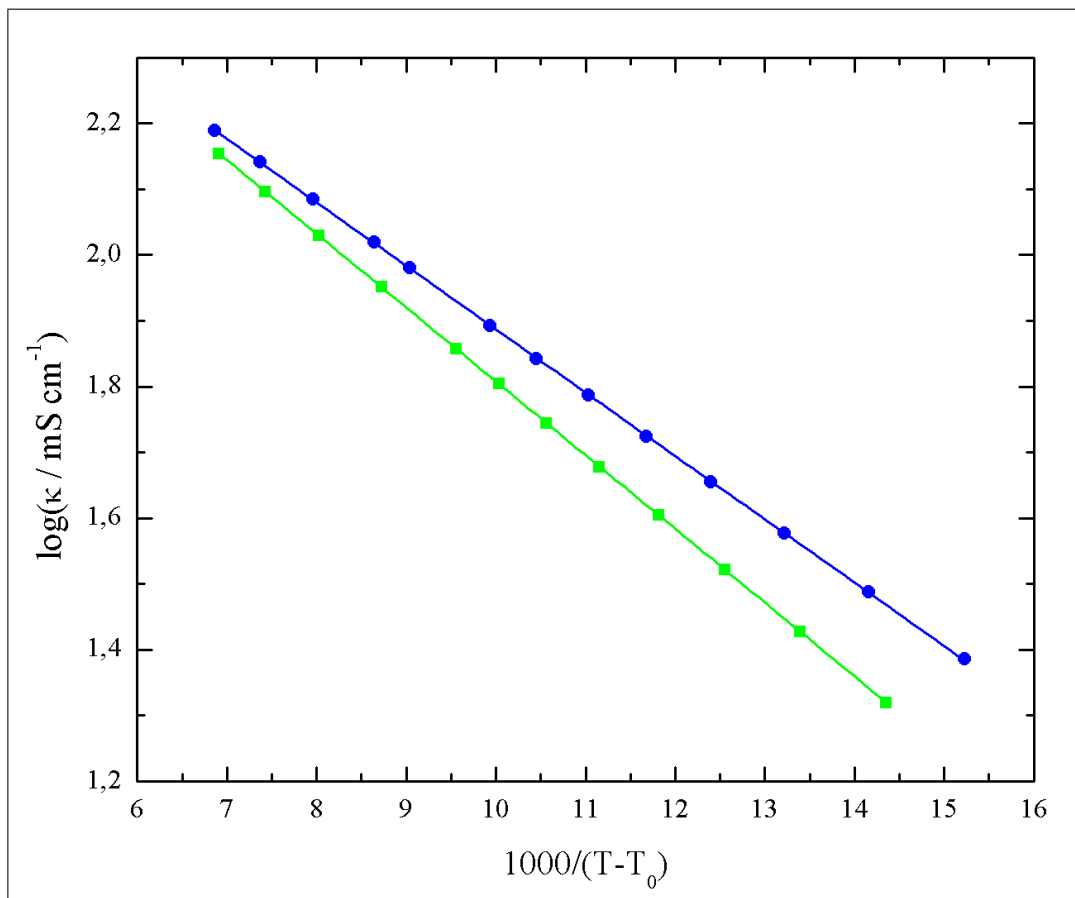


Abbildung 7.13. VFT-Fit der spezifischen Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von einer 4,7 (●) und 6,2 mol · L⁻¹ (■) LiAlCl_4 Lösung in SO_2 [218]

7.6. Dampfdruckmessungen

Für die Dampfdruckmessungen wurden je zwei Messungen durchgeführt und diese gemeinsam in Abbildung 7.14 aufgetragen¹³. Durch diese Untersuchung sollte gezeigt werden, ob sich durch Hinzufügen von äquimolaren Mengen (bezüglich des Schwefeldioxids) Lithiumfluorid, der Elektrolyt $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ gelieren lässt oder sich zumindest der Dampfdruck erniedrigen lässt. Eine weitere Dampfdruckerniedrigung gegenüber dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ wäre ein zusätzlicher Vorteil für die Anwendung in Batterien. Der Dampfdruck des sehr hochkonzentrierten Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ (19 kPa bei 303,15 K) ist etwa um den Faktor 20 reduziert gegenüber dem Dampfdruck des reinen Schwefeldioxids (460 kPa bei 303,15 K [240]). Sollten sich zusätzlich größere Mengen LiF lösen (was wenig plausibel ist, da die Gitterenergie von LiF sehr hoch ist), oder sich ein Netzwerk aus Fluorosulfinat-Anionen bilden, wie dies von der Fortu Research GmbH vorgeschlagen wurde, müsste eine deutliche Dampfdruckerniedrigung zu erkennen sein. Die Ergebnisse bestätigen allerdings unsere Vermutung, dass es sich bei der gel-artigen homogenen Substanz lediglich um eine Suspension von festem LiF in dem Elektrolyten handelt. Die etwas höheren Dampfdrücke bei der Probe mit LiF-Zusatz lassen sich wohl dadurch erklären, dass sich bei steigender Temperatur eine brüchige, dünne Schicht auf der Lösung gebildet hat. Diese bildet sich wahrscheinlich dadurch an der Grenzfläche gasförmig/flüssig aus, da durch Anwesenheit von LiF-Partikel an der Grenzfläche LiAlCl_4 auskristallisiert. Dies stellt eine zusätzliche Grenzfläche dar, die die Rückdiffusion in die Elektrolytlösung behindert. Diese Erklärung wird auch dadurch untermauert, dass beim Abkühlen deutlich länger gewartet werden musste, um einen konstanten Druck zu messen als für die reine Elektrolytlösung.

Die Skalierung der Ordinate und der Abszisse in Abbildung 7.14 ergeben sich aus der Betrachtung der Clausius-Clapeyron-Gleichung 6.7. Obwohl bekannt ist, dass diese Gleichung nicht für derartige Elektrolytlösungen gültig ist, wird die Auftragung dennoch als sinnvoll erachtet. Bei dieser Wahl der Skalierung können die Messdaten mit einer Geradengleichung gefittet werden und aus der Steigung eine gute Abschätzung für die Verdampfungsenthalpie (näherungsweise temperaturunabhängig) erhalten werden. Die Fitparameter sind im Anhang in Tabelle A.7 zusammengestellt. Die daraus abgeschätzten Verdampfungsent-

¹³Herrn Gottfried Suppan sei gedankt, der unter anderem diese Messungen im Zuge einer Bachelorarbeit durchführte

¹⁴Dank gilt hier Herrn Christoph Stock, der die COSMO-RS-Berechnung durchgeführt hat

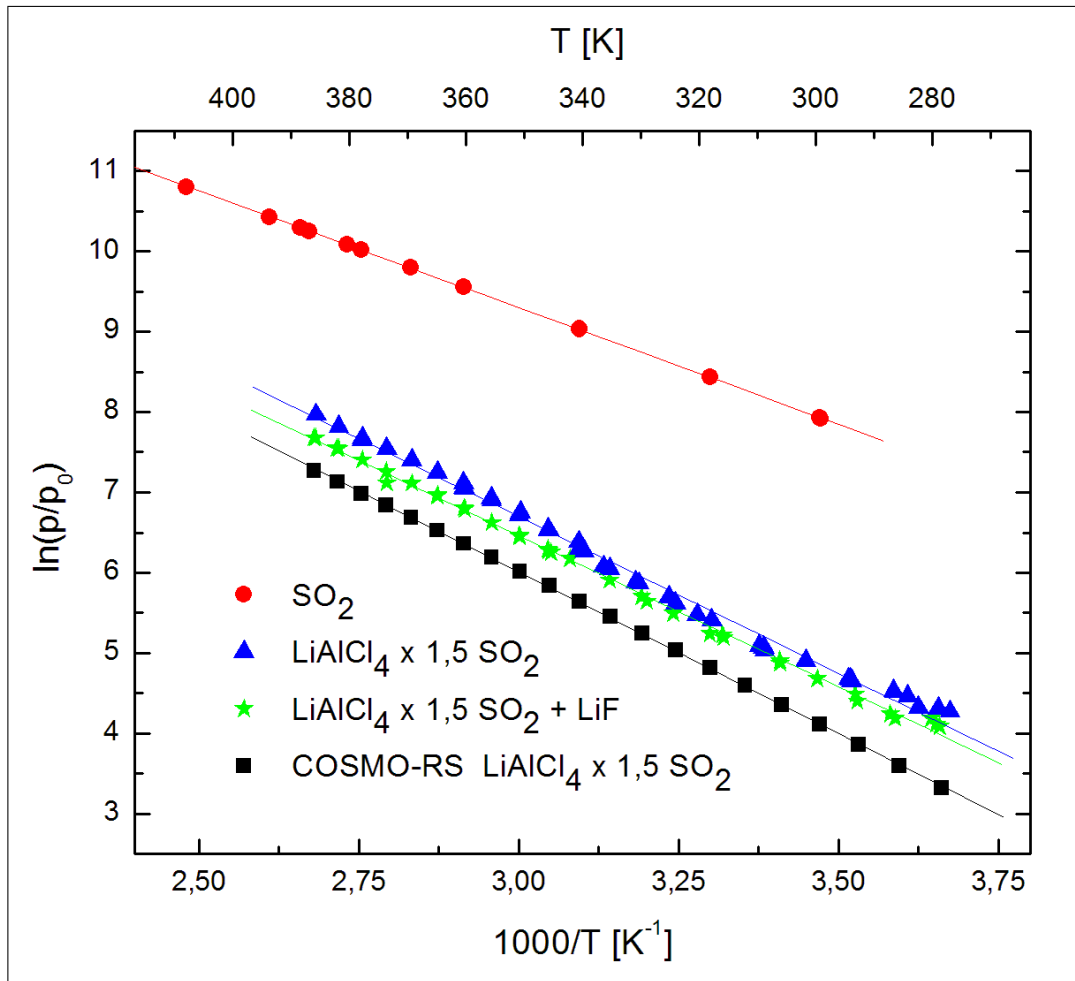


Abbildung 7.14. Dampfdruckmessungen an den Elektrolytsystemen und als Vergleich die Dampfdrücke von reinem Schwefeldioxid[240] und COSMO-RS-berechnete Dampfdrücke für das System $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$ ¹⁴

halpien lauten:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{vap}H_m(\text{SO}_2) & : 24,2 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_{vap}H_m(\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2) & : 31,3 \pm 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_{vap}H_m(\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2 + \text{LiF}) & : 32,3 \pm 0,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_{vap}H_m(\text{COSMO} - \text{RS } \text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2) & : 33,5 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Ergebnisse miteinander, so kann man zum einen sehen, dass LiF keine großen Auswirkungen auf die Verdampfungsenthalpie der Elektrolytlösung besitzt und dass die theoretisch berechnete Verdampfungsenthalpie mit COSMO-RS sehr gut mit der gemessenen übereinstimmt, auch wenn die absoluten Werte der Dampfdrücke nicht exakt übereinstimmen.

7.7. Hittorf-Messungen

7.7.1. Messung 1

Nach Abschluss der ersten Messung wurde zuerst mittels Fehlerrechnung überprüft, durch die Ungenauigkeit welches Parameters der größte Fehler bei der Bestimmung der Konzentration und schlussendlich der Überföhrungszahl verursacht wird (siehe Tabelle 7.7). Der größte Fehler ergibt sich durch die drei Wägeschritte. Deswegen wurden für die restlichen Messungen genauere Waagen verwendet, zum einen eine 5 stellige Waage für m_{Tit} und $m_{Elektrolyt}$ und zum anderen eine 3-stellige Waage zur Bestimmung von m_{Wasser} ¹⁵.

Die Messparameter und die Messergebnisse, die zur Bestimmung des Konzentrationsunterschieds erforderlich sind, sind in den Tabellen 7.5 und 7.6 zusammengestellt.

θ	25,06 °C			Δn_{Cl^-}	0,001 mmol
t	91500 s			$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$	0,001 g cm ⁻³
I	0,015 A			Δm_{Wasser}	0,05 g
Q	1372,5 As			$\Delta m_{Tit}, \Delta m_{Elektrolyt}$	0,01 g

Tabelle 7.5. Messparameter der Hittorf-Messung 1

Probe	m_{gesamt} g	$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$ g · cm ⁻³	V_{gesamt} mL	$m_{Elektrolyt}$ g	m_{Wasser} g	c mol · L ⁻¹
Elektrolyt	5,735	1,71965	3,3350	5,735	59,53	6,1936
Anodenraum	34,21	1,72210	19,8653	5,72	61,04	6,3613
Mittelraum	40,41	1,72066	23,4851	6,33	58,35	6,2612

Tabelle 7.6. Messergebnisse der Hittorf-Messung 1

Die Temperatur wurde bei den ersten beiden Messungen nicht kontinuierlich aufgezeichnet, sondern lediglich mehrmals während der Messung überprüft und ein Mittelwert gebildet (21 Einzeltemperaturen). Die Abweichung betrug nie mehr als 50 mK vom Mittelwert.

Es ergibt sich eine Überföhrungszahl $t^+ = 0,77 \pm 0,10$. Korrigiert man den Wert, der sich durch die teilweise Vermischung mit dem Mittelraum ergibt (siehe Kapitel 6.4), so erhält man $t^+ = 0,65 \pm 0,20$.

¹⁵Erklärung der Bezeichnungen, siehe Kapitel 6.6.2

¹⁶Summe kann größer oder kleiner 1 sein, da Einzelwerte gerundet

Fehler- variable	Elektrolyt		Anodenraum		Mittelraum	
	$mol \cdot L^{-1}$	rel. %	$mol \cdot L^{-1}$	rel. %	$mol \cdot L^{-1}$	rel. %
$c_1 \cdot \Delta n_{Cl^-}$	0,0029	0,05%	0,0032	0,05%	0,0027	0,04%
$c_2 \cdot \Delta \rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$	0,0036	0,06%	0,0037	0,06%	0,0036	0,06%
$c_3 \cdot \Delta m_{Tit}$	0,0037	0,06%	0,0411	0,65%	0,0389	0,62%
$c_4 \cdot \Delta m_{Wasser}$	0,0009	0,02%	0,0048	0,07%	0,0048	0,08%
$c_5 \cdot \Delta m_{Elektrolyt}$	0,0010	0,02%	0,0102	0,16%	0,0089	0,14%
Σ	0,0121	0,20%	0,0629	0,99%	0,0590	0,94%

Tabelle 7.7. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 1 ¹⁶

7.7.2. Messung 2

Gegenüber der Messung 1 wurde bei Messung 2 eine 3-stellige und eine 4-stellige Waage verwendet, so dass der maximale Fehler bei der Konzentrationsbestimmung bei $< 0,20\%$ lag (siehe Tabelle 7.10).

Die genaueren Waagen bringen die Schwierigkeit mit sich, dass die Hydrolysezeit des Elektrolyten verlängert wird, da wegen des maximal zulässigen Gewichts auf der Waage 100 ml Kolben verwendet werden müssen (anstatt 250 ml Kolben). Diese neigen allerdings viel schneller dazu, die Schliffverbindungen der Hydrolyseapparatur zu öffnen, wenn durch die stark exotherme Reaktion kurzfristig viel gasförmige Stoffe erzeugt werden. Da es besonders wichtig ist, dass alle Komponenten in Lösung bleiben, muss sehr langsam hydrolysiert werden, damit die gasförmigen Stoffe (SO_2 , HCl und Wasserdampf) an der kalten Kolbenwand kondensieren und in Lösung gehen. Wie schon in Kapitel 6.6.2 erwähnt, muss vermieden werden einen "tipping point" zu erreichen, ab dem es nicht mehr rechtzeitig möglich sein wird gegenzukühlen, um eine schlagartige vollständige Hydrolyse zu unterbinden. Ist die ansonsten geschlossene Hydrolyseapparatur einmal geöffnet (Gas entweicht), so kann diese Lösung nicht mehr für die sehr genaue potentiometrische Analyse mittels $AgNO_3$ -Titration verwendet werden. Die Temperatur ist ein Mittelwert aus 14 Einzelwerten, die während der Messung notiert worden sind. Die Abweichung der Einzelwerte von diesem Mittelwert beträgt weniger als 50 mK.

Es ergibt sich eine Überföhrungszahl $t^+ = 0,69 \pm 0,03$. Korrigiert man den Wert, der sich durch die teilweise Vermischung mit dem Mittelraum ergibt (siehe Kapitel 6.4), so erhält man $t^+ = 0,59 \pm 0,07$. Die Verwendung der genaueren Waagen reduzieren den Größtfehler für die Überföhrungszahl um etwa $\frac{2}{3}$.

¹⁷Summe kann größer oder kleiner 1 sein, da Einzelwerte gerundet

7. Messungen und Ergebnisse

θ	24,93 °C	Δn_{Cl^-}	0,001 mmol
t	66600 s	$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$	0,001 g cm ⁻³
I	0,025 A	Δm_{Wasser}	0,01 g
Q	1665 As	$\Delta m_{Tit}, \Delta m_{Elektrolyt}$	0,001 g

Tabelle 7.8. Messparameter der Hittorf-Messung 2

Probe	m_{gesamt} g	$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$ g · cm ⁻³	V_{gesamt} mL	$m_{Elektrolyt}$ g	m_{Wasser} g	c mol · L ⁻¹
Elektrolyt	5,735	1,71965	3,3350	5,735	59,53	6,1936
Anodenraum	37,73	1,72250	21,9042	7,480	66,19	6,4413
Mittelraum	41,72	1,72039	24,2503	7,944	56,44	6,2609

Tabelle 7.9. Messergebnisse der Hittorf-Messung 2

Fehler- variable	Elektrolyt		Anodenraum		Mittelraum	
	mol · L ⁻¹	rel. %	mol · L ⁻¹	rel. %	mol · L ⁻¹	rel. %
$c_1 \cdot \Delta n_{Cl^-}$	0,0029	0,05%	0,0027	0,04%	0,0017	0,03%
$c_2 \cdot \Delta \rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$	0,0036	0,06%	0,0037	0,06%	0,0036	0,06%
$c_3 \cdot \Delta m_{Tit}$	0,0037	0,06%	0,0040	0,06%	0,0030	0,05%
$c_4 \cdot \Delta m_{Wasser}$	0,0009	0,02%	0,0009	0,01%	0,0010	0,02%
$c_5 \cdot \Delta m_{Elektrolyt}$	0,0010	0,02%	0,0008	0,01%	0,0007	0,01%
Σ	0,0121	0,20%	0,0121	0,19%	0,0099	0,16%

Tabelle 7.10. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 2¹⁷

7.7.3. Messung 3

Bei Messung 3 wurde die Temperatur während der Messung mit einem Digitalthermometer¹⁸ mitgeloggt und der Kühlwasserdurchfluss erhöht, um eine größere Temperaturkonstanz zu erreichen. Die Temperatur in Tabelle 7.11 ist ein gemittelter Wert über alle Temperaturen. Grafisch ist der Temperaturverlauf in Abbildung A.12 im Anhang zu sehen. Ansonsten wurde die gleiche Messzelle wie bei Messung 2 verwendet und die wichtigen Parameter konstant gehalten.

θ	$25,16 \text{ °C} \pm 0,02$	Δn_{Cl^-}	0,001 mmol
t	75060 s	$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$	0,001 g cm ⁻³
I	0,025 A	Δm_{Wasser}	0,01 g
Q	1876,5 As	$\Delta m_{Tit}, \Delta m_{Elektrolyt}$	0,001 g

Tabelle 7.11. Messparameter der Hittorf-Messung 3

Probe	m_{gesamt} g	$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$ g · cm ⁻³	V_{gesamt} mL	$m_{Elektrolyt}$ g	m_{Wasser} g	c mol · L ⁻¹
Elektrolyt	7,894	1,71930	4,5914	7,894	76,932	6,2008
Anodenraum	36,741	1,72338	21,3192	6,021	56,393	6,4403
Mittelraum	40,178	1,72164	23,3370	5,861	60,729	6,3300

Tabelle 7.12. Messergebnisse der Hittorf-Messung 3

Fehler- variable	Elektrolyt		Anodenraum		Mittelraum	
	mol · L ⁻¹	rel. %	mol · L ⁻¹	rel. %	mol · L ⁻¹	rel. %
$c_1 \cdot \Delta n_{Cl^-}$	0,0027	0,04%	0,0024	0,04%	0,0024	0,04%
$c_2 \cdot \Delta \rho_{Elektrolyt}^{25^\circ C}$	0,0036	0,06%	0,0037	0,06%	0,0037	0,06%
$c_3 \cdot \Delta m_{Tit}$	0,0036	0,06%	0,0034	0,05%	0,0031	0,05%
$c_4 \cdot \Delta m_{Wasser}$	0,0007	0,01%	0,0010	0,02%	0,0010	0,02%
$c_5 \cdot \Delta m_{Elektrolyt}$	0,0007	0,01%	0,0010	0,01%	0,0010	0,02%
Σ	0,0114	0,18%	0,0115	0,18%	0,0112	0,18%

Tabelle 7.13. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 3¹⁹

Die Auswertung und Kombination aller Messwerte ergibt eine Überföhrungszahl $t^+ = 0,74 \pm 0,03$. Der korrigierte Wert, der sich ergibt, wenn man die teilweise Vermischung mit dem Mittelraum beröcksichtigt (siehe Kapitel 6.4), ist derselbe wie bei Messung 2; nämlich $t^+ = 0,59 \pm 0,07$.

