TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

D I P L O M A R B E I T

Einfluss der Kathoden-Mikrogeometrie auf das elektrochemische Verhalten der Li-Ionen Zelle

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik/Bereich Elektrochemie
der Technischen Universität Wien und Austrian Institute of Technology GmbH, Mobility Department

unter der Anleitung von A.o. Univ. Prof. Dr. Günter Fafilek

durch

Gesara Bimashofer BSc
Lilienberggasse 4a/3
1130 Wien
Österreich

Datum

Unterschrift (Student)

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Für meine Großeltern

Danksagung

Ganz besonderer Dank gilt Ao. Univ. Prof. Dr. G. Fafilek und den Mitgliedern des Instituts für Elektrochemie an der TU Wien für die hervorragende Betreuung und Unterstützung während der gesamten Arbeit. Zusätzlich möchte ich mich bei den Angehörigen des Austrian Institute of Technology, besonders bei Prof. Dr. Atanaska Trifonova, Dipl.-Ing. Katja Fröhlich und Manuela Nimmervoll, für die fachliche Unterstützung und die Probenvorbereitung bedanken. Des Weiteren möchte ich der FFG und dem KLIEN für die finanzielle Unterstützung danken, die das Projekt erst möglich gemacht haben.

Meinen Angehörigen und Freunden schulde ich für die moralische und zwischenmenschliche Unterstützung auch einen großen Dank.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abstract

Da die Erforschung von neuen Batteriesystemen für den stetig wachsenden Energiebedarf der Gesellschaft dringend notwendig ist, wurden im Zuge des Projekts „Simpore“ und somit während dieser Arbeit eine Elektrolytlösung und ein Kathodenmaterial elektrochemisch charakterisiert.

Die Elektrolytlösung bestand dabei aus einer 1:1-Mischung Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat, sowie aus dem Leitsalz $LiPF_6$ (Lithium-Hexafluorophosphat). Für dessen Charakterisierung wurden alle wesentlichen elektrochemischen Größen mit unterschiedlichsten Methoden ermittelt. Dabei wurden unter anderem die Leitfähigkeit, Überführung, Viskosität und der Dissoziationsgrad bestimmt.

Bei dem Kathodenmaterial handelte es sich um $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (NMC). Hierbei wurden zwei unterschiedlich hergestellte Materialien untersucht. Des Weiteren sollte bei der Charakterisierung des Materials auf strukturelle Einflüsse auf die elektrochemische Leistung geachtet werden, da diese auch unterschiedlich vorbehandelt wurden. Für das NMC wurden die wichtigsten elektrochemischen Größen mit unterschiedlichsten Methoden bestimmt. Es wurden außerdem Daten wie Partikel und Porengröße der einzelnen Elektrodenkomponenten, sowie wichtige kinetische Daten wie die Austauschstromdichte, die spezifische Kapazität oder der Diffusionskoeffizient des Lithiums erhoben. Zuletzt wurde noch ein Vergleich zwischen den Leistungen der unterschiedlichen Materialien und deren Mikrogeometrie angestellt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Inhalt

Danksagung 3
Abstract 4
Inhalt 5
1 Motivation 7
2 Allgemeines 7
2.1 Lithium-Ionen-Batterie 7
2.2 Materialien dieser Arbeit 8
2.3 Bekanntes Elektrolyt 9
2.4 Bekanntes Kathodenmaterial 10
3 Methoden und Theorie Elektrolyt 11
3.1 Leitwert 11
3.1.1 Messung des Leitwerts von Elektrolytlösungen 11
3.2 Die spezifische Leitfähigkeit 12
3.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit 12
3.3 Molare und Äquivalentleitfähigkeit 13
3.3.1 Grenzleitfähigkeit starker Elektrolyte 13
3.3.2 Grenzleitfähigkeit schwacher Elektrolyte 13
3.4 Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante 14
3.5 Elektrolytische Leitfähigkeit in nichtwässrigen Lösungen 15
3.6 Überführung 15
3.7 Diffusionspotential 16
4 Methoden und Theorie Kathode 17
4.1 Zyklovoltammetrie 17
4.1.1 Doppelschichtkapazität 19
4.1.2 Tafel-Plot 20
4.2 Impedanzspektrosopie 21
4.3 Galvanostatic Intermittent Titration Technique 24
4.4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit 25
4.5 Materialcharakterisierung Kathode 25
4.5.1 Porengröße mittels Gasadsorption 26
4.5.2 Partikelgröße mittels Laserbeugung 26
5 Experimentelles 26
5.1 Elektrolyt und Lösungsmittel 27

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

5.1.1 Herstellung der Lösungen 27
5.1.2 Leitfähigkeitsmessung über Impedanzspektroskopie 27
5.1.3 Leitfähigkeitsmessung mittels platinierter Platinelektrode 27
5.1.4 Überführungszahl 28
5.1.5 Viskosität 30
5.1.6 Diffusionskoeffizient 30
5.1.7 Dissoziationsgrad 31
5.2 Kathode 31
5.2.1 Partikel und Porengröße 32
5.2.2 Zyklovoltammetrie 32
5.2.3 Galvanostatic Intermittent Titration Technique 32
5.2.4 Elektrische Leitfähigkeit 32
6 Ergebnisse und Diskussion Elektrolyt 32
6.1 Leitfähigkeit 32
6.2 Dissoziationsgrad 34
6.3 Überführung 36
6.4 Diffusionskoeffizient 36
6.5 Viskosität und Dichte 36
7 Ergebnisse und Diskussion Kathode 38
7.1 Partikel und Porengröße 38
7.2 Zyklovoltammetrie 39
7.2.1 Austauschstromdichte und Symmetriefaktor 41
7.2.2 Spezifische Kapazität und Lithiummenge 49
7.2.3 Doppelschichtkapazität 53
7.3 Galvanostatic Intermittent Titration Technique 58
7.3.1 Diffusionskoeffizient 59
7.4 Elektrische Leitfähigkeit 59
8 Zusammenfassung 60
9 Literaturverzeichnis 61
10 Abbildungsverzeichnis 63

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

1 Motivation

Der kontinuierlich steigende Bedarf an Energie führte in den letzten Jahrzehnten dazu, dass sehr viel in Richtung Energiespeichersysteme geforscht wurde. Ein großer Fokus lag dabei auf der Erforschung von Lithium-Ionen-Batteriesystemen. Diese finden bereits seit Längerem ihre Anwendung in mobilen Geräten oder auch in der Elektromobilität. [1] Ziel dieser Arbeit ist es elektrochemische Daten über einen Standardelektrolyten, $LiPF_6$ in EC/DMC (1:1), und über ein neues Kathodenmaterial, $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (NMC), in unterschiedlichen Körnungen zu sammeln und zu interpretieren. Des Weiteren werden diese Daten für eine Simulation des Virtual Vehicle Centers verwendet. Mit Hilfe dieser Simulation soll das Charakterisieren von zukünftigen Batteriesystemen vereinfacht werden, somit der experimentelle Aufwand verringert und in weiterer Folge auch eine Kostenoptimierung ermöglicht werden.

2 Allgemeines

2.1 Lithium-Ionen-Batterie

Die Lithium-Ionen-Batterie ist ein galvanisches Element, das heißt es erfolgt eine Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. [2]

In der Lithium-Ionen-Batterie werden Lithium-Ionen reversibel in ein Wirtsgitter ein- und ausgelagert. Dabei handelt es sich um sogenannte Interkalationselektroden. Als Anodenmaterial wird unter anderem Graphit verwendet. Dabei wird während des Ladevorgangs das Kohlenstoffgerüst durch Einlagerung von Lithium reduziert. Als Kathode werden Interkalationsverbindungen von Übergangsmetalloxiden verwendet; beispielsweise $LiCoO_2$ oder $LiMn_2O_4$. Beim Laden der Batterie wird das Übergangsmetallatom oxidiert. Gleichzeitig wird Lithium aus dem Gitter ausgebaut. Reversibel kann jedoch nur ein Teil des Lithiums wieder aus dem Kristallgitter entfernt werden, da sonst die Struktur kollabiert. [2]

Entladen: $$Li^+ + 2\,Li_{0,5}CoO_2 + e^- \rightarrow 2\,LiCoO_2 \quad (2.1)$$

Laden: $$LiC_6 \rightarrow Li^+ + e^- \quad (2.2)$$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

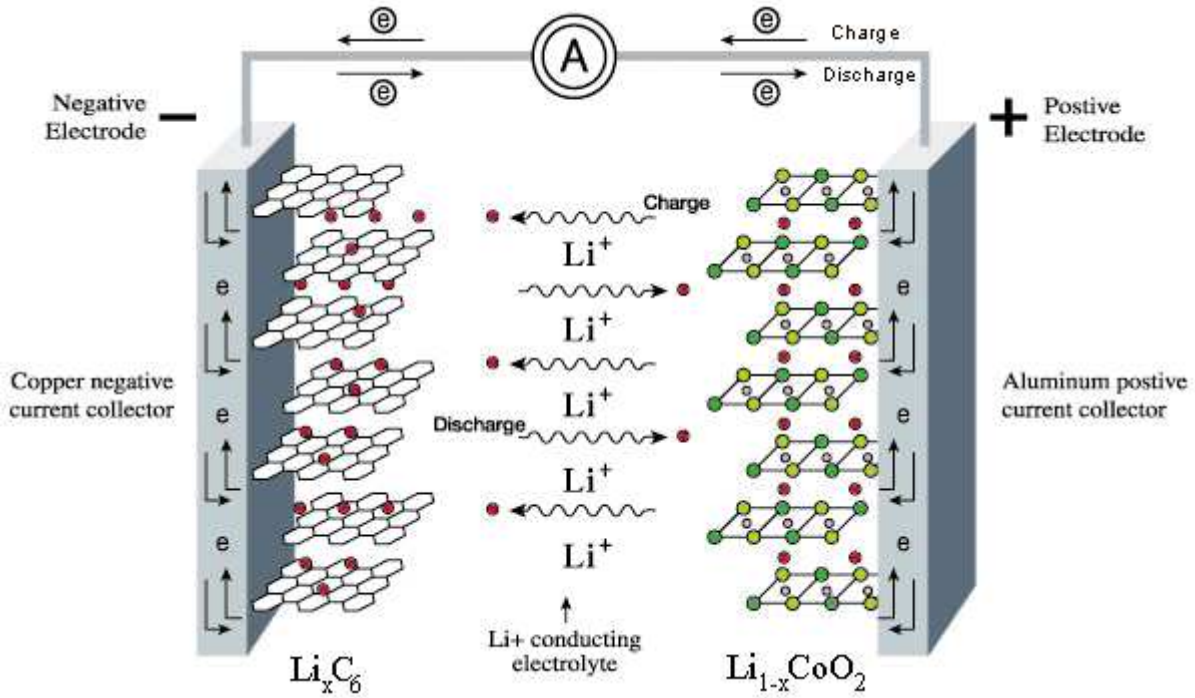


Abb. 2.1: Lithium-Ionen-Batterie [1.1]

Da die Ruheklemmspannung im vollen Ladezustand bis zu 4,2 V beträgt, sind Elektrolyte mit hoher chemischer und elektrochemischer Beständigkeit und hoher Leitfähigkeit notwendig. Meist werden Lösungsmittelgemische aus zyklischen und offenkettigen Carbonaten verwendet mit $LiPF_6$ als Leitsalz. Der Elektrolyt befindet sich dabei in einem porösen Separator und in den Poren der Elektrodenmaterialien. Die Ausbildung von dünnen Decksichten, die Li^+-Ionen durchlassen, aber den direkten Kontakt mit dem Lösungsmittel verhindern ist bei der Wahl des Elektrolyten auch wichtig. Eine solche Deckschicht wird auch „Solid electrolyte interface“ (SEI) genannt. Durch die SEI wird die Solvathülle der Ionen vor dem Durchtritt von Elektrolytlösung in die Anode abgestreift und somit kann eine Aufweitung des Gitters bei der Interkalation verhindert werden. [2]

2.2 Materialien dieser Arbeit

Während dieser Arbeit wurde mit Halbzellen gearbeitet. Das heißt es wurde als Anodenmaterial Lithiummetall (Folie) verwendet und auf der Kathodenseite das zu charakterisierende neue Material $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (NMC).

Als Elektrolyt wurde $LiPF_6$ in einer 1:1 Mischung Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) verwendet. Wobei in den verwendeten Knopfzellen immer mit einer Konzentration von 1 mol/l $LiPF_6$ („LP30“) gearbeitet wurde. Bei der Charakterisierung des Elektrolyten wurden die Konzentrationen des Leitsalzes variiert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

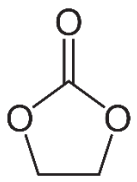


Abb.2.2: Ethylencarbonat

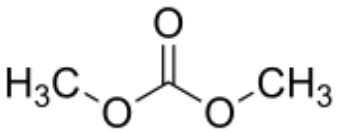


Abb. 2.3: Dimethylcarbonat

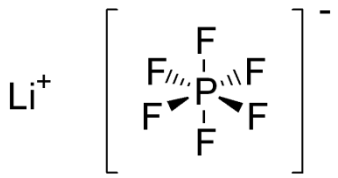


Abb.2.4: Leitsalz $LiPF_6$

2.3 Bekanntes Elektrolyt

$LiPF_6$ hat sich in den letzten Jahren als Standardleitsalz durchgesetzt. Dieses wird häufig in einer Mischung aus Alkylcarbonaten verwendet. Diese werden aufgrund ihrer anodischen Stabilität gegenüber der in Lithium-Ionen-Batterien verwendeten 4 V Kathoden und lithiiertem Graphit eingesetzt. Zusätzlich haben die Lösungsmittel mit dem Leitsalz noch andere vorteilhafte Eigenschaften wie hohe Polarität, gute Leitfähigkeit, einen weiten Temperaturbereich zwischen den Gefrier- und Siedepunkten und möglichst geringe Giftigkeit. Ein weiterer wichtiger Punkt die eine Elektrolytlösung aufweisen muss, ist eine bestimmte Sicherheit. $LiPF_6$ ist in gewisser Weise ein Kompromiss, während andere kommerziell erhältliche Li-Salze zu schwerwiegende Nachteile haben: $LiClO_4$ zum Beispiel ist explosiv, $LiAsF_6$ ist giftig, $LiSO_3CF_3$ weist in Lösung eine zu geringe Leitfähigkeit auf und $LiBF_4$ führt auf der Anoden-Seite zu Passivierung. [3]

$LiPF_6$ zersetzt sich zu LiF und PF_5, wobei letzteres gerne zu HF und PF_3O hydrolysiert. Dieses Verhalten macht es dringend notwendig mit dem Leitsalz in einer wasserfreien Umgebung zu arbeiten, da die beiden Hyrolyseprodukte sowohl auf der negativen als auch auf der positiven Seite hohe Reaktivität aufweisen. Die Zersetzungsprodukte lassen sich aber trotz wasserfreier Umgebung nicht vermeiden, treten daher in unterschiedlichen Konzentrationen in den Elektrolytlösungen auf und haben somit mehr oder weniger Einfluss auf die Leistung der eingesetzten Elektroden. [3,4]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2.4 Bekanntes Kathodenmaterial

$Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (NMC) ist in letzter Zeit immer mehr in den Fokus der Lithium-Ionen-Batterie-Forschung gerückt. Das Kathodenmaterial weist viele Vorteile wie hohe Kapazität, hohe Sicherheit, geringe Giftigkeit und gute thermische Stabilität auf. Ein weiterer Vorteil ist der geringere Preis im Vergleich zu den anderen Kathodenmaterialien und somit ist dieses Material der beste Kandidat für die Anwendung in Fahrzeugen. Andere Materialien wie das am meisten in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzte $LiCoO_2$ oder $LiNiO_2$ sind im Vergleich sehr giftig und teuer. Hingegen $LiMn_2O_4$, das diese negativen Eigenschaften nicht hätte, weist wiederum eine schlechte Zyklierbarkeit auf. [1] Zusätzlich zeigen sich für NMC vorteilhafte Werte für die thermische Stabilität. [5,6]

NMC hat die gleiche Schichtstruktur wie $LiCoO_2$ und gehört somit auch zum α-$NaFeO_2$-Steinsalz-Typ (R3m). Die Atome Nickel, Kobalt und Mangan zeigen Valenzen von +2, +3 und +4. Untersuchungen haben gezeigt, dass die elektrochemische Leistung stark von dem gewählten Syntheseweg des Materials abhängt. Die gängigsten Methoden sind Co-präzipitation, Sol-Gel und Festkörpersynthese. [1]

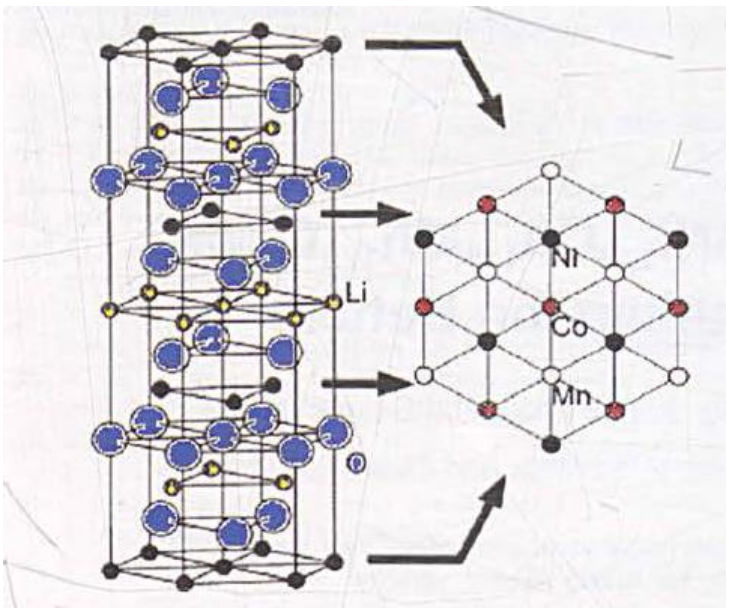


Abb.2.5: Struktur Li-NMC α-$NaFeO_2$-Steinsalz-Typ [1]

Die theoretische Kapazität von $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ ist 278 mAh/g mit einer hervorragenden Zyklierbarkeit. [1]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3 Methoden und Theorie Elektrolyt

3.1 Leitwert

Der Stromtransport durch eine Elektrolytlösung erfolgt durch die Bewegung der Ladungsträger in Form von solvatisierten Ionen. Diese Wanderung erfolgt in einem elektrischen Feld zwischen den Elektroden. Für einen Elektrolyten mit definierter Zusammensetzung und vorgegebener Temperatur ist der Strom *i* proportional der Feldstärke *E*; das heißt proportional der über den Ionenleiter abfallenden Spannung *U*. Die Proportionalitätskonstante *L* für diesen Zusammenhang wird Leitwert genannt. [2]

$$i = LU \tag{3.1}$$

Dieser ist abhängig von den in der Lösung vorhandenen Ionensorten, ionalen Konzentrationen, Viskosität/Zähigkeit, Messtemperatur und den geometrischen Abmessungen des Ionenleiters. Der Leitwert eines Ionenleiters entspricht dem Kehrwert des elektrischen Widerstands. [2] Die Einheit des Leitwerts ist demzufolge [Ω^{-1}] bzw. Siemens [S].

3.1.1 Messung des Leitwerts von Elektrolytlösungen

Nach Gleichung (3.1) sollte der Strom, der durch den Ionenleiter fließt mit der Spannung zwischen den Elektroden in linearer Beziehung stehen. Der Widerstand einer Elektrolytlösung kann somit als ohmscher Widerstand betrachtet werden. Wenn man aber eine Gleichspannung an die in den Ionenleiter eintauchenden Elektroden anlegt, bekommt man jedoch keine lineare Kennlinie. Bei Gleichstrom muss an den Phasengrenzen zwischen Elektrode und Ionenleiter eine Ladungsübertragung erfolgen. An der Anode werden Elektronen abgezogen und daher muss ein Stoff oxidiert werden, während gleichzeitig an der Kathode ein Stoff reduziert wird. Nach Überschreiten einer Spannungsschwelle (Zersetzungsspannung E_Z) beginnt Elektrolyse und es kann Strom fließen. Erst nach Überschreiten der Zersetzungsspannung sinkt der Widerstand ab; der Strom steigt nicht linear mit zunehmender Spannung an. Dieses Verhalten ist mit dem Durchtritt der Ladungen durch die Phasengrenze begründet. Der Widerstand einer elektrochemischen Zelle ist somit durch zwei nicht lineare Widerstände bestimmt, die den zwei Elektroden-Elektrolyt-Phasengrenzen zuzuordnen sind. Diese Widerstände liegen mit dem Elektrolytwiderstand in Serie. Sie müssen zur Messung des Elektrolytwiderstands eliminiert werden. Dies erfolgt durch Anlegen einer Wechselspannung. Wenn man an Elektroden einer elektrochemischen Zelle eine Spannung anlegt, bilden sich durch die Zuwanderung von jeweils entgegengesetzt geladenen Ionen an den Phasengrenzen fest-flüssig elektrolytische Doppelschichten. Wird aber eine Wechselspannung angelegt, werden die Doppelschichten im Rhythmus der Wechselspannung umgeladen. Diese Doppelschichten weisen eine sehr große

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

flächenbezogene Kapazität C auf. Wird eine Wechselspannung $A \cdot sin\omega t$ (ω = 2πf, f = Wechselfrequenz) mit möglichst kleiner Amplitude ($A << E_z$) gewählt, sind die nicht-linearitäten der Elektrodenwiderstände vernachlässigbar klein. Mit größer werdendem ω wird der durch die Zelle fließende Wechselstrom wegen dem immer kleiner werdenden Blindwiderstand X_c=1/ωC allein durch den ohmschen Widerstand des Elektrolyten bestimmt. So wird eine lineare *i-U*-Kennlinie erhalten. [2]

3.2 Die spezifische Leitfähigkeit

Das elektrische Verhalten von Elektrolytlösungen wird bei gegebener Zusammensetzung durch die (spezifische) Leitfähigkeit σ beschrieben. Zwischen dem Leitwert L, der Fläche A, der Länge l und der Leitfähigkeit besteht der Zusammenhang:

$$L = \frac{A}{l}\sigma \tag{3.2}$$

σ hat die in der Praxis gebräuchliche Einheit Scm^{-1}. l/A ist die Zellkonstante, diese wird durch die Geometrie der verwendeten Messzelle vorgegeben und kann durch eine Kalibration mit einer Lösung mit bekannter Leitfähigkeit bestimmt werden. [2]

Die durch Messungen erhaltenen Werte der Leitfähigkeit hängen vorwiegend von der Ionenkonzentration der zu bestimmenden Lösung ab. Hohe Leitfähigkeiten werden erhalten wenn sich der Elektrolyt in hoher Konzentration im Lösungsmittel löst und vollständig in seine Ionen dissoziiert. Dissoziieren die Ionen nur zum Teil, ist die Leitfähigkeit deutlich niedriger. [2]

3.2.1 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Elektrolyte die vollständig dissoziieren, sollten eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Elektrolytkonzentration zeigen. Diese zeigt sich aber nur für verdünnte Lösungen. Mit wachsender Konzentration kann die beobachtete Leitfähigkeit deutlich kleiner als die zu erwartende Leitfähigkeit werden. Diese ist in den zwischen den Ionen wirkenden elektrostatischen Kräften begründet. Mit den geringeren Abständen zwischen den Ionen steigt auch die gegenseitige Hinderung bei der Wanderung durch die Lösung. Bei sehr hohen Konzentrationen kann sogar mit steigender Konzentration die Leitfähigkeit abnehmen. Dies kann man auf die Bildung von Assoziaten entgegengesetzt geladener Ionen zurückführen. Begründet ist die Anziehung in den kleiner werdenden Ionenabständen; dabei wirken starke Coulomb-Kräfte. Nach außen wirken diese Assoziate als neutrale Teilchen und können so nichts zum Ladungstransport beitragen. [2]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.3 Molare und Äquivalentleitfähigkeit

Bezieht man die Leitfähigkeit auf die Konzentration eines bestimmten Elektrolyten, spricht man von der molaren Leitfähigkeit Λ_m (Ω^{-1} mol^{-1} cm^2). Darunter wird der Leitfähigkeitsbeitrag von 1 mol Elektrolyt verstanden. [2]

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \tag{3.3}$$

Die Äquivalentleitfähigkeit ist hingegen definiert durch:

$$\Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{n_e} = \frac{\sigma}{n_e c} \tag{3.4}$$

Dabei wird die molare Leitfähigkeit durch die Anzahl der pro Elektrolyt freigesetzten Ladungen dividiert. Bei vollständiger Dissoziation des Elektrolyten entspricht die Λ_{eq} (Ω^{-1} mol^{-1} cm^2) dem Leitfähigkeitsbeitrag einer Ionenladung von 1 Faraday (F) je Anion beziehungsweise Kation. [2]

3.3.1 Grenzleitfähigkeit starker Elektrolyte

Durch die im Allgemeinen nichtlineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration werden auch Λ_m und Λ_{eq} konzentrationsabhängig. Wenn man die Äquivalentleitfähigkeit gegen die Wurzel der Konzentration aufträgt, ergibt sich im Bereich niedriger Konzentrationen ein linearer Abfall der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration. Dieser Zusammenhang wird Kohlrausch-Gesetz genannt und hat die Form:

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_0 - k\sqrt{c} \tag{3.5}$$

Λ_0 bezeichnet die Grenzleitfähigkeit, sprich die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Λ_0 kann durch Extrapolation bestimmt werden. [2] Diese Abhängigkeit ergibt sich aus den interionischen Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen die mit steigender Konzentration stärker werden. Die Debye-Hückel-Onsager Theorie kann diese elektrostatischen Kräfte für niedrige Konzentration sehr gut beschreiben.