¹⁸Entworfen und gebaut von Franz Wudy [214]¹⁹Summe kann größer oder kleiner 1 sein, da Einzelwerte gerundet

7.7.4. Messung 4

Für die Messung 4 wurde eine weitere neue Messzelle angefertigt, die einen größeren Kühlwasserdurchfluss besitzt. Die deutliche Verbesserung der Temperaturkonstanz ist in Abbildung A.13 zu sehen. In den Abbildungen A.12 und A.13 ist jeweils die gleiche Temperaturdifferenz auf der Ordinate sichtbar, um die verbesserte Temperaturkonstanz zu demonstrieren.

θ	$24,84 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$	Δn_{Cl^-}	0,001 mmol
t	85860 s	$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ\text{C}}$	0,001 g cm ⁻³
I	0,015 A	Δm_{Wasser}	0,01 g
Q	1288,4 As	$\Delta m_{Tit}, \Delta m_{Elektrolyt}$	0,001 g

Tabelle 7.14. Messparameter der Hittorf-Messung 4

Probe	m_{gesamt} g	$\rho_{Elektrolyt}^{25^\circ\text{C}}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	V_{gesamt} mL	$m_{Elektrolyt}$ g	m_{Wasser} g	c $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Elektrolyt	7,894	1,71930	4,5914	7,894	76,932	6,2008
Anodenraum	37,725	1,72267	21,8991	5,670	52,450	6,3922
Mittelraum	40,649	1,72155	23,6119	6,558	58,239	6,3146

Tabelle 7.15. Messergebnisse der Hittorf-Messung 4

Fehler- variable	Elektrolyt		Anodenraum		Mittelraum	
	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	rel. %	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	rel. %	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	rel. %
$c_1 \cdot \Delta n_{Cl^-}$	0,0027	0,04%	0,0024	0,04%	0,0020	0,03%
$c_2 \cdot \Delta \rho_{Elektrolyt}^{25^\circ\text{C}}$	0,0036	0,06%	0,0037	0,06%	0,0037	0,06%
$c_3 \cdot \Delta m_{Tit}$	0,0036	0,06%	0,0035	0,06%	0,0030	0,05%
$c_4 \cdot \Delta m_{Wasser}$	0,0007	0,01%	0,0011	0,02%	0,0010	0,02%
$c_5 \cdot \Delta m_{Elektrolyt}$	0,0007	0,01%	0,0010	0,02%	0,0009	0,01%
Σ	0,0114	0,18%	0,0118	0,18%	0,0105	0,17%

Tabelle 7.16. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 4 ²⁰

Für die kationische Überföhrungszahl errechnet sich ein Wert von $t^+ = 0,69 \pm 0,03$. Der korrigierte Wert unter Berücksichtigung der teilweisen Vermischung von Anodenraum und Mittelraum der Zelle (siehe Kapitel 6.4) betrögt $t^+ = 0,48 \pm 0,07$. Die starke Vermischung der beiden Teilräume ist sehr wahrscheinlich auf erhöhte Konvektion zurückzuführen, die durch den erhöhten Durchfluss gegenüber Messung 3 verursacht worden ist. Eine erhöhte Temperaturkonstanz gegenüber Messung 3 liefert dadurch eher weniger reproduzierbare Ergebnisse.

²⁰Summe kann größer oder kleiner 1 sein, da Einzelwerte gerundet

7.8. Überföhrungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR

Wie in Kapitel 4.2.3 bereits beschrieben, kann nach Nernst-Einstein auch für konzentrierte Lösungen eine molare Leitfähigkeit Λ_{NMR} und eine Überföhrungszahl t_+^{NMR} berechnet werden [162, 163].

$$\Lambda_{NMR} = \frac{|z|e_0F}{k_B T} \cdot (D^+ + D^-) \quad (7.5a)$$

$$t_+^{NMR} = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \quad (7.5b)$$

$|z|$: formale Ladung

e_0 : Elementarladung

F : Faradaykonstante

k_B : Boltzmannkonstante

T : Temperatur in [K]

D^\pm : Diffusionskoeffizient des Anions bzw. Kations

Das Verhältnis zwischen der elektrischen (molaren) Leitfähigkeit Λ_{EC} und Λ_{NMR} gibt nun Aufschluss über die Ionenpaarbildung in konzentrierten Lösungen und wird als *Haven ratio* bezeichnet (siehe Kapitel 4.2.3).

$$H = \frac{\Lambda_{EC}}{\Lambda_{NMR}} \quad (7.6)$$

In Tabelle 7.17 sind die Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen und dem DOSY-NMR-Experiment für zwei verschiedene Konzentrationen zusammengefasst. Die ^{27}Al -Diffusionskoeffizienten der 6,2 M Lösung von $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ konnte wegen einer sehr schnellen Quadrupol-Relaxation des ^{27}Al -Kerns (6 ms für T_1 und T_2) nicht bei 300 K bestimmt werden. Bei 340 K ist die Quadrupol-Relaxation dagegen so stark verlangsamt, dass das ^{27}Al -Diffusions-Experiment erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Man erhält nun eine Lithiumionen Überföhrungszahl t_+^{NMR} von 0,61 ($4,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und 0,62 ($6,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Dies ist ein erstaunliches Ergebnis, da gewöhnlich elektrochemische Methoden zur Überföhrungszahlbestimmung gegenüber der

c mol · L ⁻¹	T K	Λ_{EC} 10 ⁴ Sm ² mol ⁻¹	η mPa · s	D_{Li} 10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	D_{Al} 10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	t_+^{NMR}	H
4,7	300,0	20,85	3,10	4,86	3,11	0,61	0,70
6,2	340,0	22,10	2,50	6,82	4,20	0,62	0,61

Tabelle 7.17. Zusammenfassung der Ergebnisse: Diffusionskoeffizienten, Dichte der Lösung, molare Leitfähigkeit, die mit DOSY-NMR ermittelten Überföhrungszahlen t_+^{NMR} und das zugehörige *Haven ratio* H für die 4,7 und 6,2 molaren Elektrolyten bei 300 K bzw. 340 K [218]

Überföhrungszahlbestimmung mittels NMR-Spektroskopie für Lithiumionen-batterieelektrolyte auf organischer Basis oft stark von einander abweichende Ergebnisse liefern [173, 181]. Dies kann durch die Ionenassoziation erklärt werden, da die Diffusionskoeffizientenbestimmung mittels NMR nicht zwischen freien Ionen, Ionenpaaren und Ionentripel unterscheiden kann. Bei elektrochemischen Überföhrungszahlbestimmungen liefern neutrale Ionenpaare keinen Beitrag. Außerdem kann aus den berechneten Daten in Tabelle A.8 im Anhang mittels der Stokes-Einstein-Gleichung 3.19 der hydrodynamische Radius a_j der Spezies j berechnet werden. Da der Diffusionskoeffizient des Lithiums weniger fehlerbehaftet auch mit der konvektionsunterdrückenden Pulssequenz nach Müller und Jerschow (MJ) bestimmt werden kann, sind die berechneten hydrodynamischen Radien des Lithium-Ions bei verschiedenen Temperaturen in Tabelle 7.18 vergleichend zur LED-Pulssequenz zusammengefasst.

Pulssequenz	c mol · L ⁻¹	T K	η mPa · s	D_{Li} 10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	D_{Al} 10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	a_{Li^+} 10 ⁻¹² m	$a_{AlCl_4^-}$ 10 ⁻¹² m
LED ¹⁹	4,7	300,0	3,10	4,86	3,11	146	228
MJ ¹⁹	4,7	300,0	3,07	5,03	-	142	-
MJ ¹⁹	4,7	320,0	1,82	7,12	5,10	181	253
MJ ¹⁹	6,2	300,0	8,23	2,45	-	109	-
MJ ¹⁹	6,2	320,0	5,21	4,23	-	106	-
MJ ¹⁹	6,2	340,0	2,53	6,40	-	154	-
LED ¹⁹	6,2	340,0	2,50	6,82	4,20	146	237

Tabelle 7.18. Nach Stokes-Einstein berechnete hydrodynamische Radien für Li^+ und $AlCl_4^-$

Es ergeben sich für das Lithium-Ion sehr kleine hydrodynamische Radien von ca. 110 bis 180 pm (je nach Konzentration und Temperatur). Der kristallographische Ionenradius von Lithium beträgt 76 pm [241, 242]. Für gewöhnlich ist

¹⁹Pulssequenzbeschreibung: siehe Kapitel 4.2 und Refs. [152, 156, 159, 160]

das Lithium-Ion aufgrund seiner Größe und Ladung sehr stark solvatisiert und hydrodynamische Radien für Lithium-Ionen von 500 - 600 pm sind eher die Regel als die Ausnahme [173]. Aus der Kristallstruktur von $\text{LiAlCl}_4 \times 3\text{SO}_2$ ist zu sehen, dass das Lithium-Ion hexa-koordiniert vorliegt und über die Sauerstoffatome des Schwefeldioxids koordiniert [243], wohingegen Übergangsmetalle hauptsächlich über das Schwefelatom koordiniert werden [244]. Im Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 3\text{SO}_2$ bilden sich nach Simon [243] Stränge von $\text{Li}(\text{SO}_2)_{(6/2)}$, in denen das Lithium-Ion oktaedrisch koordiniert ist. Ein ähnliches Phänomen ist auch bei $\text{LiClO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ bekannt [245]. Die starke Tendenz des Lithium-Ions solvatisiert vorzuliegen und dabei eine oktaedrische Koordination mit den Sauerstoffatomen einzugehen [243], ist womöglich eine Erklärung dafür, dass sich die Lithium-Ionen überproportional schnell in der Solvatschmelze $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$ fortbewegen können. Es sind schlichtweg zu wenig solvatisierende Lösungsmittelmoleküle vorhanden, die eine erhöhte Dynamik in dem Elektrolyten vermuten lassen. So ist es auch zu erklären, dass der hydrodynamische Radius des Lithium-Ions nur maximal doppelt so groß ist, wie sein kristallographischer Ionenradius. Dies erklärt wiederum die sehr hohen Leitfähigkeiten und somit auch die überproportional hohen Überführungszahlen der Solvatschmelzen von $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ im Vergleich zu Elektrolyten auf Basis von organischen Lösungsmitteln. Die mit geeigneten elektrochemischen Methoden gemessenen Überführungszahlen von Lithiumsalzen in organischen Lösungsmitteln befinden sich im Bereich zwischen 0,3 und 0,4 [173]. Dies ist vor allem auf die stark solvatisierten Lithiumionen zurückzuführen, was ebenfalls durch NMR-Messungen bestätigt wurde [173].

7.9. Zusammenfassung der Überführungszahlmessungen

In Tabelle 7.19 sind die Ergebnisse der vier Hittorf-Messungen zusammengefasst. Vergleicht man alle Werte, die in den Kapiteln 7.7.1 bis 7.7.4 ermittelt worden sind, so kann man erkennen, dass man eine reproduzierbare Lithiumionen-Überführungszahl erhält. Durch die Auswertung und der Fehlerbetrachtung der Messung 1 konnte für Messung 2 bis 4 durch die Wahl präziserer Waagen der Größtfehler um 70% reduziert werden.

Die Steigerung des Kühlwasserdurchflusses scheint sich allerdings negativ auf

die Überführungszahlmessung auszuwirken. Bei den Messungen 1 und 2 ist die Konzentrationsveränderung im Mittelraum gegenüber des Ausgangselektrolyten nicht so stark ausgeprägt wie bei den Messungen 3 und 4. Der gesteigerte Durchfluss des Kühlwassers ist nämlich mit einer stärkeren Vibration der Messzelle verbunden. So werden über den langen Polarisationszeitraum Konvektionsströme induziert, die allmählich die Räume der Zelle durchmischen (trotz poröser Fritten als Konvektionsstopper). Bei Messung 3 und 4 wird die Divergenz zwischen t_+ und $t_+^{korrigiert}$ immer größer gegenüber der Messung 2, wo die Vermischung der beiden Teilräume noch moderat ist. Der in Messung 4 nochmals stark gesteigerte Durchfluss des Kühlwassers gegenüber Messung 3 führt zwar zu einer erhöhten Temperaturkonstanz, allerdings stören die induzierten Konvektionsströme die Messung deutlich mehr als sie nützen. Aus diesem Grund wird Messung 4 als stärker fehlerbehaftet betrachtet als die übrigen Messungen. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse werden Messung 2 und 3 als sehr vertrauenswürdig angesehen. Für den Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ errechnet sich somit eine Kationenüberführungszahl von $0,59 \pm 0,07$. Eine Kationenüberführungszahl über 0,5 ist für das Lithium-Ion sehr außergewöhnlich, da im Vergleich zu Elektrolyten auf Basis von organischen Lösungsmitteln aufgrund der höheren Solvatisierung die Kationenüberführungszahlen gewöhnlich zwischen 0,3 und 0,4 liegen [173].

Messung	t_+	Δt_+	$t_+^{korrigiert}$	$\Delta t_+^{korrigiert}$
1	0,77	0,10	0,65	0,20
2	0,69	0,03	0,59	0,07
3	0,74	0,03	0,59	0,07
4	0,69	0,03	0,48	0,07

Tabelle 7.19. Zusammenfassung der Messergebnisse für die kationische Überführungszahl t_+ nach Hittorf für den Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ bei 25 °C

Grundsätzlich ist bei der Überführungszahlbestimmung in konzentrierten Lösungen mittels NMR-Technik Vorsicht geboten, da wie schon mehrmals erwähnt bei der Diffusionskoeffizientenbestimmung nicht zwischen freien Ionen, Ionenpaaren, -tripeln und -clustern unterschieden werden kann und dadurch ein gemittelter Diffusionskoeffizient erhalten wird. Betrachtet man die erhaltenen Daten kritisch und sieht diese im Kontext zu den Hittorf-Messungen, den Leitfähigkeiten konzentrierter Lösungen und den Leitfähigkeitsmessungen bei unendlicher Verdünnung [104], so können wichtige Einblicke in das chemische

Verhalten von $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ -Solvatschmelzen gewonnen werden.

Eine wichtige Erkenntnis ist, dass alle gewonnenen Daten, sowohl in verdünnten als auch konzentrierten Lösungen, eine überaus niedrige Assoziation bestätigen können. Ein hoher Wert des *Haven ratio* von 0,6 (bei der 6,2 molaren Lösung) bis 0,7 (bei der 4,7 molaren Lösung) spiegelt eine geringe Ionenassoziation wider, obwohl die Elektrolytkonzentration sehr hoch ist. Takeuchi et al. konnte zeigen, dass die Salze LiPF_6 und LiBF_4 in Propylencarbonat (PC) bei deutlich geringeren Konzentrationen zu höherer Assoziation neigen als das für $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ der Fall ist ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$: $H=0,63$, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiBF}_4$: $H=0,40$) [162].

Außerdem konnte in der Arbeit Ref. [104] gezeigt werden, dass die Assoziationskonstante K_A von LiAlCl_4 in SO_2 ($K_A^{288\text{K}} = 354 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) gegenüber vergleichbarer Salze (LiBr in SO_2 : $K_A^{298\text{K}} = 96100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ [208]; oder LiAlCl_4 in Methylformiat: $K_A^{298\text{K}} = 88500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ [246]) sehr gering ist. Die Assoziationskonstanten wurden mit Hilfe des *low-concentration chemical models* (lcCM) [93] in sehr nieder konzentrierten Lösungen ($1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$) bestimmt [104]. Bei Kenntnis der konzentrationsabhängigen Leitfähigkeiten und der Lösungsmittelparame-ter (Viskosität, Dichte und Dielektrizitätszahl) werden beim lcCM-Model die Messwerte iterativ an die vollständige Leitfähigkeitsgleichung angefitet. Daraus lässt sich wiederum die Grenzleitfähigkeit des Salzes so wie die Assoziationskonstante berechnen und mit einer großen Zahl an Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen vergleichen (z.B. Refs. [107, 208, 246]). Aus der Grenzleitfähigkeit und der Einzelionengrenzleitfähigkeit, lässt sich bei 288,15 K eine Lithium-Ionen-Überführungszahl von $t_{\text{Li}^+} = 0,33$ bestimmen. Dies ist wiederum im Einklang damit, dass das Lithium-Ion für gewöhnlich stark solvatisiert vorliegt. Aus der umgeformten Gleichung 3.18 kann aus der Einzelionengrenzleitfähigkeit λ_j^0 auch der hydrodynamische Ionenradius a_j der Spezies j bestimmt werden:

$$a_j = \frac{N_A e_0^2 |z_j|}{6\pi\eta\lambda_j^0} \quad (7.7)$$

Man erhält für das in diesem Fall stärker solvatisierte Lithium-Ion einen hydrodynamischen Radius von $a_{\text{Li}^+}^0 = 368 \text{ pm}$. Dies entspricht auch den Erwartungen für niederkonzentrierte Lösungen. Im Vergleich dazu, wird in der hochkonzentrierten Solvatschmelze (6,2 M $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ -Lösung bei 300 K) ein Radius von $a_{\text{Li}^+} = 109 \text{ pm}$ erhalten. Dies weist auf eine zusätzlich wirkende Kraft für die Ionenbewegung in hochkonzentrierten Lösungen des Elektrolyten hin, da normalerweise bei höheren Konzentrationen aufgrund gegenseitiger Wechselwirkungen

der Anionen und Kationen und die Bildung von Ionenassoziaten eine Zunahme des hydrodynamischen Radius zu erwarten wäre. Schon 1806 entdeckte T. Grotthuß, dass das Wasserstoffion gegenüber allen anderen Ionen in Wasser eine extrem hohe Beweglichkeit aufweist, die nicht mit der Wanderung des Ions in einem Lösungsmittel zu erklären ist. Bei dem unter seinem Namen bekannten *Grotthuß-Effekt* werden bei Anlegen eines elektrischen Feldes im Wasser Protonen über das schnelle knüpfen und lösen von Wasserstoffbrückenbindungen bewegt. Der Transport der Lithium-Ionen in der Solvatschmelze $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ wird wohl durch den Mangel an Solvat-Molekülen beschleunigt, da für die starke Neigung zur Ausbildung einer oktaedrischen Struktur zu wenig Schwefeldioxid-Moleküle vorliegen. Dies hat eine hohe Dynamik in so stark konzentrierten Lösungen, wie es $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ darstellt, zur Folge.

Weiterhin haben die ^{27}Al -NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt, dass der Elektrolyt $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ keine komplexen Anionen enthält und ausschließlich aus den Spezies Li^+ und AlCl_4^- besteht (siehe Kapitel 7.5.2).

Die Bestimmung der Überföhrungszahl mit der Hittorf-Methode und der NMR-spektroskopischen Methode liefern vergleichbar hohe Lithium-Ionen-Überföhrungszahlen (Tabelle 7.20). Der Vergleich der beiden Methoden ist zulässig, da gezeigt werden konnte, dass bei dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ lediglich eine sehr schwache Assoziation, trotz hoher Konzentration, vorliegt. Die Messung der Diffusionskoeffizienten der konzentrierten Elektrolytlösung musste aufgrund der sehr schnellen T_1 - und T_2 -Relaxationszeit bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Unter der Berücksichtigung, dass Überföhrungszahlen eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen [118], können diese Messwerte trotzdem untereinander verglichen werden.

Methode	c mol · L ⁻¹	T K	t₊
NMR	4,7	300,0	0,61
NMR	6,2	340,0	0,62
Hittorf	6,2	298,0	0,59
Leitfähigkeit [104]	∞ verdünnt	288,0	0,33

Tabelle 7.20. Zusammenfassung der bestimmten Überföhrungszahlen mittels Hittorf, DOSY-NMR-Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessung

8. Zusammenfassung

8.1. Überblick über die Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der elektrochemischen und chemischen Charakterisierung des anorganischen Batterieelektrolyten LiAlCl_4 in Schwefeldioxid. Es wird der prinzipielle Aufbau einer sekundären Lithium-Ionen-Batterie dargestellt (Kapitel 2) und die wesentlichen elektrochemischen Grundlagen diskutiert (Kapitel 3). Der Schwerpunkt war die Bestimmung der Überföhrungszahl, eines wichtigen Transportparameters für Batterieelektrolytssysteme. Grundsätzlich ist die Überföhrungszahl definiert als der Stromanteil, der von einer bestimmten Ionensorte im Verhältnis zum Gesamtstrom transportiert wird. Es werden die theoretischen Grundlagen zusammenfassend dargestellt und die verschiedenen Methoden zur Überföhrungszahlbestimmung erklärt (Kapitel 4). Dabei werden die Überföhrungszahlbestimmungen mit der Methode nach Hittorf und der Methode mittels DOSY-NMR-Spektroskopie ausführlicher in den Unterkapiteln 4.1 und 4.2 beschrieben, da sie in dieser Arbeit auch praktisch Anwendung fanden.

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Hittorf-Zellen aus Glas entworfen und das Design unter Zuhilfenahme der entsprechenden Literatur hinsichtlich folgender Parameter optimiert:

1. Vermeidung der Durchmischung der Teilräume
2. Temperierung der Messzelle
3. Entleerung der Teilräume unter Atmosphärenausschluss
4. Akzeptable Zellkonstante

Die Umsetzung obiger Punkte beim Zelldesign ist in Kapitel 5.3 detailliert beschrieben.

Allerdings war zur Durchführung der Hittorf Messungen kein geeigneter Galvanostat am Lehrstuhl verfügbar, weswegen im Zuge dieser Arbeit eine kostengünstige Konstantstromquelle auf dem Steckbrett entworfen wurde (Kapitel 5.1). Der Bau eines einfach zu bedienenden Gerätes wurde auf Basis des Steckbrettentwurfs von der Elektronik-Werkstatt der Universität Regensburg umgesetzt. Das Gerät liefert 0-50 mA bei einer maximalen Spannung von 110 V und einer Präzision von ± 6 nA.

Nach der Polarisation mit der Konstantstromquelle musste die Konzentration in den einzelnen Teilräumen der Hittorf-Zelle bestimmt werden. Die Bestimmung der Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ ist in Kapitel 6.6 beschrieben. Die Konzentrationsbestimmung mittels ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) ist dabei die gängigste. Jedoch ist die Bestimmung mit einem zu großen Fehler behaftet (1 bis 3%). Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Lithium-Ionen-Konzentration indirekt über die Chlorid-Ionen-Konzentration bestimmt. Nach vollständiger Hydrolyse des Elektrolyten kann die Chlorid-Ionen-Konzentration sehr präzise mittels potentiometrischer Titration mit einer Silbernitrat-Maßlösung bestimmt werden. Der Größtfehler dieser Methode ist kleiner 0,2%; das ist gegenüber der ICP-OES-Methode eine Steigerung der Genauigkeit um mindestens den Faktor 5. Weiterhin enthält das Kapitel 6 theoretische Hintergründe zu den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und die Durchführungen selbst.¹ Die beschriebenen Messungen sind für die Überföhrungszahlbestimmung nach Hittorf und der DOSY-NMR-Methode und deren Interpretation wichtig. So ist in Kapitel 6.1.3 die Bestimmung der Leitfähigkeit erklärt. In Kapitel 6.3 wird die Dichtemessung beschrieben, die zur Umrechnung der Konzentrationen in Molarität nötig war. Das Befüllen der Hittorf-Zelle und die Durchführung der Messung wird in Kapitel 6.4 erläutert. Eine kurze theoretische Beschreibung der NMR-Messung und die Durchführung des DOSY-NMR-Experiments geben die Kapiteln 4.2.1 und 6.5.2.

Kapitel 7 beinhaltet alle Ergebnisse dieser Arbeit und deren Diskussion. Neben den Ergebnissen der Messungen, die zur Berechnung der Überföhrungszahlen notwendig waren, beinhaltet Kapitel 7 einige Ergebnisse, die zur genaueren Charakterisierung konzentrierter $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ -Lösungen beitragen. Bekannterweise ist eine Wasserkontamination des Lithium-Ionen Batterieelektrolyten stets zu vermeiden, da dadurch irreversible autokatalytische Prozesse gestartet wer-

¹wenn nicht separat in den vorherigen Kapiteln behandelt

den, die die Performance und Lebenszeit der Zelle negativ beeinflussen. Da der Elektrolyt zusätzlich mit Wasser reagiert, ist eine gängige Analysemethode, wie Karl-Fischer Titration, nicht möglich gewesen. In dieser Arbeit wurde die Wasserkontamination des Elektrolyten mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Ein Monitoring der Wasserkontamination bei der Herstellung und Verarbeitung des Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ wurde durch diese Methode ermöglicht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.2 beschrieben. Additive in Lithium-Ionen-Elektrolyten sind für eine gute Performance ebenfalls besonders wichtig, deswegen wurden Leitfähigkeitsmessungen und Dampfdruckmessungen an dem Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit zugesetztem AlCl_3 und LiF als Additive durchgeführt. Diese Ergebnisse werden in den Kapiteln 7.5 und 7.6 zusammengefasst.

Kapitel 7.7 beinhaltet die Ergebnisse der Überführungszahlbestimmung nach Hittorf und Kapitel 7.8 die Ergebnisse der Überführungszahlbestimmung mittels DOSY-NMR-Spektroskopie. Die Ergebnisse werden sowohl darin diskutiert, als auch in Kapitel 7.9 abschließend zusammengefasst.

In dieser Arbeit wurden zum ersten Mal die kationische Überführungszahl des anorganischen Batterieelektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ bestimmt. Es wurden zwei verschiedene Methoden angewendet (Methode nach Hittorf ($t_{\text{Li}^+}^{298\text{K}} = 0,59$) und die Bestimmung über die Diffusionskoeffizienten mittels DOSY-NMR-Spektroskopie ($t_{\text{Li}^+}^{340\text{K}} = 0,62$)), die beide eine vergleichbare kationische Überführungszahl liefern, obwohl aufgrund des in der Regel stark solvatisierten Lithium-Ions eine deutlich niedrigere Überführungszahl zu erwarten gewesen wäre. Die Grenzüberführungszahl $t_{\text{Li}^+}^0$ beträgt dagegen lediglich 0,33 (298 K), was im Einklang mit einer starken Solvatisierung in niederkonzentrierten Lösungen ist. Das Salz LiAlCl_4 besitzt in Schwefeldioxid eine sehr kleine Assoziationskonstante von $K_A^{288\text{K}} = 354 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Außerdem ist das *Haven ratio*, das vor allem ein Maß für Assoziation in konzentrierten Lösungen ist, im Vergleich zu den Standardbatterieelektrolyten für Lithium-Ionen Batterien mit $H = 0,6$ (6,2 M $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2$ -Lösung) besonders hoch. Diese beiden Erkenntnisse und die Tatsache, dass Lithium-Ionen in Wasser und Schwefeldioxid vorwiegend oktaedrische Koordination anstreben, was bei dem Mangel an SO_2 -Molekülen in dem Elektrolyten nicht möglich ist, kann das Ergebnis dieser außerordentlich hohen Überführungszahl erklären.

Die hohe kationische Überführungszahl des Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ macht diesen besonders attraktiv für Hochleistungs-Lithium-Ionen Batterien, da dadurch die Konzentrationspolarisation an den Elektroden sehr gering ist.

Die bereits bekannten hohen Leitfähigkeiten, die hohe Zyklenstabilität und die Überladestabilität unterstützen den Einsatz in Lithium-Ionen Batterien [11]. Außerdem ist der Elektrolyt nicht brennbar, was ihn ebenfalls besonders attraktiv macht, da die aktuell weit verbreiteten Elektrolyte auf Basis von organischen Carbonaten brennbar sind. Leider kommen anorganische Batterieelektrolyte bisher nur in Spezialanwendungen zum Einsatz. Weitere Forschung auf diesem Gebiet wäre wünschenswert, da aufgrund der Speicherung von regenerativer Energie und der Elektromobilität der Bedarf und die Anforderungen an ein elektrisches Speichersystem kontinuierlich steigen. Dabei sollte der Energiespeicher kostengünstig, effizient, langlebig, sicher und umweltfreundlich zugleich sein.

8.2. Publikationsverzeichnis

Während der Dissertation hat der Autor folgende Publikationen verfasst oder war an den Arbeiten dazu beteiligt:

1. R. Hartl, R. Neueder and H. J. Gores: *Temperature Dependence of Association Constants of LiAlCl_4 in Liquid Sulfur Dioxide*. Acta Chimica Slovenica (Josef Barthel Festschrift), Vol. 56(1), 109-114, 2009.
2. C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, and H. J. Gores: *Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot*. Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 55(5), 1784-1788, 2010.
3. C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, and H. J. Gores: *Temperature Dependence of Viscosity and Specific Conductivity of Fluoroborate-Based Ionic Liquids in Light of the Fractional Walden Rule and Angell's Fragility Concept*. Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 55(10), 4372-4377, 2010.
4. A. Harrar, O. Zech, R. Hartl, P. Bauduin, and Werner Kunz: *[emim][etSO₄] as Polar Phase in Low Temperature Stable Microemulsions*. Langmuir, Vol. 27(5), 1635-1642, 2011.
5. H. J. Gores, J. Barthel, S. Zugmann, D. Moosbauer, M. Amereller, R. Hartl, and A. Maurer: *Liquid Nonaqueous Electrolytes* in Handbook of Battery Materials, Kapitel 17, 525-626, Editors: C. Daniel, J. O. Besenhard, Wiley VCH, 2011.
6. R. Hartl, M. Fleischmann, R. M. Gschwind, M. Winter and H. J. Gores: *A Liquid Inorganic Electrolyte Showing an Unusually High Lithium Ion Transference Number: A Concentrated Solution of LiAlCl_4 in Sulfur Dioxide*. Energies, Vol. 6(9), 4448-4464, 2013.

Außerdem hat der Autor Teile seiner Arbeit auf Tagungen in Form eines Posters präsentiert:

1. R. Hartl, R. Neueder, and H. J. Gores: *Association constant of LiAlCl_4 in liquid SO_2* . Electrochemistry - Crossing Boundaries, Gießen, **Okt. 2008**.
2. C. Schreiner, M. Amereller, R. Hartl, D. Moosbauer, F. Wudy, and H. J. Gores: *Recent work from the workgroup „Electrochemistry and Electrolytes“ at the University of Regensburg*. 25th One-Day-Symposium am Paul Scherrer Institut, Villigen (Schweiz), **Mai 2009**.
3. S. Zugmann, R. Hartl, and H. J. Gores: *Überführungszahlen nicht-wässriger Elektrolyte für Lithium-Ionen Batterien*. 5. Regensburger Elektrochemietage, Regensburg, **Sept./Okt. 2009**
4. R. Hartl, M. Fleischmann, R. Gschwind, and H. J. Gores: *Association Constant and Lithium Transference Number of LiAlCl_4 in Sulfur Dioxide*. 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nizza (Frankreich), **Sept./Okt. 2010**.

Des Weiteren wurden verschiedene Vorträge bei den Projekttreffen mit den Kooperationspartnern, im Arbeitsgruppen- und Lehrstuhlseminar gehalten, die hier nicht weiter angeführt werden.

A. Anhang

A.1. Hittorf-Zelle mit Quecksilber-Kathode

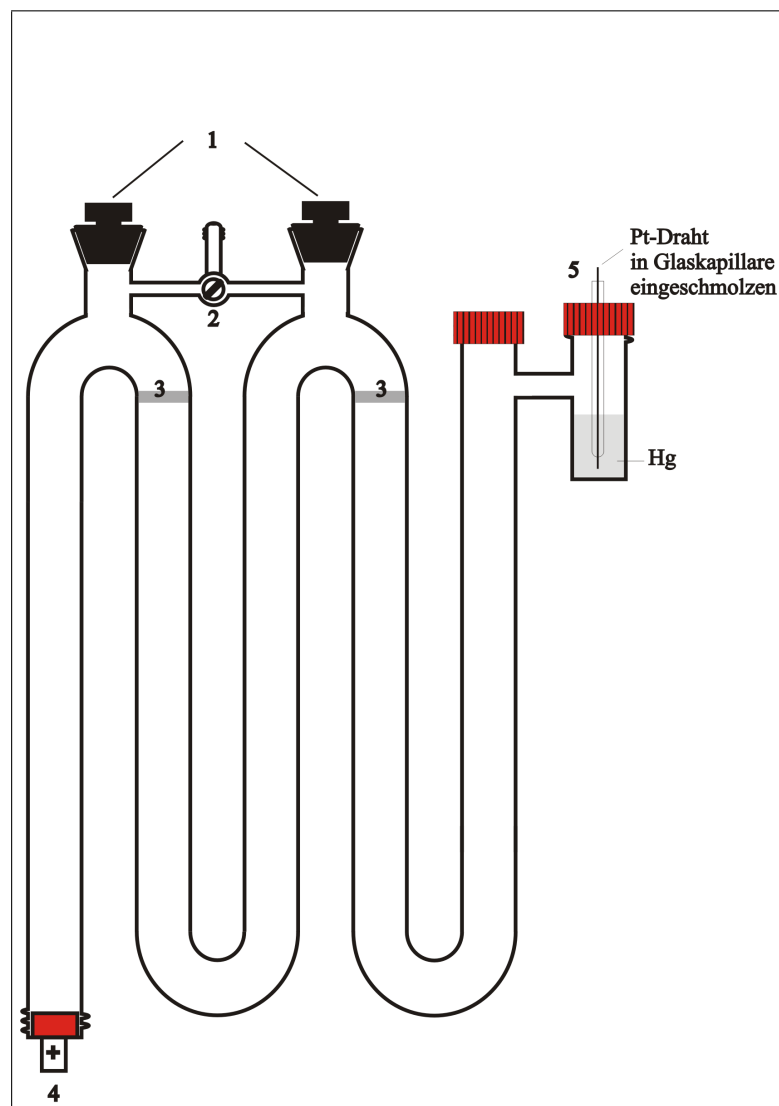


Abbildung A.1. Hittorf-Zelle aus Glas mit Quecksilber-Kathode (zusätzliche Erläuterungen siehe Abbildung 5.5 in Kapitel 5.3; identischer Aufbau, außer Kathode (5)); 1: NS 14 Glashülse mit Stopfen, 2: 3-Wege-Ventil mit Inertgasanschluss, 3: Glasfritte G 1, 4: Anode, 5: Quecksilber-Kathode

A.3. NMR-Spektren

A.3.1. ^1H -Spektren

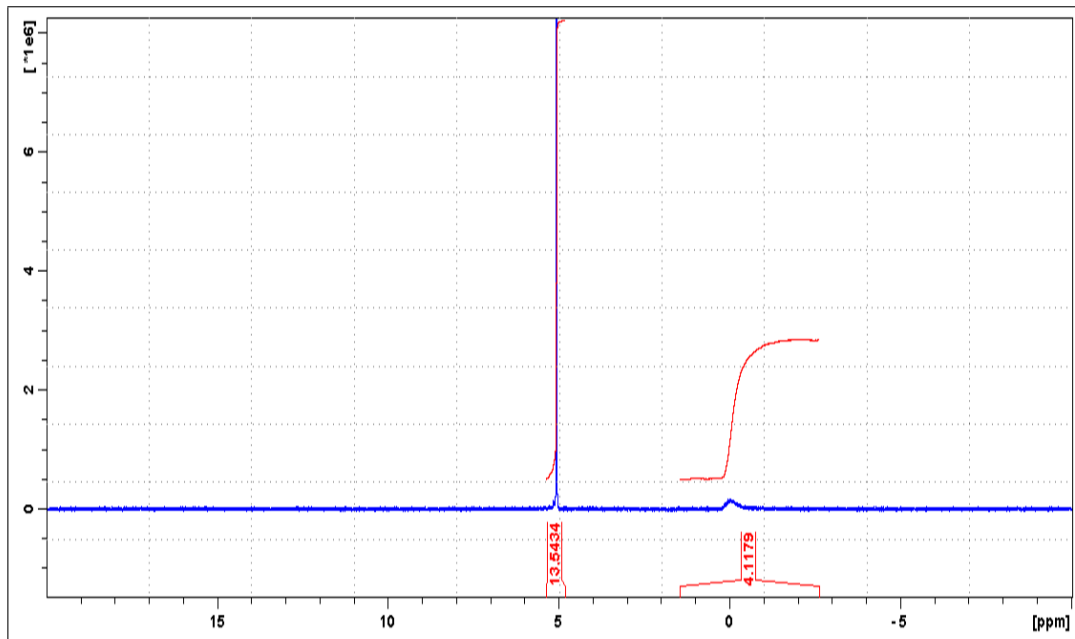


Abbildung A.3. ^1H -Spektrum des Baseelektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$

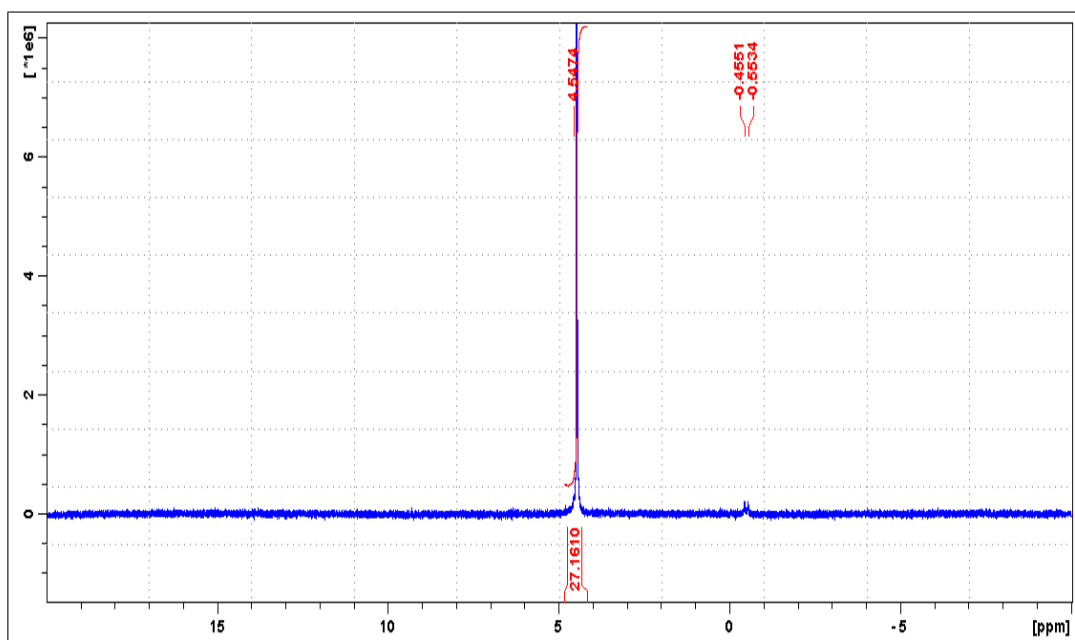


Abbildung A.4. ^1H -Spektrum des Baseelektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2 + 100$ ppm Wasser