3.3.2 Grenzleitfähigkeit schwacher Elektrolyte

Schwache Elektrolyten haben einen von der Elektrolytkonzentration abhängigen Dissoziationsgrad. Also wird die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit bei schwachen Elektrolyten großteils vom Dissoziationsgrad α bestimmt. Bei einer Auftragung von Λ_{eq} gegen $\sqrt{c}$ ergibt sich ein hyperbolischer Verlauf. Λ_0 lässt sich somit nur schwer ermitteln. Dabei hilft, dass man laut Kohlrausch jeder Ionensorte eine individuelle Grenzleitfähigkeit λ_0 zuordnen kann, da in ideal verdünnten Lösungen die einzelnen Ionen im elektrischen Feld unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten haben. Also setzt sich Λ_0 additiv aus den Grenzleitfähigkeiten von Kation und Anion zusammen. [2]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \tag{3.6}$$

So gilt für die Äquivalentleitfähigkeit:

$$\Lambda_{eq} = \lambda^+ + \lambda^- \tag{3.7}$$

3.4 Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante

Schwache Elektrolyte zeichnen sich durch die Einstellung des Gleichgewichts zwischen undissoziierten Molekülen und Ionen aus. Für die Dissoziation sowie die Rekombination von Molekülen lässt sich über das Massenwirkungsgesetz eine Dissoziationskonstante formulieren. Zum Beispiel für folgende Modellreaktion:

$$HA + H_2O \overset{kd}{\rightarrow} A^- + H_3O^+ \tag{3.8}$$

Ergibt sich die Dissoziationskonstante *Kc*:

$$K_c = \frac{c_{A-}c_{H_3O^+}}{c_{HA}} \tag{3.9}$$

c steht hierbei für Konzentration in mol/l. [2]

Das Verhalten schwacher Elektrolyte lässt sich somit konzentrationsabhängig über das Massenwirkungsgesetz beschreiben. Wenn c die gesamte Menge eines 1-1-wertigen Elektrolyten HA ist, und α der Dissoziationsgrad, gilt im Gleichgewicht:

$$c_{H_3O^+} = c_{A^-} = \alpha c \; und \, c_{HA} = (1-\alpha)c \tag{3.10}$$

Der Dissoziationsgrad definiert sich wiederum wie folgt:

$$\alpha = \frac{dissoziierter\ Anteil}{Gesamtmenge\ des\ in\ Lösung\ gebrachten\ Elektrolyten} \tag{3.11}$$

Durch Einsetzen in Gleichung (3.9) ergibt sich das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{3.12}$$

Für kleine Dissoziationsgrade α<<1:

$$\alpha\sqrt{c} = \sqrt{K_c} \tag{3.13}$$

Bei unendlicher Verdünnung entspricht die Grenzleitfähigkeit eines schwachen Elektrolyten dem Dissoziationsgrad α=1, da dieser bei unendlicher Verdünnung vollständig in seine Ionen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

dissoziiert ist und die Rekombination wegen der großen Abstände Kation-Anion nicht mehr stattfinden kann. [2]

Wenn die starke Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} schwacher Elektrolyte mit steigender Konzentration auf die die Abnahme des Dissoziationsgrades zurückzuführen ist, entspricht das Verhältnis der Grenzleitfähigkeit Λ_0 zu der Äquivalentleitfähigkeit dem jeweiligen Dissoziationsgrad α:

$$\alpha = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0} \tag{3.14}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (3.14) in Gleichung (3.13) ergibt sich:

$$\Lambda_{eq}\sqrt{c} = \sqrt{K_c}\Lambda_0 = konst \tag{3.15}$$

Somit wird ein hyperbelähnlicher Verlauf von Λ_{eq} mit $\sqrt{c}$ erwartet. [2]

3.5 Elektrolytische Leitfähigkeit in nichtwässrigen Lösungen

Für verdünnte nichtwässrige Elektrolytlösungen gilt in Bezug auf die Leitfähigkeit wie für wässrige Lösung die Λ_{eq}-$\sqrt{c}$-Abhängigkeit. In nichtwässrigen Lösungen spielt die Viskosität zusätzlich eine große Rolle. Außerdem wird eine stärkere Abhängigkeit der Konzentration beobachtet; es zeigt sich eine starke Neigung zur Bildung von Ionenassoziaten bei höherer Elektrolytkonzentration. [2]

3.6 Überführung

Die Überführungszahl t^+ des Kations beziehungsweise t^- des Anions eines Elektrolyten definiert den Teil des von der jeweiligen Ionensorte transportierten Stroms. Für die jeweils transportierte Ladungsmenge Q^+ beziehungsweise Q^- gilt [2]:

$$Q^+ = t^+Q \text{ bzw. } Q^- = t^-Q \tag{3.16}$$

Die Summe aller Überführungszahlen aller am Stromtransport beteiligten Ionen bzw. die Summer der Überführungszahlen der Kationen und Anionen muss eins ergeben:

$$t^+ + t^- = 1 \tag{3.17}$$

Individuelle Überführungszahlen sind abhängig von der Art des Gegenions. Die Überführungszahl ist umso größer je größer der Leitfähigkeitsbetrag des jeweiligen Ions ist:

$$\lambda^+ = t^+\Lambda_{eq} \tag{3.18}$$

Beziehungsweise

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

$$\lambda^{-} = t^{-} + \Lambda_{eq} \tag{3.19}$$

Auf eine ideale Verdünnung angewandt [2]:

$$\lambda_0^{\pm} = t_0^{\pm} \Lambda_0 \tag{3.20}$$

3.7 Diffusionspotential

In galvanischen Elementen ist das Auftreten von anderen Phasengrenzen neben der Grenze Elektrode/Elektrolyt möglich. Eine mögliche zusätzliche Grenzfläche tritt im inneren einer elektrochemischen Zelle auf, wenn unterschiedliche Elektrolytlösungen aneinandergrenzen. Dann spricht man von einer Elektrolyt-Konzentrationskette, bei der auf beiden Seiten der Grenze die einzelnen Ladungsträger unterschiedliche chemische Potentiale besitzen. Wenn zwei Kammern, gefüllt mit Elektrolytlösungen des gleichen Salzes aber unterschiedlich konzentriert, getrennt durch eine Membran (die eine Vermischung durch Konvektion verhindern soll), miteinander in Verbindung stehen, setzt ein Diffusionsvorgang in die Richtung der niedriger konzentrierten Lösung ein. Die Anionen und Kationen des Leitsalzes diffundieren vorerst unabhängig voneinander und verschieden schnell. Somit entsteht in Diffusionsrichtung ein Überschuss an positiver beziehungsweise negativer Ladung und es kommt somit zu einer Potentialdifferenz $\Delta\Phi_{Diff}$ über der flüssig-flüssig Phasengrenze bzw. der Membran. Das Vorzeichen und der Betrag des Diffusionspotenzials ergibt sich aus den Überführungszahlen der Ionen die durch die Phasengrenze hindurchwandern. Die Diffusionspotentiale können im Zuge einer EMK-Messung ermittelt werden. Je mehr sich die Ladungsträger in ihren Diffusionskoeffizienten beziehungsweise Beweglichkeiten unterscheiden, desto größer werden die Diffusionspotentiale sein. [2]

Die experimentelle Bestimmung der Diffusionspotentiale kann mit Hilfe der Elektromotorischen Kraft (EMK) und der Nernst-Gleichung erfolgen. Nimmt man zwei Lösungen, wobei einer die zehnfache Verdünnung der anderen ist, so ergibt sich ein Potentialdifferenzbetrag von 59 mV wenn die Überführung für eine Ionenart eins ist. Durch die Abweichung von dem aus folgender Gleichung errechnetem Wert können nun auch die Überführungszahlen bestimmt werden. Für Zellspannung einer Konzentrationszelle ohne Diffusionsspannung gilt:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} ln \frac{a(I)}{a(II)} \quad E^0 = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a(I)}{a(II)}\right) \tag{3.21}$$

Wobei E^0 der Gleichgewichts-EMK in V und a den Aktivitäten entspricht.

Die beim Auftreten eines Diffusionspotentials abweichende EMK E lässt sich wie folgt errechnen:

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

$$E = E^0 + \Delta\varphi_{diff} = \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a(I)}{a(II)}\right) - \frac{RT}{zF}\left(t^+ - t^-\right)\ln\left(\frac{a(I)}{a(II)}\right) \tag{3.22}$$

$\Delta\Phi_{Diff}$ stellt das Diffusionspotential in V, t^+ und t^- die Überführung dar.

Vereinfacht kann Formel (3.22) aufgrund des Zusammenhangs $1 = t^+ + t^-$ folgendermaßen dargestellt werden:

$$E = 2t^- \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a(I)}{a(II)}\right) \tag{3.23}$$

Wenn also die Überführung des Anions größer als 0,5 ist erhält man für die Konzentrationskette einen höheren EMK-Wert E als in einer Konzentrationskette ohne Überführung. Umgekehrt bedeutet eine Überführung kleiner 0,5 des Anions eine Minderung von E. [2]

4 Methoden und Theorie Kathode

4.1 Zyklovoltammetrie

Zyklovoltammetrie (CV) bezeichnet eine quasistationäre Methode bei der ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode vorgegeben wird und als Antwort ein Strom-Potential-Diagramm aufgezeichnet wird. Die Potentialgrenzen werden als Umkehrpotentiale bezeichnet. [2]

Meist werden während eines Messvorgangs mehrere Zyklen aufgezeichnet und somit der Bereich zwischen den Umkehrpotentialen mehrmals abgefahren. Aus einem Zyklovoltammogramm kann auf die Oxidations- beziehungsweise Reduktionsvorgänge geschlossen werden. So spricht man bei Oxidationen von positiven Strömen und bei Reduktionen von negativen Strömen. Bei einer diffusionskontrollierten Reaktion bilden sich Maxima aus, die sogenannten Peakpotentiale, die einzelnen Reaktionen zugeordnet werden können. [2]

Wenn das Potential erhöht wird, wandern mehr Ionen zur Elektrode und werden dort umgesetzt (oxidiert/reduziert). Wird das Peakpotential überschritten, wird die Umsetzung an der Elektrode so groß, dass nicht genug Teilchen nachdiffundieren können und somit nimmt der Strom wieder ab. [2]

Ein weiterer Parameter in der Zyklovoltammetrie ist die Vorschubgeschwindigkeit *v* (V/s). Diese beschreibt die lineare Änderung des Potentials der Arbeitselektrode mit der Zeit:

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

$$v = \frac{dE}{dt} \tag{4.1}$$

Wählt man eine geringe Vorschubgeschwindigkeit kann das zu untersuchende System den elektrochemischen Umsetzungen folgen. Somit können unterschiedliche Prozesse mit verschiedenen dynamischen Eigenschaften genauer untersucht werden. [2]

Bei größeren Vorschubgeschwindigkeiten kann man bestimmte kinetische Daten ermitteln. Dabei nutzt man aus, dass langsame Durchtrittsreaktionen oder Gleichgewichtseinstellungen durch die höhere Geschwindigkeit relativ geringer werden. [2]

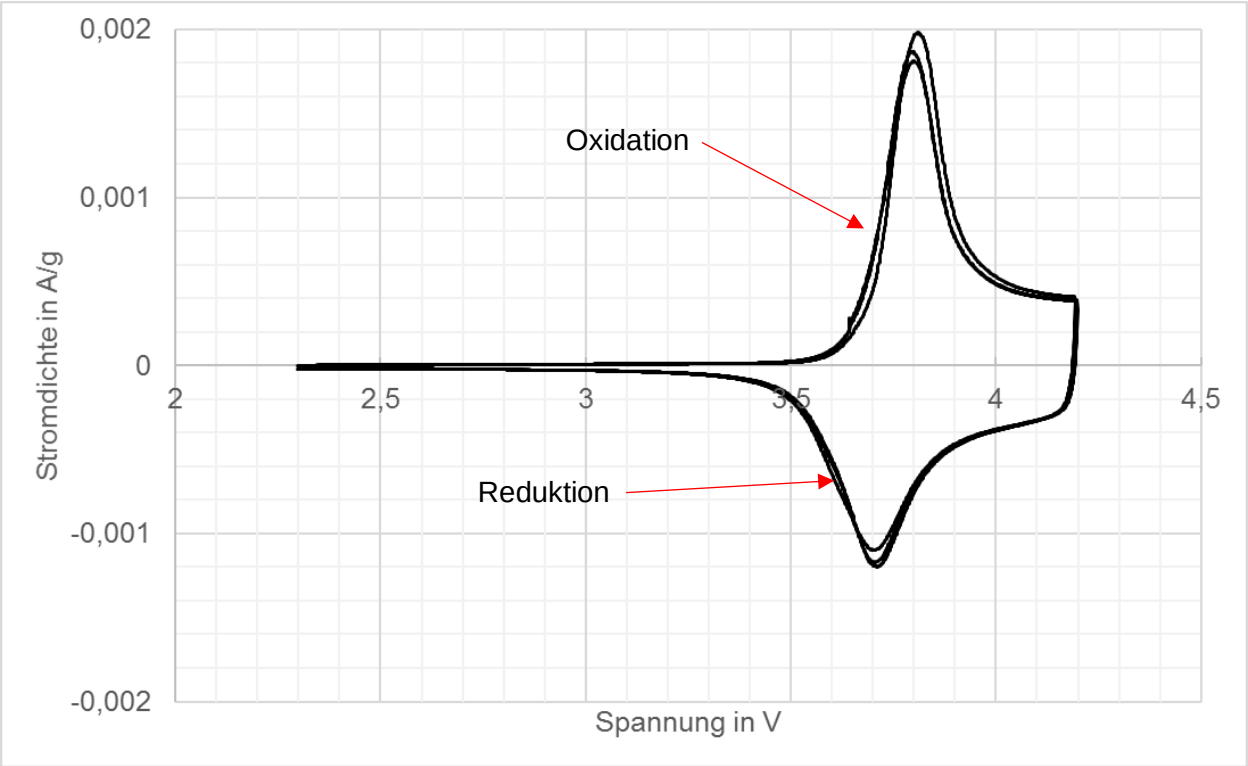


Abb.4.1: Strom-Spannungsverlauf Zyklovoltammetrie

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

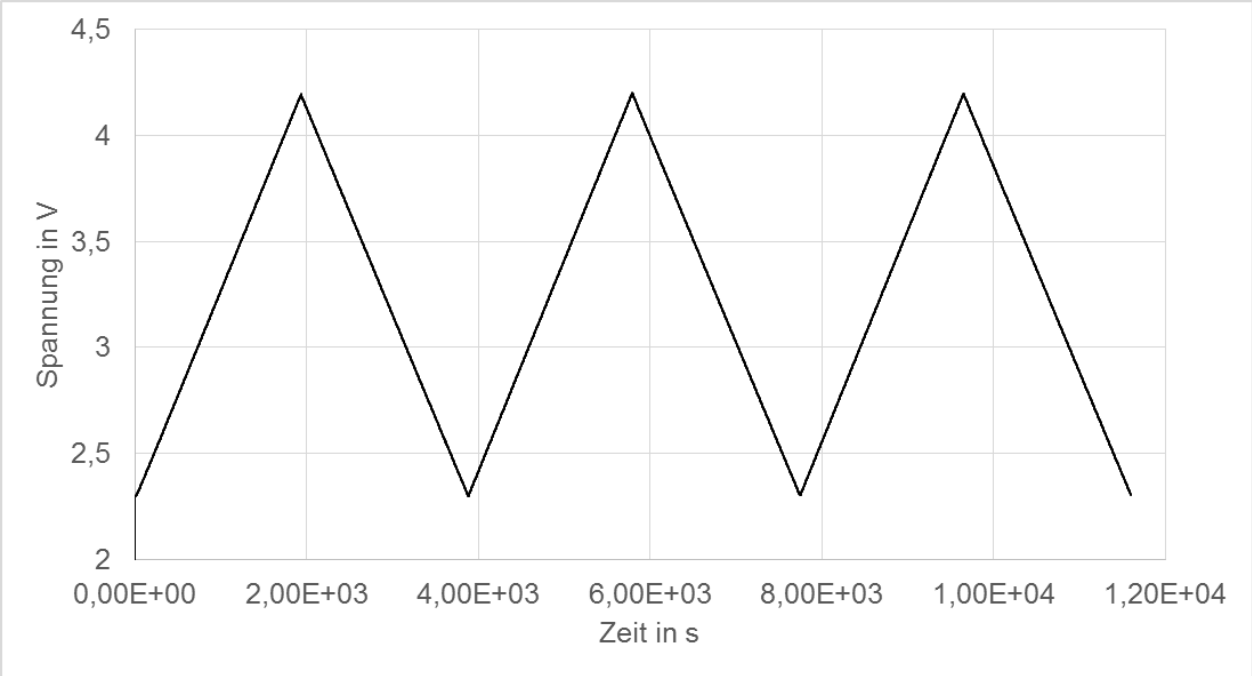


Abb.4.2: Spannungs-Zeit-Verlauf Zyklovoltammetrie „Dreiecks-Verlauf“

4.1.1 Doppelschichtkapazität

Alle elektrochemischen Reaktionen finden an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt statt, zum Beispiel an der elektrochemischen Doppelschicht. Für diese Doppelschicht gibt es verschiedene Modelle (Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern oder Grahame). [7,8]

Die Struktur dieser Doppelschicht gleicht einem elektrischen Kondensator, bestehend aus zwei aufgeladenen Bereichen, die durch ein Dielektrikum getrennt sind. Die Dicke des Dielektrikums ist dabei abhängig vom effektiven Ionenradius.

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie lässt sich die Doppelschichtkapazität bestimmen. [7,8]

Dabei ist es notwendig vor dem Experiment die offene Zellspannung (OCV für open circuit voltage) zu bestimmen. Die Parameter des Experiments werden dann so gewählt, dass ein kleiner Bereich um die OCV abgefahren wird. Zusätzlich wird mit einer hohen Vorschubgeschwindigkeit gearbeitet.

Wenn man annimmt, dass die zu untersuchende Zelle einer realen Kapazität und einem Widerstand in Parallelschaltung entspricht, kann man die Doppelschichtkapazität nach folgender Gleichung berechnen:

$$\frac{I_a - I_c}{2} = C_{dl}\frac{dE}{dt} \tag{4.2}$$

Wobei I_a der anodische Strom (A) und I_c der kathodische Strom (A) ist. C_{dl} stellt die Doppelschichtkapazität (F) dar und dE/dt die Änderung der Spannung nach der Zeit (Vorschubgeschwindigkeit v).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.1.2 Tafel-Plot

Trägt man die aus einer CV-Messung erhaltenen Daten mit Logarithmus der Stromdichte gegen die Spannung auf, bekommt man einen so genannten Tafel-Plot. Dabei handelt es sich um eine Linearisierung der Butler-Volmer-Gleichung für hohe Durchtrittsüberspannungen. [2]

Die Butler-Volmer-Gleichung setzt die Stromdichte mit der Austauschstromdichte und der Überspannung für die beiden Elektrodendurchtrittsreaktionen (anodisch und kathodisch) in Verbindung. [2]

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}\eta_D\right] - exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D\right]\right\} \tag{4.3}$$

Wobei j_D die Stromdichte der Durchtrittsreaktion (A/m²) ist, j_D^+ und j_D^- die jeweiligen Teilstromdichten, α der Symmetriefaktor (zwischen 0 und 1), n die Anzahl der beteiligten Ladungsträger, F die Faradaykonstante (96485 C/mol), R die universelle Gaskonstante (8,315 J/mol K), T die Temperatur (K) und η_D die Durchtrittsüberspannung (V) darstellen. [2]

Wenn $|\eta_D| \gg \frac{RT}{nF}$ ist, kann die jeweilige Gegenreaktion in der Butler-Volmer-Gleichung vernachlässigt werden. Somit sieht beispielsweise der kathodische Ast der Strom-Spannungskurve so aus:

$$j_D = -j_0 exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_D\right] \tag{4.4}$$

Durch logarithmieren erhält man eine lineare Beziehung die im Tafel-plot die Tafel-Gerade ergibt:

$$lg|j_D| = lgj_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{2{,}3RT}|\eta_D| \tag{4.5}$$

Somit kann aus der Steigung der Geraden der Symmetriefaktor α direkt ermittelt werden und lgj_0 aus dem Achsenabschnitt abgelesen werden. Gleiches gilt für den anodischen Ast. [2]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

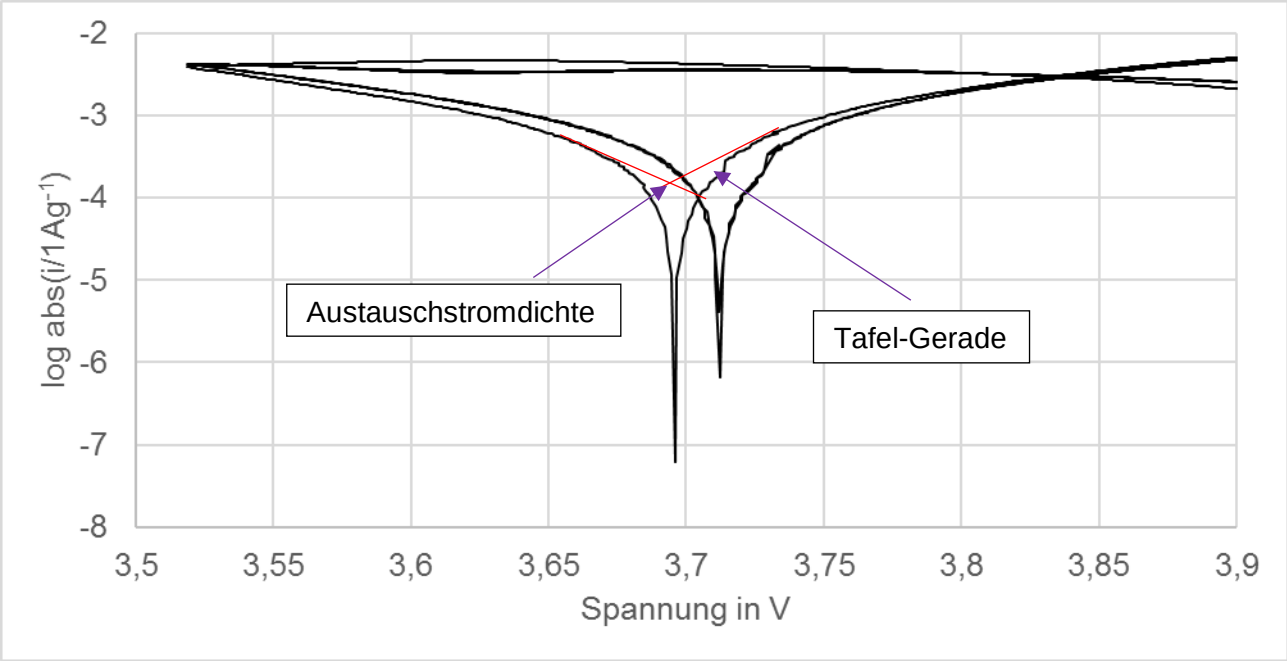


Abb.4.3: Tafel-Auftragung der CV-Messung (v=50 µV/s) für die Probe 32.5

4.2 Impedanzspektrosopie

Die Impedanzspektroskopie (engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ist eine Messmethode, die auf dem Prinzip der Wechselspannungs- bzw. Wechselstrommessung von Wechselstromwiderständen (Impedanzen) beruht. [9]

Das physikalische System wird mit Hilfe eines elektrischen Modelles beschrieben. Man verwendet dazu ein Schaltbild mit elektrischen Komponenten wie zum Beispiel einem Widerstand *R* [Ω], einem Kondensator mit der Kapazität *C* [F] oder einer Spule mit der Induktivität *L* [H]. Jedes Bauteil beschreibt dabei einen elektrochemischen Teilprozess des zu untersuchenden Systems und die dabei ablaufenden Phänomene. Mithilfe eines mathematischen Fits können die einzelnen Parameter angepasst und ausgewertet werden. [9]

Bei der potentiostatischen EIS beispielsweise wird die Wechselspannung $U_{\sim} = U_0 \sin(\omega t + \varphi)$ $U_{\square} = U_0 \sin\left(\omega t + \varphi_U\right)$ angelegt, die um die Spannung U_0 oszilliert.

Durch die Variation der Frequenz $f_{\sim}$ der Wechselspannung wird eine frequenzabhängige Wechselstromantwort $I_{\sim} = I sin(\omega t + \varphi)$ $I_{\square} = I_0 \sin\left(\omega t + \varphi_I\right)$ erhalten. Das Verhältnis zwischen Spannungsamplitude und Stromamplitude folgt dem Ohmschen Gesetz, aber ist für allgemeine Wechselstromwiderstände frequenzabhängig. Die Stromantwort ist zur Spannung zwischen ±90° phasenverschoben. Für einen Ohm'schen Widerstand *R* beträgt die Phasenverschiebung 0° und der Betrag der Impedanz entspricht dem Widerstand und ist frequenzunabhängig. [9]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

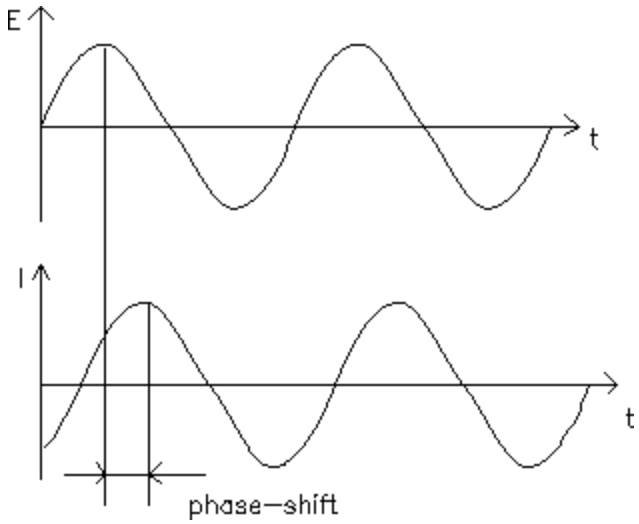


Abb.4.4: Sinusförmige Stromantwort in einem linearen System [1.2]

Betrachtet man das Ausgangssignal eines Kondensators, so wird die Stromantwort aufgrund des Auf- bzw. Entladens der Doppelschicht um +90° phasenverschoben. Der Kondensator ist bei (unendlich) hohen Frequenzen vollständig durchlässig, so dass der Impedanzbetrag Null wird. Bei niedrigen Frequenzen nimmt der kapazitive Widerstand zu und die Impedanz wird zunehmend größer. [9]

Induktivitäten kommen in elektrochemischen Systemen im Allgemeinen nicht vor und werden daher nicht behandelt.

Aus der Wechselspannung $U_{\sim}$ und dem Wechselstrom $I_{\sim}$ lässt sich dann die frequenzabhängige Impedanz Z bestimmen.

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{U}(\omega)}{\underline{I}(\omega)} Z(f_{\sim}) = \frac{U_{\sim}(f_{\sim})}{I_{\sim}(f_{\sim})} \tag{4.6}$$

Die Impedanz $\underline{Z}$ ist eine komplexe Größe und setzt sich aus einem Real- $\mathcal{R}$ und einem Imaginäranteil $\mathcal{I}$, zusammen. [9]

$$\begin{aligned} \underline{Z}(\omega) &= \mathrm{Re}\left(\underline{Z}(\omega)\right) + j\,\mathrm{Im}\left(\underline{Z}(\omega)\right) \\ &|Z|\cos(\varphi) + i|Z|\sin(\varphi) = \\ &Z'(f_{\sim}) + iZ''(f_{\sim}) \end{aligned} \tag{4.7}$$

Daraus können der reale und der imaginäre Anteil der Impedanz $\underline{Z}$ für beliebige Frequenzen bestimmt werden. Die Impedanz kann auch als Betrag und Phasenwinkel als Funktion der

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Frequenz dargestellt werden. Welche Darstellungsart bevorzugt wird ist Geschmacksache, oft werden beide Darstellungen verwendet.

Ein Diagramm, das den Logarithmus des Impedanzbetrages als Funktion des Logarithmus der Frequenz gemeinsam mit einem Diagramm für den Phasenwinkel als Funktion des Logarithmus der Frequenz zeigt, nennt man Bodediagramm.

Durch Auftragen von Real- und Imaginärteil der Impedanz erhält man die sogenannte Ortskurve (machnmal auch als Nyquist-Plot bezeichnet): Dabei wird der Realteil auf der X-Achse und der Imaginärteil auf der Y-Achse aufgetragen. Jeder Punkt im Diagramm stellt dann die Impedanz $\underline{Z}$ bei einer bestimmten Frequenz dar. Im Nyquist-Plot kann die Impedanz als Vektor der Länge $|\underline{Z}|$ dargestellt werden. Der Winkel zwischen dem Vektor und der X-Achse ist der Phasenwinkel φ. Die Punkte für die niedrigen Frequenzen finden sich in der Regel auf der rechten Seite und die höheren Frequenzen auf der linken Seite des Diagrammes. Dieses Verhalten kann, wegen dem überwiegend kapazitiven Verhalten, durch das Absinken der Impedanz mit der Erhöhung der Frequenz erklärt werden. Das Nyquist-Diagramm in Abb. 4.5 ist typisch für ein RC-Glied (siehe Abb.4.4).

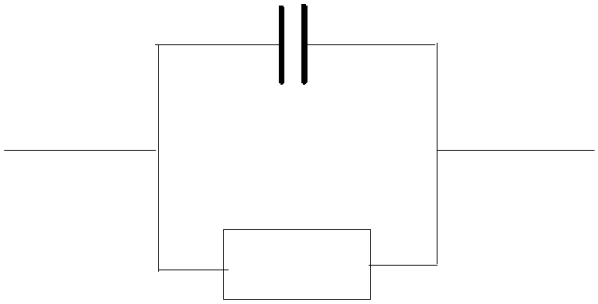


Abb.4.4: RC-Glied

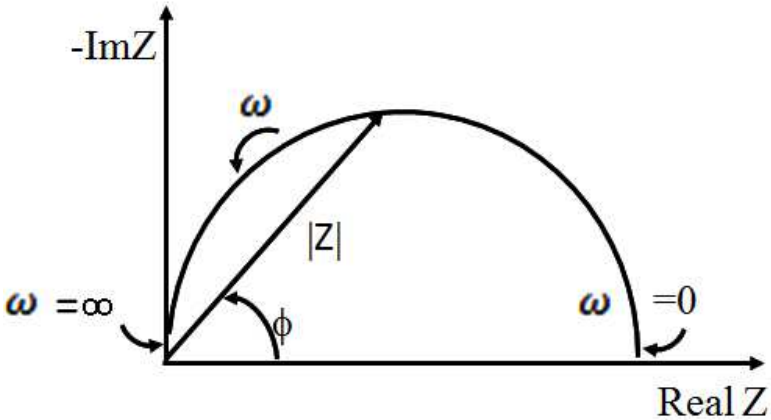


Abb.4.5: Nyquist-Plot RC-Glied

Aus den Gleichungen für die Impedanz $\underline{Z}$ können mathematische Modelle berechnet und mithilfe von Software die für ein gewähltes Schaltbild verwendeten Komponenten in einem fitting Prozess bestimmt werden. [9]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.3 Galvanostatic Intermittent Titration Technique

Mit Hilfe der GITT (Galvanostatic intermittent titration technique) können sowohl thermodynamische als auch kinetische Parameter einer Zelle (bespielsweise einer Batterie) bestimmt werden. Bei einer typischen GITT-Messung wird eine Halbzelle verwendet, im Fall dieser Arbeit eine Zelle aus Lithiumfolie (Gegen- und Referenzelektrode), $LiPF_6$ (Elektrolyt) und NMC (als Kathode/Arbeitselektrode). [10]

Auf diese Weise kann zum Beispiel der Diffusionskoeffizient des Lithiums in der Kathode bestimmt werden. Während der GITT-Messung wird an die Zelle eine Reihe von Strompulsen angelegt. Jedem Puls folgt eine bestimmte Relaxationszeit, in der kein Strom durch die Zelle fließt. Der Strom ist während dem Aufladen positiv und dem Entladen negativ. Während einem positiven Strompuls steigt die Zellspannung schnell, danach sinkt das Potential, aufgrund eines sich bildenden Konzentrationsgradienten, langsam wieder ab. Wenn der Strompuls unterbrochen wird, wird die Zusammensetzung der Elektrode zunehmend homogen, weil Li-Ionen durch das Material diffundieren. Dadurch sinkt das Potential so lange bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und somit die OCV erreicht wird. Dann wird erneut ein Strompuls durch die Zelle geschickt, gefolgt von einer Relaxationszeit. Dies wird so lange wiederholt bis die Batterie aufgeladen ist. Beim Entladen der Zelle ist es genau umgekehrt. Der Diffusionskoeffizient kann für jeden Schritt mit folgender Formel berechnet werden:

$$D = \frac{4}{\pi}\left(\frac{iV_m}{z_A F S}\right)^2 \left[\frac{(\frac{dE}{d\delta})}{(\frac{dE}{d\sqrt{t}})}\right]^2 \tag{4.8}$$

i entspricht hierbei dem Strom (A); V_m ist das molare Volumen der Elektrode (cm³/mol); z_A ist die Ladungszahl; F die Faradaykonstante (96485 C/mol); S ist die Kontaktfläche Elektrode/Elektrolyt (cm²); $dE/d\delta$ ist die Steigung der coulometrischen Titrationskurve (stationäre Spannungskurve (V) nach jedem Titrationsschritt); $dE/d\sqrt{t}$ stellt die Steigung der linearisierten Kurve der Spannung (V) während der Pulsdauer (s) dar. [10]

Werden ausreichend kleine Ströme über kurze Zeitintervalle angelegt, sodass $dE/d\sqrt{t}$ als linear angesehen werden kann und die coulometrische Titrationskurve auch als linear gesehen werden kann, kann die obige Gleichung vereinfacht werden zu:

$$D = \frac{4}{\pi\tau}\left(\frac{n_m V_m}{S}\right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t}\right)^2 \tag{4.9}$$

τ ist die Dauer des Strompulses (s); n_m ist die Anzahl Mol (mol); V_m ist das molare Volumen der Elektrode (cm³/mol); S ist die Kontaktfläche Elektrode/Elektrolyt (cm²); ΔE_s ist die

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

stationäre Spannungsänderung durch den Strompuls und ΔE_t ist die Spannungsänderung während des konstanten Strompulses. [10]

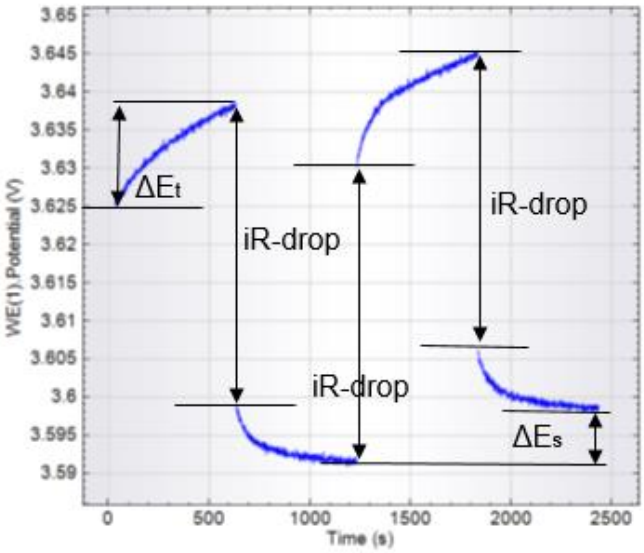


Abb.4.6: Potential-Zeit-Verlauf GITT [24]

4.4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Um die elektrische Leitfähigkeit des Kathodenmaterials zu bestimmen, musste die ionische Leitfähigkeit durch blockierende Elektroden gehemmt werden. Dafür wurden die Elektroden auf einer Seite mit Gold besputtert. Die Beschichtung war nur einseitig notwendig da das Elektrodenmaterial, bedingt durch die Herstellung auf einer Seite schon eine Aluminiumfolie hatte. Für die Messung wurde der Widerstand (Ω) der Elektrode gemessen wobei dieser durch folgende Gleichung mit der Leitfähigkeit (Ω/m) in Verbindung gebracht wurde:

$$R = \frac{l}{A}\frac{1}{\sigma} \tag{4.10}$$

Wobei R der Widerstand (Ω) ist; l die Dicke der Elektrode (m), A die Fläche der Elektrode (m²); und σ die Leitfähigkeit (Ω/m). [2]

4.5 Materialcharakterisierung Kathode

Um die beiden getesteten Materialien auch strukturell zu vergleichen und den Einfluss der Poren- beziehungsweise Partikelgrößen auf die elektrochemische Leistung einschätzen zu können, wurden von beiden Pulvern die Porengröße und die Partikelgröße gemessen. Für diese Untersuchungen wurden die Gasabsorptionsmethode und die Laserbeugungsmethode verwendet.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.5.1 Porengröße mittels Gasadsorption

Die BET-Messung (nach S.Brunauer, P. Emmett und E. Teller) stellt ein Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen, zum Beispiel poröser Festkörper dar. Die Methode beruht auf dem Prinzip der Gasadsorption. Dabei wird die massenbezogene spezifische Oberfläche aus experimentellen Daten errechnet. Bei der Messung wird ein inertes Gas wie zum Beispiel Stickstoff, über das zu untersuchende Material geleitet. Da im Messraum tiefe Temperaturen eingestellt werden (flüssiger Stickstoff: −196 °C), kann mit einem Normaldruckmessgerät unterhalb des Sättigungsdampfdruckes des Messgases die adsorbierte Menge bestimmt werden. Es muss darauf geachtet werden, dass der Sättigungsdampfdruck nicht erreicht wird, da durch Kondensation das Messergebnis verfälscht werden würde. Eine zusätzliche Verringerung des Drucks innerhalb der Apparatur führt zum Lösen eines Teils des adsorbierten Gases von der Probenoberfläche, wodurch eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme ermittelt werden kann. In einem bestimmten Druckbereich ist die gemessene Menge an adsorbiertem oder desorbiertem Gas proportional zur Probenoberfläche. [11]

4.5.2 Partikelgröße mittels Laserbeugung

Prinzipiell ist die Größe eines Partikels nur bei ideal kugelförmigen Partikeln mit einer einzigen Dimensionszahl auszudrücken. Die meisten Partikeln entsprechen aber keiner idealen Kugel, daher werden die Durchmesser als Äquivalentdurchmesser angegeben. Also werden bei den meisten Messmethoden die Partikelgrößen von kugeläquivalenten Partikeln ermittelt, die zum Beispiel die gleiche Projektionsfläche oder Masse aufweisen.

Wird Laserbeugung verwendet, so wird ein monochromer Laserstrahl an den Partikeln gebeugt. Wobei Teilchen mit großem Durchmesser den Laserstrahl nur geringfügig beugen (mit kleinem Winkel). Der Strahl wird von kleinen Partikeln hingegen stärker gebeugt und folglich werden größere Winkel für die Beugung detektiert. Somit erfolgt bei der Laserbeugung die Umrechnung auf kugelförmige Partikel aus den aufgenommenen Beugungsintensitäten vom verwendeten Laserlicht. Die Detektoren des Messgerätes nehmen dabei ein komplettes Intensitätsbild des gebeugten Laserlichts auf. Daraus wird nach Fraunhofer-Näherung aus den winkelabhängigen Lichtintensitäten die Partikelgrößenverteilung berechnet. [12]

5 Experimentelles

Alle verwendeten Chemikalien waren bereits chemisch rein (p.a.) und mussten vor Gebrauch nicht weiter behandelt werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

5.1 Elektrolyt und Lösungsmittel

Für die einzelnen Elektrolytlösungen wurde leicht rötliches $LiPF_6$-Pulver von Sigma Aldrich verwendet. Die Lösungsmittel (Ethylencarbonat, EC und Dimethylcaronat, DMC) waren von Merck.

5.1.1 Herstellung der Lösungen

Die Mischung erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre (1,7 ppm H_2O, >0,2 pmm O_2). EC musste vor dem Verdünnen im Ofen erwärmt werden, da dies bei Raumtemperatur fest ist und bei 36°C erst flüssig wird.

5.1.2 Leitfähigkeitsmessung über Impedanzspektroskopie

Zur Leitfähigkeitsmessung der Elektrolytlösungen ($LiPF_6$ in EC:DMC, 1:1) wurde Impedanzspektroskopie in einem Bereich von 0,1Hz bis 1MHz durchgeführt. Dazu wurden EL-CELLs verwendet. Ein 18mm Separator mit einer Dicke von 0,0275cm wurde mit 135µl Elektrolytlösung getränkt. Die Oberfläche betrug 2,55cm². Die Zelle beinhaltete Stainless-Steel Elektroden. Die Messungen wurden pro Konzentration (0M, 0,5M, 1M, 1,5M, 2M) dreimal durchgeführt. Es wurde auch die Temperaturabhängigkeit gemessen (23, 30, 40, 50°C).

Die Auswertung der Daten erfolgte mittels EC-LAB Z-Fit. Es wurde das Ersatzschaltbild R1+Q1 verwendet, da man den Widerstand der Lösung misst. Q1 ist das konstante Phasenelement, das näherungsweise die Elektrodenimpedanz simuliert.

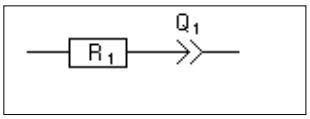


Abb.5.1: Ersatzschaltbild Elektrolyt

5.1.3 Leitfähigkeitsmessung mittels platinierter Platinelektrode

Die Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen wurde bei Raumtemperatur (24°C) zusätzlich mit einer Leitfähigkeitsmesszelle mit definierter Geometrie gemessen. In die Zelle sind zwei Platinelektroden mit platinierter, d.h. sehr rauer, Oberfläche eingebaut. Vor dem Gebrauch musste die Zelle mit wässriger 1M KCl-Lösung kalibriert werden um die Zellkonstante zu bestimmen. Mit dieser Zelle wurde wiederum eine Impedanzmessung bei Frequenzen von 40Hz bis 4kHz durchgeführt. Pro Konzentration wurden sechs Messungen gemacht.

Ausgewertet wurden die Daten mit EC-LAB Z-Fit mit dem Ersatzschaltbild R1+Q1 (siehe Abb.5.1).

Bei der Kalibrierung mit 1 M Kaliumchlorid konnte folgende Leitfähigkeit σ beobachtet werden:

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

σ (mS/cm)	R (Ω)	Zellkonstante Θ (m^{-1})
109,84	14,82	162,78

Tabelle 1: Kalibrierung Leitfähigkeitsmesszelle

5.1.4 Überführungszahl

Die Überführungszahl wurde durch die Messung des Diffusionspotentials bestimmt. Dazu wurde eine Zelle aus PTFE (siehe Abb.5.2) verwendet. Die Zelle war in zwei gleich große Kammern unterteilt mit je einem Fassungsvermögen von 1ml. Die Kammern waren durch einen 18 mm großen Separator getrennt. Die zwei Kammern wurden mit Voton-Dichtungsringen abgedichtet. Als Elektrodenmaterial wurde Li-Folie verwendet. Aus der Folie wurden Scheiben mit 12 mm Durchmesser ausgestanzt und mit Kupferfolie zur Stromableitung kontaktiert. Für jede Konzentration wurden drei Messungen durchgeführt.

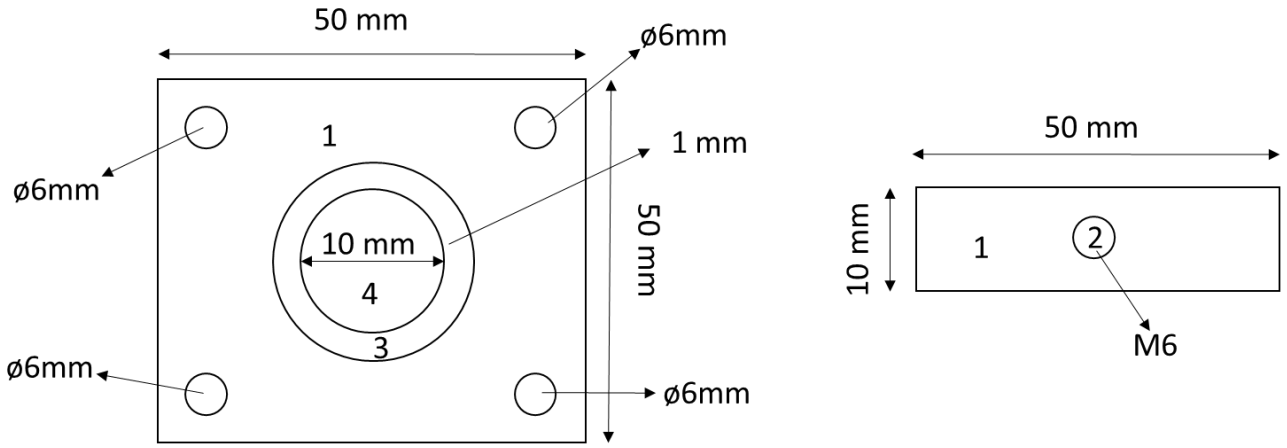


Abb.5.2: li: Zwischenplatte mit Kammer Ø 10mm; re: Draufsicht der Platten

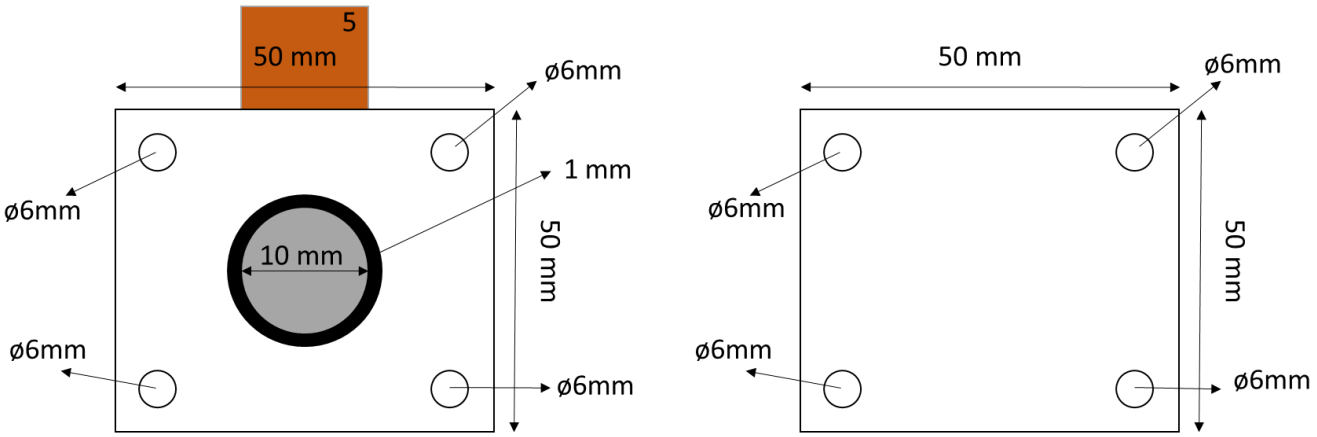
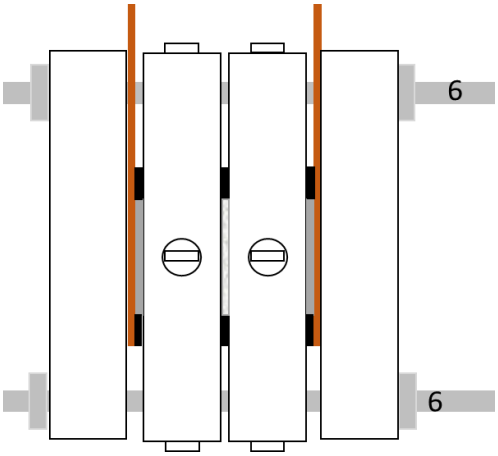


Abb.5.3: li: Zwischenplatte mit Kammer Ø 10mm inkl. Kupferfolie zur Ableitung, Li-Folie als Elektrode und Dichtungsring (schwarz); re: Deckplatte

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN



1 PTFE
2 Bohrungen M6
3 Vertiefung für Dichtungsringe
4 Kammer
5 Kupferfolie mit Lithiumelektrode
6 Stahlschrauben inkl. Muttern M6

Abb.5.4: Fertig zusammengebaute PTFE-Zelle

Das Messprinzip beruht darauf, dass wenn in der einen Kammer eine Elektrode in eine zehnfache Verdünnung der Lösung in der zweiten Kammer eintaucht und in der anderen Kammer eine Elektrode gleichen Materials eben in die Stammlösung eintaucht, die gemessene Spannung zum Zeitpunkt 0 durch die Summe aus Elektrodenpotenzialdifferenz (Differenz der Galvanipotenziale für beide Elektroden) und Diffusionsspannung bestimmt. Beide Anteile werden durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

für die gemessene Zellspannung E gilt nach Gleichung 3.22:

$$E = E^0 + \Delta\varphi_{diff} = \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a(I)}{a(II)}\right) - \frac{RT}{zF}\left(t^+ - t^-\right)\ln\left(\frac{a(I)}{a(II)}\right)$$

bzw. vereinfacht mit der Überführungszahl für Kationen:

$$E = 2\left(1 - t^+\right)\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a(I)}{a(II)}\right) \tag{5.1}$$

Wobei E die Zellspannung (V); $E°$ die Zellspannung ohne Diffusionspotential (V); R die universelle oder molare Gaskonstante (R = 8,31447 J mol^{-1} K^{-1}); T die absolute Temperatur (K); z die Anzahl der übertragenen Elektronen; F die Faraday-Konstante (96485 C/mol) und a die Aktivität des betreffenden Redox-Partners darstellt. [2]

Die Kammern wurden zeitgleich mit der Stammlösung und einer zehnfachen Verdünnung befüllt, versiegelt und an den Potentiostaten angeschlossen. Dabei wurde die Zeit vom Befüllen bis zum Anschließen mitgestoppt damit bei der Auswertung die aufgezeichnete Potential-Zeit-Kurve zum Zeitpunkt 0 extrapoliert werden konnte.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Die Differenz zwischen der gemessenen Spannung zum Zeitpunkt 0 und der theoretischen Spannung von 59 mV bei Überführung 0,5 (d.h. Diffusionspotenzial = 0V) ergeben das Diffusionspotential; aus dem die Überführungszahlen ermittelt werden können. Je nachdem ob das vorliegende Anion oder Kation mehr zum Stromtransport beiträgt gibt es eine positive oder negative Abweichung von den 59 mV.