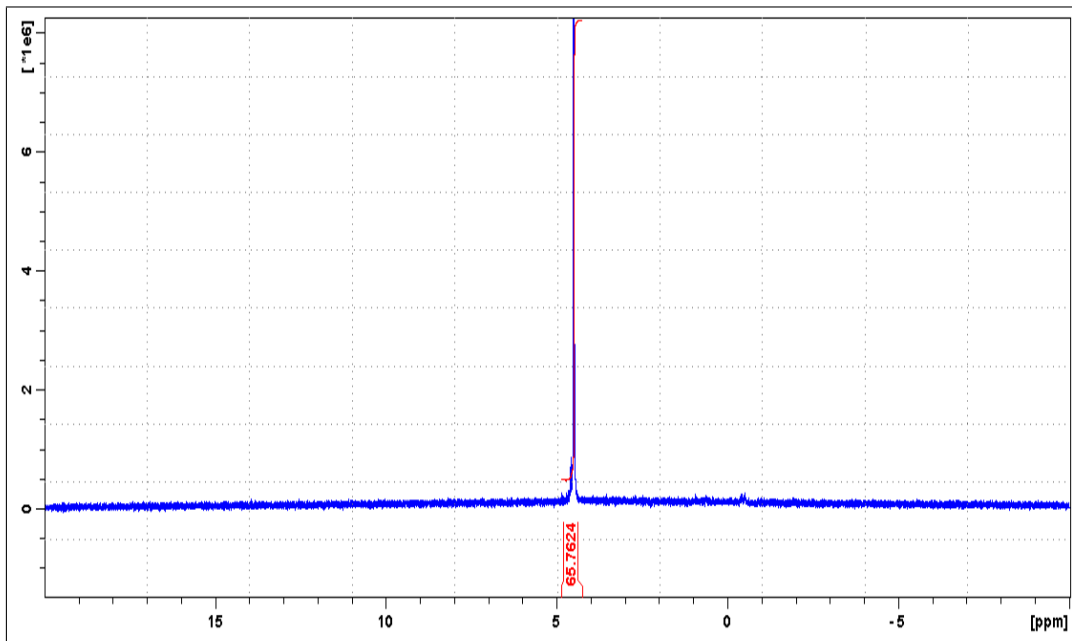


Abbildung A.5. ¹H-Spektrum des Basiselektrolyten LiAlCl₄ x 1,6 SO₂ + 500 ppm Wasser

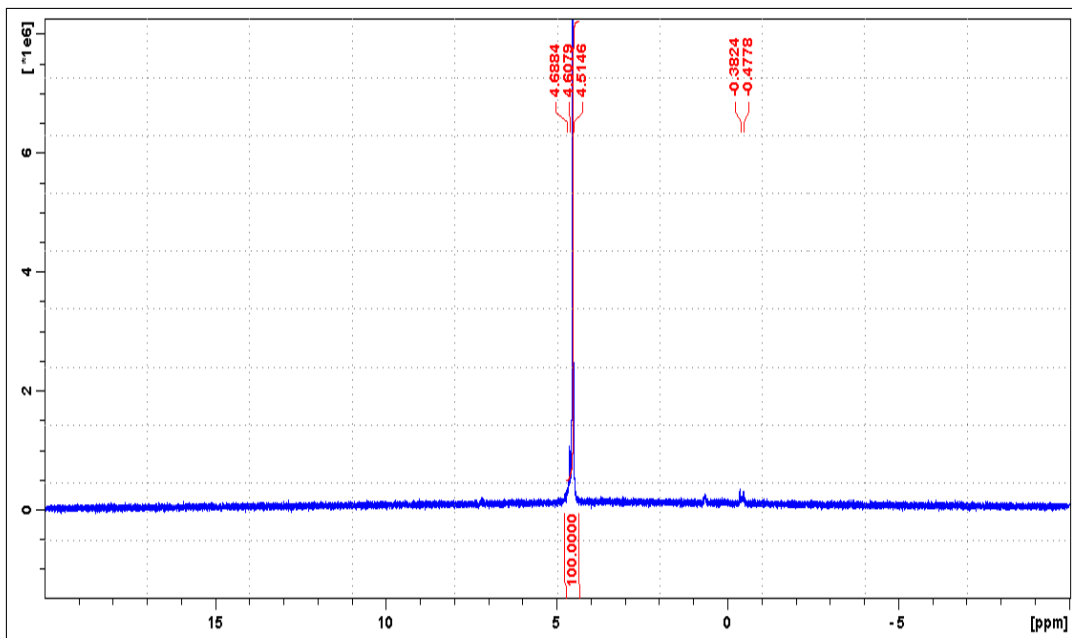


Abbildung A.6. ¹H-Spektrum des Basiselektrolyten LiAlCl₄ x 1,6 SO₂ + 1000 ppm Wasser

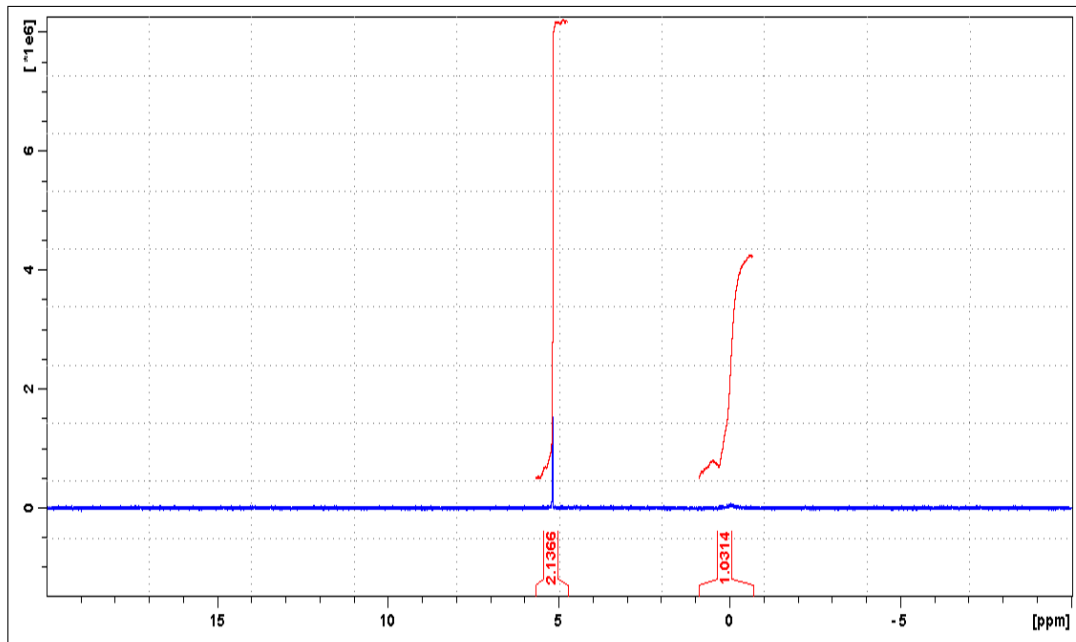


Abbildung A.7. ^1H -Spektrum des Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2$ nach von Fortu Research GmbH verbesserter Synthesemethode (nahezu wasserfrei)

A.3.2. ^{27}Al -Spektren

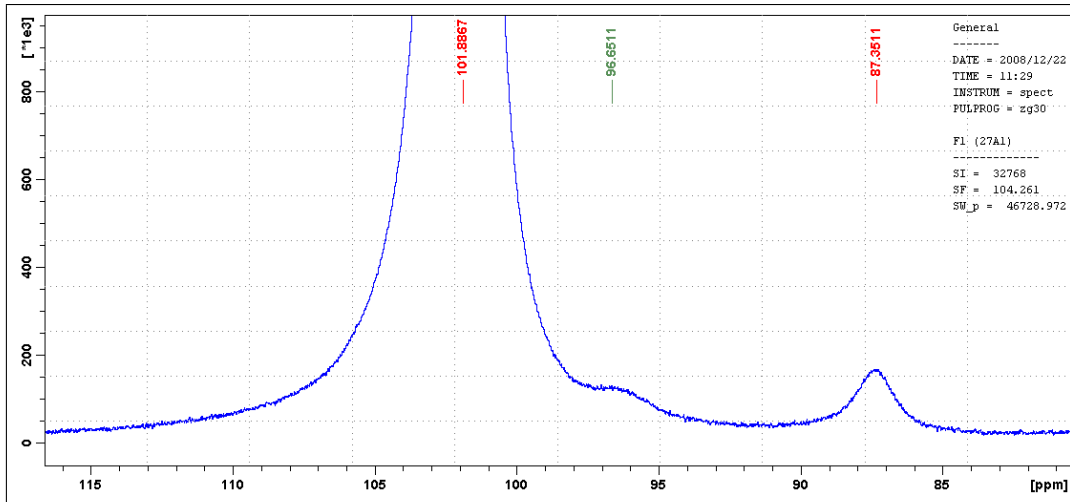


Abbildung A.8. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$

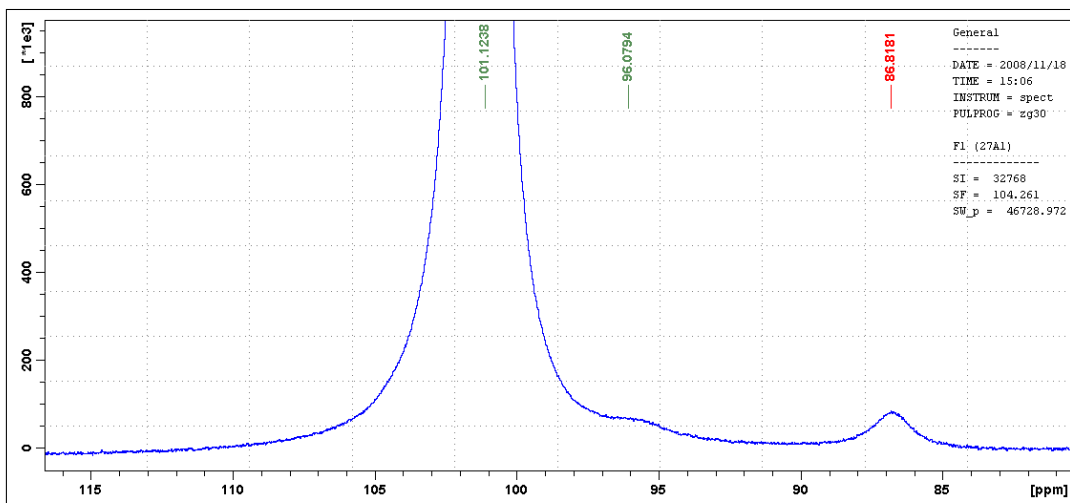


Abbildung A.9. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + 100$ ppm Wasser

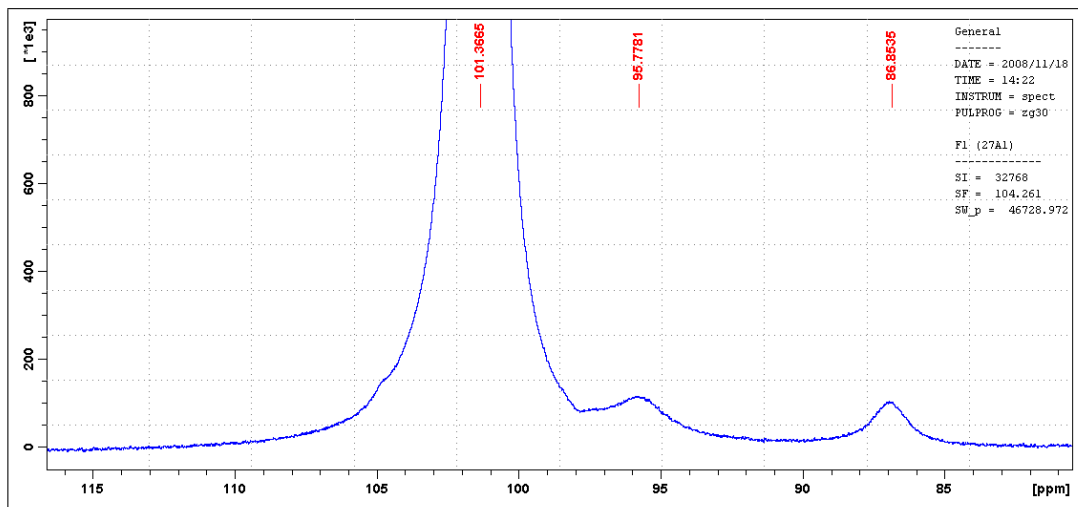


Abbildung A.10. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2 + 500$ ppm Wasser

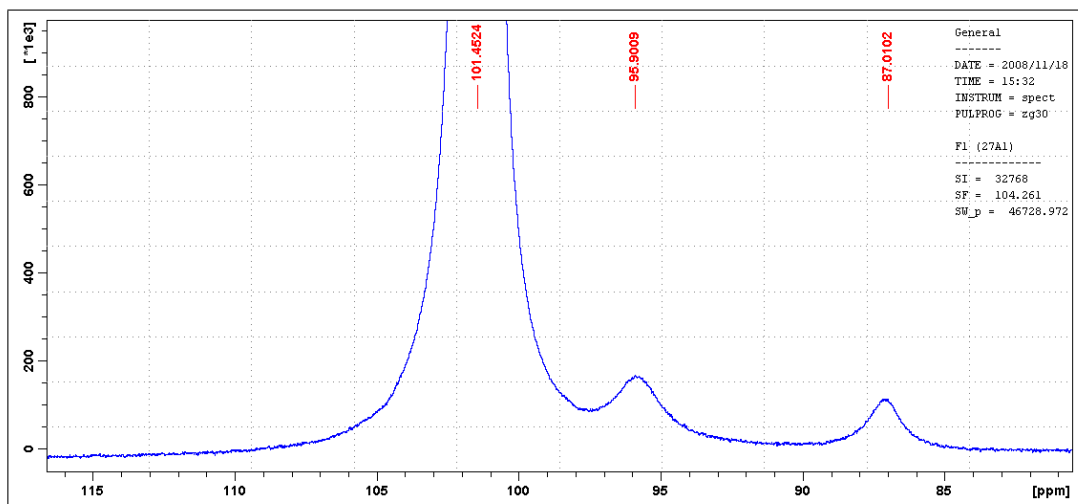


Abbildung A.11. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{SO}_2 + 1000$ ppm Wasser

A.4. Leitfähigkeitsmessung

Charge 2008/34.1+2+3_Gel		Charge 2008/24.2-Charge	
T [K]	σ [mS · cm ⁻¹]	T [K]	σ [mS · cm ⁻¹]
273,15	24,1	273,15	24,8
278,15	29,1		
283,15	34,5	283,23	36,1
288,15	40,5		
293,15	46,7	293,33	51,4
298,15	53,3		
303,15	60,0	303,15	67,8
308,15	67,0		
313,15	73,7	313,15	85,6
323,15	87,3	323,15	104,0
333,15	101,0	333,15	122,8

Tabelle A.1. Leitfähigkeitsdaten des Elektrolyten LiAlCl₄ x 1,6 SO₂ mit LiF-Zusatz (Charge 2008/34.1+2+3_Gel) und ohne LiF-Zusatz (Charge 2008/24.2)

AlCl ₃ [g/10mL]	0,5	1	2,5	5	0
Zellkonstante [cm ⁻¹]	38,8	48,45	58,35	63,22	90,8
T [°C]	spezif. Leitf. σ [mS · cm ⁻¹]				
0,00	24,5	21,5	15,3	7,4	24,8
10,08	37,1	32,8	23,8	12,2	36,1
20,18	51,6	45,8	33,8	18,0	51,4
30,00	66,8	59,6	44,7	24,6	67,8
40,00	83,2	74,5	56,6	32,1	85,6
50,00	100,1	89,9	69,0	40,2	104,0
60,00	117,1	105,6	81,8	48,9	122,8

Tabelle A.2. Leitfähigkeitsdaten der Charge 2008/24.2 mit unterschiedlichen AlCl₃-Gehalten¹ und den Zellkonstanten der verwendeten Leitfähigkeitsmesszellen

¹Die Proben mit der entsprechenden Zusammensetzung wurde von der Fortu Research GmbH zur Verfügung gestellt.

6,2 M Lösung von LiAlCl ₄ in SO ₂		4,7 M Lösung von LiAlCl ₄ in SO ₂	
T [K]	σ [mS · cm ⁻¹]	T [K]	σ [mS · cm ⁻¹]
		253,15	24,3
		258,15	30,7
		263,15	37,7
268,15	20,9	268,15	45,2
273,15	26,7	273,15	53,0
278,15	33,2	278,15	61,1
283,15	40,2	283,15	69,5
288,15	47,7	288,15	78,1
293,15	55,6		
298,15	63,7	298,15	95,7
303,15	72,1	303,15	104,5
313,15	89,3	313,15	121,5
323,15	107,1	323,15	138,3
333,15	124,9	333,15	154,5
343,15	142,6		

Tabelle A.3. Leitfähigkeitsdaten einer 4,7 M und einer 6,2 M Lösung von LiAlCl₄ in flüssigem SO₂

c mol · L ⁻¹	$\kappa_0 \pm \sigma(\kappa_0)$ mS · cm ⁻¹	$B \pm \sigma(B)$ K	$T_0 \pm \sigma(T_0)$ K
4,7	711,3±10,2	222,1±3,1	187,5±0,7
6,2	849,0±1,8	258,2±0,5	198,5±0,1

Tabelle A.4. VFT-Fitparameter der temperaturabhängigen Leitfähigkeitswerte für die 4,7 M und 6,2 M Lösung von LiAlCl₄ in flüssigem SO₂ [218] (siehe auch Tabelle A.3, Abbildung 7.12 und 7.13). σ ist der Standardfehler.