5.1.5 Viskosität

Die Viskosität der Lösungen wurde mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters und einer Stoppuhr bei 24 °C bestimmt. Die Dichte der einzelnen Lösungen wurden durch abwiegen ermittelt. Für die ersten drei Konzentrationen wurde ein Gerät mit Gerätekonstante 0,0101154 mm²/s² verwendet, für die letzten zwei Konzentrationen wurde ein Gerät mit Gerätekonstante 0,0987 mm²/s² verwendet.

Folgende Formeln wurden zur Auswertung herangezogen:

$$\upsilon = t \cdot K \tag{5.2}$$

υ ist die kinematische Viskosität (m²/s); *t* die Zeit (s), *K* die Gerätekonstante (mm²/s²).

$$n = \rho \cdot \upsilon \tag{5.3}$$

n ist die dynamische Viskosität (kg·m^{-1}·s^{-1}); *ρ* die Dichte (kg/m³)

5.1.6 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient wurde aus der Leitfähigkeit, dem Dissoziationsgrad und der Überführung ermittelt. Dazu wurden folgende Formeln verwendet:

$$t_{Li} = \frac{\sigma_{Li}}{\sigma_{ges}} \tag{5.4}$$

t stellt die Transferzahl und *σ* die Leitfähigkeit (S/m) dar. [20]

$$\sigma_M^{Li} = \frac{\sigma_{ges}}{c} \tag{5.5}$$

σ_M^{Li} ist die molare Leitfähigkeit (Sm²/mol); *c* die Konzentration in mol/m³.

$$\sigma_M^{Li} = \mu_{Li} \cdot F \cdot z_{Li} \tag{5.6}$$

μ_{Li} ist die Mobilität der Li-Ionen (m²/Vs); *F* die Faraday-Konstante (96485 C/mol) und z_{Li} die Wertigkeit des Ions (Li=1). [20]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

$$D = \frac{kT\mu_{Li}}{z_{Li}e_0} \tag{5.7}$$

Hier ist D der Diffusionskoeffizient (m²/s), k die Boltzmann-Konstante ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K) und e_0 die Elementarladung ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C). [20]

5.1.7 Dissoziationsgrad

Der Dissoziationsgrad wurde über die Leitfähigkeitsmessung zu unendlicher Verdünnung hin bestimmt. Dazu wurden Verdünnungen bis 0,0001 mol/l hergestellt.

Der Dissoziationsgrad α wurde dann nach folgender Formel berechnet:

$$\alpha = \ldots D' = \frac{\Lambda_{eq}}{\Lambda_0} \tag{5.8}$$

In dieser Formel stellt Λ_{eq} die Äquivalentleitfähigkeit in Sm²/mol und Λ_0 die Grenzleitfähigkeit in Sm²/mol dar.

Die Dissoziationskonstante K_{Diss} wurde nach

$$K_{Diss} = D = \frac{{\Lambda_{eq}}^2}{(\Lambda_0 - \Lambda_{eq}) \cdot \Lambda_0} \cdot c \tag{5.9}$$

berechnet. c steht hier für die Gesamtkonzentration des Elektrolyten in mol/l. [20]

5.2 Kathode

Zur Herstellung der Kathoden wurde ein kommerzielles Material NMC-Pulver der Firma BASF, sowie ein am AIT hergestelltes NMC-Pulver verwendet. Das hauseigene Pulver wurde nasschemisch über Co-Präzipitation synthetisiert. Die Kathoden wurden von Frau Manuela Nimmervoll über den Slurry-Coating-Prozess hergestellt [13]. Dafür wurden zuerst 80 Gewichtsprozent NMC-Pulver mit 10 Gewichtsprozent Polyvinylidenfluorid-Binder (PVDF) und 10 Gewichtsprozent Super P Kohlenstoff in einer Planetenmonomühle für drei Stunden gemahlen. Anschließend wurde das Gemisch mit einigen Tropfen N-methyl-2-pyrrolidon-Lösung (NMP) für einige Stunden gerührt. Diese zähflüssige Masse wurde dann gleichmäßig auf eine Aluminiumfolie, die als Stromableiter dient, aufgetragen und getrocknet. Anschließend wurden diese noch heiß gewalzt und im Ofen getrocknet. Aus den beschichteten Folien wurden dann Elektroden mit 18 mm Durchmesser ausgestanzt und in eine Knopfzelle mit 20 mm Durchmesser eingebaut. In jeder Knopfzelle befand sich ein konischer Spacer, eine 450 µm dicke Lithium Folie mit 15 mm Durchmesser als Anode, ein mit Elektrolytlösung (LP30 von Merck) getränkter Separator (Whatman) und die NMC-Kathode auf Aluminium. Die so hergestellten Zellen wurden für die Zyklovoltammetrie- und GITT-Messungen verwendet.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

5.2.1 Partikel und Porengröße

Für die Messungen der Partikel- und Porengröße wurden Geräte von der Firma Quantachrom verwendet. Als Inertgas für die BET-Messung wurde Stickstoff gewählt. Vor den Bestimmungen wurden zum einen das gekaufte NMC-Pulver von BASF und zum anderen das hauseigene NMC-Pulver in einer Planetenmonomühle vorbehandelt. Das zugekaufte Pulver wurde eine, zwei und drei Stunden gemahlen und dann vermessen.

5.2.2 Zyklovoltammetrie

Für die zyklovoltammetrischen Messungen wurden unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten gewählt. Je nachdem welche Größe zu bestimmen war wurde diese angepasst (50 µV – 100 mV). Die Messungen wurden einerseits mit einem BioLogic-Potentiostaten durchgeführt und andererseits mit einem Solartron-Potentiostaten. Dem Anschluss der Knopfzellen an das Gerät diente ein Coin-Cell-Holder.

5.2.3 Galvanostatic Intermittent Titration Technique

Um den Diffusionskoeffizienten des Lithiums im Kathodenmaterial zu messen, wurden die fertig zusammengebauten Knopfzellen mittels Coin-Cell-Holder an einem Versa-Potentiostaten angeschlossen und damit die GITT-Messung durchgeführt. Es wurde in einem Potentialbereich von 3-4,2 V gemessen und es wurden Pulse von fünf Sekunden angelegt. Danach folgte eine 20-minütige Relaxationszeit.

5.2.4 Elektrische Leitfähigkeit

Um die elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials zu bestimmen, wurden die ausgestanzten Kathoden mit Gold besputtert. Also diente das Aluminium auf der einen und das Gold auf der anderen Seite dem Blockieren der Lithium-Ionen, damit diese bei den Messungen nicht stören. Die Messung erfolgte dann über Kupferkontakte mit 15 mm Durchmesser und einem Multimeter. Der vom Messgerät ausgegebene Widerstand wurde dann zur Berechnung der Leitfähigkeit verwendet.

6 Ergebnisse und Diskussion Elektrolyt

6.1 Leitfähigkeit

Zur Messung der Leitfähigkeit wurde einerseits mit Impedanzspektroskopie mit Hilfe der selbst entworfenen PTFE-Zelle (Lithium-Elektroden) gearbeitet und andererseits mittels platinierter Platinelektroden. Die Ergebnisse beider Messungen stimmen gut überein. Die Werte, die durch die „eigene“ Zelle ermittelt wurden sind etwas niedriger. Dies könnte darin begründet sein, dass man bei der Messung mit der platinierten Platinelektrode nach jeder Messung gut gespült werden muss, da sich sonst ein Fehler zu den nächsten Messungen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

hin verschleppt. Bei den Messungen mit der „eigenen“ Zelle wurden jedoch die Lithium-Elektroden nach jeder Messung ausgetauscht.

Konzentration (mol/l)	Leitfähigkeit Pt-Elektrode (mS/cm)	Leitfähigkeit Li-Elektrode (mS/cm)
0,5	10,09	9,8
1	12,61	12,3
1,5	11,73	11,7
2	9,32	7,9

Tabelle 2: Vergleich der Leitfähigkeitswerte

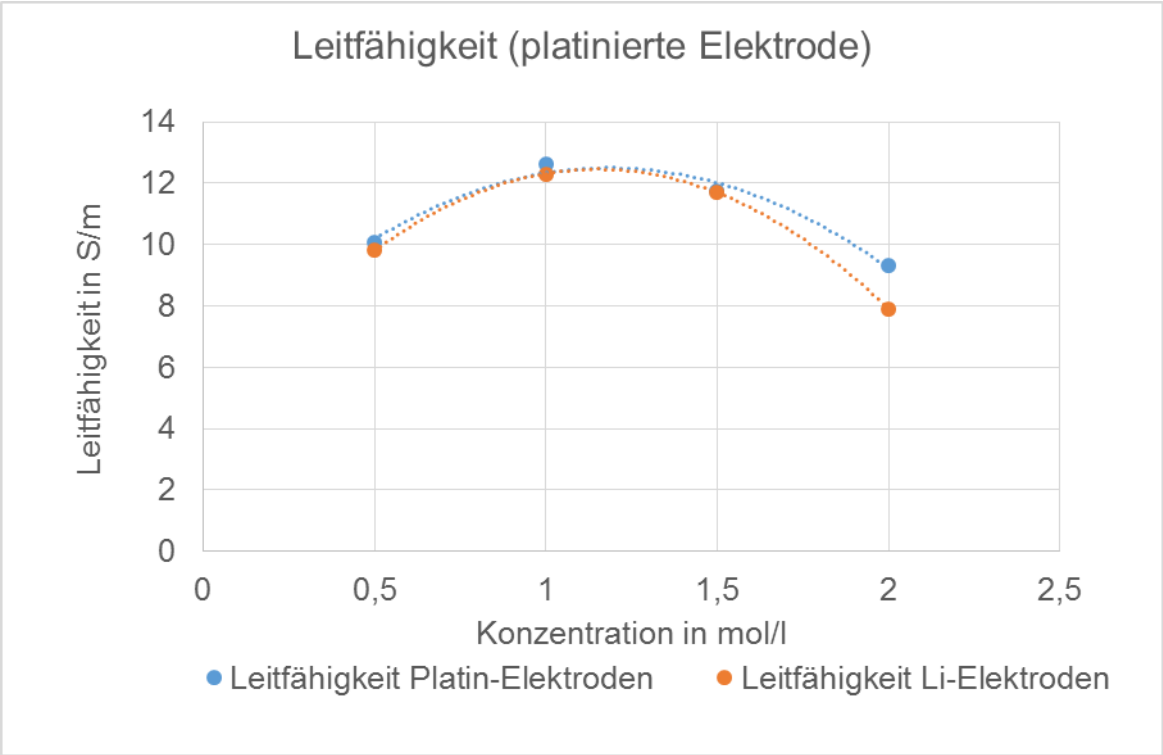


Abb.6.1: Leitfähigkeitswerte Pt- und Li-Elektroden

In der Literatur zeigen sich für die Leitfähigkeit für eine Leitsalzkonzentration von 1 mol/l in einer 1:1 Mischung aus EC und DMC Werte von ca. 10,8 mS/cm. [14]

Mittels PTFE-Zelle wurde außerdem bis auf eine Konzentration c von 0,0001 mol/l die Leitfähigkeit σ bestimmt, um in weiterer Folge die Grenzleitfähigkeit und so den Dissoziationsgrad zu bestimmen. (siehe Abb.6.2) Die Werte für die Leitfähigkeit können Tabelle 3 entnommen werden.

c (mol/l)	c (mol/m^3)	√c ($\sqrt{mol/m^3}$)	R (Ω)	σ (S/m)	Molare Leitfähigkeit (S/m^2 mol)
0,0001	0,1	0,32	173 308	0,0006	0,0064
0,0005	0,5	0,71	50395	0,0022	0,0044
0,001	1	1,00	22136	0,0050	0,0050

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

0,005	5	2,24	5669	0,0195	0,0039
0,01	10	3,16	2789	0,0396	0,0040
0,05	50	7,07	679	0,1626	0,0033
0,1	100	10,00	354	0,3121	0,0031
0,5	500	22,36	113	0,9776	0,0020
1	1000	31,62	90	1,2305	0,0012
1,5	1500	38,73	94	1,1693	0,0008
2	2000	44,72	140	0,7898	0,0004

Tabelle 3: Leitfähigkeitswerte PTFE-Zelle (Li-Elektroden)

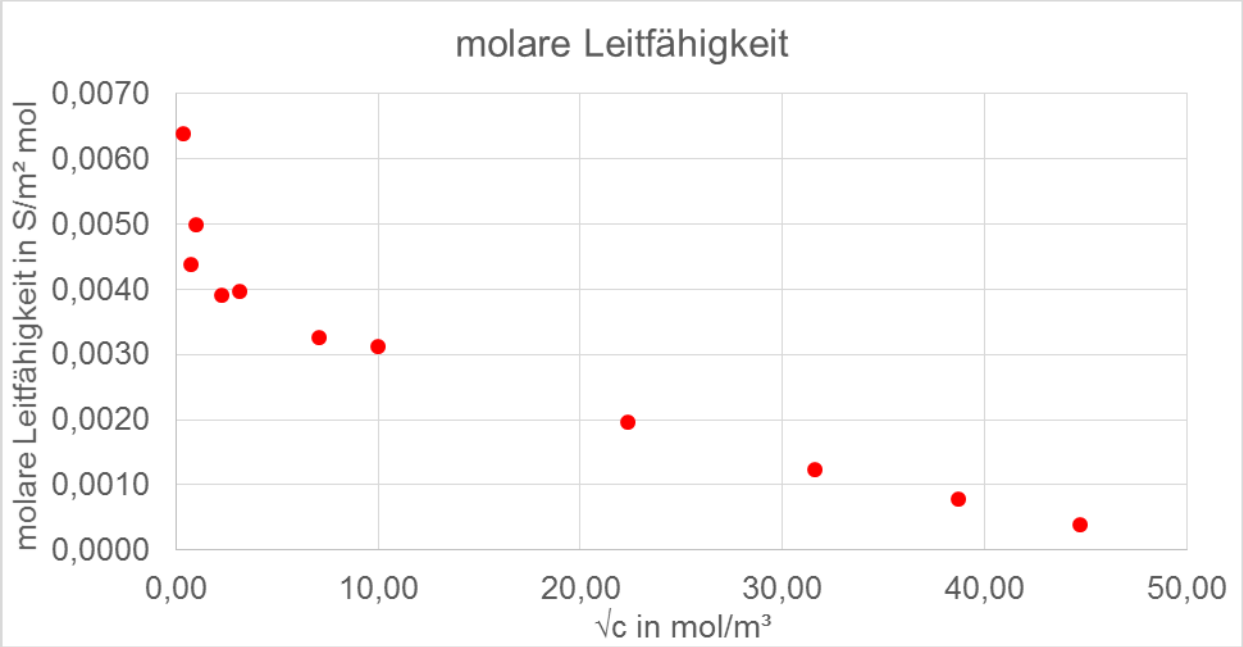


Abb.6.2: Werte molare Leitfähigkeit mit PTFE-Zelle (Li-Elektroden)

Mittels linearen Fits im Bereich sehr kleiner Konzentrationen wurde die Grenzleitfähigkeit für den Elektrolyten von 0,00656 S/m²mol bestimmt.

6.2 Dissoziationsgrad

Der Dissoziationsgrad wurde nach Formel 5.8 berechnet. Für diese Berechnungen wurden die gemessene Äquivalentleitfähigkeit und die ermittelte Grenzleitfähigkeit herangezogen. Die Werte für den Dissoziationsgrad sind in Tabelle ersichtlich. Bei den Werten fällt auf, dass bei der geringsten Leitsalzkonzentration von 0,5 mol/l am meisten Ionen dissoziiert sind, bei der höchsten Konzentration von 2 mol/l hingegen am wenigsten.

Äquivalentleitfähigkeit [Sm²/mol]	Grenzleitfähigkeit [S m²/mol]	Konzentration [mol/l]	Dissoziationskonstante	Dissoziationsgrad
0,0064	0,0066	0,0001	0,0034	0,9718
0,0044	0,0066	0,0005	0,0007	0,6684

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

0,0050	0,0066	0,001	0,0024	0,7609
0,0039	0,0066	0,005	0,0043	0,5942
0,0040	0,0066	0,01	0,0092	0,6039
0,0033	0,0066	0,05	0,0244	0,4958
0,0031	0,0066	0,1	0,0432	0,4757
0,0020	0,0066	0,5	0,0633	0,2980
0,0012	0,0066	1	0,0433	0,1876
0,0008	0,0066	1,5	0,0240	0,1188
0,0004	0,0066	2	0,0077	0,0602

Tabelle 4: Dissoziationsgrad

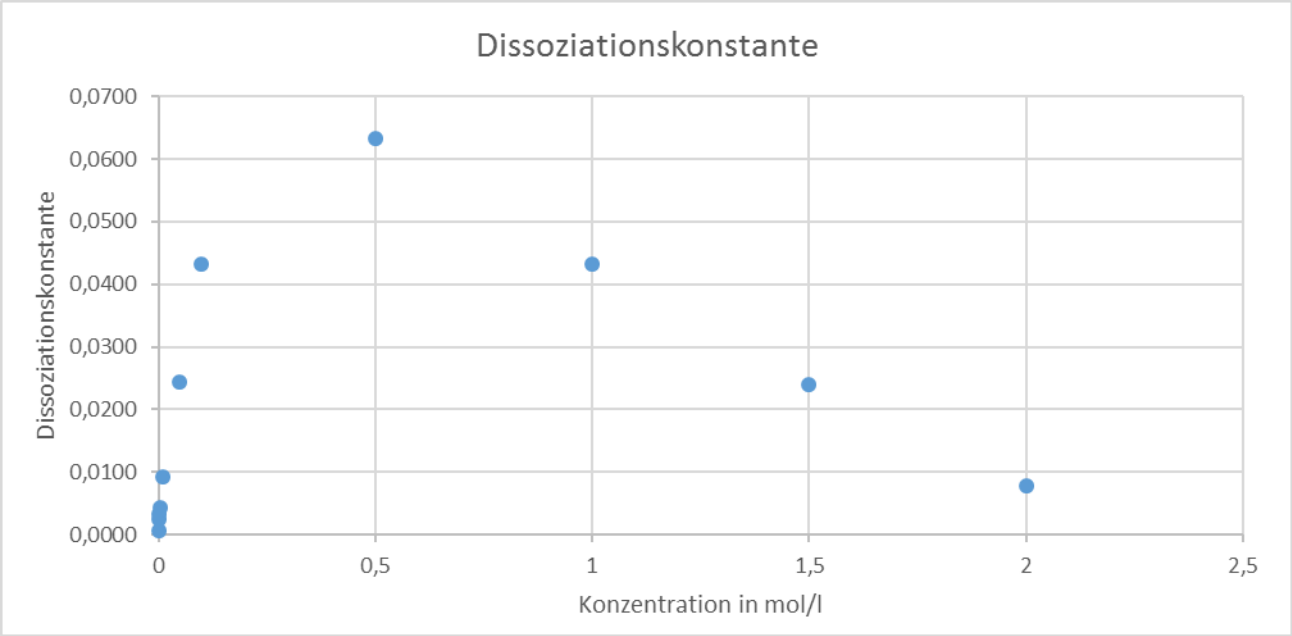
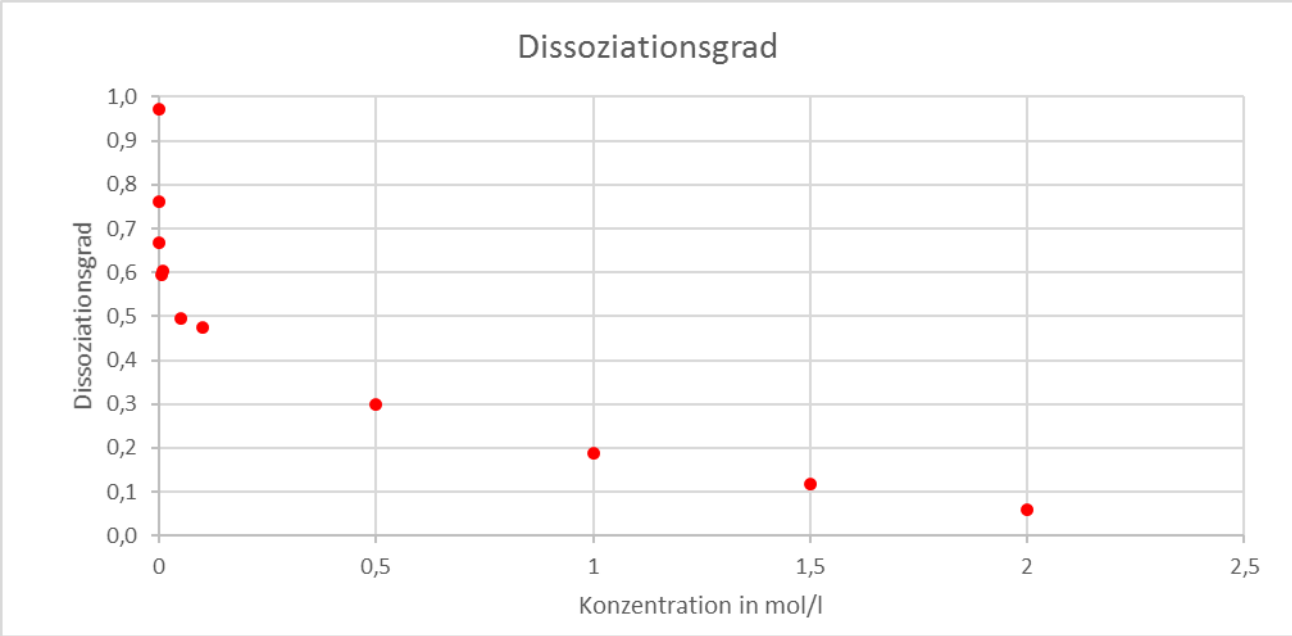


Abb.6.3: Dissoziationskonstante über Konzentration des Elektrolyten



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abb.6.4: Dissoziationsgrad über Konzentration des Elektrolyten

6.3 Überführung

Die Überführungszahlen wurden über das Diffusionspotential $\Delta\varphi$, beschrieben in Kapitel 5.1.4, bestimmt. Dabei zeigt das Lithium-Ion bei 0,5 mol/l eine Überführung von 0,54. Diese nimmt hin zu höheren Konzentration sehr stark ab. Bei 2 mol/l weist das Lithium Ion nur mehr eine Überführung von 0,05 auf. Dieses Verhalten könnte durch die Bildung von Ionen-Assoziatien begründet sein. [2] Der Beitrag der Hexafluorophosphat-Ionen am Stromtransport wächst hingegen mit steigender Konzentration.

c (mol/l)	$\Delta\varphi_{diff}$ (mV)	E (mV)	t^+	t^-
0,5	-5	54	0,54	0,46
1	9,83	68,83	0,42	0,58
1,5	24,5	83,5	0,29	0,71
2	53,5	112,5	0,05	0,95

Tabelle 5: Überführungszahlen Li^+ und PF_6^-

6.4 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient des Li-Ions in der Elektrolytlösung wurde während dieser Arbeit nicht direkt experimentell bestimmt. Dieser wurde nach Formel 5.7 versucht zu berechnen. Dabei muss beachtet werden, dass diese Berechnung fehlerbehaftet sein kann (siehe Tabelle 6). In der Literatur finden sich Werte um 10-9m²/s für den Li-Ionen-Diffusionskoeffizienten bei einer Konzentration von 0,4 mol/l, allerdings wurde das Leitsalz in einer PC/EC/DMC- Mischung getestet. [15]

Diffusionskoeffizient (m²/s)	Diss.grad (%)	Mobilität (m²/Vs)	t^+	molare Leitfähigkeit Li (S/m²mol)	σ Li (S/m)	σ (S/m)
1,53E-10	29,80	2,03E-08	0,54	0,00196	0,5302	0,98
6,05E-11	18,76	1,28E-08	0,42	0,00123	0,5127	1,23
2,41E-11	11,88	8,04E-09	0,29	0,00078	0,3400	1,16
6,23E-12	6,02	4,09E-09	0,05	0,00039	0,0368	0,79

Tabelle 6: Diffusionskoeffizient Li-Ion in $LiPF_6$-Lösung

6.5 Viskosität und Dichte

Die Viskosität der Elektrolytlösungen wurde mittels Ubbeholde-Viskosimeter bestimmt. Erwartungsgemäß steigt diese mit steigender Leitsalzkonzentration an. Das gleiche Verhalten wurde auch in Bezug auf die Dichte beobachtet. (siehe Tabelle 7) Die gemessenen Werte für die 1 molare Elektrolytlösung entsprechen den Werten aus der Literatur. Diese liegen bei 1270 Kg/m³. [16]

c (g/mol)	Dichte (kg/m³)	kinematische Viskosität (m²/s)	dynamische Viskosität (kg/m s)

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

0	1223	1,11E-06	0,0014
0,5	1255	1,82E-06	0,0023
1	1298	2,51E-06	0,0033
1,5	1330	4,22E-06	0,0056
2	1366	6,58E-06	0,0090

Tabelle 7: Dichte und Viskosität $LiPF_6$-Lösung

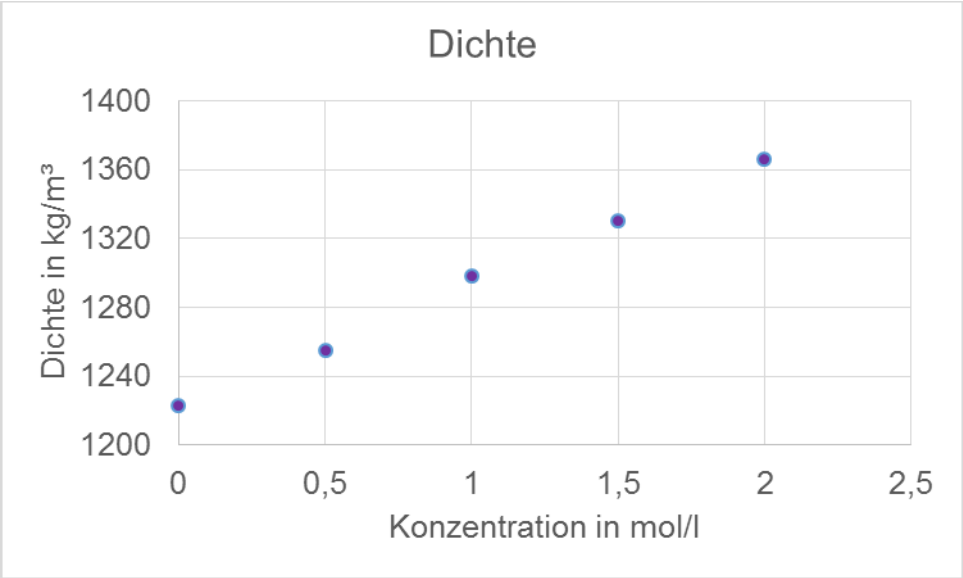


Abb.6.3: Dichte der $LiPF_6$-Elektrolytlösung

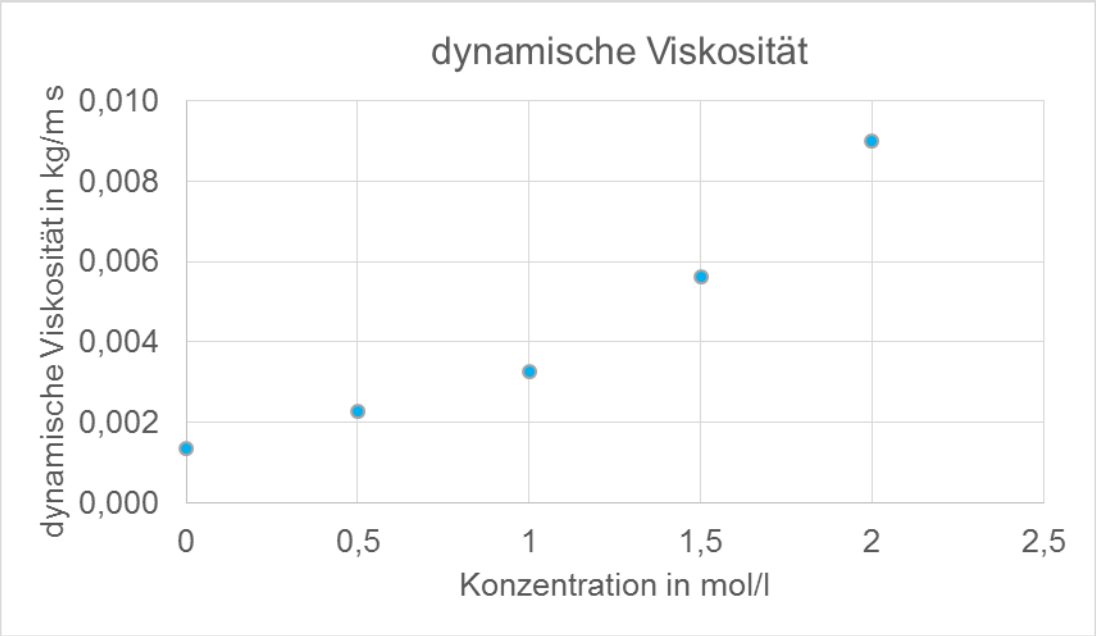


Abb.6.4: Dynamische Viskosität der $LiPF_6$-Elektrolytlösung

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

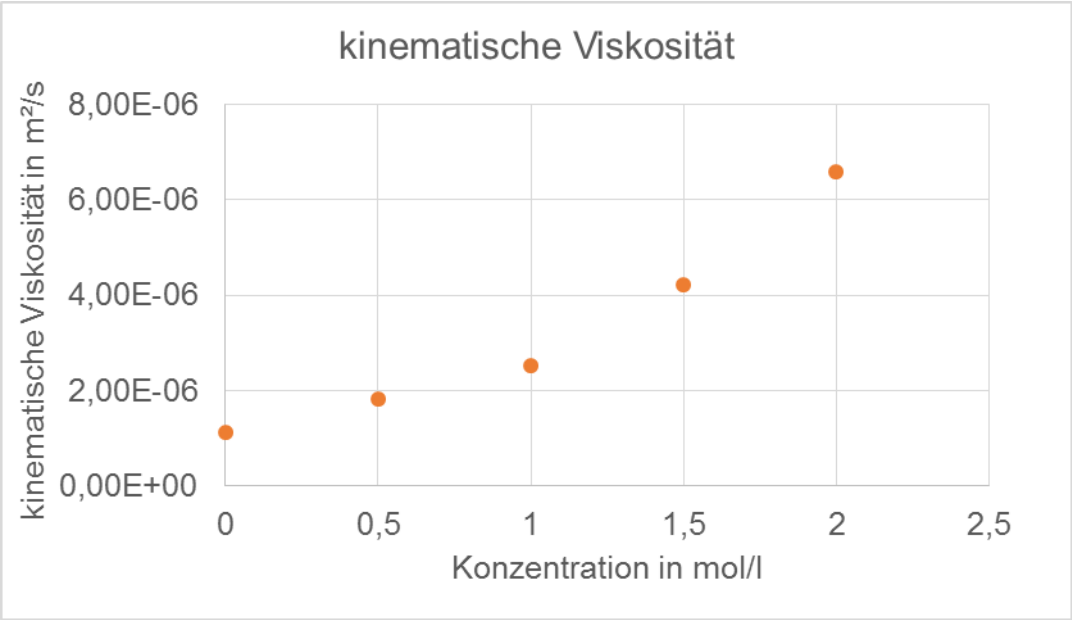


Abb.6.5: Kinematische Viskosität der $LiPF_6$-Elektrolytlösung

7 Ergebnisse und Diskussion Kathode

7.1 Partikel und Porengröße

Die BET- und Laserbeugungsmessungen ergaben für das Standard-NMC Material Poren zwischen 0,3 und 0,08 cm³/g. Je länger das Pulver gemahlen wurde, desto größer wird das Porenvolumen. Der Porendurchmesser mit zirka 4 nm blieb jedoch weitestgehend konstant. Das hauseigene NMC zeigte ein Porenvolumen von 0,05 cm³/g und liegt damit zwischen dem 1-stündig und 3-stündig gemahlenen Standardmaterial. Der größte Unterschied zwischen beiden Materialien in Bezug auf die Partikel- beziehungsweise Porengröße zeigte sich im Porendurchmesser, da das selbst synthetisierte NMC einen Porendurchmesser von zirka 50 nm aufweist.

Probe	spez. Oberfl. (m²/g)	Porenvolumen (cm³/g)	Porendurchmesser (nm)
PVDF	11,351	0,186	49,684
Super P	58,157	0,317	2,736
NMC 1h	2,384	0,017	3,848
NMC 3h	7,888	0,063	3,818
NMC 5h	11,698	0,08	3,855
NMC intern 3h	3,699	0,045	49,808

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Tabelle 8: Vergleich Porendurchmesser

7.2 Zyklovoltammetrie

Für die Zykltovoltammetrie wurden vier Knopfzellen verwendet. Je zwei hatten Kathoden aus dem gleichen Material eingebaut. Knopfzellen 32.5 und 32.7 waren Zellen mit dem hauseigenen Material und die Zellen 34.3 und 34.7 beinhalteten das NMC von BASF. Als Umkehrpotentiale wurden während dieser Arbeit 3 V beziehungsweise 4,2 V gewählt, da man herausgefunden hat, dass es bei manchen Systemen, die aktives Nickel beinhalten, zur Phasensegregation bei höheren Spannungen kommt. Jedoch ist dieses Verhalten für NMC nicht zu erwarten, weil die gesamte Oxidation des Nickels erst ab 4,6 V stattfindet und Mn^{4+}-Ionen eine strukturstützende Rolle aufweist, sodass die Schichtstruktur während des Zyklierens intakt bleibt. [1] Außerdem ist bereits bekannt, dass nur Co^{3+} und Ni^{2+} hier elektrochemisch aktiv sind und das Mn^{4+} lediglich den Jahn-Teller-Effekt verhindert. [17] Die Oxidation von Co^{3+} zu Co^{4+} findet jedoch erst über 4,6 V statt und ist daher in den aufgenommenen Zyklovoltamogrammen nicht zu sehen. In allen Diagrammen wurde der Strom auf die Masse bezogen. Die Größe „Stromdichte“ besitzt also die Einheit A/g.

Bei 3,8 V zeigt sich ein ausgeprägtes Peakmaximum im positiven Strombereich, der dem Redoxpaar Ni^{2+}/Ni^{4+} zuzuordnen ist. Dieser Wert wird für NMC beziehungsweise Nickel auch in der Literatur gefunden. [18,19,20,21] Das Peakmaximum der Reduktion zeigt sich bei zirka 3,6 V.

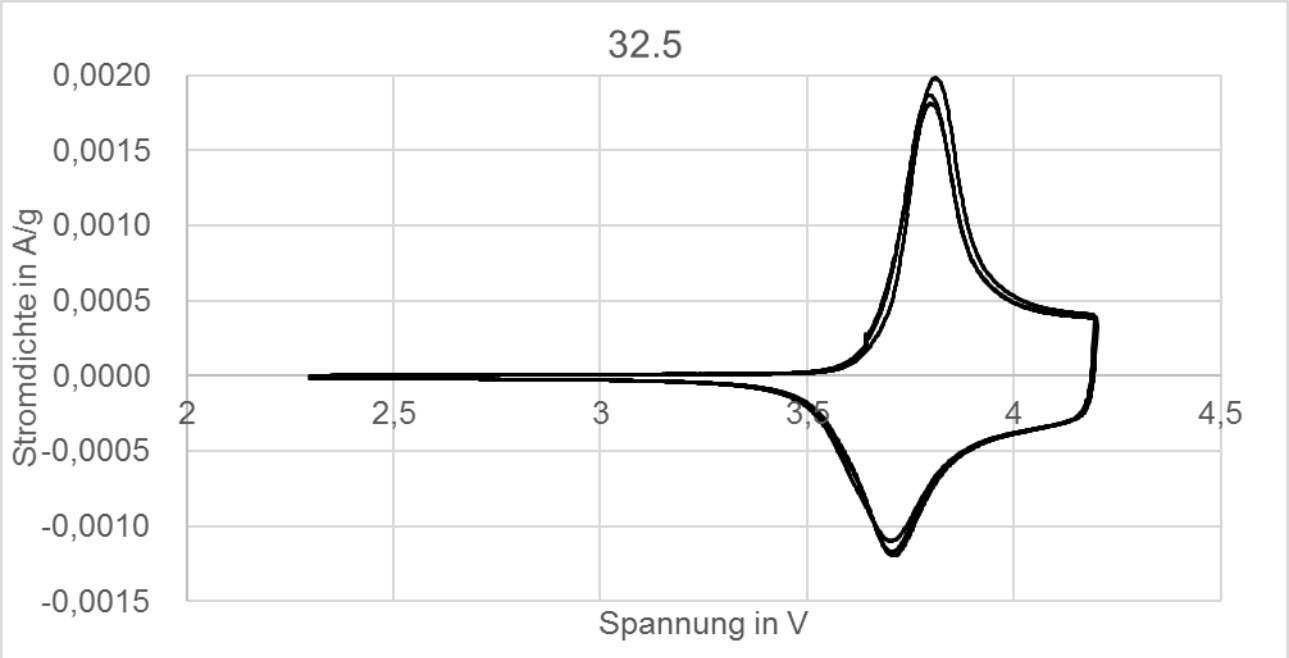


Abb.7.1: Zyklovoltammogramm von Probe 32.5 mit v=50 μVs^{-1}

Die Stromdichte-Spannungskurve der Probe 32.5 zeigt die erwarteten Peakmaxima im anodischen sowie im kathodischen Bereich. Alle drei aufgenommenen Zyklen überlappen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

gut. Wobei der erste Zyklus geringfügig höhere Peaks aufweist. Dies kann auf die „Befeuchtung“ der Elektroden zurückzuführen sein. [17]

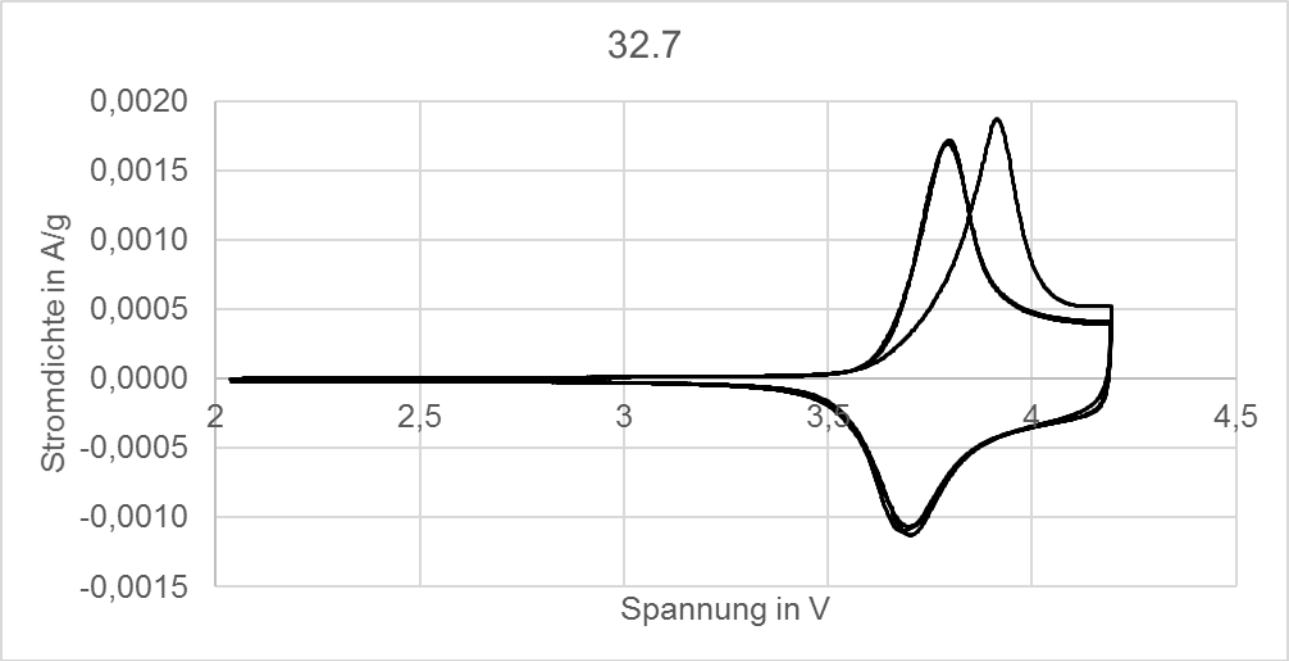
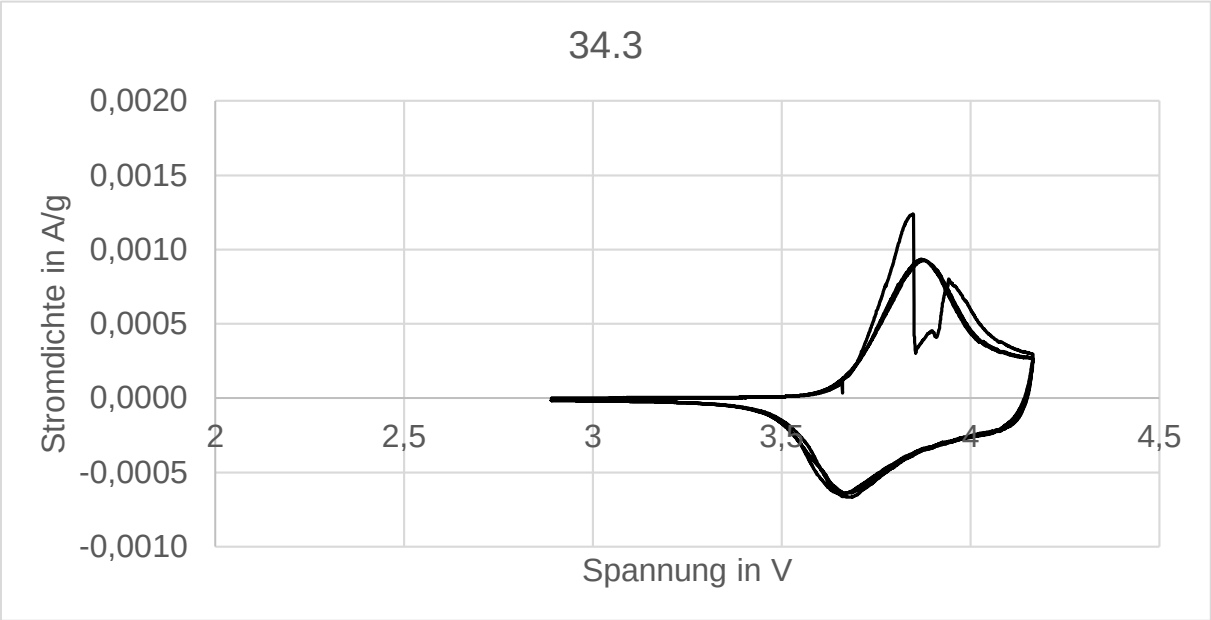


Abb.7.2: Zyklovoltammogramm von Probe 32.7 mit v=50 μVs^{-1}

Das Zyklovoltammogramm der Probe 32.7 zeigt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 μVs^{-1} wieder die erwarteten Peakmaxima bei 3,8 V beim Aufladen und 3,6 V beim Entladen. Der erste Auflade-Peak ist im Vergleich zu den Peaks der zwei nächsten Zyklen stark verschoben. Dieses Verhalten könnte wiederum an der Befeuchtug der Elektrodenporen liegen. [17]



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abb.7.3: Zyklovoltammogramm von Probe 34.3 mit v=50 μVs^{-1}

Die aufgenommene Stromdichte-Spannungskurve der Probe 34.3 zeigt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 μVs^{-1} eine große Unstetigkeit während des ersten Zyklus. Die Höhe der Kurve ist wieder durch das Befeuchten der Elektrode begründet. Die Unstetigkeit jedoch ist als Messfehler zu interpretieren. Bei dieser Probe ist auffällig, dass die Peakmaxima sowohl im anodischen als auch im kathodischen geringer ausfallen als bei den Proben 32.5 und 32.7. Die Differenz der beiden Peakpotentiale ist geringfügig größer als bei den Proben 32.5 und 32.7. Dieses Verhalten spricht für eine langsamere Kinetik des zugekauften Materials von BASF.

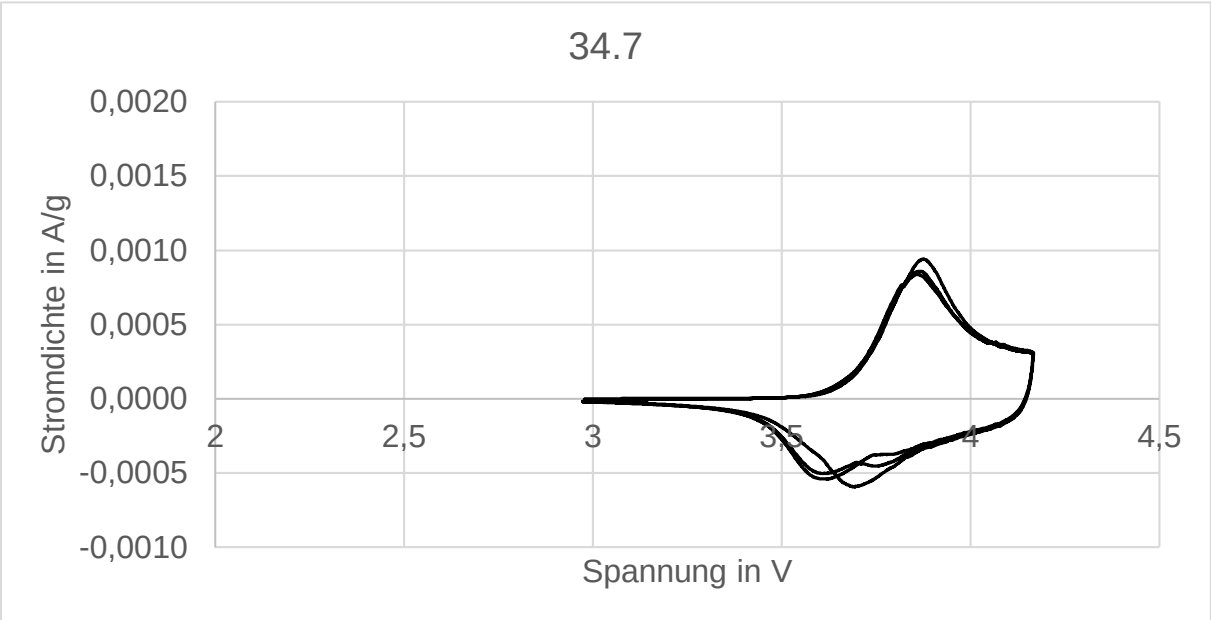


Abb.7.4: Zyklovoltammogramm von Probe 34.7 mit v=50 μVs^{-1}

Probe 34.7 zeigt im aufgenommenen Zyklovoltammogramm ein ähnliches Verhalten wie Probe 34.3. Die Peakmaxima im anodischen und kathodischen sind geringer ausgeprägt als bei den Proben mit dem hauseigenen Material.

7.2.1 Austauschstromdichte* und Symmetriefaktor

Zur Aufnahme von Tafel-Geraden wurden die Knopfzellen auf 50% aufgeladen und rund um das Gleichgewichtspotential Stromdichte-Spannungs-Kurven aufgenommen.

* Der Strom wurde auch in diesem Fall auf die Elektrodenmasse bezogen da die wahre Elektrodenfläche (die Kontaktfläche mit der Elektrolytlösung) nicht bekannt ist. Die „Austauschstromdichte“ hat daher ebenfalls die Einheit A/g.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

An den Tafel-Plots ist auffällig, dass die Nulldurchgänge der positiven und negativen Scans nicht an der gleichen Stelle liegen. Diese Hysterese resultiert aus der Änderung des Ladezustands während der Messung. Da das Gleichgewichtspotential vom Ladezustand abhängt ändert sich dieses somit mit diesem. Dadurch, dass es sich bei dem verwendeten Material um eine Interkalationsverbindung handelt und der Ladezustand von der Befüllung der Elektrode mit Lithiumionen abhängt, beeinflusst dies auch das Gleichgewichtspotential. Für schnellere Geschwindigkeiten ist die Änderung geringer (allerdings sind die Ströme etwas größer) und daher liegen die Durchgänge näher zusammen.

Die Auswertung der Austauschstromdichten erfolgte über das Anlegen von Tafel-Geraden im linearen Bereich der Messkurven. Die Auswertung ist nicht ideal, da aufgrund der Tafel-Beziehung und der Wertigkeit des Lithiumions (=1) von einer Steigung der Geraden von 118 mV/Dekade ausgegangen werden kann, aber dann die dadurch ermittelte Austauschstromdichte nicht genau im Nulldurchgang läge, musste diesbezüglich ein Kompromiss gemacht werden.