A.5. Dampfdruckmessungen

Elektrolyt $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$							
T	p	T	p	T	p	T	p
K	mbar	K	mbar	K	mbar	K	mbar
273,35	60	293,40	135	327,85	520	348,15	1064
273,75	61	301,15	180	328,25	533	353,05	1231
274,35	66	301,35	186	328,35	543	357,95	1236
278,65	66	303,15	189	333,20	634	358,05	1421
279,25	70	308,45	243	333,25	643	362,90	1646
283,32	82	312,45	283	338,05	754	367,85	1897
283,55	89	313,25	299	342,95	891	368,25	1908
288,45	108	318,25	368	343,15	904	372,85	2166
293,35	131	324,65	481	348,10	1051	373,15	2167

Tabelle A.5. Wertepaare der Dampfdruckmessung für $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{ SO}_2$

Elektrolyt $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + \text{LiF}$							
T	p	T	p	T	p	T	p
K	mbar	K	mbar	K	mbar	K	mbar
273,55	75	295,55	159	319,25	436	343,05	1155
275,85	75	295,65	159	322,30	530	343,15	1160
277,15	87	296,15	163	323,15	548	343,20	1230
278,75	92	302,85	224	323,25	594	348,15	1404
278,85	93	304,95	240	328,20	685	353,05	1647
284,05	105	308,15	277	328,25	695	357,95	1891
284,20	108	309,15	299	333,05	861	362,90	2118
284,45	108	313,65	354	333,25	825	362,95	2153
289,95	136	314,15	360	338,10	995	367,85	2493
295,45	153	318,25	425	338,15	1020	372,70	2899

Tabelle A.6. Wertepaare der Dampfdruckmessung für den Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{ SO}_2 + \text{LiF}$

Elektrolyt/Lösungsmittel	$\ln (p/p_0) = A + B \cdot 1000/T$		
	A	B	σ
	-	K	-
SO ₂	18,021	-2,907	0,006
LiAlCl ₄ x 1,6 SO ₂	17,736	-3,759	0,055
LiAlCl ₄ x 1,6 SO ₂ + LiF	18,368	-3,891	0,092
COSMO-RS: LiAlCl ₄ x 1,6 SO ₂	18,097	-4,029	0,016

Tabelle A.7. Parameter der linearen Fits für die Auswertung der Dampfdruckmessungen

A.6. Hittorf-Messungen

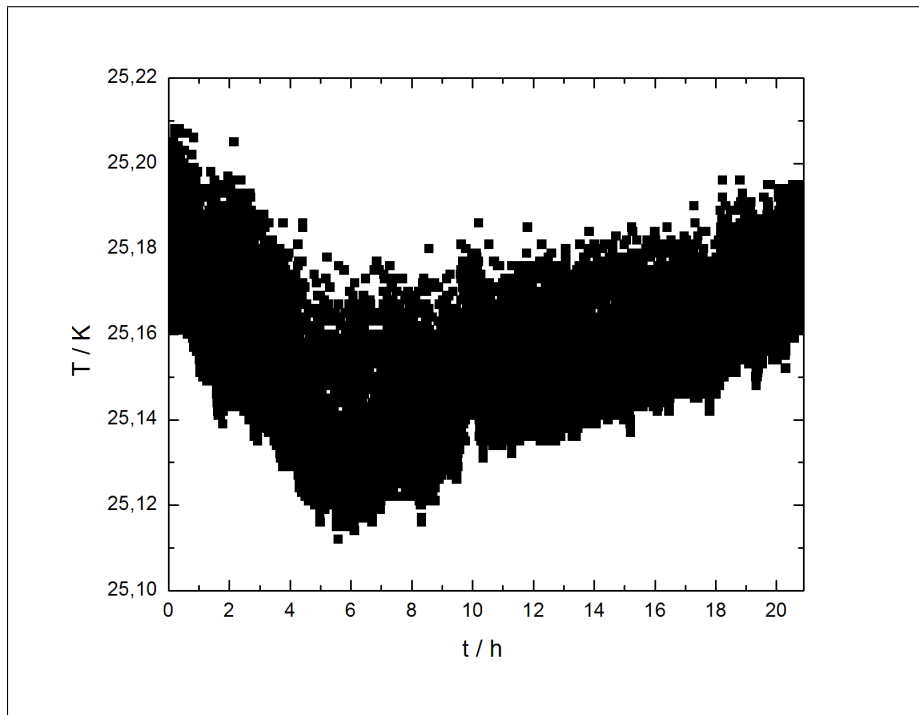


Abbildung A.12. Temperaturverlauf während der Messung 3

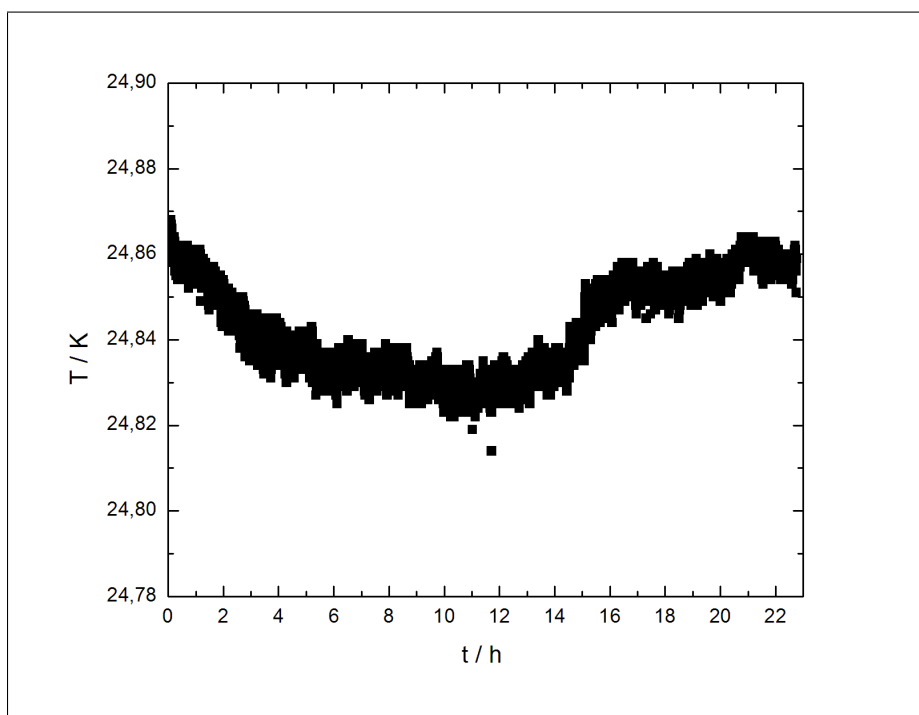


Abbildung A.13. Temperaturverlauf während der Messung 4

A.7. DOSY-NMR-Messungen

c	Puls-	T	η	D_{Li}	D_{Al}
mol · L ⁻¹	programm	K	mPa · s	10 ⁻¹⁰ m ² s ⁻¹	
		300	8,23	2,45	
6,2	MJ	320	5,21	4,23	
		340	2,53	6,40	
		300		2,39	
	LED	320	4,54	4,20	0,21
		340	2,50	6,82	4,20
		300	3,07	5,03	
4,7	MJ	320	1,82	7,12	5,10
		300	3,10	4,86	3,11
	LED	300			
		320	0,59	18,22	13,26

Tabelle A.8. Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten LiAlCl₄ in SO₂ mit der LED-Pulssequenz und der Pulssequenz nach Jerschow und Müller (MJ) um Konvektionsströme zu unterdrücken [159]²

Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurden zwei verschiedene, gebräuchliche Pulssequenzen verwendet (siehe auch Kapitel 4.2). Es traten dabei 2 Probleme auf. Die T_1 - und T_2 -Relaxationszeit ist für den ²⁷Al-Kern ziemlich kurz, so dass die länger dauernde MJ-Sequenz für Aluminium kein sinnvolles Ergebnis ergab. Durch Temperaturerhöhung konnte die Relaxationszeit verlängert werden. Allerdings können bei zu hohen Temperaturen Konvektionsströmungen entstehen, die das Experiment auch stören. Für die Auswertung und die Bestimmung der Überföhrungszahl wurden die Experimente ausgewählt, die mit der LED-Sequenz sowohl einen sinnvollen Diffusionskoeffizient für das Kation als auch das Anion ergaben. Da das Lithiumion eine lange T_1 - und T_2 -Relaxationszeit besitzt, kann der Diffusionskoeffizient des Lithiumions mit der MJ-Pulssequenz und der LED-Pulssequenz bestimmt werden. Ergeben beide Pulssequenzen bei der entsprechenden Temperatur gleiche Werte, kann davon ausgegangen werden, dass die Konvektion das Experiment nicht gestört hat. Deshalb wurden die Überföhrungszahlen für die 6,2 M Lösung lediglich bei 340 K und die 4,7 M Lösung bei 300 K bestimmt.

²Die Messungen wurden von Dr. Matthias Fleischmann durchgeführt und die Daten entstammen der entsprechenden Literatur [157]

Tabellenverzeichnis

2.1. Arten von Ionenleitern und deren Untergruppen [35]	19
4.1. Konzentrationsverhältnisse bei der Hittorf-Messung in den einzelnen Elektrodenräumen; $n_a(Li^+)$ Molzahl an Lithium vor der Messung und $n_x(Li^+)$ Molzahl an aufgelösten bzw. abgeschiedenen Lithium	47
4.2. Wichtige NMR-spektroskopische Parameter der Kerne, die in dieser Arbeit vermessen worden sind	49
4.3. Molare- und Einzelionengrenzleitfähigkeiten verschiedener Salze bzw. Ionen in Schwefeldioxid bei 25 °C [208]	68
6.1. Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmesszellen	83
7.1. Zusammenstellung ausgewählter Dichten des Elektrolyten $LiAlCl_4 \times 1,6 SO_2$ nach verschiedenen Hittorf-Messungen bzw. des Ausgangselektrolyten und den entsprechenden Konzentrationen, die durch Titration erhalten wurden (siehe Kapitel 6.4 und 7.7)	101
7.2. Zusammenstellung der Integrale für die Bestimmung der Wasserkontamination im Elektrolyten $LiAlCl_4 \times 1,6 SO_2$	105
7.3. LiCl-Konzentration in 0,5 M H_2SO_4 und Messsignal des ICP-OES	112
7.4. Berechnete Lithiumionen-Konzentration aus Gleichung 7.3 und Rückrechnung auf die Lithiumionen-Konzentration im hydrolysierten Elektrolyten	113
7.5. Messparameter der Hittorf-Messung 1	122
7.6. Messergebnisse der Hittorf-Messung 1	122
7.7. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 1 ³	123
7.8. Messparameter der Hittorf-Messung 2	124
7.9. Messergebnisse der Hittorf-Messung 2	124
7.10. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 2 ⁴	124
7.11. Messparameter der Hittorf-Messung 3	125
7.12. Messergebnisse der Hittorf-Messung 3	125
7.13. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 3 ⁵	125

7.14. Messparameter der Hittorf-Messung 4	126
7.15. Messergebnisse der Hittorf-Messung 4	126
7.16. Fehlerbetrachtung der Hittorf-Messung 4 ⁶	126
7.17. Zusammenfassung der Ergebnisse: Diffusionskoeffizienten, Dichte der Lösung, molare Leitfähigkeit, die mit DOSY-NMR ermittel- ten Überführungszahlen t_+^{NMR} und das zugehörige <i>Haven ratio</i> H für die 4,7 und 6,2 molaren Elektrolyten bei 300 K bzw. 340 K [218]	128
7.18. Nach Stokes-Einstein berechnete hydrodynamische Radien für Li^+ und $AlCl_4^-$	128
7.19. Zusammenfassung der Messergebnisse für die kationische Über- führungszahl t_+ nach Hittorf für den Elektrolyten $LiAlCl_4 \times 1,6$ SO_2 bei 25 °C	130
7.20. Zusammenfassung der bestimmten Überführungszahlen mittels Hittorf, DOSY-NMR-Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessung .	132
A.1. Leitfähigkeitsdaten des Elektrolyten $LiAlCl_4 \times 1,6 SO_2$ mit LiF- Zusatz (Charge 2008/34.1+2+3_Gel) und ohne LiF-Zusatz (Char- ge 2008/24.2)	146
A.2. Leitfähigkeitsdaten der Charge 2008/24.2 mit unterschiedlichen $AlCl_3$ -Gehalten ⁷ und den Zellkonstanten der verwendeten Leitfä- higkeitsmesszellen	146
A.3. Leitfähigkeitsdaten einer 4,7 M und einer 6,2 M Lösung von $LiAlCl_4$ in flüssigem SO_2	147
A.4. VFT-Fitparameter der temperaturabhängigen Leitfähigkeitswer- te für die 4,7 M und 6,2 M Lösung von $LiAlCl_4$ in flüssigem SO_2 [218] (siehe auch Tabelle A.3, Abbildung 7.12 und 7.13). σ ist der Standardfehler.	147
A.5. Wertepaare der Dampfdruckmessung für $LiAlCl_4 \times 1,5 SO_2$. . .	148
A.6. Wertepaare der Dampfdruckmessung für $LiAlCl_4 \times 1,5 SO_2 + LiF$	148
A.7. Parameter der linearen Fits für die Auswertung der Dampfdruck- messungen	149
A.8. Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten $LiAlCl_4$ in SO_2 mit der LED-Pulssequenz und der Pulssequenz nach Jerschow und Müller (MJ) um Konvektionsströme zu unterdrücken [159] ⁸	151

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Weltenergieverbrauch nach Energieträgern von 1990 - 2040 ⁹ . . .	2
1.2.	Nettostromerzeugung weltweit nach Rohstoffen von 2010 - 2040 ¹⁰ und Bruttostromerzeugung Deutschland 2013 (Nettostrom ca. 6% weniger als Bruttostrom) ¹¹	3
1.3.	Lastverlauf und Windleistung im Vattenfall Hochspannungsnetz (01.02. - 06.03.2008) ¹²	3
1.4.	Ragone-Plot verschiedener elektrochemischer Speicher ¹³	5
2.1.	Funktionsprinzip eines Lithiumionenakkus; die ebenfalls im Elek- trolyten befindlichen Anionen sind aus Gründen der Übersicht- lichkeit nicht gezeigt ¹	12
2.2.	Aufbau einer sekundären Lithium-Ionen Batterie ²	13
2.3.	Potentiallagen verschiedener Aktivmaterialien vs. Li/Li ⁺ ³	14
2.4.	LiC ₆ : In Graphit interkalierte Li ⁺ -Ionen ⁴	14
2.5.	Kristallstruktur von LiCoO ₂ ⁵	16
2.6.	Weltweite Minenproduktion an Cobalt von 1994-2013 ⁷	17
2.7.	Zellspannung einer Batterie in Abhängigkeit der Strombelastung; Erläuterung siehe Text und Gleichung 2.12 ⁸	26
3.1.	Schematische Darstellung zur Elektrolytleitfähigkeit	34
3.2.	Spezifische Leitfähigkeit κ von MgCl ₂ in Wasser gegen die Kon- zentration \tilde{m} bei T = 25 °C; Fit nach Gleichung 3.34 mit $\kappa_{max}=160,95$, $\mu=2,1$ und $a = 0,26^{14}$	38
4.1.	Schematische Darstellung der Hittorfschen Überführungszahlbe- stimmung für einen Lithiumionenelektrolyten mit Elektroden aus metallischem Lithium; ○: Li-Atom, ⊕: Li-Ion, ⊖: Anion	46
4.2.	Abhängigkeit der Energiedifferenz ΔE zwischen den Niveaus ein- es Spin- $\frac{1}{2}$ Kerns in Abhängigkeit von der Feldstärke B_0	50
4.3.	Einfluss eines Magnetfeldgradienten g_z in z-Richtung auf die trans- versale Magnetisierung und den ortsabhängigen Verlust an Pha- senkohärenz in der xy-Ebene (<i>Dephasierung</i>) [151, 152, 154].	52

4.4. a) Serie von 1D-Spektren mit unterschiedlichen Gradientenstärken g und b) die Signalintensität in Abhängigkeit von der Stärke des Gradienten ¹⁵	53
4.5. Die wichtigsten Pulssequenzen der DOSY-NMR-Technik: a) PFG-STE-Pulssequenz; b) LED-Pulssequenz; c) bipolare LED-Pulssequenz (BPLED) [151, 152, 156]	54
4.6. Schematische Darstellung der Überführungszahlbestimmung mit der Methode der wandernden Grenzfläche	66
5.1. Schematischer Aufbau eines p-Kanal MOSFET vom Anreicherungstyp	72
5.2. Symbolische Darstellung eines Operationsverstärkers in der Elektrotechnik	72
5.3. Aufbau der Konstantstromquelle (Erklärung: siehe Text)	74
5.4. Schematische Darstellung der Dampfdruckmesszelle	75
5.5. Hittorf-Zelle aus Glas (siehe zusätzlich Erläuterungen im Text) [218]; 1: NS 14 Glashülse mit Stopfen, 2: 3-Wege-Ventil mit Inertgasanschluss, 3: Glasfritte G 1, 4: Anode, 5: Kathode, 6: Thermostatenmantel, a: Hals aus Glas mit Gewinde b: Teflon-Hülse, c: Schraubkappe, d: HF-resistenter Spezialedelstahlzylinder mit Bananenstecker-Buchse und Gewinde um Tip (f) einzuschrauben, e: Teflon/Gummi-Dichtung, f: Elektrodentip aus HF-resistenten Spezialedelstahl; Inlay I und II: 2-fache Vergrößerung des markierten Bereichs	77
6.1. Kapillar-Leitfähigkeitsmesszelle: A: Halterung aus PMAA, B: Kapillare aus Glas, C: Normschliff-Verschlusskappe, D: elektrische Anschlüsse, E: Platin-Ringelektroden	82
6.2. Kurvenverlauf einer potentiometrischen Fällungstitration von Chloridionen mit AgNO_3 [218]	95
7.1. Lineare Korrelation der Dichte mit der molaren Konzentration des Elektrolyten im Bereich $6,20 - 6,45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [218]. ¹⁶	102
7.2. ^{27}Al -Spektrum der Proben mit verschiedenen Wassergehalten; (blau) Basiselektrolyt, (rot) Basiselektrolyt + 100 ppm H_2O , (grün) Basiselektrolyt + 500 ppm H_2O , (violett) Basiselektrolyt + 1000 ppm H_2O , (gelb) $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ Elektrolyt mit sehr niedrigem Wassergehalt ¹⁷	104

7.3.	Summe der Integrale über die Protonenpeaks in den ^1H -Spektren gegen additive Wassergehaltserhöhung	106
7.4.	Apparatur zur Reinigung von AlCl_3 ; 1: regelbarer Heizpilz, 2: regelbarer Heizschlauch, 3: Al-Späne	108
7.5.	Kühlfalle zur Entfernung von Wasserspuren aus Schwefeldioxid .	109
7.6.	Vergleich der Solvatschmelze $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ der Firma <i>Fortu Research GmbH</i> + 0,2 Gew% FeCl_3 (links), $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ der Firma <i>Fortu Research GmbH</i> (Mitte) und der selbst hergestellten Solvatschmelze $\text{LiAlCl}_4 \times z\text{SO}_2$ ($z=1,5-2$) (rechts)	111
7.7.	^{27}Al -NMR-Spektren des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ (grün) ¹⁸ , des Basiselektrolyten + 0,2 Gew% FeCl_3 (rot) und der selbst hergestellten Solvatschmelze (blau)	111
7.8.	Kalibriergerade zur Berechnung der Lithiumionen-Konzentrationen	113
7.9.	Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$, $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit LiF und 1,45 M LiPF_6 in EC/DMC/EMC 0,1/0,25/0,65[86] (Wertetabelle im Anhang Tabelle A.1).	115
7.10.	Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit zusätzlichem AlCl_3 (Wertetabelle im Anhang A.2).	116
7.11.	^{27}Al -Spektren von $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ mit zusätzlicher Zugabe unterschiedlicher AlCl_3 -Mengen; blau: Basiselektrolyt, grün: +50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, rot: +100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, lila: +250 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, gelb: +500 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. . .	117
7.12.	Spezifische Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von einer 4,7 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (●) und einer 6,2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (■) LiAlCl_4 Lösung in SO_2 [218] (Wertetabelle im Anhang A.3).	118
7.13.	VFT-Fit der spezifischen Leitfähigkeit κ gegen Temperatur T von einer 4,7 (●) und 6,2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (■) LiAlCl_4 Lösung in SO_2 [218] .	119
7.14.	Dampfdruckmessungen an den Elektrolytsystemen und als Vergleich die Dampfdrücke von reinem Schwefeldioxid[240] und COSMORS-berechnete Dampfdrücke für das System $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ ¹⁹	121
A.1.	Hittorf-Zelle aus Glas mit Quecksilber-Kathode (zusätzliche Erläuterungen siehe Abbildung 5.5 in Kapitel 5.3; identischer Aufbau, außer Kathode (5)); 1: NS 14 Glashülse mit Stopfen, 2: 3-Wege-Ventil mit Inertgasanschluss, 3: Glasfritte G 1, 4: Anode, 5: Quecksilber-Kathode	139
A.2.	Schaltplan für die Konstantstromquelle ¹	140
A.3.	^1H -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$	141

A.4. ^1H -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + 100 \text{ ppm}$ Wasser	141
A.5. ^1H -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + 500 \text{ ppm}$ Wasser	142
A.6. ^1H -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + 1000$ ppm Wasser	142
A.7. ^1H -Spektrum des Elektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$ nach von Fortu Research GmbH verbesserter Synthesemethode (nahezu wasserfrei)	143
A.8. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2$	144
A.9. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + 100$ ppm Wasser	144
A.10. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + 500$ ppm Wasser	145
A.11. ^{27}Al -Spektrum des Basiselektrolyten $\text{LiAlCl}_4 \times 1,6 \text{ SO}_2 + 1000$ ppm Wasser	145
A.12. Temperaturverlauf während der Messung 3	150
A.13. Temperaturverlauf während der Messung 4	150

B. Abkürzungen und Symbole

B.1. Abkürzungen und Akronyme

Carbon black	Industriell hergestellter Ruß
DOSY-NMR	<i>diffusion-ordered-spectroscopy nuclear magnetic resonance</i>
EMK	Elektromotorische Kraft
FID	<i>free induction decay</i> (NMR)
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma - optical emission spectrometry</i>
IL	<i>ionic liquid</i>
LED	<i>longitudinal eddy current delay</i>
LiAlCl ₄	Lithiumtetrachloroaluminat
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat
LNMC	Kathodenmaterial für Lithiumionen-akkus der Form: Li(Ni _a Mn _b Co _c)O ₂ (a+b+c=1)
MOSFET	<i>metal oxide semiconductor field-effect transistor</i>
OpAmp	Operationsverstärker
PFG-NMR	<i>pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance</i>
PFG-STE	<i>pulsed-field-gradient stimulated echo</i> (NMR)
RF-Puls	<i>radio frequency</i>
TEABF ₄	<i>Tetraethylammoniumtetrafluoroborat</i>
TMS	<i>Tetramethylsilan</i>
VFT-Gleichung	Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung

B.2. Naturkonstanten

Symbol	Größe	Bezeichnung
e_0	$1,602177 \cdot 10^{-19} A \cdot s$	Elementarladung
F	$96485 A \cdot s \cdot mol^{-1}$	Faradaykonstante
h	$6,62607 \cdot 10^{-34} J \cdot s$	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	$1,05457 \cdot 10^{-34} J \cdot s$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
k_B	$1,3806485 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$	Boltzmannkonstante
N_A	$6,022141 \cdot 10^{23} mol^{-1}$	Avogadrokonstante
π	3,14159	Kreiszahl
R	$8,31446 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante

B.3. Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	$mol \cdot L^{-1}$	Aktivität
A	m^2	(Querschnitts)-Fläche
α	-	Dissoziationsgrad
B	T	magnetische Flussdichte (1 Tesla = $1V \cdot s \cdot m^{-2}$)
B	cm^{-1}	Zellkonstante (Leitfähigkeitsmesszelle)
B	K	Fittingparameter der VFT-Gleichung für η
B'	K	Fittingparameter der VFT-Gleichung für κ
c	$mol \cdot L^{-1}$	Konzentration
D	$m^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
δ	ppm	Chemische Verschiebung (NMR)
δ	s	Dauer des Gradientenpulses (NMR)
Δ	s	effektive Diffusionszeit (NMR)
E	V	Elektrochemisches Potential
\vec{E}	$V \cdot m^{-1}$	Elektrisches Feld
E^0	V	Standardpotential

Symbol	Einheit	Bezeichnung
E^0	V	Leerlaufspannung
ϵ	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Permittivität oder auch als Dielektrizitätszahl (DK) bezeichnet
η	$mPa \cdot s$	dynamische Viskosität (1 $mPa \hat{=} 1 cP$ [Centipoise])
$\eta_{a/c}^c$	V	Konzentrationspolarisation an der Anode bzw. Kathode
$\eta_{a/c}^{ct}$	V	Aktivierungspolarisation/ Ladungstransfer-Überspannung an der Anode bzw. Kathode
\vec{F}	N	Kraft
g_z	T	Magnetfeldgradient in z-Richtung (NMR)
G	S	Leitfähigkeit (1 S = 1 Ω^{-1})
γ	$Hz \cdot T^{-1}$	Gyromagnetisches Verhältnis
H	-	Haven ratio
H_m	$J \cdot mol^{-1}$	Molare Enthalpie
i	$mA \cdot cm^{-2}$	Stromdichte
I	-	Signalintensität
I	A	Stromstärke
I_0	A	Anfangsstromstärke (pot. Polarisierung)
I_{SS}	A	<i>steady state</i> Stromstärke (pot. Polarisierung)
κ	$mS \cdot cm^{-1}$	Spezifische Leitfähigkeit
l	m	Länge
λ	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	Molare Einzelionenleitfähigkeit
λ^0	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	Molare Einzelionengrenzleitfähigkeit
Λ_m	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	Molare Leitfähigkeit
Λ_m^0	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	Molare Grenzleitfähigkeit
Λ_{NMR}	$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	Molare Leitfähigkeit berechnet mittels Nernst-Einstein-Gleichung
m	kg	Masse
M	$kg \cdot mol^{-1}$	Molare Masse
m_I	-	Magnetquantenzahl
μ	$J \cdot mol^{-1}$	Chemisches Potential
μ^0	$J \cdot mol^{-1}$	Chemisches Standardpotential
n	mol	Stoffmenge
p	Pa	Druck

B. Abkürzungen und Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\Delta\Phi$	V	Potentialdifferenz nach Abschalten des Stroms (galv. Polarisierung)
$\Delta\phi_{diff}$	V	Diffusionspotential
Q	$A \cdot s$	Ladung
R	Ω	Elektrischer Widerstand
R_0	Ω	Elektrodenwiderstand vor potentiometrischer Polarisierung
R_E	Ω	Elektrolytwiderstand
R_{SS}	Ω	Elektrodenwiderstand nach potentiometrischer Polarisierung
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
ρ	$\Omega \cdot m$	Spezifischer Widerstand
S_m	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	Molare Entropie
t_j, t_{\pm}	-	Überföhrungszahl der Komponente j bzw. anionische oder kationische Überföhrungszahl
T	K	Temperatur
T_0	K	Ideale Glasübergangstemperatur
T_1	s	Longitudinale Relaxationszeit (NMR)
T_2	s	Transversale Relaxationszeit (NMR)
τ_g	s	Gradienten-Refokussierungs-Delay
θ	$^{\circ}C$	Temperatur
V	m^3	Volumen
V_m	$m^3 \cdot mol^{-1}$	Molares Volumen
\vec{v}	$m \cdot s^{-1}$	Geschwindigkeit
ν	Hz	Frequenz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$)
ν	-	Stöchiometrischer Faktor
ν_L	Hz	Larmorfrequenz (NMR)
z	-	Ladungszahl eines Teilchens

Literaturverzeichnis

- [1] Conti, John, Paul Holtberg, Joseph A. Beamon, Sam Napolitano, A. Michael Schaal, James T. Turnure, and Lynn Westfall: *International energy outlook 2013*. Technical report, U.S. Energy Information Administration (EIA), 2013. (S. 1, 2)
- [2] Kneser, J., K. Kriefft, M. Ringelsiep, M. Rosenberg, T. Wolff, S. Witschas und S. Zierul: *PDF-Skript zur Fernsehsendung Quarks und Co: Das Ende des Erdöls*. Begleitskript, 2008. <http://www.quarks.de>. (S. 1)
- [3] Energie (BMWi), Bundesministerium für Wirtschaft und: *Energiedaten, Zahlen und Fakten*, 2013. <http://bmwi.de/DE/Themen/Energie/energiedaten-und-analysen/energiedaten.html> (26.04.2014). (S. 1)
- [4] Erdöl-Vereinigung: *Erdöl - Anwendungen und Produkte*. <http://www.erdoel-vereinigung.ch/de/erdoelvereinigung/Publikationen.aspx> (26.04.2014). (S. 1)
- [5] Sauer, Dirk U.: *Energiespeicher für ein stabiles Stromnetz*, 2010. 14. Fachkongress Zukunftsenergien; Forum E: Photovoltaik und Netzintegration; Essen, 09.02.2010. (S. 4)
- [6] Müller, B.: *Sonne und Wind endlich gebändigt*. Bild der Wissenschaft, 10:86–93, 2010. (S. 4, 6)
- [7] Schüth, F.: *Vorratshaltung für Energie*. Spektrum der Wissenschaft Spezial - Physik - Mathematik - Technik, 3:74–82, 2012. (S. 4, 5)
- [8] Jossen, Andreas und Wolfgang Weydanz: *Moderene Akkumulatoren richtig einsetzen*. Inge Reichardt Verlag, Untermeitingen, 1. Auflage, 2006. (S. 5, 6, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17)
- [9] *Energie in Deutschland*. Technischer Bericht, Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), Berlin, Deutschland, 2013. <http://bmwi.de>. (S. 7)

- [10] The Linde Group : *Sicherheitsdatenblatt: Schwefeldioxid*, 2012. [http://muniche.linde.com/International/Web/Linde/SDS/sds.nsf/0/3CB33DE3DE9C77DAC1257AB10074DE18/\\$file/SDS_SG_113_DE_DE.PDF](http://muniche.linde.com/International/Web/Linde/SDS/sds.nsf/0/3CB33DE3DE9C77DAC1257AB10074DE18/$file/SDS_SG_113_DE_DE.PDF) (26.08.2016). (S. 8)
- [11] Linden, David E. J.: *Handbook of batteries*. McGraw-Hill Professional, New York, 3rd edition, 2001. (S. 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 21, 25, 136)
- [12] Xu, Kang: *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chem. Rev., 104(10):4303–4418, 2004. (S. 10, 14, 17, 20, 22, 23, 24)
- [13] Selim, R. and P. Bro: *Some observations on rechargeable lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 121(11):1457–1459, 1974. (S. 10)
- [14] Winter, Martin and Ralph J. Brodd: *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chemical Reviews, 104(10):4245–4270, 2004. (S. 10)
- [15] Nazri, Gholam Abbas and Gianfranco Pistoia (editors): *Lithium Batteries: Science and Technology*. Springer, New York, 2003. (S. 10)
- [16] Yoshio, Masaki, Ralph J. Brodd, and Akiya Kozawa (editors): *Lithium Ion Batteries*. Springer, New York, 2009. (S. 10)
- [17] Ozawa, Kazunori: *Lithium Ion Rechargeable Batteries*. WILEY-VCH, Weinheim, 1st edition, 2009. (S. 10)
- [18] Schalkwijk, Walter A. van and Bruno Scrosati: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002. (S. 10)
- [19] Besenhard, J. O.: *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999. (S. 10, 12, 13, 15, 16, 21, 22, 23, 25)
- [20] Aurbach, Doron, Ella Zinigrad, Yair Cohen, and H. Teller: *A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions*. Solid State Ionics, 148(3-4):405–416, 2002. (S. 14)
- [21] Hollemann, A. F. und Egon Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. deGruyter, 101. Auflage, 1995. (S. 14)

- [22] Schedlbauer, T., S. Krueger, R. Schmitz, R.W. Schmitz, C. Schreiner, H.J. Gores, S. Passerini, and M. Winter: *Lithium difluoro(oxalato)borate: A promising salt for lithium metal based secondary batteries?* *Electrochimica Acta*, 92(0):102 – 107, 2013. (S. 15, 24)
- [23] Schedlbauer, T., U.C. Rodehorst, C. Schreiner, H.J. Gores, and M. Winter: *Blends of lithium bis(oxalato)borate and lithium tetrafluoroborate: Useful substitutes for lithium difluoro(oxalato)borate in electrolytes for lithium metal based secondary batteries?* *Electrochimica Acta*, 107(0):26 – 32, 2013. (S. 15, 24)
- [24] Lundblad, Anders and Bill Bergmann: *Synthesis of LiCoO₂ starting from carbonate precursors I*. *Solid State Ionics*, 96:173–181, 1997. (S. 15)
- [25] Catti, Michele: *Ab initio study of Li⁺ diffusion paths in the monoclinic Li_{0.5}CoO₂ intercalate*. *Phys. Rev. B*, 61(3):1795–1803, 2000. (S. 16)
- [26] *Cobalt - mineral commodity summaries*, 2014. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/mcs-2014-cobal.pdf> (28.10.2014). (S. 16)
- [27] Okada, S. and J. I. Yamaki: *Iron-based rare-metal-free cathodes*. In Oza-
wa, Kazunori (editor): *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, chapter 4,
pages 53–66. Wiley-VCH, New York, Weinheim, 1st edition, 2009. (S. 16)
- [28] Aurbach, Doron: *Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of lithium and lithium-ion batteries*. *J. Power Sources*, 89(2):206–218, August 2000. (S. 17)
- [29] Matsuo, Y., R. Kostecki, and F. McLarnon: *Surface Layer Formation on Thin-Film LiMn₂O₄ Electrodes at Elevated Temperatures*. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(7):A687–A692, 2001. (S. 17)
- [30] Padhi, Akshaya K., K. S. Nanjundaswamy, and John B. Goodenough: *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. *J. Electrochem. Soc.*, 144(4):1188–1194, 1997. (S. 18)
- [31] Chung, Sung Yoon, Jason T. Bloking, and Y. M. Chiang: *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. *Nat. Mater.*, 1(2):123–128, October 2002. 10.1038/nmat732. (S. 18)

- [32] Tang, Ming, W. Craig Carter, and Y. M. Chiang: *Electrochemically driven phase transitions in insertion electrodes for lithium-ion batteries: Examples in lithium metal phosphate olivines*. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40(1):501–529, 2010. (S. 18)
- [33] Axmann, P., C. Stinner, Margret Wohlfahrt-Mehrens, A. Mauger, F. Gendron, and C. Julien: *Nonstoichiometric LiFePO₄: Defects and Related Properties*. *Chem. Mater.*, 21(8):1636–1644, 2009. (S. 18)
- [34] Zaghbi, K., A. Mauger, John B. Goodenough, F. Gendron, and C. Julien: *Electronic, Optical, and Magnetic Properties of LiFePO₄: Small Magnetic Polaron Effects*. *Chem. Mater.*, 19(15):3740–3747, 2007. (S. 18)
- [35] Barthel, J. and Heiner Jakob Gores: *Solution chemistry: A cutting edge in modern electrochemical technology*. In Mamantov, Gleb and Alexander I. Popov (editors): *Chemistry of Nonaqueous Electrolyte Solutions. Current Progress*, chapter 1. VCH Publishers Inc., New York, 1994. (S. 18, 19, 20, 153)
- [36] Lewandowski, Andrzej and Agnieszka Swiderska-Mocek: *Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - An overview of electrochemical studies*. *J. Power Sources*, 194(2):601–609, 2009. (S. 19, 21)
- [37] Osada, Irene, Henrik de Vries, Bruno Scrosati, and Stefano Passerini: *Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 55(2):500–513, 2016. (S. 19)
- [38] Bresser, Dominic, Elie Paillard, and Stefano Passerini: *Ionic Liquid-based Electrolytes for Li Metal/Air Batteries: A Review of Materials and the New ‘LABOHR’ Flow Cell Concept*. *Journal Of Electrochemical Science And Technology*, 5(2):37–44, 2014. (S. 19)
- [39] Schreiner, C.: *Synthese und Charakterisierung neuer Ionischer Flüssigkeiten auf der Basis gemischter Fluoroborat-Anionen*. PhD thesis, Universitaet Regensburg, 2009. (S. 19)
- [40] Jow, T. Richard, Kang Xu, Oleg Borodin, and Makoto Ue (editors): *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, volume 58 of *Modern Aspects of Electrochemistry*. Springer New York, 2014. (S. 20, 21)
- [41] Wrodnigg, Gerhard H., J. O. Besenhard, and Martin Winter: *Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes*. *J. Electrochem. Soc.*, 146(2):470–472, 1999. (S. 20, 21)

- [42] Wrodnigg, Gerhard H., Tanja M. Wrodnigg, J. O. Besenhard, and Martin Winter: *Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries*. *Electrochem. Commun.*, 1(3-4):148–150, 1999. (S. 20, 21)
- [43] Wrodnigg, Gerhard H., Jürgen O. Besenhard, and Martin Winter: *Cyclic and acyclic sulfites: new solvents and electrolyte additives for lithium ion batteries with graphitic anodes?* *Journal of Power Sources*, 97-98(0):592–594, 2001. (S. 20)
- [44] Lu, M., H. Cheng, and Y. Yang: *A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells*. *Electrochim. Acta*, 53(9):3539–3546, 2008. (S. 20)
- [45] Liao, Xiaolin, Xiongwen Zheng, Jiawei Chen, Ziyu Huang, Mengqing Xu, Lidan Xing, Youhao Liao, Qilun Lu, Xiangfeng Li, and Weishan Li: *Tris(trimethylsilyl)phosphate as electrolyte additive for self-discharge suppression of layered nickel cobalt manganese oxide*. *ELECTROCHIMICA ACTA*, 212:352–359, 2016. (S. 21)
- [46] Plakhotnyk, Andriy V., Ludger Ernst, and Reinhard Schmutzler: *Hydrolysis in the system LiPF₆-propylene carbonate-dimethyl carbonate-H₂O*. *J. Fluorine Chem.*, 126(1):27–31, 2005. (S. 21, 22, 23)
- [47] Xiang, H. F., Q. Y. Jin, Chun Hua Chen, X. W. Ge, S. Guo, and J. H. Sun: *Dimethyl methylphosphonate-based nonflammable electrolyte and high safety lithium-ion batteries*. *J. Power Sources*, 174(1):335–341, 2007. *Hybrid Electric Vehicles*. (S. 21)
- [48] Mao, Huanyu: *Polymerizable aromatic additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries*. Patent, March 1999. (S. 21)
- [49] Reimers, Jan N. and B. M. Way: *Additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries*. Patent, June 2000. (S. 21)
- [50] Nowak, Sascha and Martin Winter: *Review-Chemical Analysis for a Better Understanding of Aging and Degradation Mechanisms of Non-Aqueous Electrolytes for Lithium Ion Batteries: Method Development, Application and Lessons Learned*. *Journal Of The Electrochemical Society*, 162(14):A2500–A2508, 2015. (S. 21)

- [51] Chancelier, L., A. O. Diallo, C. C. Santini, G. Marlair, T. Gutel, S. Mailley, and C. Len: *Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16(5):1967–1976, 2014. (S. 21)
- [52] Zhang, Sheng Shui: *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*. J. Power Sources, 162(2):1379–1394, November 2006. (S. 21, 22)
- [53] Peled, E.: *The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model*. J. Electrochem. Soc., 126(12):2047–2051, 1979. (S. 21)
- [54] Aurbach, Doron, Yosef Gofer, Moshe Ben-Zion, and Pinchas Apeid: *The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency*. J. Electroanal. Chem., 339(1-2):451–471, 1992. (S. 22)
- [55] Aurbach, Doron and Hugo E. Gottlieb: *The electrochemical behavior of selected polar aprotic systems*. Electrochim. Acta, 34(2):141–156, 1989. (S. 22)
- [56] Lanz, Martin and Petr Novák: *DEMS study of gas evolution at thick graphite electrodes for lithium-ion batteries: the effect of [gamma]-butyrolactone*. J. Power Sources, 102(1-2):277–282, 2001. (S. 22)
- [57] Aurbach, Doron, Yair Ein-Ely, and Arie Zaban: *The surface chemistry of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions*. J. Electrochem. Soc., 141(1):L1–L3, 1994. (S. 22)
- [58] Aurbach, Doron, Arie Zaban, Alexander Schechter, Yair Ein-Ely, Ella Zinigrad, and Boris Markovsky: *The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable li batteries*. J. Electrochem. Soc., 142(9):2873–2882, 1995. (S. 22)
- [59] Zinigrad, Ella, L. Larush-Asraf, J. S. Gnanaraj, Hugo E. Gottlieb, M. Sprecher, and Doron Aurbach: *Calorimetric studies of the thermal stability of electrolyte solutions based on alkyl carbonates and the effect of the contact with lithium*. J. Power Sources, 146(1-2):176–179, 2005. Selected papers presented at the 12th International Meeting on Lithium Batteries. (S. 22)

- [60] Abe, Koji, Hideya Yoshitake, T. Kitakura, Takayuki Hattori, Hongyu Wang, and Masaki Yoshio: *Additives-containing functional electrolytes for suppressing electrolyte decomposition in lithium-ion batteries*. *Electrochim. Acta*, 49(26):4613–4622, 2004. (S. 22)
- [61] Abraham, D. P., M. M. Furczon, S. H. Kang, D. W. Dees, and A. N. Jansen: *Effect of electrolyte composition on initial cycling and impedance characteristics of lithium-ion cells*. *J. Power Sources*, 180(1):612–620, May 2008. (S. 22)
- [62] Aurbach, Doron, K. Gamolsky, Boris Markovsky, Yosef Gofer, M. Schmidt, and U. Heider: *On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries*. *Electrochim. Acta*, 47(9):1423–1439, 2002. (S. 22)
- [63] Aurbach, Doron, J. S. Gnanaraj, W. Geissler, and M. Schmidt: *Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries*. *J. Electrochem. Soc.*, 151(1):A23–A30, 2004. (S. 22)
- [64] Itagaki, Masayuki, Nao Kobari, Sachiko Yotsuda, Kunihiro Watanabe, Shinichi Kinoshita, and Makoto Ue: *LiCoO_2 electrode/electrolyte interface of Li-ion rechargeable batteries investigated by in situ electrochemical impedance spectroscopy*. *J. Power Sources*, 148:78–84, 2005. (S. 22)
- [65] Menkin, S., D. Golodnitsky, and E. Peled: *Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications*. *Electrochem. Commun.*, 11(9):1789–1791, 2009. (S. 22)
- [66] Zinck, L., M. Borck, C. Ripp, and G. Hambitzer: *Purification process for an inorganic rechargeable lithium battery and new safety concepts*. *J. Appl. Electrochem.*, 36(11):1291–1295, November 2006. (S. 22)
- [67] Gores, Heiner Jakob, J. Barthel, Sandra Zugmann, Dominik Moosbauer, Robert Hartl, Marius Amereller, and A. Maurer: *Liquid nonaqueous electrolytes*. In Daniel, C. and J. O. Besenhard (editors): *Handbook of battery materials*, chapter 17, pages 525–626. Wiley-VCH, New York, Weinheim, 2nd edition, June 2011. (S. 22, 33, 37, 42, 59)
- [68] Salomon, M. and Bruno Scrosati: *Lithium batteries: present trends and prospects*. *Gazz. Chim. Ital.*, 126(7):415–427, 1996. (S. 22)