Die Peaks sind weitestgehend symmetrisch, sodass von einem Symmetriefaktor von 0,5 ausgegangen werden kann (siehe Abb.7.5).

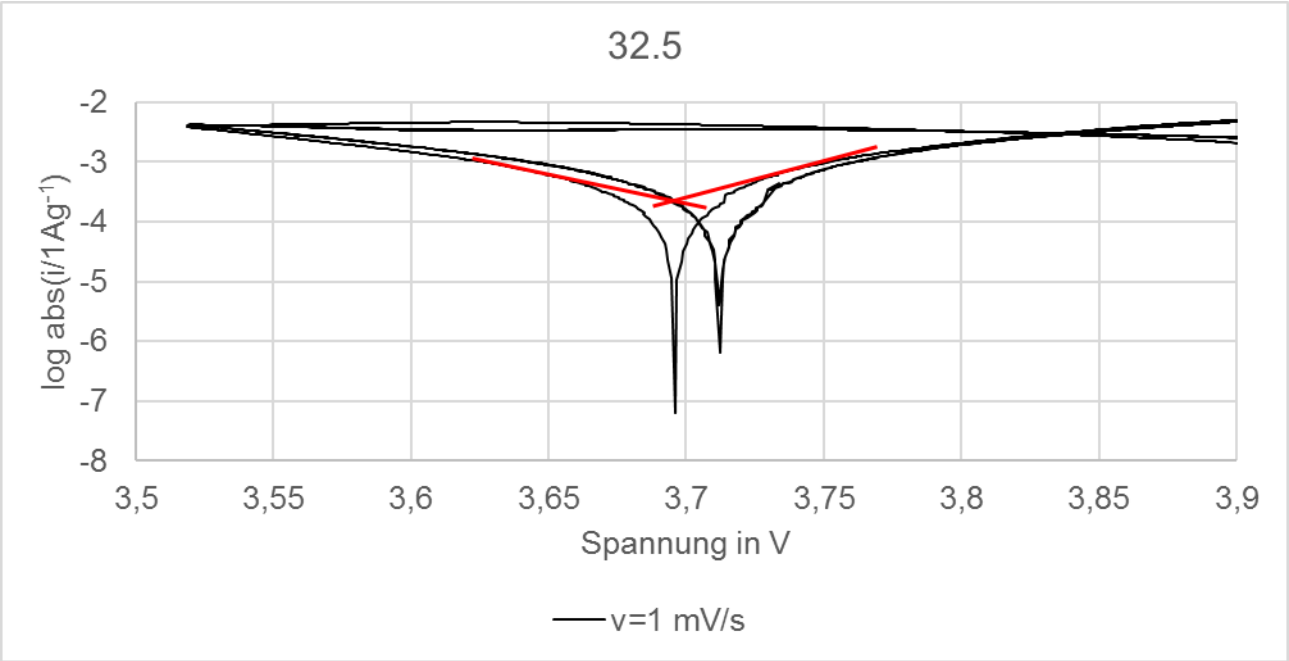


Abb.7.5: Tafel-Auftragung eines kleinen Bereichs der Probe 32.5 bei 50% Ladezustand mit Tangenten zur Auswertung der Austauschstromdichte

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

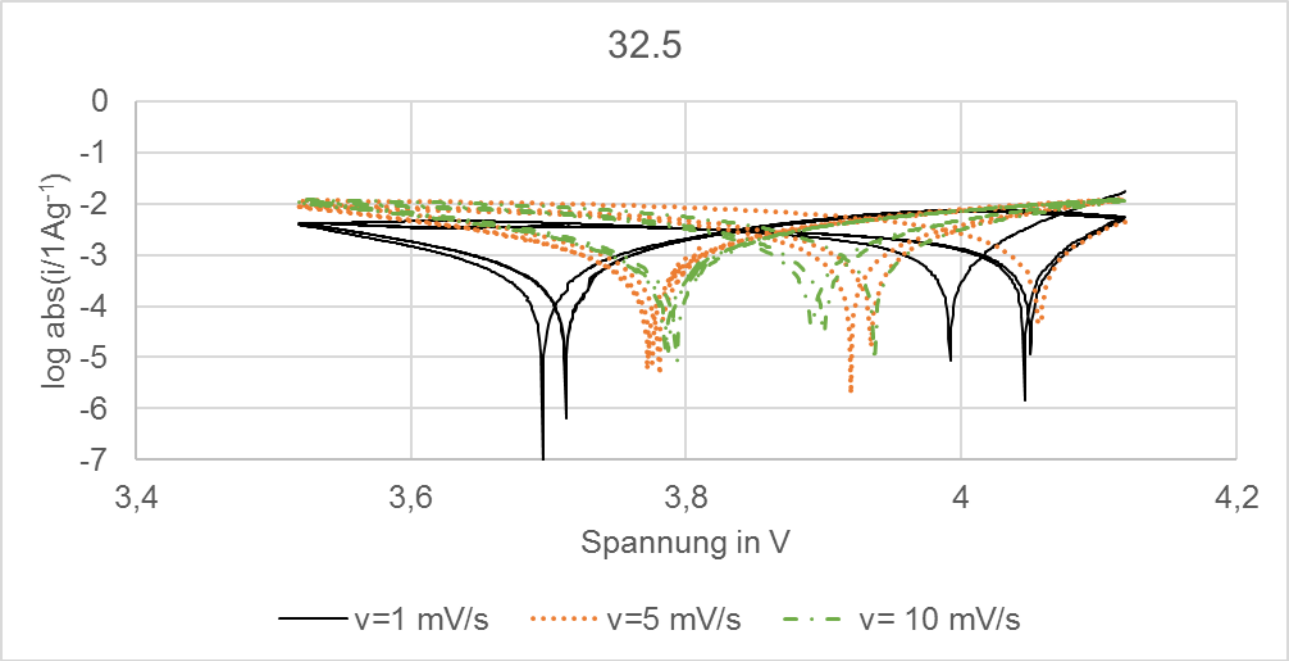


Abb.7.6: Tafel-Auftragung der Probe 32.5 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 50% Ladezustand

Abbildung 7.6 zeigt die Tafel-Auftragungen der Probe 32.5 bei 50 prozentigen Ladezuständen. Alle Peaks sind symmetrisch und daher sind Symmetriefaktoren von 0,5 für den kathodischen als auch den anodischen Ast anzunehmen. Die Werte der Austauschstromdichten sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Kathode	I_0 (A/g) Tafel	v (V/s)	Bezugspotential (V)	$\log I_0$ (A/g)
32.5.	0,00027	0,01	3,79370	-3,57293
32.5.	0,00058	0,01	3,93528	-3,23295
32.5.	0,00049	0,01	3,78705	-3,31299
32.5.	0,00067	0,01	3,90020	-3,17513
32.5.	0,00040	0,01	3,78505	-3,40327
32.5.	0,00046	0,01	3,89109	-3,33679
32.5.	0,00033	0,005	3,78073	-3,47531
32.5.	0,00063	0,005	4,05711	-3,19841
32.5.	0,00032	0,005	3,77412	-3,49038
32.5.	0,00050	0,005	3,93434	-3,29687
32.5.	0,00029	0,005	3,77219	-3,53231
32.5.	0,00058	0,005	3,91904	-3,23810
32.5.	0,00018	0,001	3,69664	-3,75404
32.5.	0,00043	0,001	3,99170	-3,36533
32.5.	0,00015	0,001	3,71132	-3,81660
32.5.	0,00048	0,001	4,04529	-3,32327
32.5.	0,00021	0,001	3,71200	-3,67742
32.5.	0,00051	0,001	4,04882	-3,29409

Tabelle 9: Austauschstromdichten der Probe 32.5

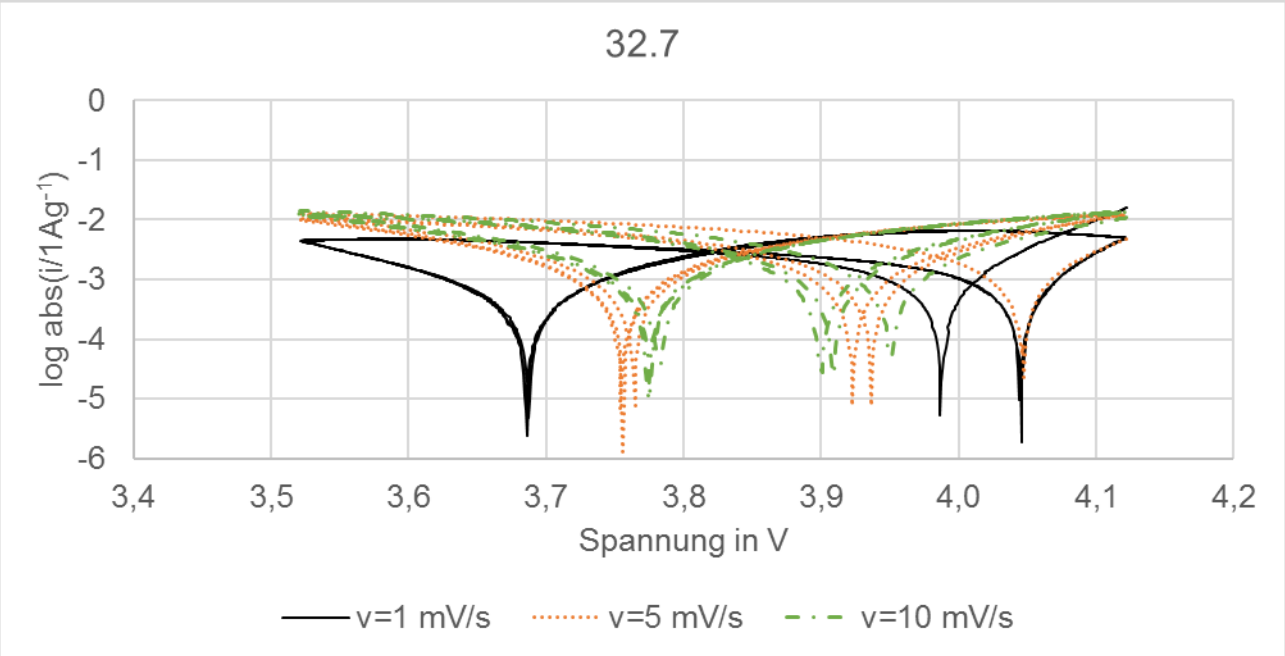


Abb.7.7: Tafel-Auftragung der Probe 32.7 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 50% Ladezustand

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die Tafel-Auftragung für die Probe 32.7 zeigt bei 50% Ladezustand das gleiche Verhalten wie Probe 32.5. Die Peaks sind alle weitestgehend symmetrisch. Die Werte für die Austauschstromdichten können in Tabelle 10 abgelesen werden.

Kathode	I_0 (A/g) Tafel	v (V/s)	Bezugspotential (V)	$\log I_0$ (A/g)
32.7	0,00037	0,01	3,78144	-3,43511
32.7	0,00043	0,01	3,95008	-3,36610
32.7	0,00031	0,01	3,77469	-3,50316
32.7	0,00036	0,01	3,90793	-3,44971
32.7	0,00029	0,01	3,77394	-3,54512
32.7	0,00039	0,01	3,89994	-3,40528
32.7	0,00037	0,005	3,76494	-3,42890
32.7	0,00053	0,005	4,04572	-3,27407
32.7	0,00038	0,005	3,75625	-3,42190
32.7	0,00051	0,005	3,93590	-3,29172
32.7	0,00034	0,005	3,75567	-3,47172
32.7	0,00043	0,005	3,92225	-3,36980
32.7	0,00015	0,001	3,68661	-3,81862
32.7	0,00029	0,001	3,98790	-3,54018
32.7	0,00015	0,001	3,68560	-3,83148
32.7	0,00020	0,001	4,04582	-3,70157
32.7	0,00018	0,001	3,68866	-3,75523
32.7	0,00033	0,001	4,04499	-3,48639

Tabelle 10: Austauschstromdichten Probe 32.7

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

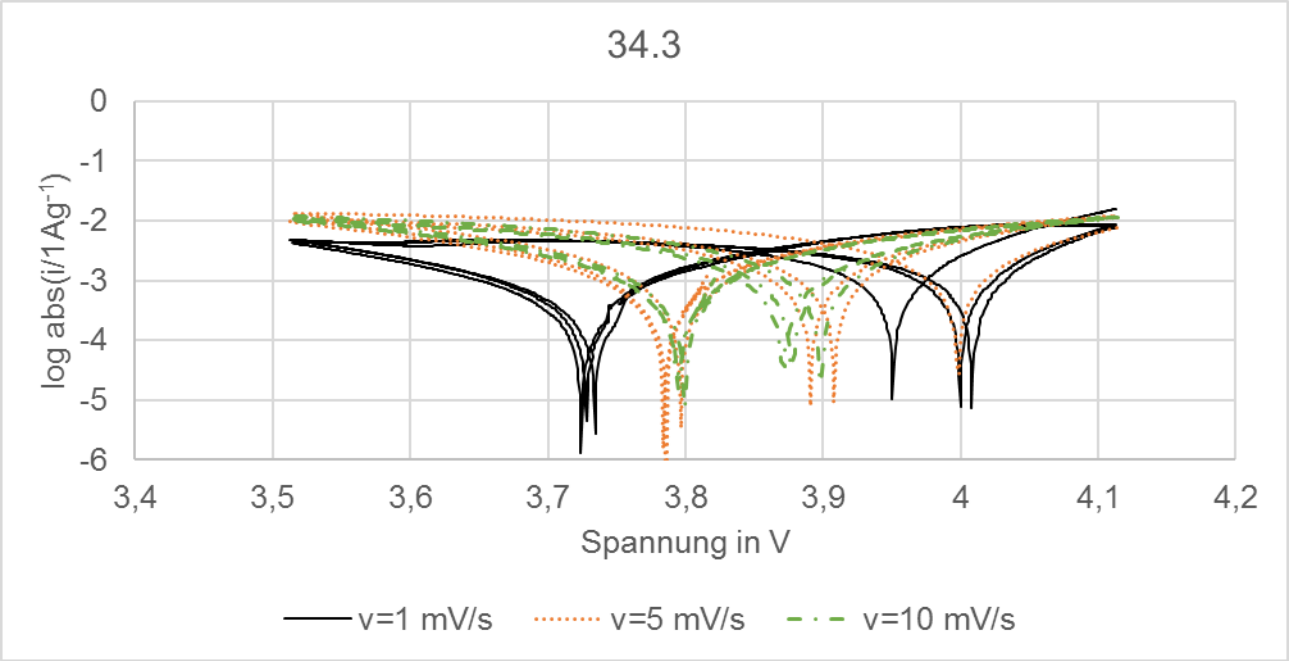


Abb.7.8: Tafel-Auftragung der Probe 34.3 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 50% Ladezustand

Für Probe 34.3 wurde das gleiche Verhalten wie bei den zwei anderen Proben beobachtet. Alle Peaks der Tafel-Auftragung sind symmetrisch. Auffällig ist jedoch, dass die Austauschstromdichte geringer ist als bei den Proben 32.5 und 32.7. Die Werte für die Austauschstromdichten sind wiederum Tabelle 11 zu entnehmen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Kathode	I_0 (A/g) Tafel	v (V/s)	Bezugspotential (V)	$\log I_0$ (A/g)
34.3	0,00021	0,01	3,79942	-3,68281
34.3	0,00047	0,01	3,89761	-3,32741
34.3	0,00025	0,01	3,79432	-3,60482
34.3	0,00038	0,01	3,87615	-3,41766
34.3	0,00023	0,01	3,79507	-3,63479
34.3	0,00032	0,01	3,87043	-3,49937
34.3	0,00073	0,005	3,79675	-3,13927
34.3	0,00081	0,005	4,00096	-3,09383
34.3	0,00023	0,005	3,78661	-3,64126
34.3	0,00054	0,005	3,90904	-3,26798
34.3	0,00081	0,005	3,78280	-3,09109
34.3	0,00081	0,005	3,89078	-3,09109
34.3	0,00036	0,001	3,72300	-3,44230
34.3	0,00126	0,001	3,95000	-2,89964
34.3	0,00043	0,001	3,73393	-3,36376
34.3	0,00137	0,001	4,00248	-2,86258
34.3	0,00039	0,001	3,72948	-3,40504
34.3	0,00079	0,001	4,00742	-3,10010

Tabelle 11: Austauschstromdichten Probe 34.3

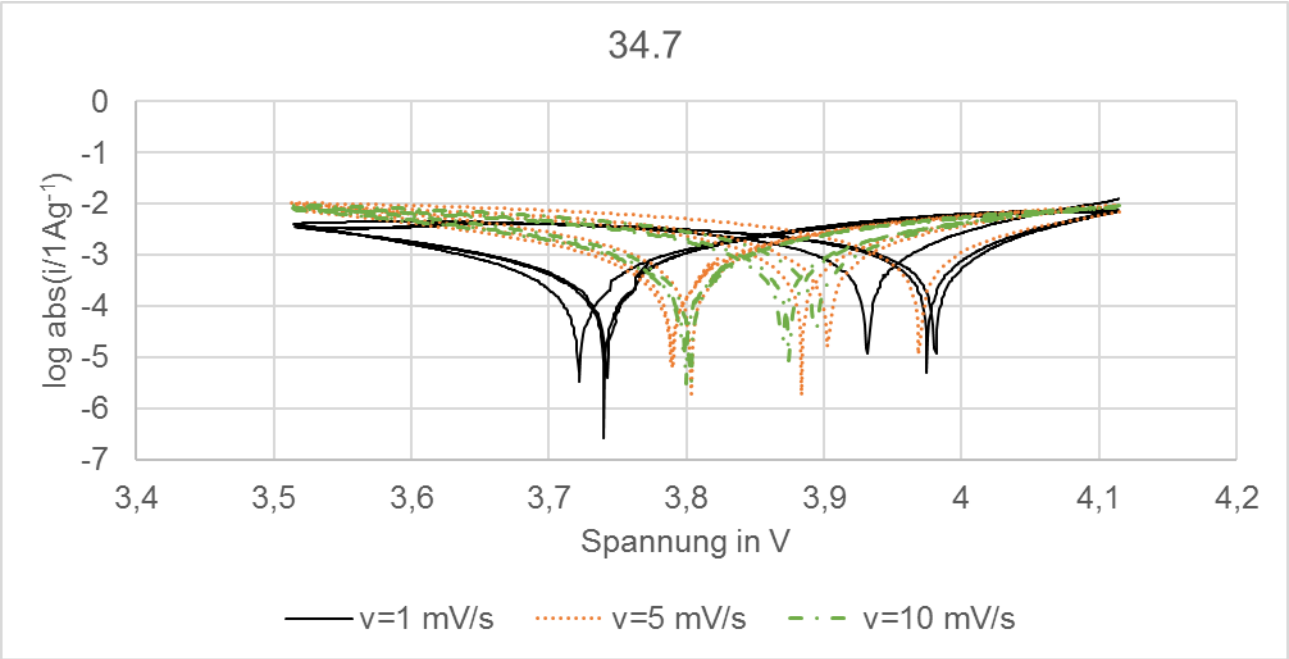


Abb.7.9: Tafel-Auftragung der Probe 34.7 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 50% Ladezustand

Für die Probe 34.7 ergeben sich auch geringfügig niedrigere Werte für die Austauschstromdichten als für die Proben der Serie 32 (siehe Tabelle 12). Dieses Verhalten

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

ist in einer langsameren Kinetik der Durchtrittsreaktionen begründet und stimmt somit mit den Beobachtungen der Zyklovoltammetrie überein.

Kathode	I_0 (A/g) Tafel	v (V/s)	Bezugspotential (V)	$\log I_0$ (A/g)
34.7	0,00025	0,01	3,80331	-3,60069
34.7	0,00045	0,01	3,89463	-3,34727
34.7	0,00026	0,01	3,79876	-3,59279
34.7	0,00032	0,01	3,87543	-3,49268
34.7	0,00021	0,01	3,79733	-3,67677
34.7	0,00023	0,01	3,87061	-3,64647
34.7	0,00034	0,005	3,80271	-3,47116
34.7	0,00038	0,005	3,96892	-3,41673
34.7	0,00015	0,005	3,79005	-3,83823
34.7	0,00031	0,005	3,90282	-3,50505
34.7	0,00019	0,005	3,78884	-3,71725
34.7	0,00031	0,005	3,88386	-3,51559
34.7	0,00019	0,001	3,72256	-3,72088
34.7	0,00045	0,001	3,93081	-3,34397
34.7	0,00013	0,001	3,74110	-3,89138
34.7	0,00033	0,001	3,97573	-3,48452
34.7	0,00018	0,001	3,74270	-3,73653
34.7	0,00041	0,001	3,98216	-3,38724

Tabelle 12: Austauschstromdichte Probe 34.7

Da es aussieht, dass die Austauschstromdichten von der Scangeschwindigkeit, Probe, positive/negative Richtung kaum beeinflusst werden, wurde der Mittelwert über alle Werte für die jeweilige Elektrode mit Standardabweichung ausgerechnet:

Kathode	I_0 (A/g) Mittelwert	Standardabweichung
32.5	0,00042	0,00015
32.7	0,00033	0,00011
34.3	0,00058	0,00034
34.7	0,00028	0,00010

Auffällig ist auch, dass die Austauschstromdichten für das hauseigene Material nicht so stark streuen wie bei dem zugekauften BASF-Material.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

7.2.2 Spezifische Kapazität und Lithiummenge

Um die nominale spezifische Kapazität der Kathode zu bestimmen wurden die Daten der zyklovoltammetrischen Messung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 µV ausgewertet. Dazu wurde der Betrag des Stromes in mA gegen Zeit aufgetragen und die darunterliegende Fläche ausgewertet. (siehe Abb.7.10) Zur Berechnung der spezifischen Kapazität wurde immer der zweite Zyklus herangezogen, da der erste Zyklus dem „Befeuchten“ der Elektroden dient. [17]