- [69] Amine, K., Jun Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. R. Vissers, and G. L. Henriksen: *Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications*. J. Power Sources, 129(1):14–19, 2004. Selected papers presented at the conference High Energy Density Electrochemical Power Sources. (S. 22)
- [70] Yu, Bi Tao, Wei Hua Qiu, Fu Shen Li, and Li Cheng: *Comparison of the electrochemical properties of LiBOB and LiPF₆ in electrolytes for LiMn₂O₄/Li cells*. J. Power Sources, 166(2):499–502, April 2007. (S. 22)
- [71] Botte, Gerardine G., Ralph E. White, and Zhengming Zhang: *Thermal stability of LiPF₆-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries*. J. Power Sources, 97-98:570–575, July 2001. (S. 22)
- [72] Yazami, R. and A. Martinent: *Fluorinated anions and electrode/electrolyte stability in lithium batteries*. In Nakajima, Tsuyoshi and H Groult (editors): *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, chapter 8, pages 173–194. Elsevier, Amsterdam, 2005. (S. 22)
- [73] Anbar, M. and S. Guttman: *The isotopic exchange of fluoroboric acid with hydrofluoric acid*. The Journal of Physical Chemistry, 64(12):1896–1899, 1960. (S. 23)
- [74] Gebala, A. E. and Mark M. Jones: *The acid catalyzed hydrolysis of hexafluorophosphate*. J. Inorg. Nucl. Chem., 31(3):771–776, 1969. (S. 23)
- [75] Clark, Howell R. and Mark M. Jones: *Ligand substitution catalysis via hard acid-hard base interaction*. J. Am. Chem. Soc., 92(4):816–822, 1970. (S. 23)
- [76] Ponikvar, M., B. Zemva, and Joel F. Liebman: *The analytical and descriptive inorganic chemistry of the hydrolysis of hexafluoropnictate ions, PnF₆⁻ (Pn = P, As, Sb, Bi)*. J. Fluorine Chem., 123(2):217–220, 2003. (S. 23)
- [77] Liebman, Joel F. and Thomas H. Vanderspurt: *Polarization of x–f bonds*. J. Fluorine Chem., 2(4):413–424, 1973. (S. 23)
- [78] Newman, G. H., R. W. Francis, L. H. Gaines, and B. M. L. Rao: *Hazard Investigations of LiClO₄/Dioxolane Electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 127(9):2025–2027, 1980. (S. 23)

- [79] Jasinski, Raymond and Susan Carroll: *Thermal stability of a propylene carbonate electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 117(2):218–219, 1970. (S. 23)
- [80] Zhang, Sheng Shui: *An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery*. Electrochem. Commun., 8(9):1423–1428, 2006. (S. 24)
- [81] Xu, Kang, Sheng Shui Zhang, Bruce A. Poesse, and T. Richard Jow: *Lithium bis(oxalato)borate stabilizes graphite anode in propylene carbonate*. Electrochem. Solid-State Lett., 5(11):A259–A262, 2002. (S. 24)
- [82] Xu, Kang, Sheng Shui Zhang, T. Richard Jow, Wu Xu, and C. Austen Angell: *LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation*. Electrochem. Solid-State Lett., 5(1):A26–A29, 2002. (S. 24)
- [83] Zugmann, Sandra, Dominik Moosbauer, Marius Amereller, Christian Schreiner, Franz Wudy, René Schmitz, Raphael W. Schmitz, Philipp Isken, Christian Dippel, Romek A. Müller, M. Kunze, Alexandra Lex-Balducci, Martin Winter, and Heiner Jakob Gores: *Electrochemical characterization of electrolytes for lithium-ion batteries based on lithium difluoromono(oxalato)borate*. J. Power Sources, 196(3):1417–1424, 2011. (S. 24, 60)
- [84] Zhang, Sheng Shui: *Lithium Oxalyldifluoroborate as a Salt for the Improved Electrolytes of Li-Ion Batteries*. ECS Trans., 3(27):59–68, 2007. (S. 24)
- [85] Amereller, Marius, Michael Multerer, Christian Schreiner, J. Lodermeyer, A. Schmid, J. Barthel, and Heiner Jakob Gores: *Investigation of the Hydrolysis of Lithium Bis[1,2-oxalato(2-)-O,O'] Borate (LiBOB) in Water and Acetonitrile by Conductivity and NMR Measurements in Comparison to Some Other Borates*. Journal of Chemical & Engineering Data, 54(2):468–471, 2009. (S. 24)
- [86] Moosbauer, Dominik, Sandra Zugmann, Marius Amereller, and Heiner Jakob Gores: *Effect of ionic liquids as additives on lithium electrolytes: Conductivity, electrochemical stability, and aluminum corrosion*. Journal of Chemical & Engineering Data, 55(5):1794–1798, February 2010. (S. 24, 115, 157)

- [87] Geoffroy, I., P. Willmann, and K. Mesfar: *Electrolytic characteristics of ethylene carbonate-diglyme-based electrolytes for lithium batteries*. *Electrochim. Acta*, 45:2019–2027, 2000. (S. 24)
- [88] Park, Chul Wan and Seung M. Oh: *Performances of $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ cells in $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3\text{SO}_2$ electrolyte*. *J. Power Sources*, 68(2):338–343, October 1997. (S. 26)
- [89] Bockris, J. and A. K. Reddy: *Modern Electrochemistry*, volume 1. Plenum Press, New York, 1970. (S. 27)
- [90] Vielstich, Wolf und Carl Hamann: *Elektrochemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 4. Auflage, 2005. (S. 27, 41, 62, 63, 67, 93, 94)
- [91] Atkins, Peter W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2001. (S. 27, 48, 51)
- [92] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4th edition, 1997. (S. 27)
- [93] Barthel, J., H. Krienke, and W. Kunz: *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Modern Aspects*, volume 5. Steinkopff Verlag, Darmstadt, Germany, 1998. (S. 27, 36, 37, 131)
- [94] Atkins, Peter W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, third corrected edition, 2001. (S. 28, 29, 30, 35, 84, 85)
- [95] Kortüm, G. und Walter Braun: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 5. Auflage, 1972. (S. 28, 29, 35, 36, 41, 42, 43, 64, 65, 84, 85, 92)
- [96] Kohlrausch, Friedrich: *Leitvermögen*. *Göttinger Nachrichten*, page 213, 1876. (S. 29, 35)
- [97] Kohlrausch, Friedrich: *Das elektrische Leitungsvermögen der wässrigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter*. *Annalen der Physik und Chemie*, 242(6):1–51–145–210, 1879. p. 170. (S. 29, 35)
- [98] Fick, Adolph: *On liquid diffusion*. *Philosophical Magazine Series 4*, 10(63):30–39, 1855. (S. 30)
- [99] Fick, Adolf: *Ueber Diffusion*. *Annalen der Physik*, 170(1):59–86, 1855. (S. 30)

- [100] Einstein, A.: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905. (S. 30)
- [101] Spiro, Michael: *Conductance and transference numbers*. In Convington, A. K., T. Dickinson, and R. Fernandez-Prini (editors): *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, chapter 5, pages 615–680. Plenum Press, London, 1973. (S. 32, 42, 43, 70)
- [102] Schreiner, Christian, Sandra Zugmann, Robert Hartl, and Heiner Jakob Gores: *Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(5):1784–1788, May 2010. (S. 32, 39)
- [103] Schreiner, Christian, Sandra Zugmann, Robert Hartl, and Heiner Jakob Gores: *Temperature Dependence of Viscosity and Specific Conductivity of Fluoroborate-Based Ionic Liquids in Light of the Fractional Walden Rule and Angell’s Fragility Concept*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(10):4372–4377, 2010. (S. 32, 39)
- [104] Hartl, Robert, R. Neueder, and Heiner Jakob Gores: *Temperature Dependence of Association Constants of LiAlCl₄ in Liquid Sulfur Dioxide*. *Acta Chim. Slov.*, 56:109–114, 2009. Festschrift J. Barthel. (S. 33, 130, 131, 132)
- [105] Barthel, J.: *Electrolytes in non-aqueous solvents*. *Pure Appl. Chem.*, 51:2093–2124, 1979. (S. 33)
- [106] Cipollone, Marta, Paolo De Maria, Antonella Fontana, Sara Frascari, Luigi Gobbi, Domenico Spinelli, and Mariaornella Tinti: *Formation of micelles and liposomes from carnitine amphiphiles*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 35(10):903 – 911, 2000. (S. 33)
- [107] Apelblat, A., J. Barthel, and R. Neueder: *Electrolyte Data Collection: Conductivities, Transference Numbers, Limiting Ionic Conductivities*, volume 12. Dechema, Frankfurt a. M., 1992-2010. (S. 33, 37, 131)
- [108] Jones, Grinnell and Benjamin C. Bradshaw: *The measurement of the conductance of electrolytes. v. a redetermination of the conductance of standard potassium chloride solutions in absolute units*. *J. Am. Chem. Soc.*, 55(5):1780–1800, 1933. (S. 33, 34)

- [109] Barthel, J., F. Feuerlein, R. Neueder, and R. Wachter: *Calibration of conductance cells at various temperatures*. J. Solution Chem., 9(3):209–219, 1980. (S. [34](#), [36](#), [82](#), [83](#))
- [110] Kohlrausch, Friedrich: *Thermoelektricität, Wärme - und Elektrizitätsleitung*. Göttinger Nachrichten, page 418, 1874. (S. [34](#))
- [111] Kohlrausch, Friedrich and O. Grotrian: *Das elektrische Leitungsvermögen der Chloride von den Alkalien und alkalischen Erden, so wie der Salpetersäure in wässrigen Lösungen*. Annalen der Physik und Chemie, 230(154):215–239, 1875. p. 235. (S. [34](#))
- [112] Kohlrausch, Friedrich: *Über das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkali-Jodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen*. Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, pages 1002–1008, 1900. (S. [35](#))
- [113] Debye, Peter und Erich Hückel: *Zur Theorie der Elektrolyte I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen*. Physikalische Zeitschrift, 24:185–206, 1923. (S. [35](#))
- [114] Debye, Peter und Erich Hückel: *Zur Theorie der Elektrolyte II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit*. Physikalische Zeitschrift, 24:305–325, 1923. (S. [35](#))
- [115] Onsager, Lars: *Zur Theorie der Elektrolyte I*. Physikalische Zeitschrift, 27:388–392, 1926. (S. [35](#), [36](#))
- [116] Onsager, Lars: *Zur Theorie der Elektrolyte II*. Physikalische Zeitschrift, 28:277–298, 1927. (S. [35](#), [36](#))
- [117] Stokes, R. H.: *The Variation of Transference Numbers with Concentration*. J. Am. Chem. Soc., 76(7):1988–1990, April 1954. (S. [35](#), [36](#))
- [118] Spiro, Michael: *Transference numbers*. In Weissberger, A. and B. Rossiter (editors): *Physical methods of chemistry: Electrochemical Methods*, volume 1, chapter 4, pages 205–295. Wiley-Interscience, 1971. (S. [35](#), [36](#), [42](#), [43](#), [44](#), [64](#), [65](#), [76](#), [132](#))
- [119] Robinson, Robert A. and R. H. Stokes: *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London, 2nd edition, 1959. (S. [35](#), [36](#))
- [120] Barthel, J.: *Transport properties of electrolytes from infinite dilution to saturation*. Pure Appl. Chem., 57:355–67, 1985. (S. [36](#), [69](#))

- [121] Fuoss, R. M.: *Conductance of Dilute Solutions of 1-1 Electrolytes*. J. Am. Chem. Soc., 81(11):2659–2662, 1959. (S. 36)
- [122] Lind, John E., James J. Zwolenik, and R. M. Fuoss: *Calibration of Conductance Cells at 25 °C with Aqueous Solutions of Potassium Chloride*. J. Am. Chem. Soc., 81(7):1557–1559, April 1959. (S. 36)
- [123] Fuoss, R. M. and K. L. Hsia: *Association of 1-1 salts in water*. National Academy of Sciences of the USA, 57(6):1550–1557, 1967. (S. 36)
- [124] Than, A. and Edward S. Amis: *The specific conductance of concentrated solutions of magnesium chloride in the water-ethanol system*. J. Inorg. Nucl. Chem., 31(6):1685–1695, 1969. (S. 37, 38)
- [125] Vogel, Hans: *The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature*. Physik. Z., 22:645–646, 1921. (S. 39, 118)
- [126] Fulcher, G. S.: *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 8:339–355, 1925. (S. 39, 118)
- [127] Tammann, G. und W. Hesse: *Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*. Z. Anorg. Allg. Chem., 156:245–257, 1926. (S. 39, 118)
- [128] Scherer, George W.: *Editorial Comments on a Paper by Gordon S. Fulcher*. Journal of the American Ceramic Society, 75(5):1060–1062, 1992. (S. 39)
- [129] Ebert, L. and C. Tubandt: *Handbuch der Experimentalphysik. Elektrochemie. Leitfähigkeit und Überführungszahlen in flüssigen und festen Elektrolyten.*, volume 12. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Leipzig, 1932. (S. 42)
- [130] Nernst, Walther: *To the question about the hydration of dissolved substances*. Nachrichten von der Koeniglichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Goettingen, pages 68–69, 1900. (S. 42)
- [131] Taylor, Millicent and Edward William Sawyer: *The transference of water and its dependence on concentration in the electrolysis of sodium chloride solutions*. J. Chem. Soc., pages 2095–2106, 1929. (S. 42)
- [132] Washburn, Edward W.: *The hydration of ions determined by transference experiments in the presence of a non-electrolyte*. J. Am. Chem. Soc., 31 3:322–355, 1909. (S. 42, 76)

- [133] Longworth, L. G.: *A Moving Boundary Method for the Measurement of Non-electrolyte Transport in Mixed Solvents*. Journal of the American Chemical Society, 69(6):1288–1291, 1947. (S. 42)
- [134] Hale, Cecil H. and Thomas de Vries: *Transference Numbers and Hydration of Some Quaternary Ammonium Salts*. Journal of the American Chemical Society, 70(7):2473–2475, 1948. (S. 42)
- [135] Spiro, Michael: *Definition of transference numbers in solution*. J. Chem. Educ., 33:464–7, 1956. (S. 43)
- [136] Haase, R.: *Transport numbers at high electrolyte concentrations. I. Basic principles*. Z. Phys. Chem., 39(1/2):27–44, 1963. (S. 43)
- [137] Maier, J.: *Salt concentration polarization of liquid electrolytes and determination of transport properties of cations, anions, ion pairs and ion triples*. Electrochimica Acta, 129:21 – 27, 2014. (S. 44)
- [138] Maier, J. and G. Schwitzgebel: *Theoretical Treatment of the Diffusion Coupled with Reaction, Applied to the Example of a Binary Solid Compound MX*. physica status solidi (b), 113(2):535–547, 1982. (S. 44)
- [139] Maier, Joachim: *Mass Transport in the Presence of Internal Defect Reactions-Concept of Conservative Ensembles: III, Trapping Effect of Dopants on Chemical Diffusion*. Journal of the American Ceramic Society, 76(5):1223–1227, 1993. (S. 44)
- [140] Gillespie, R. J. and S. Wasif: *44. Solutions in sulphuric acid. Part X. Transport-number measurements*. J. Chem. Soc., pages 209–215, 1953. (S. 48, 92)
- [141] Strachan, E. K. and Vee Gih. Chu: *The Transference Number, Conductance, And Ionization Of Hydriodic Acid At 25 °C*. J. Am. Chem. Soc., 36(5):810–819, 1914. (S. 48, 92)
- [142] Steel, B. J. and R. H. Stokes: *A hittorf transference number apparatus employing conductimetric analysis of the solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 62(4):450–452, 1958. (S. 48, 92)
- [143] Mizuhata, Minoru, Fumio Ito, and Shigehito Deki: *Transport properties of non-aqueous lithium electrolyte coexisting with porous solid materials: Montmorillonite-based electrolyte composite system*. J. Power Sources, 146(1-2):365–370, August 2005. (S. 48, 92)

- [144] MacInnes, Duncan A. and M. Dole: *Differential Potentiometric Titration. III. An Improved Apparatus And Its Application To Precision Measurements*. J. Am. Chem. Soc., 51(4):1119–1127, 1929. (S. 48, 92)
- [145] MacInnes, Duncan A. and M. Dole: *The transference numbers of potassium chloride. new determinations by the hittorf method and a comparison with results obtained by the moving-boundary method*. J. Am. Chem. Soc., 53:1357–1364, 1931. (S. 48, 65, 76, 92)
- [146] Paul, Ram Chand, Jai Parkash Singla, and Suraj Prakash Narula: *Transference numbers and ionic solvation of lithium chloride in dimethylformamide*. The Journal of Physical Chemistry, 73(3):741–743, March 1969. (S. 48, 92)
- [147] Gill, Dip Singh, Rajinder Singh, Vazid Ali, Jasbir Singh, and Sharwan Kumar Rehani: *Transport and compressibility studies of some copper(I) perchlorates in binary mixtures of benzonitrile and acetonitrile*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90:583–586, 1994. (S. 48, 92)
- [148] Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 1999. (S. 48, 51)
- [149] Hesse, Manfred, Herbert Meier, and Bernd Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Number 7. Thieme Verlag, Stuttgart, 2005. (S. 48, 51)
- [150] Kessler, H. und G. Gemmecker: *Skriptum zur Vorlesung: NMR-Spektroskopie*. Vorlesungsskript, 2005. Lehrstuhl für Organische Chemie II, TU München. (S. 48, 51)
- [151] Claridge, Timothy D. W.: *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Elsevier, Oxford, 2nd edition, 2009. (S. 51, 52, 53, 54, 55, 155, 156)
- [152] Cohen, Yoram, Liat Avram, and Limor Frish: *Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter-New Insights*. Angewandte Chemie International Edition, 44(4):520–554, 2005. (S. 51, 52, 53, 54, 55, 128, 155, 156)
- [153] Jacobsen, Neil E.: *NMR spectroscopy explained*. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2007. (S. 51)

- [154] Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 2006. (S. [52](#), [155](#))
- [155] Brand, Torsten, Eurico J. Cabrita, and Stefan Berger: *Intermolecular interaction as investigated by NOE and diffusion studies*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 46(4):159–196, 2005. (S. [52](#))
- [156] Johnson, C.S.: *Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 34:203 – 256, 1999. (S. [52](#), [53](#), [54](#), [55](#), [128](#), [156](#))
- [157] Fleischmann, Matthias: *NMR Investigations on Catalysts and Conformations in Organo- and Photocatalytic Reactions, and Characterization of Electrolytes and Supramolecular Switchable Container Molecules*. PhD thesis, Universitaet Regensburg, 2011. (S. [53](#), [91](#), [151](#))
- [158] Price, William S.: *Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects*. Concepts in Magnetic Resonance, 10(4):197–237, 1998. (S. [53](#))
- [159] Jerschow, Alexej and Norbert Mueller: *Convection Compensation in Gradient Enhanced Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Journal of Magnetic Resonance, 132(1):13–18, 1998. (S. [54](#), [128](#), [151](#), [154](#))
- [160] Jerschow, Alexej and Norbert Mueller: *Suppression of Convection Artifacts in Stimulated-Echo Diffusion Experiments. Double-Stimulated-Echo Experiments*. Journal of Magnetic Resonance, 125(2):372–375, 1997. (S. [54](#), [128](#))
- [161] Tanner, J. E.: *Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies*. The Journal of Chemical Physics, 52(5):2523–2526, 1970. (S. [55](#))
- [162] Takeuchi, Munetaka, Yasuo Kameda, Yasuhiro Umebayashi, Sari Ogawa, Takaaki Sonoda, Shin ichi Ishiguro, Miho Fujita, and Mitsuru Sano: *Ion-ion interactions of LiPF₆ and LiBF₄ in propylene carbonate solutions*. J. Mol. Liq., 148(2-3):99–108, 2009. (S. [56](#), [57](#), [127](#), [131](#))
- [163] Froemling, T., M. Kunze, M. Schoenhoff, J. Sundermeyer, and B. Roling: *Enhanced Lithium Transference Numbers in Ionic Liquid Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry B, 112(41):12985–12990, October 2008. (S. [56](#), [57](#), [127](#))