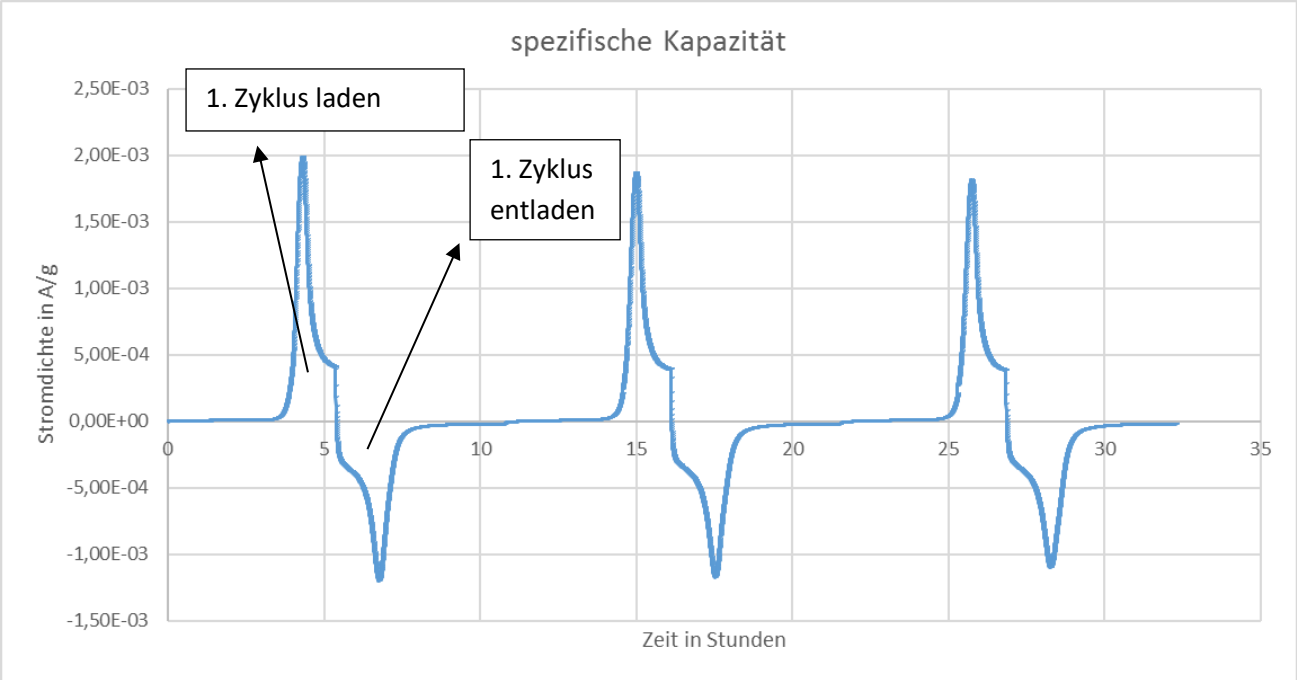


Abb.7.10: spezifische Kapazität der Elektrode 32.5

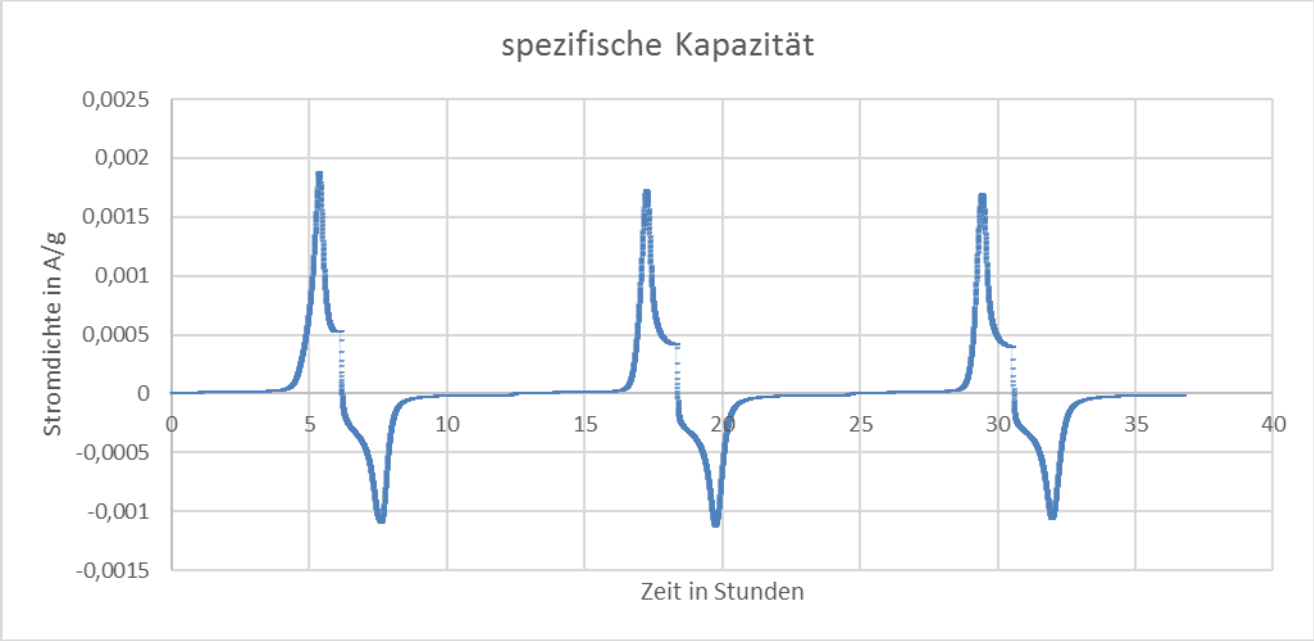


Abb.7.11: spezifische Kapazität der Elektrode 32.7

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

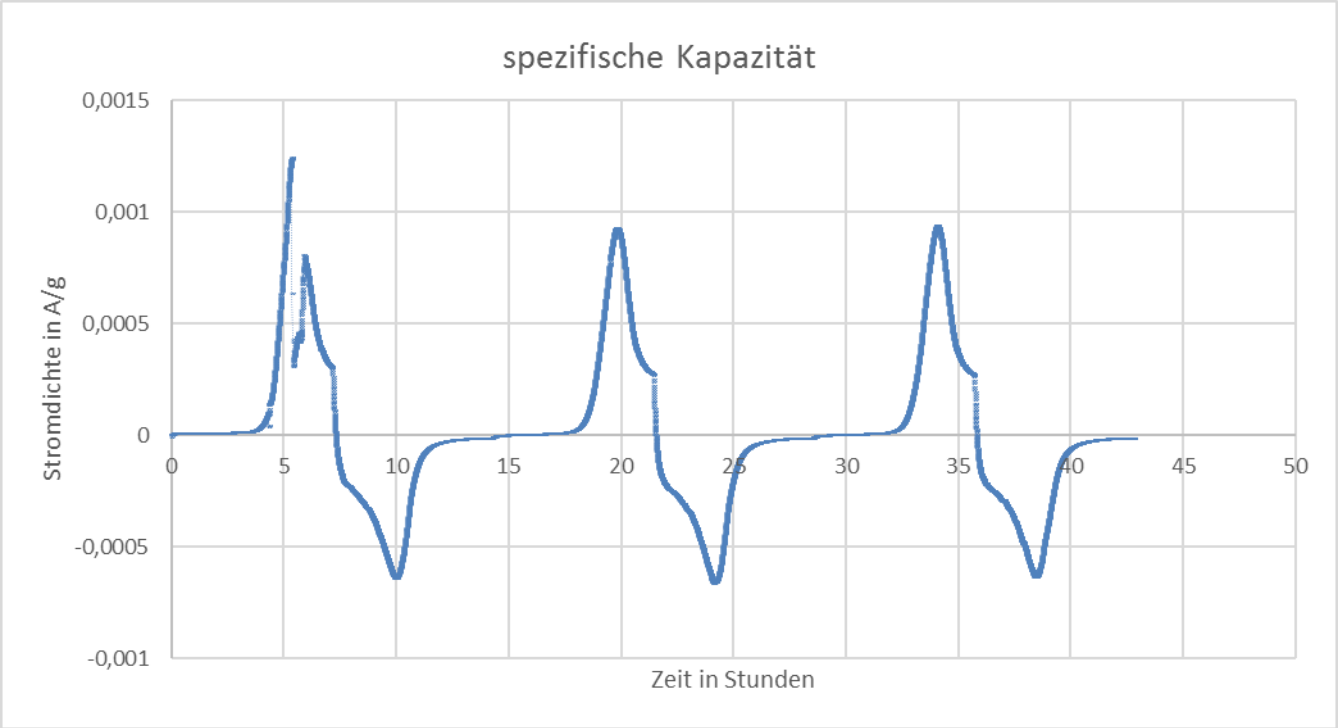


Abb.7.12: spezifische Kapazität der Elektrode 34.3

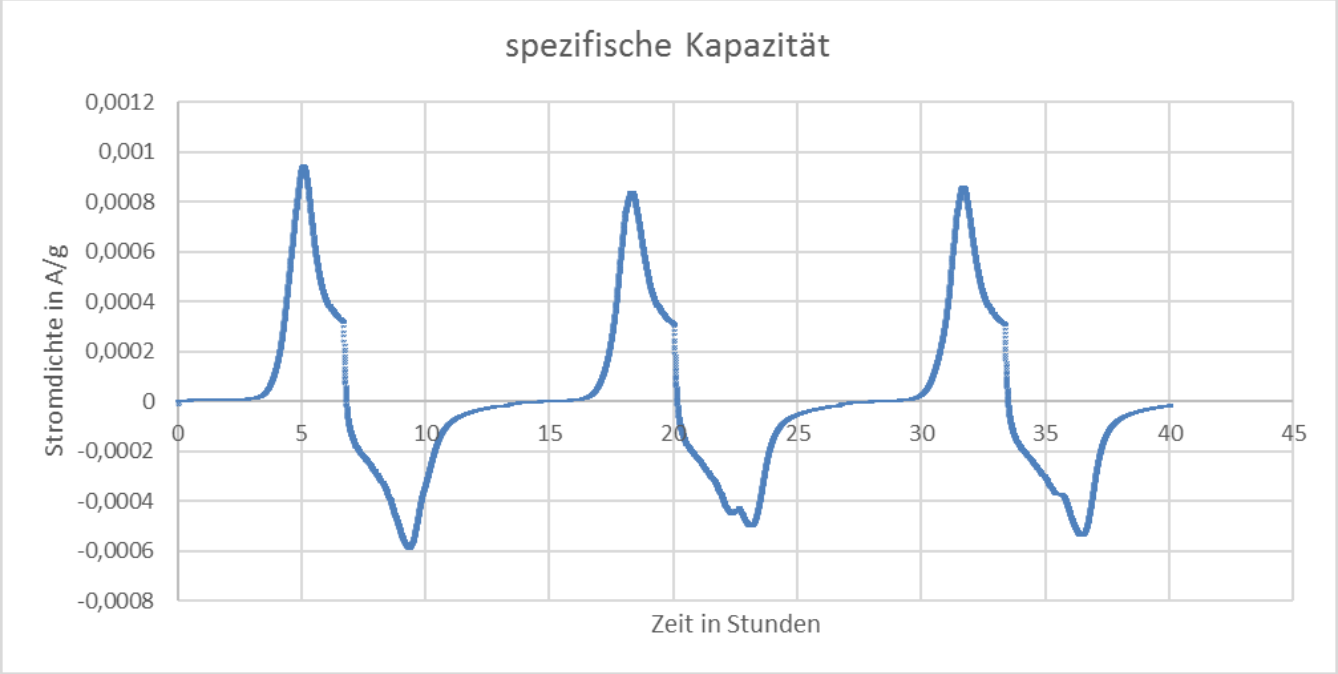


Abb.7.13: spezifische Kapazität der Elektrode 34.7

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Kathode	aktive Masse (g)	Zyklus	spezifische Kapazität (mAh/g)		Lithiummenge (mol)		theoretische Kapazität geladen (mAh/g)	„1C“-Strom (mA)
			laden	entladen	laden	entladen		
32.5.	0,0081	1	160,85	153,44	0,58	0,55	279,53	1,3029
		2	156,40	156,69	0,56	0,56	279,53	1,2668
		3	155,06	155,78	0,55	0,56	279,53	1,2560
32.7.	0,0077	1	172,19	150,30	0,62	0,54	279,53	1,3259
		2	158,84	156,69	0,57	0,56	279,53	1,2231
		3	157,07	156,45	0,56	0,56	279,53	1,2090
34.3.	0,0106	1	148,16	140,12	0,53	0,50	279,53	1,5705
		2	141,32	141,28	0,51	0,51	279,53	1,4980
		3	141,35	141,23	0,51	0,51	279,53	1,4983
34.7.	0,0105	1	142,11	136,47	0,51	0,49	279,53	1,4922
		2	135,64	135,64	0,49	0,49	279,53	1,4242
		3	135,16	133,60	0,48	0,48	279,53	1,4192

Tabelle 13: Vergleich bzgl. spezifische Kapazität und Lithium-Menge

Die spezifische Entlade-Kapazität liegt für das hauseigene Material im Durchschnitt bei 154,89 mAh/g und für das BASF-Material bei 138,06 mAh/g wobei die Ladekapazität bei durchschnittlich 160,07 mAh/g bzw. 140,62 mAh/g liegt:

Kathode	spezifische Kapazität (mAh/g)		Lithiummenge (mol)	
	laden	entladen	laden	entladen
32	160,07	154,89	0,57	0,55
34	140,62	138,06	0,50	0,49

Tabelle 14: Vergleich bzgl. spezifische Kapazität und Lithium-Menge BASF-Material vs. hauseigenes

In der Literatur finden sich zum Beispiel Werte von 134,1 mAh/g [22], 153 mAh/g [23] oder 139,56 mAh/g [24]. Diese Werte wurden aber mit einer Leitsalzkonzentration von 1,2 mol/l $LiPF_6$ und in einem Lösungsmittelgemisch aus EC:DMC ermittelt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Zusätzlich wurde die maximale Menge des in der Kathode interkaliertem Lithium über folgende Formel berechnet:

$$n_{Li} = \frac{C_s}{C_{th}} \tag{7.1}$$

Wobei n_{Li} die Lithiummenge in mol, C_s die spezifische und C_{th} die theoretische Kapazität in Ah/g ist.

Die theoretische Kapazität des Elektrodenmaterials ergibt sich aus der Ladungsmenge Q:

$$Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} \tag{7.2}$$

Strom für einstündige Ladung/Entladung: Um eine bestimmte Knopfzelle in 1h voll aufzuladen muss ein Strom von „1C“ aufgewandt werden. Dieser Zusammenhang wird in folgender Formel dargestellt:

$$1C = \ldots C = \frac{C_s}{m_a} \tag{7.3}$$

Dabei ist C_s die nominale spezifische Kapazität in Ah/g und m_a die aktive Masse des Elektrodenmaterials in g.

In Bezug auf die spezifische Kapazität sowie auf die maximal zu interkalierende Menge Lithium zeigt das hauseigene Material eine bessere Leistung als das BASF-Standardmaterial. Zusätzlich müssen um die Zellen mit beiden Materialien voll aufzuladen mehr Strom hineingesteckt werden als bei der Entladung entnommen werden kann. Nach dem ersten Zyklus ist der hohe Kapazitätsverlust durch die Bildung der SEI zu erklären. Gründe für die niedrigere Entladekapazität im Vergleich zur Ladekapazität könnten unter anderem Selbstentladung oder Zersetzungsvorgänge sein.

Die Entlade-Kapazität wird mit steigender Zyklenzahl kaum kleiner, dies ist auf die geordnete Schichtstruktur, die sphärische Morphologie und die guten Packungseigenschaften des Materials zurückzuführen. [19]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

7.2.3 Doppelschichtkapazität

Die Doppelschichtkapazität wurde bei 0% und 100% Ladezustand gemessen. Dazu wurde in einem Bereich von 0,2 V um das Gleichgewichtspotential gemessen. Die Auswertung erfolgte graphisch mit dem Anlegen einer Schnittgerade am Gleichgewichtspotential (siehe Abb.7.14).

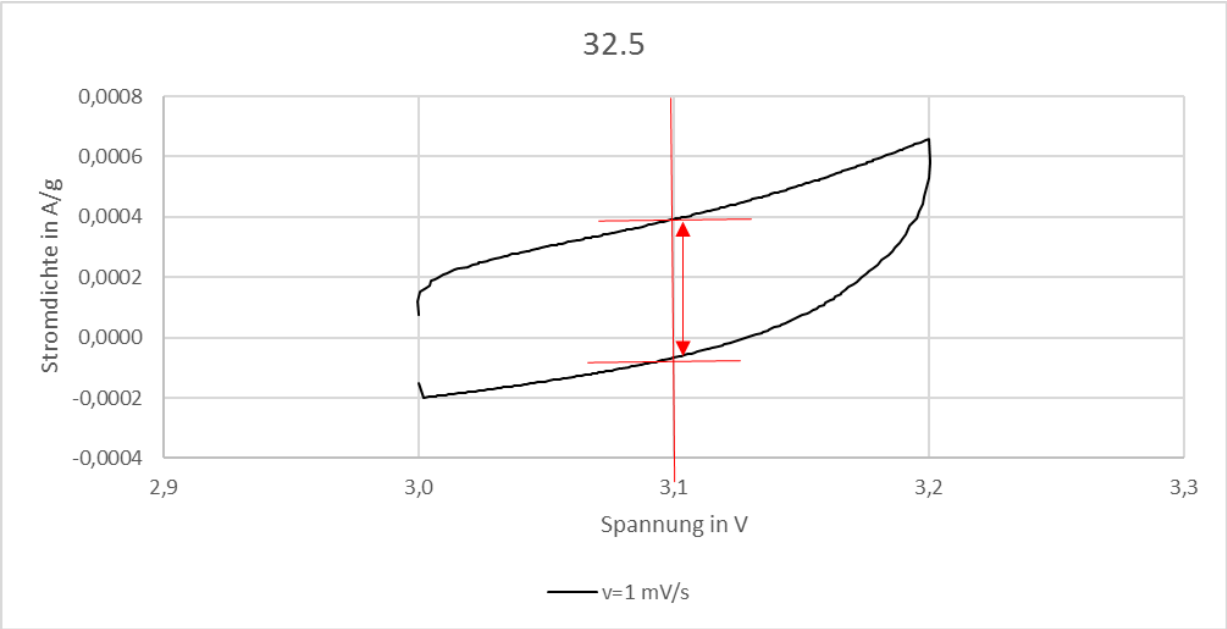


Abb.7.14: Stromdichte-Spannungskurve der Probe 32.5 bei 0% Ladezustand und 1 mV/s Vorschubgeschwindigkeit; Auswertung Doppelschichtkapazität

Die Abbildungen 7.12 bis 7.19 zeigen die Stromdichte-Spannungskurven bei 0 beziehungsweise 100% Ladezustand und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten für alle vier Proben. Bei allen Proben wurde beobachtet, dass die Doppelschichtkapazität umso höher ist, je geringer die Vorschubgeschwindigkeit der Messung gewählt wurde. Dieser Effekt wird oft beobachtet, z.B. bei Superkondensatoren, und könnte darin begründet sein, dass die Ladungsträger unter der geringeren Vorschubgeschwindigkeit mehr Zeit haben eine Doppelschicht auszubilden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

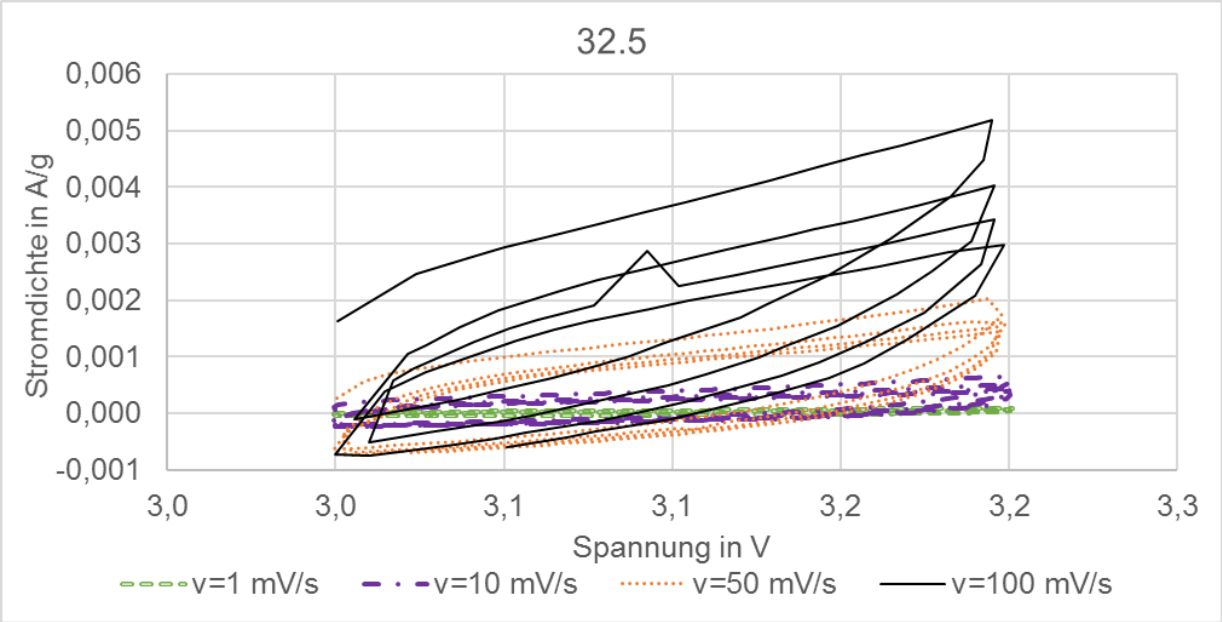


Abb.7.15: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 32.5 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 0% Ladezustand

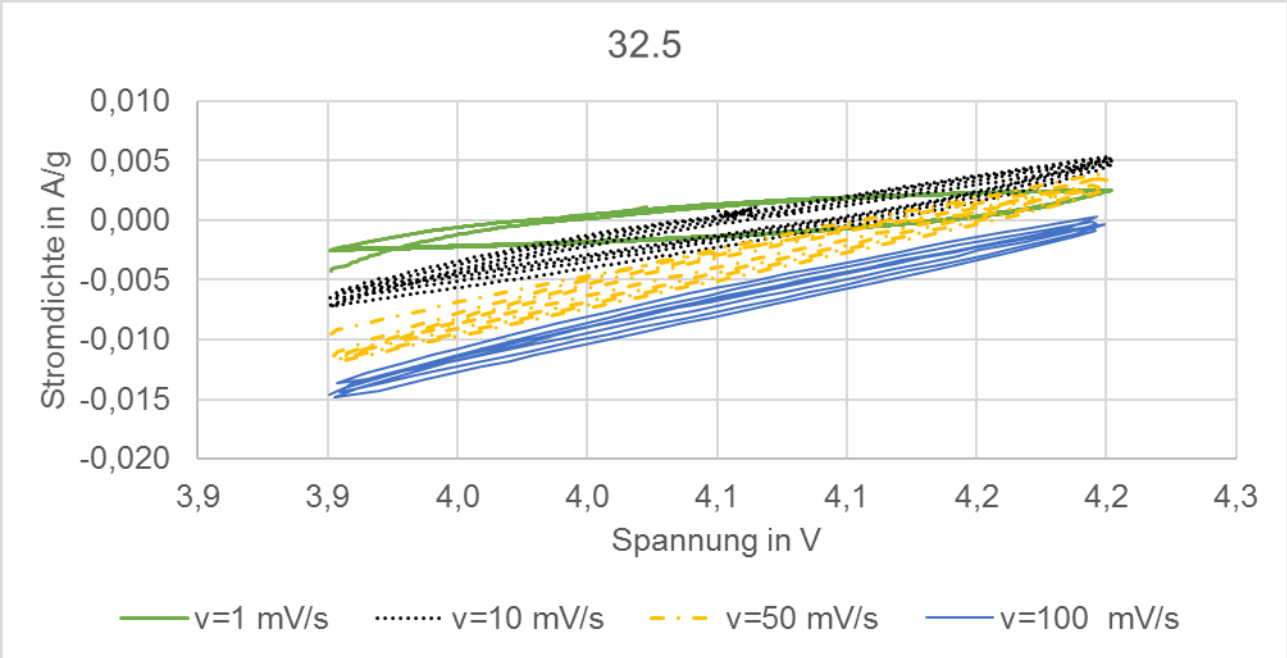


Abb.7.16: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 32.5 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 100% Ladezustand

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

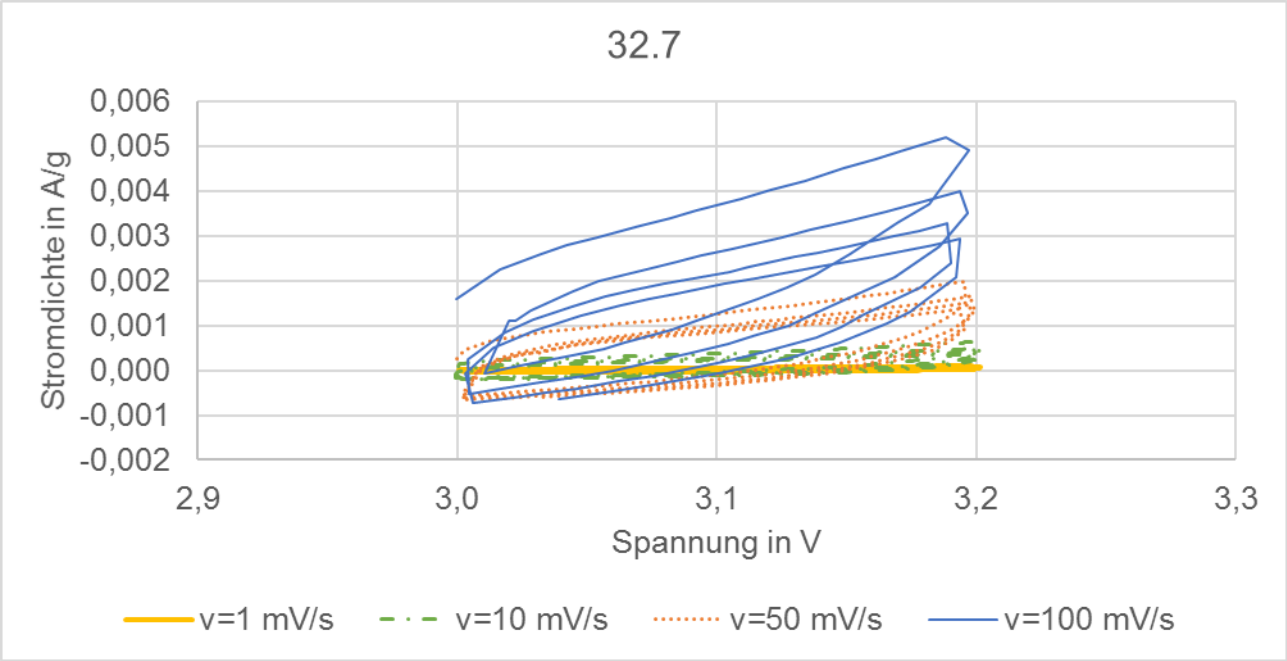


Abb.7.17: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 32.7 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 0% Ladezustand