- [164] Hayamizu, Kikuko, Y. Aihara, Shigemasa Arai, and Cirilo Garcia Martinez: *Pulse-Gradient Spin-Echo ^1H , ^7Li , and ^{19}F NMR Diffusion and Ionic Conductivity Measurements of 14 Organic Electrolytes Containing $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$* . The Journal of Physical Chemistry B, 103(3):519–524, January 1999. (S. 56)
- [165] Noda, Akihiro, Kikuko Hayamizu, and Masayoshi Watanabe: *Pulsed-Gradient Spin-Echo ^1H and ^{19}F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 105(20):4603–4610, 2001. (S. 56)
- [166] Susan, Md. Abu Bin Hasan, Akihiro Noda, and Masayoshi Watanabe: *Diffusion in Ionic Liquids and Correlation with Ionic Transport Behavior*, chapter 5, pages 55–74. John Wiley & Sons, Inc., 2005. (S. 56)
- [167] Cooper, Alfred R.: *The Haven Ratio in Terms of the Self-Diffusion of Charge*, pages 127–137. Springer US, Boston, MA, 1985. (S. 57)
- [168] Mehrer, Helmut: *Diffusion and ion conduction in cation-conducting oxide glasses*. In *Progress in Ion Transport and Structure of Ion Conducting Compounds and Glasses*, volume 6 of *Diffusion Foundations*, pages 59–106. Trans Tech Publications, February 2016. (S. 57)
- [169] Ue, Makoto: *Mobility and ionic association of lithium and quaternary ammonium salts in propylene carbonate and gamma-butyrolactone*. J. Electrochem. Soc., 141(12):3336–3342, 1994. (S. 57)
- [170] Ue, Makoto and Shoichiro Mori: *Mobility and ionic association of lithium salts in a propylene carbonate-ethyl methyl carbonate mixed solvent*. J. Electrochem. Soc., 142(8):2577–2581, 1995. (S. 57)
- [171] Newman, John, Karen E. Thomas, Hooman Hafezi, and D. Wheeler: *Modeling of lithium-ion batteries*. J. Power Sources, 119-121:838–843, 2003. Selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries. (S. 58, 60)
- [172] Nyman, Andreas, Maerten Behm, and Goran Lindbergh: *Electrochemical characterisation and modelling of the mass transport phenomena in $\text{LiPF}_6\text{-EC-EMC}$ electrolyte*. Electrochim. Acta, 53(22):6356–6365, 2008. (S. 58, 60)

- [173] Zugmann, Sandra: *Messung von Lithium-Ionen Überführungszahlen an Elektrolyten für Lithium-Ionen Batterien*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2011. (S. [58](#), [59](#), [60](#), [61](#), [63](#), [64](#), [83](#), [87](#), [128](#), [129](#), [130](#))
- [174] Bruce, P. G. and Colin A. Vincent: *Steady state current flow in solid binary electrolyte cells*. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 225:1–17, 1987. (S. [58](#), [59](#))
- [175] Mauro, Vincenzo, Alessandro D’Aprano, F. Croce, and M. Salomon: *Direct determination of transference numbers of LiClO₄ solutions in propylene carbonate and acetonitrile*. J. Power Sources, 141(1):167–170, 2005. (S. [58](#), [59](#))
- [176] Evans, James W., Colin A. Vincent, and P. G. Bruce: *Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes*. Polymer, 28:2324–8, 1987. (S. [59](#))
- [177] Doyle, Marc and John Newman: *Analysis of transference number measurements based on the potentiostatic polarization of solid polymer electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 142(10):3465–3468, 1995. (S. [60](#))
- [178] Newman, John and Karen E. Tomas-Alyea: *Electrochemical Systems*. John Wiley&Sons, 3rd edition, 2004. (S. [60](#))
- [179] Georen, Peter and Goran. Lindbergh: *Characterization and modelling of the transport properties in lithium battery gel electrolytes Part I. The binary electrolyte PC/LiClO₄*. Electrochim. Acta, 49:3497–3505, 2004. (S. [60](#))
- [180] Valoen, Lars Ole and Jan N. Reimers: *Transport properties of LiPF₆-based secondary lithium battery electrolytes*. J. Electrochem. Soc., 152(5):A882–A891, 2005. (S. [60](#))
- [181] Zugmann, Sandra, M. Fleischmann, Marius Amereller, Ruth M. Gschwind, Hans Dieter Wiemhöfer, and Heiner Jakob Gores: *Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study*. Electrochim. Acta, 56(11):3926–3933, 2011. (S. [60](#), [91](#), [128](#))
- [182] Georen, Peter and Goran. Lindbergh: *Characterisation and modelling of the transport properties in lithium battery polymer electrolytes*. Electrochim. Acta, 47(4):577–587, 2001. (S. [60](#))

- [183] Hafezi, Hooman and John Newman: *Verification and analysis of transference number measurements by the galvanostatic polarization method*. J. Electrochem. Soc., 147(8):3036–3042, 2000. (S. 60)
- [184] Newman, John and Thomas W. Chapman: *Restricted diffusion in binary solutions*. AIChE J., 19(2):343–348, 1973. (S. 61)
- [185] Harned, Herbert and Douglas M. French: *A conductance method for the determination of the diffusion coefficients of electrolytes*. Ann. N.Y. Acad. Sci., 46:267–284, 1945. (S. 61)
- [186] Thompson, Susan D. and John Newman: *Differential diffusion coefficients of sodium polysulfide melts*. J. Electrochem. Soc., 136(11):3362–3369, 1989. (S. 61)
- [187] Bard, Allen J. and Larry R. Faulkner: *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 2nd edition, 2001. (S. 62)
- [188] Izutsu, K.: *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2009. (S. 63)
- [189] Basili, Alessandro, P. R. Mussini, Torquato Mussini, Sandra Rondinini, Barbara Sala, and Alberto Vertova: *Transference numbers of alkali chlorides and characterization of salt bridges for use in methanol water mixed solvents*. Journal of Chemical and Engineering Data, 44:1002–1008, 1999. (S. 64)
- [190] Stokes, R. H. and B. J. Levien: *Transference numbers and activity coefficients in zinc iodide solutions at 25°*. J. Am. Chem. Soc., 68(9):1852–1854, 1946. (S. 64)
- [191] Mussini, P. R., Torquato Mussini, A. Perelli, and Sandra Rondinini: *Transference Numbers of Concentrated Electrolytes and Characterization of Salt Bridges in the Ethanol Water Solvent Mixtures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 40(4):862–868, 1995. (S. 64)
- [192] Mussini, P. R. and Torquato Mussini: *Recent advances in the electromotive force method for determining transference numbers of electrolytes and characterizing new salt bridges*. J. Appl. Electrochem., 28:1305–1311, 1998. (S. 64)

- [193] MacInnes, Duncan A. and L. G. Longworth: *Transference numbers by the method of moving boundaries*. Chem. Rev., 11(2):171–230, 1932. (S. 65)
- [194] Smith, Edgar R. and Duncan A. MacInnes: *The moving-boundary method for determining transference numbers. ii.* J. Am. Chem. Soc., 46(6):1398–1403, 1924. (S. 65)
- [195] Vidulich, George A., Glenn P. Cunningham, and Robert L. Kay: *Transference numbers for anhydrous methanol solutions at 10 and 25.deg.* J. Solution Chem., 2:23–35, 1973. (S. 65)
- [196] Hammer, Hartmut: *Überführungsmessungen an Me_4NClO_4 und Einzelionenbeweglichkeiten in Acetonitril im Temperaturbereich minus fünfunddreißig Grad Celsius bis fünfundzwanzig Grad Celsius*. PhD thesis, Universität Saarbrücken, 1975. (S. 65, 66)
- [197] Marsh, K. N., M. Spiro, and M. Selvaratnam: *The Transference Numbers of D-Tartaric Acid and the Limiting Equivalent Conductance of the Bitartrate Ion in Water at 25 °C*. The Journal of Physical Chemistry, 67(3):699–703, 1963. (S. 66)
- [198] Lorimer, J. W., J. R. Graham, and A. R. Gordon: *Optical and electrical methods of determining transference numbers of electrolytes in dilute solutions by the moving boundary technique*. Journal of the American Chemical Society, 79(10):2347–2350, 1957. (S. 66)
- [199] Dye, J. L., R. F. Sankuer, and G. E. Smith: *Ion transport in sodium-ammonia solutions*. J. Am. Chem. Soc., 82(18):4797–4803, 1960. (S. 66)
- [200] Spiegler, K. S.: *On the electrochemistry of ion-exchange resins: A review of recent work*. Journal of The Electrochemical Society, 100(11):303C–316C, 1953. (S. 66)
- [201] Marx, A., L. Fischer, and W. Schulze: *Application of radionuclides for measurement of transport numbers of electrolyte solutions by the moving boundary technique*. Radiochim. Acta, 2(1):9–14, 1963. (S. 66)
- [202] Marx, A., L. Fischer und W. Schulze: *Die Überführungszahl des H_2PO_4^- -Ions in wässriger KH_2PO_4 -Lösung. Bestimmung mit Hilfe von P-32**. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 41(5):315–326, 1964. (S. 66)
- [203] Barthel, J., R. Wachter, and Heiner Jakob Gores: *Temperature dependence of conductance of electrolytes in nonaqueous solutions*. In Conway, B.

- E. and J. O. M. Bockris (editors): *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 13, chapter 1, pages 1–79. Plenum, New York, 1979. (S. 67, 82)
- [204] Gill, Dip Singh: *Evaluation of single-ion conductances in nonaqueous solvents at 25°C by the use of tetrabutylammonium tetrabutylboride as a reference electrolyte*. J. Solution Chem., 8:691–699, 1979. (S. 67)
- [205] Muhuri, Prakash K. and Dilip K. Hazra: *Electrical conductances for some tetraalkylammonium bromides, lithium tetrafluoroborate and tetrabutylammonium tetrabutylborate in propylene carbonate at 25 degc*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87:3511–13, 1991. (S. 67)
- [206] Sacco, Antonio, Mario Della Monica, Angelo De Giglio, and Kenneth G. Lawrence: *Separation of viscosity b coefficients into ionic contributions. part 2.-tetrabutylammonium tetrabutylborate and tetraphenylphosphonium tetraphenylborate in hexamethylphosphoric triamide*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79:2631–2638, 1983. (S. 67)
- [207] McDonagh, Paul M. and John F. Reardon: *Ionic Association and Mobility IV. Ionophores in Dimethylsulfoxide at 25 °C*. J. Solution Chem., 27:675–683, 1998. (S. 67)
- [208] Takezawa, Shoichiro, Yasuhiko Kondo, and Niichiro Tokura: *Conductance of Electrolytes in Liquid Sulfur Dioxide at 25°C*. J. of Physical Chemistry, 77(17):2133–2137, 1972. (S. 67, 68, 131, 153)
- [209] Barthel, J., Heiner Jakob Gores, Georg Schmeer, and R. Wachter: *Topics in Current Chemistry*, volume 111. Springer, Berlin, 1983. (S. 69)
- [210] Barthel, J.: *Temperature-Dependence of the Properties of Electrolyte-Solutions .1. Semi-Phenomenological Approach to an Electrolyte Theory Including Short-Range Forces*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 83(3):252–257, 1979. (S. 69)
- [211] Barthel, J., Ulrich Ströder, Leo Iberl, and Hartmut Hammer: *The Temperature Dependence of the Properties of Electrolyte Solutions. IV. Determination of Cationic Transference Numbers in Methanol, Ethanol, Propanol, and Acetonitrile at Various Temperatures*. Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische Chemie, 86(7):636–645, 1982. (S. 69)
- [212] Brandt, S. und H. D. Dahmen: *Elektrodynamik - Eine Einführung in Experiment und Theorie*. Springer, Berlin, 4. Auflage, 2005. (S. 71)

- [213] Wehring, U., J. Putzger, and F. Wunsch: *Elemente der Elektronik*. Skript/Physik Universität Regensburg, 2005. (S. [71](#), [73](#))
- [214] Wudy, Franz: *Beiträge zur Entwicklung neuer physikalisch-chemischer Messinstrumente*. PhD thesis, Universität Regensburg, 2009. (S. [72](#), [125](#))
- [215] Tietze, Ulrich und Christoph Schenk: *Halbleiter-Schaltungstechnik*. Springer, 11. Auflage, 1999, ISBN 3-540-64192-0. (S. [72](#), [73](#))
- [216] Reisch, M.: *Elektronische Bauelemente: Funktion, Grundsaltungen, Modellierung mit SPICE*. Springer, Berlin, 2. Auflage, 2006. (S. [73](#))
- [217] Sensortechnics GmbH, : *Betriebsanleitung für die Drucksensoren der Serie CTE8000 und CTU8000*. Puchheim, 2008. (S. [75](#))
- [218] Hartl, Robert, Matthias Fleischmann, Ruth M. Gschwind, Martin Winter, and Heiner Jakob Gores: *A Liquid Inorganic Electrolyte Showing an Unusually High Lithium Ion Transference Number: A Concentrated Solution of LiAlCl₄ in Sulfur Dioxide*. *Energies*, 6(9):4448–4464, 2013. (S. [77](#), [91](#), [95](#), [97](#), [98](#), [102](#), [118](#), [119](#), [128](#), [147](#), [154](#), [156](#), [157](#))
- [219] Wachter, R.: *Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Struktur nichtwässriger Elektrolytlösungen aus der Temperaturabhängigkeit ihrer elektrischen Leitfähigkeit*. Habilitationsschrift, Universität Regensburg, 1973. (S. [79](#))
- [220] Wachter, R. and J. Barthel: *Temperature-Dependence of the Properties of Electrolyte-Solutions. 2. Determination of the Conductance over a Wide Temperature-Range*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 83(6):634–642, 1979. (S. [81](#))
- [221] Carl, Edith: *Neue Elektrolyte in organischen Carbonatloesungen zur Anwendung in sekundaeren Lithium-Ionen-Batterien*. PhD thesis, Universität Regensburg, 1998. (S. [81](#))
- [222] Moosbauer, Dominik: *Entwicklung einer neuen Messmethode für elektrochemische Untersuchungen an Elektroden mit der EQCM*. Dissertation, Universität Regensburg, 2010. (S. [83](#), [87](#))
- [223] Paar K.G., Anton: *Instruction Manual DMA*. Graz. (S. [87](#))
- [224] Lide, David R. (editor): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 82 on cd-rom edition, 2002. (S. [87](#))

- [225] Cabrita, Eurico J. and Stefan Berger: *DOSY studies of hydrogen bond association: tetramethylsilane as a reference compound for diffusion studies*. Magn. Reson. Chem., 39(S1):S142–S148, 2001. (S. 91)
- [226] Nölte, Joachim: *ICP-Emissionsspektrometrie für Praktiker*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2002. (S. 92, 93)
- [227] Physikalische Chemie, : *Praktikumsanleitung: Potentiometrie (Drittes Semester)*. Universitaet Regensburg, 2009. (S. 93, 94)
- [228] Takahashi, S., Marie Louise Saboungi, R. J. Klingler, M. J. Chen, and J. W. Rathke: *Dynamics of room-temperature melts: nuclear magnetic resonance measurements of dialkylimidazolium haloaluminates*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89:3591–3595, 1993. (S. 103, 104, 117)
- [229] Franzen, G., B. P. Gilbert, G. Pelzer, and E. DePauw: *The anionic structure of room-temperature organic chloroaluminate melts from secondary ion mass spectrometry*. Organic Mass Spectrometry, 21(7):443–444, 1986. (S. 103)
- [230] Jones, D. E. H.: *The equilibrium in solution among tetrachloroaluminate, tetrabromoaluminate, and the mixed bromochloroaluminate ions*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., pages 567–570, 1972. (S. 104)
- [231] Finke, Hans Dieter: *Untersuchung des Betriebsverhaltens galvanischer Zellen unter Verwendung von Alkalimetalltetrachloroaluminat/Schwefeldioxid-Elektrolyten (Alkalimetall=Li, Na)*. Dissertation, Universität Hannover, 1985. (S. 107)
- [232] Wichtendahl, Bernhard: *Redoxreaktionen in Lösungen von Al(III)-Komplexen in flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel*. Dissertation, Universität Hannover, 1985. (S. 107)
- [233] Manicki, Zygmunt: *Untersuchungen an Erdalkalimetalltetrachloroaluminat-Solvaten des Typs $M(\text{AlCl}_4)_2/\text{SO}_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)*. Dissertation, Universität Hannover, 1984. (S. 107)
- [234] Robinson, J. and R. A. Osteryoung: *An Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminium Chloride - n-Butylpyridinium Chloride*. J. Am. Chem. Soc, 101(2):323–327, 1979. (S. 107)

- [235] Groß, Karin Sabine: *Transporteigenschaften des Systems 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid/ AlCl_3 in Lösungsmitteln verschiedener Klassen im Bereich hoher Verdünnung bis zur reinen Salzschmelze*. Dissertation, Universität Regensburg, 1993. (S. [107](#))
- [236] Seegmiller, D. W., G. W. Rhodes, and L. A. King: *Preparation of Crystals of Aluminium Chloride*. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6:885, 1970. (S. [108](#))
- [237] Reddy, T. B. and S. Hossain: *Rechargeable Lithium Batteries (Ambient-temperature)*, chapter 34, pages 1–62. Handbook of batteries. McGraw-Hill, New York, 3rd edition, 2002. (S. [114](#))
- [238] Gray, Joel L. and Gary E. Maciel: *Aluminum-27 nuclear magnetic resonance study of the room-temperature melt aluminum trichloride butylpyridinium chloride*. Journal of the American Chemical Society, 103(24):7147–7151, 1981. (S. [117](#))
- [239] Gu, G.Y., S. Bouvier, C. Wu, R. Laura, M. Rzeznik, and K.M. Abraham: *2-Methoxyethyl (methyl) carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 45(19):3127–3139, 2000. (S. [119](#))
- [240] Valtz, A., C Coquelet, and D. Richon: *Vapor-Liquid Equilibrium Data for the SO_2 R32 System*. Int. J. Thermophys., 25(6):1695–1711, 2004. (S. [120](#), [121](#), [157](#))
- [241] Ue, Makoto and Shoichiro Mori: *Mobility and ionic association of lithium salts in a propylene carbonate-ethyl methyl carbonate mixed solvent*. J. Electrochem. Soc., 142(8):2577–2581, 1995. (S. [128](#))
- [242] Aihara, Y., T. Bando, Hiroe Nakagawa, Hiroyuki Yoshida, Kikuko Hayamizu, Etsuo Akiba, and William S. Price: *Ion transport properties of six lithium salts dissolved in gamma -butyrolactone studied by self-diffusion and ionic conductivity measurements*. J. Electrochem. Soc., 151:A119–A122, 2004. (S. [128](#))
- [243] Simon, A., K. Peters, and E. M. Peters: *Die Kristallstruktur von $\text{LiAlCl}_4 \cdot 3 \text{SO}_2$* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 469:94–100, 1980. (S. [129](#))

- [244] Vogt, Lester H., J. Lawrence Katz, and Stephen E. Wiberley: *The crystal and molecular structure of ruthenium-sulfur dioxide coordination compounds. i. chlorotetraammine(sulfur dioxide)ruthenium (ii) chloride*. Inorganic Chemistry, 4(8):1157–1163, 1965. (S. [129](#))
- [245] Sequeira, A., I. Bernal, I. D. Brown, and R. Faggiani: *The structure of lithium perchlorate trihydrate $Li(H_2O)_3ClO_4$ – an X-ray and neutron diffraction study*. Acta Crystallographica, 31B(6):1735–1739, 1975. (S. [129](#))
- [246] Plichta, E., M. Salomon, Steven Slane, and M. Uchiyama: *Conductance of 1:1 electrolytes in methyl formate*. J. Solution Chem., 16(3):225–235, March 1987. (S. [131](#))