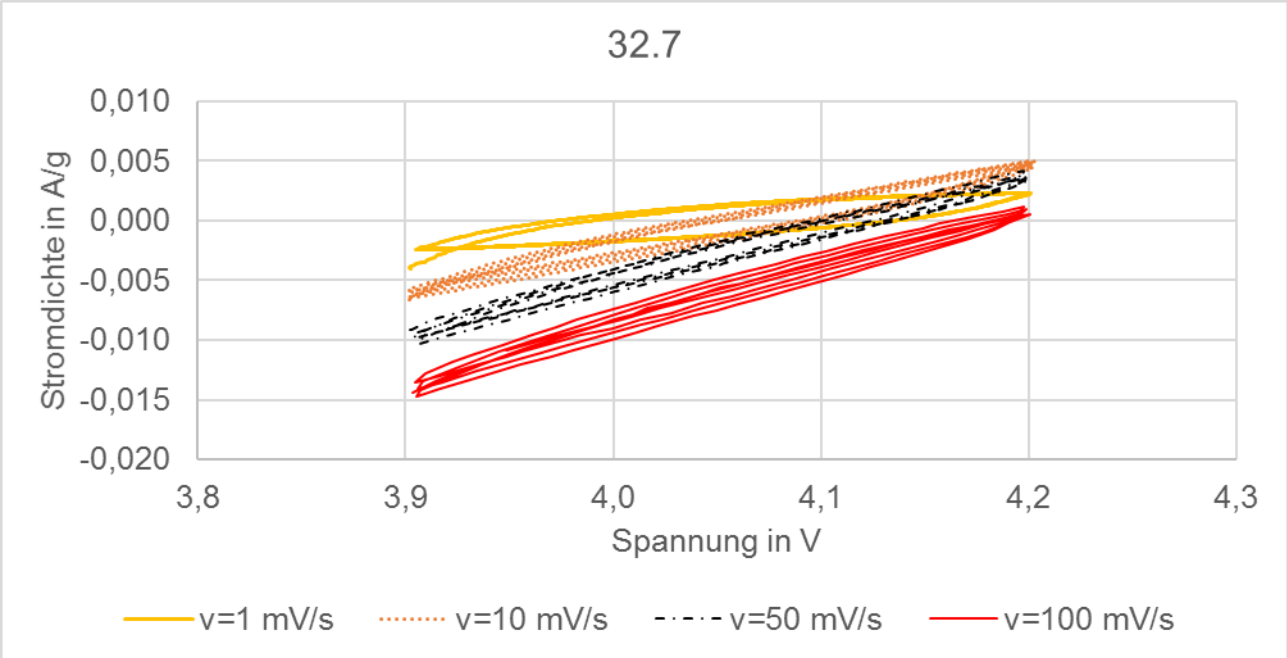


Abb.7.18: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 32.7 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 100% Ladezustand

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

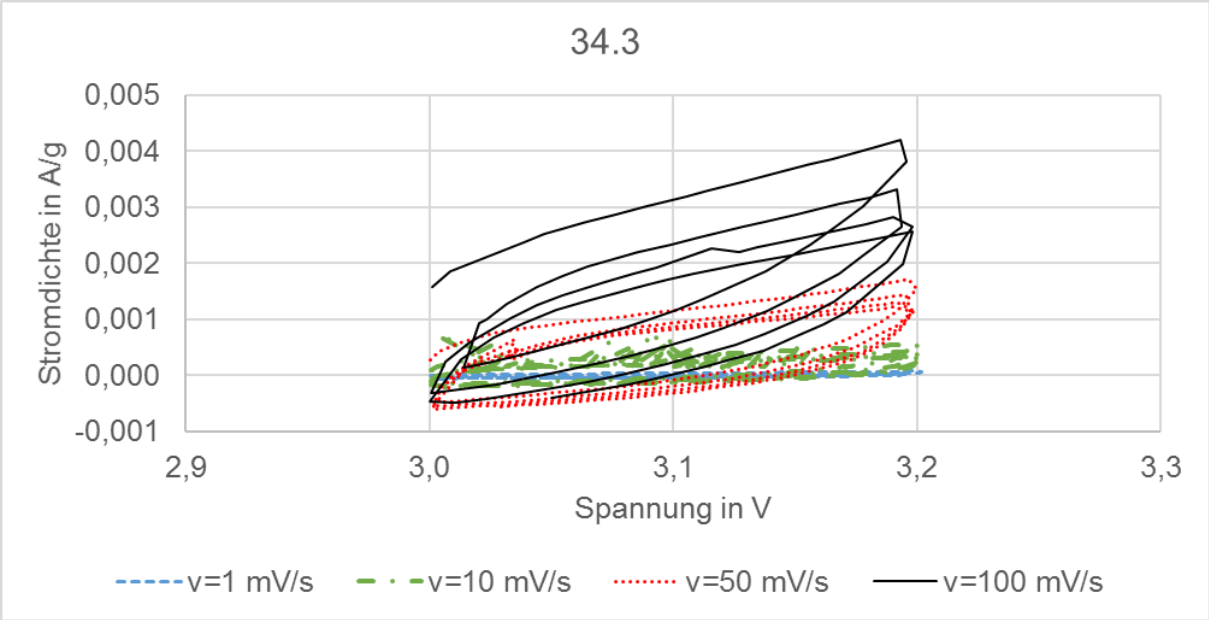


Abb.7.19: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 34.3 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 0% Ladezustand

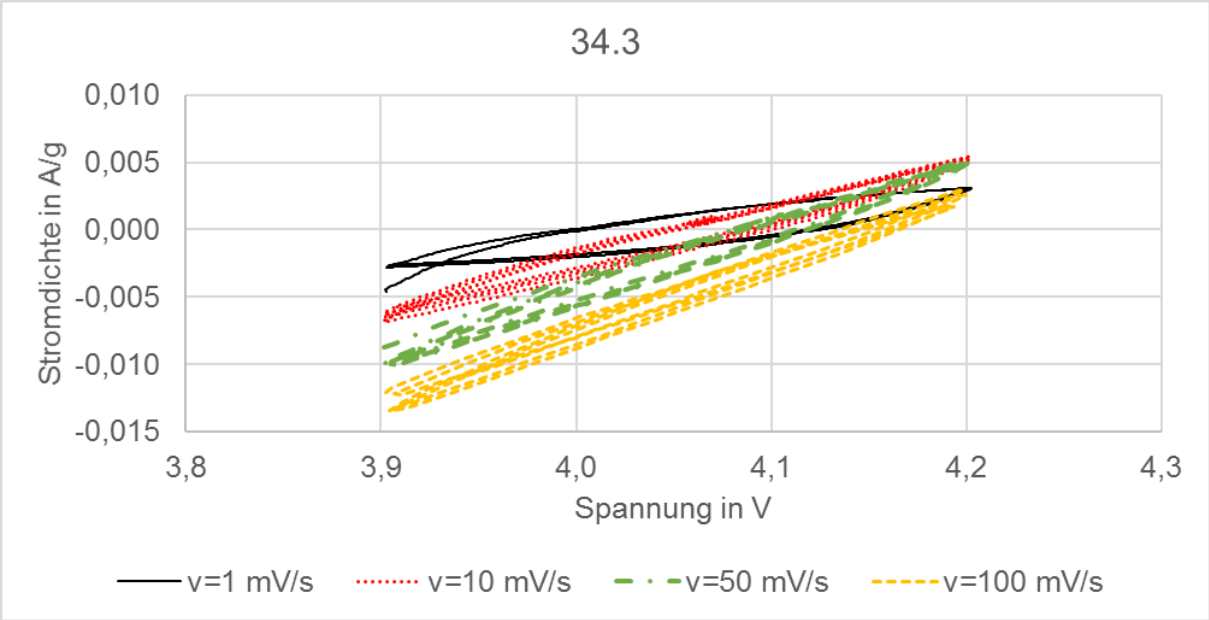


Abb.7.20: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 34.3 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 100% Ladezustand

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

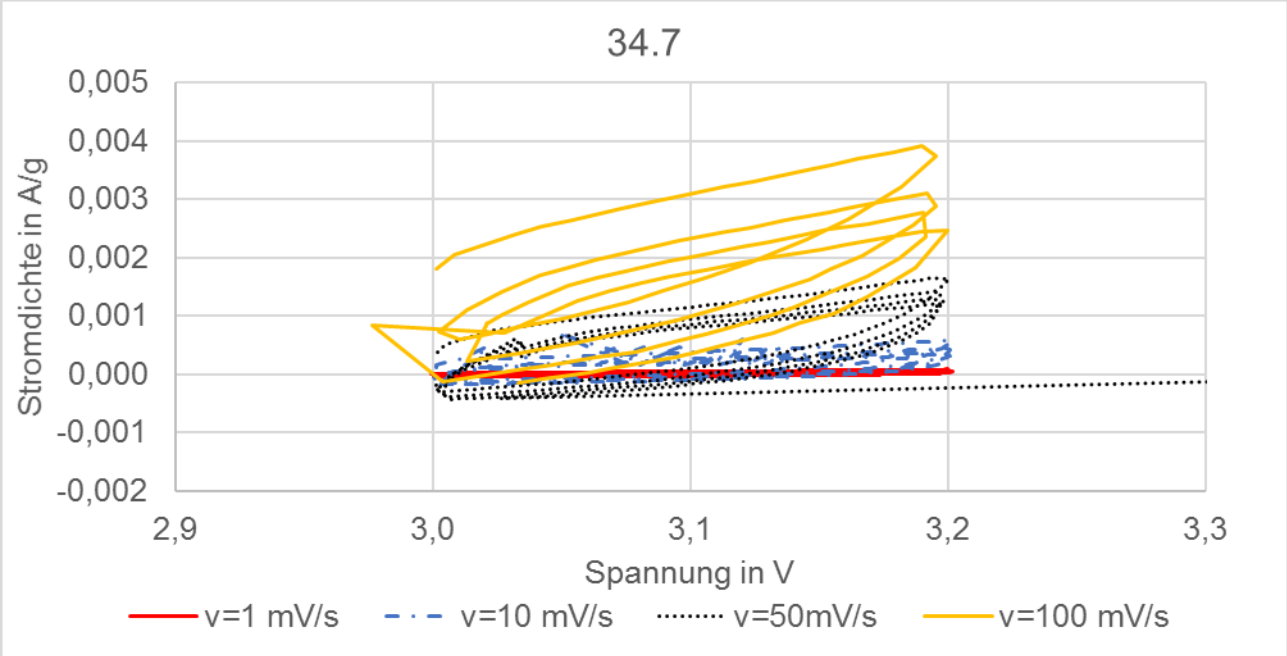


Abb.7.21: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 34.7 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 0% Ladezustand

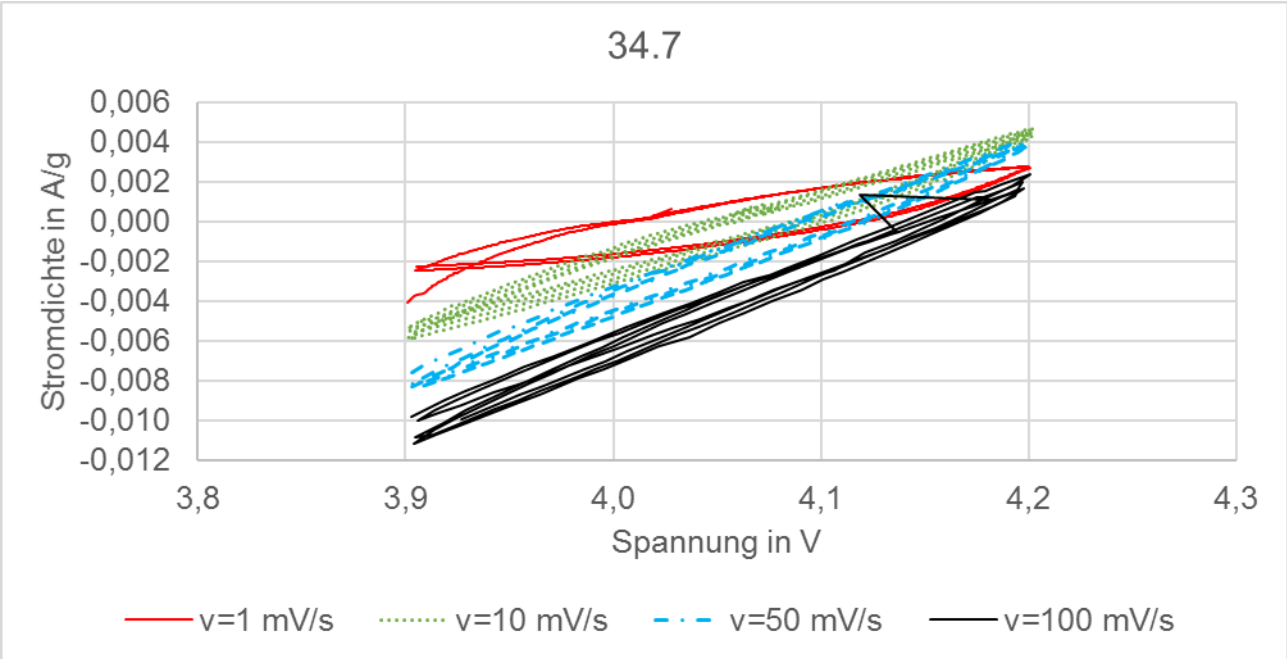


Abb.7.22: Stromdichte-Spannungs-Diagramm der Probe 34.7 bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und 100% Ladezustand

Die Werte für die Doppelschichtkapazitäten können in Tabelle 14 abgelesen werden. Bei diesen Messungen fällt auf, dass sich nur sehr geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Proben zeigen. Erwartungsgemäß sollte die Kinetik der Proben der Serie 34 etwas langsamer sein, dies wird jedoch von den Messungen der Doppelschichtkapazität nicht bestätigt. Die Unterschiede zwischen 0% Ladezustand und 100% Ladezustand sind

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

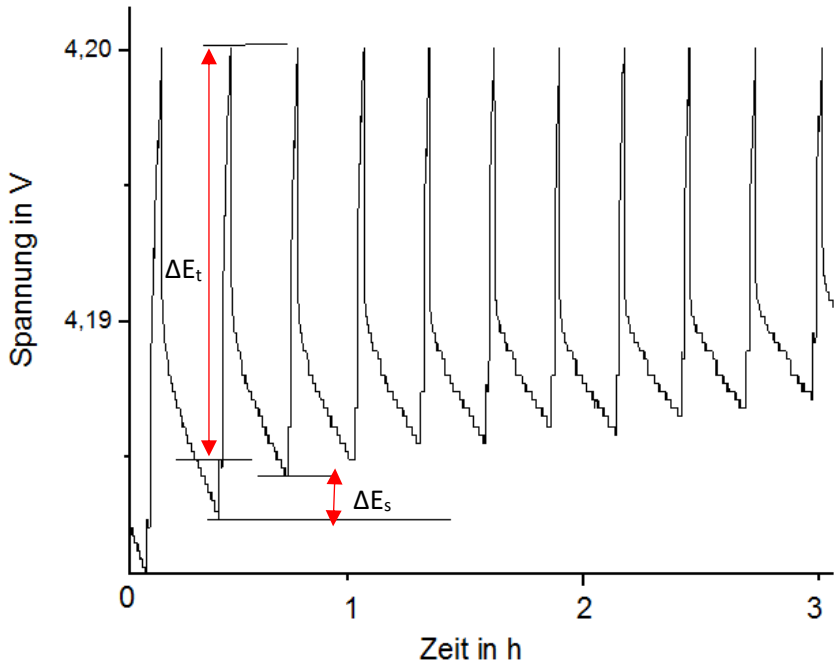
allerdings für die geringeren Scangeschwindigkeiten sehr hoch. Eventuell sind diese Messungen durch eine Überlagerung mit Pseudokapazitäten beeinflusst. Pseudokapazitäten entstehen z.B. durch langsamere Ad- oder Absorptionsprozesse mit zugehöriger Redoxreaktion.

Vorschubgeschwindigkeit (V/s)	Cdl (F) 32.5.	Cdl (F) 32.7.	Cdl (F) 34.3.	Cdl (F) 34.7.	
0,1	0,011	0,011	0,009	0,007	Ladezustand 0%
0,05	0,014	0,013	0,012	0,010	
0,01	0,021	0,016	0,019	0,016	
0,001	0,034	0,031	0,030	0,030	
Vorschubgeschwindigkeit (V/s)	Cdl (F) 32.5.	Cdl (F) 32.7.	Cdl (F) 34.3.	Cdl (F) 34.7.	
0,1	0,007	0,007	0,007	0,005	Ladezustand 100%
0,05	0,020	0,016	0,018	0,012	
0,01	0,092	0,084	0,082	0,068	
0,001	1,310	1,265	1,157	0,981	

Tabelle 15: Doppelschichtkapazität bei 0 und 100% Ladezustand und unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten

7.3 Galvanostatic Intermittent Titration Technique

Für die GITT-Methode wurde an die Knopfzellen ein Strom-Puls-Programm angelegt. Dies hätte über einen Bereich von 3-4,2 V passieren sollen. Durch eine Fehleinstellung am Messgerät wurden die Pulse jedoch nur bei 100% Ladezustand durchgeführt und somit konnten in der zur Verfügung stehenden Zeit nur die entsprechenden Daten ausgewertet werden (siehe Abb.7.20).



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abb.7.23: GITT-Auswertung der Probe 32.7 beim Aufladen

7.3.1 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient des Lithiums wurde mittels GITT wieder für das hauseigene und das zugekaufte Material bestimmt. Dabei zeigen sich bei dem Hauseigenen größere Abweichungen in den erhaltenen Werten als bei dem Material von BASF (siehe Tabelle 15). Im Durchschnitt liegt der Diffusionskoeffizient des Lithiums für das hauseigene Material bei $5{,}58 \cdot 10^{-9}$ cm²/s und für das zugekaufte Material bei $2{,}84 \cdot 10^{-9}$ cm²/s. Aus der Literatur sind nur Werte für andere bekannte in Batterien eingesetzte Materialien bekannt. So liegt der Diffusionskoeffizient des Lithiums in $LiCoO_2$ bei 10^{-10}-10^{-8} cm²/s und für $LiMn_2O_4$ bei 10^{-11}-10^{-9} cm²/s. [25]

Kathode	Diffusionskoeffizient (cm²/s)
32.7.	7,67E-10
32.8.	1,04E-08
34.3	5,62E-10
34.7	5,12E-09

Tabelle 16: Diffusionskoeffizienten Lithium

7.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit erfolgte mittels Widerstandsmessung. Als blockierende Elektroden wurden Gold und Aluminiumfolie verwendet. Außerdem wurde der Einfluss des in der Elektrodenmischung zugefügten Carbon Black und des Anteils der Aktivmasse untersucht. Bei den Messungen zeigte sich, dass das Material mit 15 Gewichtsprozent Carbon Black, 75 Gewichtsprozent NMC und 10 Gewichtsprozent PVDF-Binder die größte Leitfähigkeit aufweist. Auffällig ist jedoch, dass die Elektrodenmischung mit 78 Gewichtsprozent NMC und 12 Gewichtsprozent Carbon Black eine geringere Leitfähigkeit zeigt als das Material mit nur 10 Gewichtsprozent Carbon Black (siehe Tabelle 17). Dies könnte eventuell in einem Messfehler begründet sein. Um sicher zu sein, dass die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode und nicht der Metalle, die für die blockierende Elektrode verwendet wurden, gemessen wurde, wurden die erhaltenen Werte mit den Leitfähigkeiten für Gold und Alufolie aus der Literatur verglichen. Diese liegen für Gold bei $45 \cdot 10^6$ S/m und bei Alufolie $37 \cdot 10^6$ S/m. [12]

elektrische Leitfähigkeit (S/m)	Elektrodenmischung NMC – CB – Binder w%
3,14E-09	75-15-10
9,34E-11	78-12-10
1,61E-09	80-10-10

Tabelle 17: elektrische Leitfähigkeit der unterschiedlichen Elektrodenmischungen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es eine Reihe von elektrochemischen und physikalischen Daten für die Elektrolytlösung aus EC/DMC 1:1 mit unterschiedlichen Konzentrationen an $LiPF_6$ und das Kathodenmaterial $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ zu ermitteln.

Aus den Messungen zum Elektrolyten konnten einige Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die höchste Leitfähigkeit wird bei einer Konzentration von 1 mol/l erreicht. Bei höheren Konzentrationen hingegen sinkt die Leitfähigkeit deutlich ab. Dies kann zum einen durch die erhöhte Viskosität und somit durch die eingeschränkte Mobilität der Teilchen erklärt werden und zum anderen durch die Bildung von Ionen-Assoziatien und somit der Blockade der Ladungsträger untereinander.
- Die Daten zur Überführung haben gezeigt, dass der Anteil an transportiertem Strom für die Anionen mit steigender Konzentration immer größer wird und für die Kationen bei 2 mol/l $LiPF_6$ fast gegen 0 geht. Dies könnte auch in einer Bildung von Ionen-Assoziaten begründet sein.
- Der Diffusionskoeffizient sowie der Dissoziaionsgrad des Lithiums in Lösung sinken erwartungsgemäß mit steigender Konzentration.

Die Untersuchungen des Kathodenmaterials haben ergeben, dass

- das hauseigene Material eine geringere spezifische Oberfläche und Porenvolumen aber viel größere Porendurchmesser aufweist als das kommerziell erhältliche Material.
- bezüglich der Austauschstromdichte das intern synthetisierte Material eine bessere Kinetik aufweist und der Symmetriefaktor für beide getesteten Materialien 0,5 beträgt.
- die spezifische Kapazität des internen Materials höher ist als die des zugekauften.
- sich die Doppelschichtkapazität hingegen für beide Materialien gleich verhält.
- der Diffusionskoeffizient des Lithiums in der Elektrode mit den Werten in der Literatur vergleichbar ist.
- die elektrische Leitfähigkeit vergleichsweise gering ist.

Abschließend konnte gezeigt werden, aufgrund des Leitfähigkeitsmaximums der Elektrolytlösung bei einer Konzentration von 1 mol/l sich eine Konzentrationserhöhung des Leitsalzes in Batteriesystemen negativ auf die Leistung auswirkt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Des Weiteren zeigten die Untersuchungen, dass das über Co-Präzipitation hergestellte Elektrodenmaterial gute Eigenschaften aufweist, wobei sich der große Porendurchmesser positiv auf die elektrochemische Leistung auszuwirken scheint.

9 Literaturverzeichnis

[1] J.-P. Zhu, Q.-B. Xu, H.-W. Yang, J.-J. Zhao, G. Yang, Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol.11 (2011)

[2] C.H. Hamman, W. Vielstich, Elektrochemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, (2005)

[3] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, Electrochimica Acta (2004)

[4] T. Kawamura, S. Okada, J.-I. Yamaki, Journal of Power Sources 156 (2006)

[5] M.C. Smart, J.F. Whitacre, B.V. Ratnakumar, K. Amine, Journal of Power Sources 168 (2007)

[6] B. Lin, Z. Wen, Z. Gu, S. Huang, Journal of Power Sources 175 (2008)

[7] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods, fundamentals and applications, , ed. Wiley (Hoboken), (2001)

[8] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, ed., Hermann Cinétique électrochimique, (Paris) (1996)

[9] M. E. Orazem, B. Tribollet: Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons. Inc., (2008)

[10] Autolab Application Note BAT03, Galvanostatic Intermittent Titration Technique, (2014)

[11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: Journal of the American Chemical Society. Band 60, Nr. 2, (1938)

[12] P. Kippax, Product manager Diffraction Systems, Messung von Partikelgrößen mittels moderner Laserbeugungstechniken, Malvern Instruments Ltd.,

[13] M. Nimmervoll, Herstellung und Charakterisierung eines leistungsfähigen und kosteneffektiven Kathodenmaterials (Li-Ni-Mn-Co-O-Mischoxide (NMC) für Lithium-Ionen Batterien, (2016)

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

[14] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, Journal of Power Sources 196 (2011)

[15] L.O. Valøen, J. N. Reimers, Transport Properties of $LiPF_6$-Based Li-Ion Battery Electrolytes, Journal of the electrochemical society, Vol. 152 (2005)

[16] S.-I. Lee, U.-H. Jung, Y.-S. Kim, M.-H. Kim, D.-J. Ahn, H.-S. Chun, Korean J. Chem. Eng., 19(4), (2002)

[17] A.M. Hashem, R.S. El-Tawil, M. Abutabl, A.E. Eid, Pristine and coated LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 as positive electrode materials for li-ion batteries. Res. Eng. Struct. Mat., (2015)

[18] Y. Liang, X. Han, X. Zhou, J. Sun, Y. Zhou, Electrochemistry Communications 9 (2007)

[19] S. Yang, X. Wang, Z. Liu, Q. Chen, X. Yang, Q. Wei,Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21 (2011)

[20] F. Du, L. Peng, 5th International Conference on Education, Management, Information and Medicine (2015)

[21] L. Wang, J. Zhao, X. He, J. Gao, J. Li, C. Wan, C. Jiang, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012)

[22] M.C. Smart, J.F. Whitacre, B.V. Ratnakumar, K. Amine, Journal of Power Sources 168 (2007)

[23] P.Periasamy, N.Kalaiselvi, H.S. Kim, Int. J. Electrochem. Sci., 2 (2007)

[24] P. B. Samarasingha, A. Wijayasinghe, M. Behm, L. Dissanayake, G. Lindbergh, Solid State Ionics 268 (2014)

[25] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, Journal of Power Sources (2010)

[26] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Auflage. Von Nils Wiberg. Walter de Gruyter, Berlin/New York, 1995. 2033 S., geb. 158.00 DM. ISBN 3–11–012641–9

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

10 Abbildungsverzeichnis

[1.1] http://www1.ict.fraunhofer.de/deutsch/scope/ae/Libattery.gif (28.8.2016)

[1.2] http://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/ (28.8.2016)

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN