

**Untersuchungen zum Ionentransport in
konzentrierten Flüssigelektrolyten für
Lithiumionenbatterien**

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Fabian Sälzer, M.Sc.

geboren in Bochum

Marburg, 2019

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling

in der Zeit von Juli 2016 bis September 2019 angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
am 14.11.2019 als Dissertation angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. Ulrich Tallarek

Abgabedatum: 12.09.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.2019

Hochschulkennziffer: 1180

Erklärung

Ich versichere, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation mit dem Titel

*Untersuchungen zum Ionentransport in konzentrierten Flüssigelektrolyten für
Lithiumionenbatterien*

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 12.09.2019

Fabian Sälzer

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling für die Möglichkeit der Promotion in seiner Arbeitsgruppe, das interessante und herausfordernde Thema sowie die gute fachliche Unterstützung und Betreuung meiner Arbeit.

Weiterhin möchte ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Tallarek dafür danken, dass er sich freundlicher Weise dazu bereiterklärt hat, das Zweitgutachten zu übernehmen.

Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer danke ich für seine Mitwirkung in der Prüfungskommission und der damit verbundenen Bewertung meiner Arbeit.

Meinen simulierenden Kooperationspartnern aus Utah, Dengpang Dong und Prof. Dr. Dmitry Bedrov, danke ich für die unterstützenden Molekulardynamik-Simulationen und den fachlichen Austausch.

Außerdem möchte ich den Bachelor- und Masterstudenten Felix Franke, Daniel Sima, Selina Schneider, Dietrich Püschel, Christoph König, Jacqueline Winkler und Clemens Müller für die Unterstützung insbesondere bei der praktischen Arbeit danken.

Den aktuellen und auch den mittlerweile ehemaligen Mitgliedern der AG Roling, die meinen Weg begleitet haben, namentlich Olaf Burghaus, Rigobert Donner, Marvin Cronau, Marc Duchardt, Melanie Förster, Christoph König, Sebastian Kranz, Tobias Kranz, Moritz Kroll, Vanessa Miß, Sandra Müller, Lars Pescara, Diemo Renz, Stefan Spannenberger, Philipp Bron, Martin Opitz, Jens Wallauer, Sebastian Paulig, Nico Kaiser, Stephan Bradler und Valon Lushta, gilt mein Dank für die unermüdlichen fachlichen und außerfachlichen Diskussionen. Das gute Arbeitsklima und der Gruppenzusammenhalt haben den Arbeitsalltag für mich immer sehr angenehm gestaltet.

Den Mitarbeitern von RHD INSTRUMENTS Marcel Drüschler, Benedikt Huber, Jens Wallauer und Stefan Spannenberger möchte ich für die stete Unterstützung bei Fragen und Ideen bezüglich Messaufbauten, Messungen sowie Auswertesoftware danken.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Bepperling, insbesondere Katja Bender, sowie den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Kröschel und Herrn Frommknecht, insbesondere Herrn Frommknecht, gilt mein Dank für die Reparaturen, Neu- und Weiterentwicklungen sowie Anfertigungen der von mir benötigten Apparaturen und Messaufbauten.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen meine Freunde, die mich tatkräftig unterstützt, aber auch abseits des Fachlichen bestens unterhalten und aufgeheitert haben. Entschuldigt bitte, dass ich euch nicht alle namentlich erwähne, aber ihr seid einfach zu zahlreich. Ich hoffe, ihr fühlt euch dennoch angesprochen.

Florian Lange und Lars Sattler gebührt ein zusätzlicher Dank für das geduldige, gründliche und kritische Korrekturlesen der Arbeit.

Zum Abschluss möchte ich meiner Familie und meiner Freundin Katja für die Unterstützung, Aufheiterung und Ablenkung danken. Außerdem vielen Dank dafür, dass ihr mich immer noch so ertragt und unterstützt wie ich bin.

Vorwort

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2016 bis September 2019 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling angefertigt. Es handelt sich um eine gekürzte Fassung, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse sind in folgenden Artikeln in Fachzeitschriften veröffentlicht:

D. Dong, F. Sälzer, B. Roling, D. Bedrov, „*How efficient is Li^+ ion transport in solvate ionic liquids under anion-blocking conditions in a battery?*“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 29174-29183.

F. Sälzer, L. Pateras Pescara, F. Franke, C. Müller, J. Winkler, M. Schwalm, B. Roling, „*Ion Transport Properties of Highly Concentrated Non-Flammable Electrolytes in a Commercial Li-Ion Battery Cell: Ionic Liquid/Lithium Salt Mixtures vs. Solvate Ionic Liquids*“, submitted to *Batteries & Supercaps*.

Obwohl es sich um eine in deutscher Sprache verfasste Arbeit handelt, wird das anglo-amerikanische Zahlenformat verwendet, um eine Übereinstimmung und Vereinheitlichung mit den Veröffentlichungen zu erzielen.

Abkürzungsverzeichnis

ALD	<i>atomic layer deposition</i> , Atomlagenabscheidung
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMIm	<i>N</i> -Ethyl- <i>N'</i> -methylimidazolium
eNMR	<i>electrophoretic</i> NMR, elektrophoretische NMR
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , und andere
FSI	Bis(fluorosulfonyl)imid
G1	Ethylenglykoldimethylether, Monoglyme
G2	Diethylenglykoldimethylether, Diglyme
G3	Triethylenglykoldimethylether, Triglyme
G4	Tetraethylenglykoldimethylether, Tetraglyme
G5	Pentaethylenglykoldimethylether, Pentaglyme
Glyme	(Oligo-)Ethylenglykoldimethylether
IL	<i>ionic liquid</i> , ionische Flüssigkeit
LIB	Lithiumionenbatterie
LiCoO ₂	Lithiumkobaltat
LiMn ₂ O ₄	Lithiummanganat
LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} O ₂	Lithium-Nickel-Kobalt-Manganat
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz
PFG-NMR	<i>pulsed field gradient</i> -NMR, gepulste Feldgradienten NMR
PyR ₁₃	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -propylpyrrolidinium
QIL	<i>quasi-ionic liquid</i> , quasi-ionische Flüssigkeit
SEI	<i>solid electrolyte interphase</i> , Festelektrolytinterphase
SS	<i>steady state</i> , stationärer Zustand
Tetraglyme	Tetraethylenglykoldimethylether, G4
TFSI	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
TLM	<i>transmission line model</i>

Formelsymbole

α	theoretische Überföhrungszahl ohne Kreuzkorrelationen
α^*	BRUGGEMAN-Exponent
β	Korrelationsparameter
γ	Aktivitätskoeffizient
Δ	Differenzoperator
ε_P	Porosität
μ_i	chemisches Potential
μ_i°	chemisches Standardpotential
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemisches Potential
Φ	thermodynamischer Faktor
φ	elektrisches Potential
φ_{Lsg}^0	elektrisches Potential im Elektrolyten zu Beginn
φ_{Lsg}^{SS}	elektrisches Potential im Elektrolyten im stationären Zustand
φ_{Nernst}^{SS}	elektrisches Potential an der Grenzfläche im stationären Zustand bestimmt durch die NERNST-Gleichung
σ	Leitfähigkeit
σ_M	elektrische Leitfähigkeit
σ_e	elektronische Leitfähigkeit
σ_{ion}	ionische Leitfähigkeit
σ_{ion}^{eff}	effektive ionische Leitfähigkeit in einer Pore
σ_{++}	ONSAGER-Transportkoeffizient für die Kationen
σ_{--}	ONSAGER-Transportkoeffizient für die Anionen
σ_{+-}	ONSAGER-Transportkoeffizient für die Kreuz-Korrelationen
σ_+^s	Eigenbeitrag der Kationen zu σ_{++}
σ_{++}^d	Beitrag der Kation-Kation-Korrelation zu σ_{++}
σ_-^s	Eigenbeitrag der Anionen zu σ_{--}
σ_{--}^d	Beitrag der Anion-Anion-Korrelation zu σ_{--}
τ	Tortuosität, Verweildauer eines Lösungsmittelmoleküls im Komplex
τ_{eff}	effektive Tortuosität

τ_{geo}	geometrische Tortuosität
ω	Kreisfrequenz
A	(Querschnitt-)Fläche
a_i	Aktivität
a_{+-}	gemittelte Ionenaktivität, $a_{+-} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$
a_{Salz}	Aktivität des gelösten Salzes, $a_{Salz} = a_{+-}^2$
B	beispielhafte thermodynamische Größe
C_{chem}	chemische Kapazität
C_{DL}	Doppelschichtkapazität
c_i	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
D_i^*	Selbstdiffusionskoeffizient
\bar{D}_i	chemischer Diffusionskoeffizient
D_{Salz}	Salzdiffusionskoeffizient
D_{Salz}^{eff}	effektiver Salzdiffusionskoeffizient in einer Pore
$D_i(\sigma)$	Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient
D_{Li}	Diffusionskoeffizient des Li-Glyme-Komplexes
d	Differentialoperator
d	Elektrodenabstand
d_K	effektive als Komplex zurückgelegte Wegstrecke
E	elektrische Feldstärke
E_{Lsg}^0	elektrische Feldstärke im Elektrolyten zu Beginn
H_R	HAVEN-Verhältnis
I	elektrische Stromstärke
I_0	Stromstärke zu Beginn
I_{SS}	Stromstärke im stationären Zustand
i	imaginäre Einheit
J	Fluss
$J^{Migration}$	Migrationsfluss
J^{SS}	Fluss im stationären Zustand
j	Stromdichte

j_0	Stromdichte zu Beginn
j_{SS}	Stromdichte im stationären Zustand
K	Proportionalitätskonstante
l_{ideal}	ideale Porenlänge
l_{real}	reale Porenlänge
m	ARCHIE-Exponent
N	Teilchenzahl
N_M	MACMULLIN-Zahl
n	Stoffmenge, Anzahl individueller Schritte
Q	elektrische Ladung
R	elektrischer Widerstand
R_{CT}	Ladungsdurchtrittswiderstand
R_{ion}	migrativer ionischer Widerstand in einer porösen Elektrode
R_S	Festphasentransportwiderstand in einer porösen Elektrode
$R_{Li^+}^{abc}$	Lithiumionenwiderstand in einer porösen Elektrode unter anionenblockierenden Bedingungen.
R_0^{GF}	Grenzflächenwiderstand zu Beginn
R_{SS}^{GF}	Grenzflächenwiderstand im stationären Zustand
$\vec{R}_i(t)$	Verschiebungsvektor
$\langle \Delta \vec{R}_i^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat
$\vec{r}_{i,k}(t)$	mikroskopischer Verschiebungsschritt
T	Temperatur
t	Zeit
t_i^σ	Überföhrungszahl
t_+^{abc}	Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen
t_i^{PFG}	Transportzahl
t_i^u	Mobilitätsüberföhrungszahl
U	elektrische Spannung
u_i	Mobilität
V	Volumen
$V_{Elektrode}$	Elektrodenvolumen

V_{Pore}	Porenvolumen
v_i	Driftgeschwindigkeit
x	Ortskoordinate
x_i	Molenbruch
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
Z_{pe}	Impedanz einer porösen Elektrode
$Z_{pe,C}$	Impedanz einer porösen blockierenden Elektrode
$Z_{pe,CT}$	Impedanz einer porösen Elektrode mit Umsetzung
z_i	Ladungszahl

Ausgewählte Naturkonstanten

zitiert nach^[1]

Allgemeine Gaskonstante	R	$8.314472(15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
AVOGADRO-Konstante	N_A	$6.02214199(47) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
BOLTZMANN-Konstante	k_B	$1.3806503(24) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	ε_0	$8.8541878128(13) \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Elementarladung	e	$1.602176462(63) \cdot 10^{-19} \text{ A s}$
FARADAY-Konstante	F	$96485.3415(39) \text{ A s mol}^{-1}$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung	3
2.1	Lithiumionenbatterie	3
2.2	Solid Electrolyte Interphase	6
2.3	Ionische und quasi-ionische Flüssigkeiten	8
2.4	Ionentransport in Flüssigkeiten	10
2.4.1	Diffusion	11
2.4.2	Migration und ionische Leitfähigkeit	13
2.4.3	Überführungszahlen	15
2.4.4	Korrelierte Bewegungen und Onsager-Formalismus	20
2.5	Ionentransport in porösen Elektroden	27
2.5.1	Impedanzverhalten poröser Elektroden	29
3	Kumulativer Teil	33
3.1	Wie schnell ist der Li^+ -Ionentransport in quasi-ionischen Flüssigkeiten unter Anionenblockade in einer Batterie?	33
3.2	Ionentransporteigenschaften von hochkonzentrierten nicht-brennbaren Elektrolyten in einer kommerziellen Lithiumionenbatteriezelle: Ionische Flüssigkeit / Lithiumsalz Mischungen vs. quasi-ionische Flüssigkeiten.....	37
4	Zusammenfassung	43
5	Summary	45
6	Ausblick	47
7	Literaturverzeichnis	50
A	Veröffentlichungen	61

1 Einleitung und Motivation

Elektrizität ist in der heutigen Welt und dem menschlichen Alltag allgegenwärtig. Die zunehmende Elektrifizierung hat dazu geführt, dass die Menschheit in nahezu allen Bereichen mit elektrischen Geräten in Kontakt tritt und teilweise sogar von ihnen abhängig ist. Besonders die weiter fortschreitende Digitalisierung in Kombination mit der Entwicklung transportabler Elektronik führt dazu, dass elektrische Geräte ständige Begleiter sind. Um den Strombedarf zu decken, muss die entsprechende Menge an elektrischer Energie erzeugt bzw. umgewandelt werden, was in der Vergangenheit vor allem über Kohle- und Kernkraftwerke abgedeckt wurde. Im Rahmen des Klimaschutzes soll allerdings die Emission von Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid sowie das Aufkommen umweltschädlicher radioaktiver Abfälle reduziert werden.^[2,3] Die aus diesem Grund in Deutschland und Europa ausgerufene Energiewende sieht vor, dass ein stetig wachsender Teil der elektrischen Energie aus sogenannten regenerativen oder erneuerbaren Energien wie Windkraft und Solarenergie gewonnen werden soll.^[4–6] Da diese allerdings sowohl regionalen als auch saisonalen Schwankungen unterworfen sind, werden Transport und Speicherung der elektrischen Energie zukünftig eine bedeutende Rolle spielen.^[7]

Zusätzlich soll auch der Verkehr zunehmend elektrifiziert werden, um auf diese Weise die durch Verbrennung fossiler Energieträger wie Erdgas und Erdöl auftretenden Emissionen von Treibhausgasen zu reduzieren.^[7,8] Die Elektromobilität erfordert somit ebenfalls ein Speichermedium für elektrische Energie. Für die drei genannten Bereiche Zwischenspeicherung in der Energiegewinnung, Elektromobilität und transportable Elektronik werden insbesondere hohe Energiedichten benötigt, weswegen sich für dieses Anforderungsprofil elektrochemische Energiespeicher wie Batterien gut eignen, in denen elektrische Energie durch elektrochemische Reaktionen in chemische Energie und umgekehrt umgewandelt wird.^[7] Wurden in der Vergangenheit ausschließlich Kombinationen von galvanischen Elementen mit dieser Bezeichnung versehen, ist es mittlerweile ebenso üblich, auch einzelne Elemente als Batterie zu klassifizieren.^[9] Im Volksmund ist der Begriff der Batterie in erster Linie für Systeme mit einer irreversiblen Entladungsreaktion reserviert. Kann diese rückgängig gemacht werden, die Batterie also nach Entladung wieder aufgeladen werden, wird gemeinhin der Begriff des Akkumulators verwendet. In der Fachsprache wird dagegen zwischen primären und sekundären Batterien unterschieden.^[9,10] Je nach Anwendungsgebiet müssen die eingesetzten Batteriesysteme unterschiedlichen Anforderungen gerecht werden, weshalb viele verschiedene Konzepte entwickelt werden.^[7,9]

Neben der Erforschung neuer Materialien ist die Charakterisierung bereits vorhandener Systeme sowie ein möglichst tiefgreifendes Verständnis der elektrochemischen Prozesse innerhalb einer Batterie von Bedeutung. Ziel der Untersuchungen können dabei Eigenschaften der Elektrodenmaterialien, Grenzflächenphänomene zwischen Elektrode und Elektrolyt sowie die Eigenschaften des Elektrolyten selbst sein.^[11–15] In Lithiumionenbatterien (LIBs), die mittlerweile einen großen Teil der verwendeten sekundären Batterien ausmachen, dient der Elektrolyt ausschließlich dem Transport der Lithiumionen zwischen den Elektroden.^[15,16] Dadurch ist neben der generellen elektrischen Leitfähigkeit, welche sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit umfasst, die sogenannte Überführungszahl für die Lithiumionen von Bedeutung.^[17] Die Überführungszahl einer bestimmten Ionensorte ist ein Maß dafür, wie gut der betrachtete Elektrolyt diese im Vergleich zu den übrigen Ionensorten zu transportieren vermag. Im Fall der LIBs wird eine möglichst hohe Lithiumionen-Überführungszahl angestrebt, da die Lithiumionen die einzige elektrochemisch aktive Komponente von Relevanz innerhalb des Elektrolyten darstellen.^[17,18] Allerdings ist die experimentelle Bestimmung und Diskussion von Überführungszahlen sehr anspruchsvoll, da verschiedene Ansätze existieren, die unter Umständen verschieden definierte Transport- und Überführungszahlen beschreiben und so unterschiedliche Informationen liefern können.^[18–26]

Als Elektrolytsysteme dienen zur Zeit Gemische aus organischen Carbonaten mit einem gelösten binären Lithiumsalz.^[12] Diese stellen allerdings aufgrund von hohen Dampfdrücken und leichter Entflammbarkeit Sicherheitsrisiken dar, weswegen sicherere Alternativen entwickelt werden. In Forscherkreisen werden dafür insbesondere konzentrierte Elektrolytsysteme diskutiert.^[12,27–37] In diesen konzentrierten Elektrolyten können sich die verschiedenen Ionen nicht mehr unabhängig voneinander bewegen und korrelierte Ionenbewegungen gewinnen zunehmend an Bedeutung.^[20,38–41] Besonders die Kation-Anion-Korrelationen können dabei einen großen Einfluss auf die verschiedenen Transportparameter eines Elektrolyten ausüben.^[20,42–44]

Ziel dieser Forschungsarbeit sollte es sein, alternative konzentrierte Elektrolyte im Hinblick auf ihre Eignung in Lithiumionenbatterien zu untersuchen, wozu Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten mit einem Lithiumsalz sowie quasi-ionische Flüssigkeiten ausgewählt wurden. Für diese Elektrolyte sollten verschiedene Transportparameter näher untersucht sowie ein tieferes Verständnis der Richtungskorrelationen zwischen den verschiedenen vorliegenden Ionen gewonnen werden.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

2.1 Lithiumionenbatterie

Die Lithiumionenbatterie, erstmalig kommerziell durch SONY im Jahr 1991 eingeführt, hat sich mittlerweile als Hauptakteur in der mobilen Elektronik sowie der immer stärker wachsenden Elektromobilität etabliert.^[45-47] Dies ist angesichts ihres hohen Wirkungsgrades von über 90% und ihrer hohen Zellspannung sowie der damit verbundenen hohen Energiedichte nicht verwunderlich.^[46,48] Erste Versuche mit elementarem, metallischem Lithium als negativer Elektrode scheiterten aufgrund der hohen Reaktivität des Alkali-metalls und durch Dendritenbildung verursachte Kurzschlüsse in der Batteriezelle.^[49] Den Durchbruch brachte die Verwendung zweier Interkalationsverbindungen für Lithiumionen als Elektrodenmaterialien, bei denen keine Dendritenbildung auftritt.^[50,51] Der moderne Aufbau einer LIB sowie ihre Funktionsweise soll nun im Detail anhand von Abbildung 1 betrachtet werden.

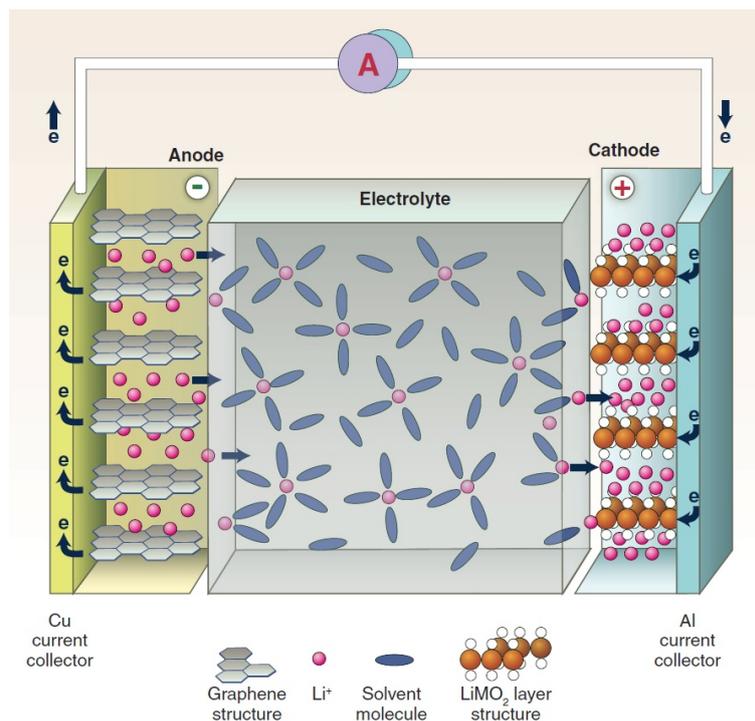
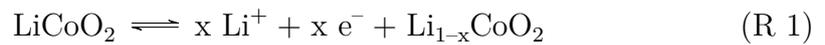


Abbildung 1: Schematische Darstellung von Aufbau und Funktionsweise einer Lithiumionenbatterie während des Entladevorgangs.^[52,53]

Im Wesentlichen besteht eine LIB aus einer negativen Elektrode, die im Entladevorgang als Anode fungiert, einer positiven Elektrode, im Entladevorgang die Kathode, sowie einem ionenleitenden Elektrolyten zwischen den beiden Elektroden.

Als aktives Material der negativen Elektrode wird meist Graphit verwendet, da lithierter Graphit ein nur unwesentlich positiveres Standardreduktionspotential als elementares Lithium besitzt und somit ebenfalls hohe Zellspannungen ermöglichen kann.^[16,46] Die Graphitpartikel sind dabei auf einem metallischen Stromabnehmer aus Kupfer aufgebracht, welcher das Zu- und Ableiten der Elektronen sowie die Kontaktierung zum äußeren Stromkreis übernimmt. Als positive Elektrode werden meist lithiumhaltige Übergangsmetalloxide mit Schichtstruktur und möglichst positivem Elektrodenpotential wie zum Beispiel Lithiumkobaltat (LiCoO_2), Lithiummanganat (LiMn_2O_4) oder Lithium-Nickel-Kobalt-Manganat ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$) verwendet.^[13,15] Um die elektronische Leitfähigkeit innerhalb der positiven Elektrode zu verbessern, werden die meist nur mäßig leitenden Übergangsmetalloxide mit Leitruß vermischt.^[54] Als metallischer Stromabnehmer kommt an dieser Stelle Aluminium zum Einsatz. Als Elektrolyt dient in der Regel ein Gemisch aus organischen, aprotischen Alkylcarbonaten wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, in welchen ein binäres Lithiumsalz, meist Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF_6), gelöst ist.^[11] Der elektronische Kontakt der beiden Elektroden wird mithilfe eines porösen Separators unterbunden, welcher mit dem flüssigen Elektrolyten getränkt wird. Die beiden Stromabnehmer sind elektronisch über eine Stromquelle oder einen Verbraucher miteinander verbunden, was im Gesamten den äußeren Stromkreis bildet.

Im entladenen Zustand befinden sich die Lithiumionen innerhalb des Kristallgitters der positiven Elektrode. Im Verlauf des Ladeprozesses werden diese aus ihrem Kristallgitter herausgelöst und durch den Elektrolyten zur negativen Elektrode transportiert. Dort angelangt durchlaufen die Lithiumionen einen Interkalationsprozess und werden in die Struktur der negativen Elektrode eingebettet. Infolge des Entladeprozesses werden die Lithiumionen aus der negativen Elektrode deinterkaliert, sie wandern erneut durch den Elektrolyten und werden anschließend wieder in die positive Elektrode integriert. Somit laufen formal folgende elektrochemische Reaktionen ab, wobei beispielhaft Graphit und LiCoO_2 als Elektrodenmaterialien angenommen werden:



Der Elektrolyt hat dabei keinen Anteil an den Redoxreaktionen und dient ausschließlich dem Transport der Lithiumionen. Die Elektronen werden über den äußeren Stromkreislauf zu den Elektroden transportiert, wobei sie beim Entladevorgang durch einen Verbraucher geleitet werden. Dadurch, dass die Lithiumionen unverändert bleiben und im elektro-

chemischen Gleichgewicht mit den verschiedenen Phasen stehen, haben sie keinen Anteil an der verrichteten Arbeit. Diese wird ausschließlich durch die übertragenen Elektronen geleistet, welche unterschiedliche elektrochemische Potentiale innerhalb der beiden Elektrodenmaterialien aufweisen.^[55] Sowohl die Elektroden als auch der Elektrolyt bestimmen Energiegehalt und Leistung einer Batteriezelle, wodurch sie die Stellschrauben darstellen, die im Hinblick auf eine Leistungssteigerung optimiert werden sollten. Da in dieser Arbeit der Elektrolyt im Vordergrund steht, werden die Elektrodenmaterialien und deren Eigenschaften nicht weiter behandelt.

Um als gut geeigneter Elektrolyt für LIBs zu gelten, sollten im Allgemeinen die folgenden Eigenschaften erfüllt werden:^[49]

- hohe ionische Leitfähigkeit
- hohe Lithiumionen-Überführungszahl
- hohe Löslichkeit des verwendeten Salzes
- elektrochemische Stabilität über den verwendeten Spannungsbereich
- chemische Stabilität gegenüber den übrigen Zellkomponenten
- thermische Stabilität über einen möglichst hohen Temperaturbereich
- Wirtschaftlichkeit
- Umweltfreundlichkeit

Für Flüssigelektrolyte gilt zusätzlich die Prämisse, dass sie über einen möglichst großen Temperaturbereich im flüssigen Zustand vorliegen sollten. Da eine Stabilität besonders gegenüber der negativen Elektrode nur schwer gewährleistet werden kann, wird an dieser Stelle eine Zersetzung bewusst in Kauf genommen, worauf in Kapitel 2.2 detaillierter eingegangen wird. Die allgemein verwendeten organischen Alkylcarbonate weisen neben ihren vorteilhaften Eigenschaften auch diverse negative auf. So sind sie zum Beispiel leicht flüchtig und entflammbar, was besonders bei einer Beschädigung der Batterie problematisch werden kann.^[11] Das vielfach eingesetzte Leitsalz LiPF_6 zeigt eine leichte Hydrolysierbarkeit unter Freisetzung von Fluoridionen bzw. Fluorwasserstoff, was ebenfalls als negativer Umstand angesehen wird.^[12] Aus diesen Gründen werden in Forscherkreisen verschiedene Alternativen bezüglich Lösungsmittel und Leitsalz diskutiert, wobei konzentrierte Elektrolyte mit einer hohen Ionendichte erfolversprechende Eigenschaften aufzuweisen scheinen.^[12,27–37] Auf die zwei Sorten konzentrierter Elektrolyte, die auch Gegenstand dieser Arbeit sind, wird in Kapitel 2.3 detaillierter eingegangen.

2.2 Solid Electrolyte Interphase

Für eine Batterie mit hohem Energiegehalt wird eine hohe Zellspannung angestrebt. Da sich diese durch die Differenz der Elektrodenpotentiale ergibt, sollte die negative Elektrode ein stark negatives und die positive Elektrode ein stark positives Potential aufweisen. Dabei kann sich allerdings das Problem ergeben, dass die Elektrodenpotentiale außerhalb des elektrochemischen Spannungsfensters des verwendeten Elektrolyten liegen, wodurch dieser an der Elektrode zersetzt wird.^[56,57] Dieses Verhalten ist insbesondere von den Alkalimetallen, allen voran Lithium, aber auch lithiiertem Graphit bekannt.^[49,56–61] Die unlöslichen Reaktionsprodukte der Zersetzungsreaktion zwischen Elektrode und Elektrolyt scheiden sich auf der Elektrodenoberfläche ab, wodurch eine zusätzliche Grenzschicht entsteht, welche als *solid electrolyte interphase* (SEI) bezeichnet wird.^[59] Im Allgemeinen wird angenommen, dass die SEI, sobald sie eine ausreichende Dicke erreicht hat, als elektronischer Isolator wirkt und somit den Elektrolyten vor weiterer Zersetzung schützt. Allerdings lässt sie trotzdem weiterhin einen Transport der Lithiumionen zur Elektrodenoberfläche zu. Somit ist die SEI sowohl für die Funktion als auch für die Zyklenstabilität moderner LIBs verantwortlich.^[11,12,57,59] Allerdings kann in der Realität keine komplette Isolierung der Elektrode erreicht werden, weswegen die SEI infolge weiterer Wachstums- und Alterungsprozesse gleichzeitig die Lebensdauer der Batterien limitiert.^[59,62–64] Dementsprechend ist das Verständnis über die Bildung, den Aufbau und die Funktionsweise der SEI elementar für die Weiterentwicklung von LIBs. Das vorherrschende Modell zum Aufbau der SEI, schematisch gezeigt in Abbildung 2, beschreibt zwei unterschiedliche Schichten.

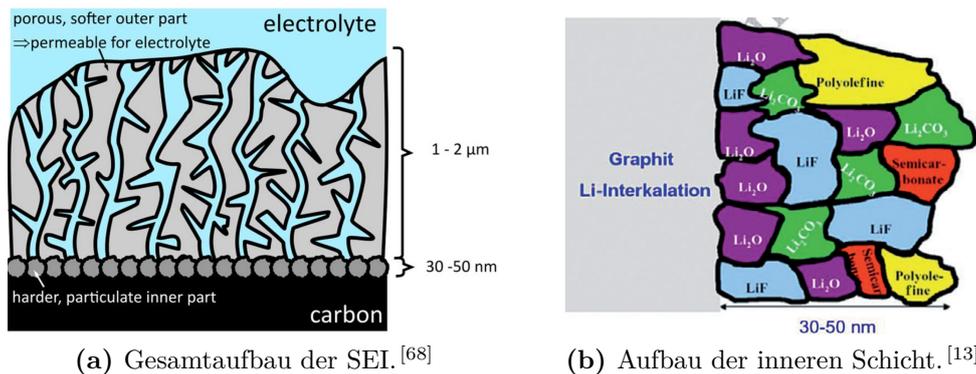


Abbildung 2: Aufbau der SEI nach dem vorherrschenden Zweischichtmodell.

Die als kompakt und hart beschriebene innere SEI besteht dabei zum größten Teil aus anorganischen Salzen wie Lithiumcarbonat, Lithiumfluorid, Lithiumhydroxid oder Lithiumoxid. Neben der Zersetzung des verwendeten Anions an der negativen Elektrode wird

der inneren SEI der mehrfache Elektronenübertrag auf das Lösungsmittel und den damit verbundenen Zersetzungsprodukten zugeschrieben. Die äußere SEI besteht dagegen vorrangig aus alleinigen Zersetzungsprodukten des Lösungsmittels und weist daher eine eher weiche, poröse und polymerartige Struktur auf.^[65-67]

Es wird angenommen, dass ausschließlich die innere SEI sowohl den Ladungsdurchtritt der Lithiumionen als auch die Passivierungseigenschaften gegenüber der Elektrolytzersetzung bestimmt.^[68] Dabei wird davon ausgegangen, dass sich jene wie ein Festelektrolyt verhält und demnach die Lithiumionen an die Elektrode leitet, aber für Elektronen, Lösungsmittelmoleküle und Anionen unpassierbar bleibt.^[57,59,60,65,66] Allerdings zeigen andere Untersuchungen, dass sich redoxaktive Moleküle wie Ferrocen an den Elektroden umsetzen lassen und somit als Überspannungsschutz dienen könnten, was mit den zuvor beschriebenen Eigenschaften nicht vereinbar ist.^[11,12,69-71] Daraus kann geschlossen werden, dass auch die innere SEI über Poren verfügen könnte und somit kein Festphasentransport, sondern ein Transport über die Elektrolytphase innerhalb dieser Poren vorliegt.^[68,72] Sollte letzteres zutreffen, könnten sich bei Batteriebetrieb oder elektrochemischen Experimenten im Labor Konzentrationsgradienten innerhalb der SEI ausbilden. Dies wurde bislang vernachlässigt, könnte sich jedoch unter Umständen negativ auswirken.

Sowohl Forschung als auch Industrie bemühen sich um Kontrolle der SEI-Eigenschaften. Von diesen sind Bildungsgeschwindigkeit, Dicke und weiteres Wachstum besonders wichtig, um den irreversiblen Kapazitätsverlust einzudämmen, während der SEI-Widerstand bei Betrachtung der Leistungsdichte der Batterie von Interesse ist. Neben Alternativen für Lithiumsalz und Lösungsmittel werden dafür Additive eingesetzt, welche in geringen Konzentrationen zugesetzt werden. Auf diese Weise soll die SEI-Bildung *in-situ* unterstützt und gesteuert werden. Es werden verschiedene Ansätze verfolgt, unter denen die Schaffung einer fluoridhaltigeren SEI oder die Erzeugung quervernetzter Carbonatnetzwerke nur zwei von vielen darstellen. Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Additivs die SEI-Eigenschaften massiv beeinflussen kann.^[11,12,70,72]

Abschließend kann zum Forschungsstand der SEI gesagt werden, dass sie elementar für die Funktion von Batterien und elektrochemischen Messungen mit entsprechenden Elektroden ist. Vieles an ihr entzieht sich jedoch noch immer dem Verständnis, insbesondere die Mechanismen des Transports von Ionen und Molekülen sind noch immer nicht endgültig verstanden und bedürfen weiterer Ergründung.^[57,73]

2.3 Ionische und quasi-ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) gelten definitionsgemäß Salze mit einem Schmelzpunkt von unter 100 °C.^[49,74] Diese für Salze sehr niedrige Schmelztemperatur kann durch Kombination von großen Kationen und schwach koordinierenden Anionen realisiert werden. Das COULOMB-Potential nimmt mit steigendem Abstand der Ladungsschwerpunkte ab, was durch Verringerung der Gitterenthalpie in einem niedrigeren Schmelzpunkt resultiert. Durch asymmetrische organische Reste kann zusätzlich die Ausbildung eines Translationsgitters verhindert werden.^[49] In Abbildung 3 sind ausgewählte Beispiele für in ILs verwendete Kationen und Anionen veranschaulicht.

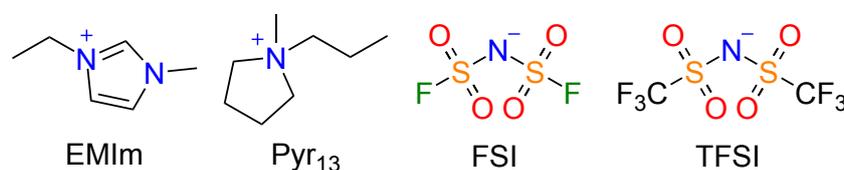


Abbildung 3: Schematische Darstellung ausgewählter Beispiele für in ionischen Flüssigkeiten verwendete Kationen und Anionen. Die vollständigen Namen können dem Abkürzungsverzeichnis entnommen werden.

Diese nur aus Ionen aufgebauten Flüssigkeiten weisen eine Reihe von interessanten physikochemischen Eigenschaften auf. So besitzen sie zunächst einen sehr geringen Dampfdruck, was sie für Anwendungen im Vakuum qualifiziert. Die damit einhergehende schwere Entflammbarkeit macht ILs zu möglichen alternativen Lösungsmitteln in der Energieforschung. Die zusätzlich hohen elektrochemischen Stabilitätsfenster von bis zu 6 V sind für Batterieanwendungen ebenfalls nicht zu vernachlässigen. Reine ILs zeigen zudem hohe ionische Leitfähigkeiten im Bereich von herkömmlichen Batterieelektrolyten.^[35–37,49,75–81] Durch die hohe Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten verschiedener Kationen und Anionen können die physikochemischen Eigenschaften von ILs stark variiert und so an das zu lösende Problem angepasst werden.^[36,49]

Für eine Verwendung als Elektrolyt in LIBs muss allerdings noch ein Lithiumsalz zugegeben werden, womit die ILs nur als Lösungsmittel dienen können. Bei Salzzugabe zeigt sich jedoch aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen Lithiumionen und Anionen eine starke Zunahme der Viskosität bei gleichzeitiger Abnahme der ionischen Leitfähigkeit.^[82–86] Aus diesem Grund wären ILs mit Lithium als Kation von Interesse, sodass dieses als Teil eines größeren, lithiumhaltigen Komplexkations, welches nur schwach mit den Anionen interagiert, bereits Bestandteil der IL ist und nicht zusätzlich eingebracht werden muss. Aufgrund der hohen Ladungsdichte der Lithiumionen ist dieses Unterfangen allerdings nur schwer zu realisieren.

Dieser Fragestellung folgend konnten PAPPENFUS *et al.* (*et alii*, und andere) zeigen, dass sich 1:1-Mischungen aus bestimmten Lithiumsalzen und (Oligo-)Ethylenglykoldimethylethern (Glyme) physikochemisch wie ILs verhalten, indem die Lithiumionen von den Glyme-Molekülen so stark komplexiert werden, dass beide zusammen ein komplexes Kation bilden.^[87] Aus diesem Grund wurde für diese Mischungen der Begriff der quasi-ionischen Flüssigkeiten (QILs) eingeführt.^[21,88] Für lithiumhaltige QILs kommen Glyme-Moleküle mit vier oder fünf Sauerstoffatomen infrage, wobei lediglich vier das Lithiumion direkt koordinieren.^[89–91] Die Lösungsmittelmoleküle stehen in direkter Konkurrenz zu den Koordinationsstellen des verwendeten Anions, weswegen nur schwach koordinierende Anionen wie FSI oder TFSI dazu geeignet sind, QILs zu bilden.^[21,92] In Abbildung 4 ist die Struktur einer solchen QIL am Beispiel von LiTFSI in Tetraglyme (G4) gezeigt.

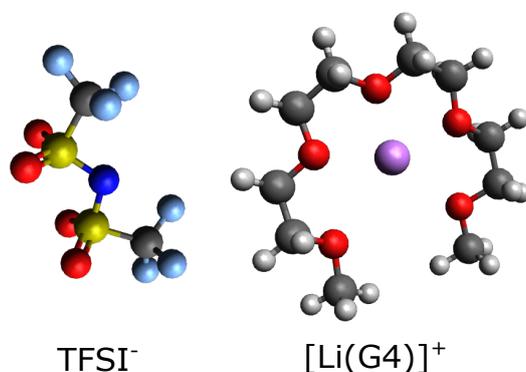


Abbildung 4: Schematische Darstellung der quasi-ionischen Flüssigkeit LiTFSI in G4.

Die physikochemischen Eigenschaften der QILs müssen im Hinblick auf eine Eignung als Batterieelektrolyte differenzierter betrachtet werden. Sie zeigen unter normalen Betriebsbedingungen hohe elektrochemische Stabilität sowie weder leichte Flüchtigkeit noch Entflammbarkeit, was analog zu ILs ein gesteigertes Interesse als sicherere Alternative zu Carbonatelektrolyten erklärt.^[21,88,93–95] QILs zeigen weiterhin ionische Leitfähigkeiten im Bereich 1 mS cm^{-1} , was vergleichbar mit denen konzentrierterer IL/Lithiumsalz Mischungen ist.^[21,27,86,96] Allerdings gibt es widersprüchliche Ergebnisse und Interpretationen, was den Lithiumionentransport innerhalb der QILs angeht.^[20,21] Diese Unterschiede werden damit erklärt, dass sich die verschiedenen Ionen in diesen hochkonzentrierten Systemen nicht mehr unabhängig voneinander bewegen können, wie es für verdünnte Elektrolyte angenommen wird. Somit müssen Richtungskorrelationen zwischen den Bewegungen der Ionen berücksichtigt werden, was unter Umständen große Unterschiede in verschiedenen Transportparametern, Messgrößen, Berechnungen oder Modellen bedeuten kann.^[20,38,42,97]

2.4 Ionen-transport in Flüssigkeiten

Grundsätzlich besitzen alle Teilchen einer Flüssigkeit oberhalb einer Temperatur von 0 K Translationsfreiheitsgrade, wodurch sie sich ständig bewegen. Diese zufällige Bewegung, die auch im thermodynamischen Gleichgewicht beobachtet werden kann, wurde zu Ehren ihres Entdeckers BROWNSche Molekularbewegung getauft.^[98,99] Sobald eine äußere Triebkraft das System aus dem Gleichgewicht bringt und somit mindestens eine Raumrichtung von den Teilchen bevorzugt angestrebt wird, findet eine gerichtete Bewegung entlang des Triebkraft-Gradienten statt, was gemeinhin als Teilchentransport bezeichnet wird.^[98,99] Allgemein wird ein Transportprozess nach der hauptsächlich transportierten Größe benannt. Es kann nahezu jede Teilcheneigenschaft und sogar die Teilchen selbst als Transportgröße dienen, wobei zu beachten ist, dass die vorhandenen Teilchen immer als Träger der zu transportierenden Größe dienen, aber nicht zwingend selbst makroskopisch bewegt werden.^[98,99]

Mathematisch wird der Transport durch die allgemeinen Flussgleichungen beschrieben, die beide universell auf jede Transportgröße anwendbar sind. Zur Veranschaulichung wird zunächst ein Teilchenfluss betrachtet. Dieser Fluss J ist nach Gleichung 1 als Anzahl der Teilchen ΔN definiert, die pro Zeitintervall Δt eine bestimmte Querschnittsfläche A passieren.^[98,99]

$$J = \frac{\Delta N}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

Zusätzlich kann der Teilchenfluss über die auslösende Triebkraft nach Gleichung 2 definiert werden, wobei dB/dx den örtlichen Gradienten der aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebrachten Größe B und K eine Proportionalitätskonstante darstellt, die je nach Transportprozess eine andere Materialeigenschaft beschreibt.^[98,99]

$$J = -K \cdot \frac{dB}{dx} \quad (2)$$

Das negative Vorzeichen sorgt dafür, dass der Fluss entgegen des Gradienten von hohen Werten zu niedrigen positiv definiert ist.^[98,99] Gleichung 2 darf allerdings nur im Bereich kleiner Auslenkungen und daraus folgend linearer Systemantwort angewendet werden, wobei die Proportionalitätskonstante unabhängig von der Auslenkung sein muss. Jeglicher Transportprozess hat somit das Ziel, das thermodynamische Gleichgewicht herzustellen.^[98,99]

2.4.1 Diffusion

Der Begriff der Diffusion ist historisch durch Adolf FICK geprägt, welcher jene als Teilchenfluss J_D entlang eines Konzentrationsgradienten dc/dx im nach ihm benannten ersten FICKschen Gesetz definierte:^[100,101]

$$J_D = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

Hierbei beschreibt die Proportionalitätskonstante D den sogenannten Diffusionskoeffizienten, welcher ein Maß für die Beweglichkeit der transportierten Teilchen darstellt. Allgemein steht hinter dem beobachteten Phänomen der Diffusion einer Teilchensorte i allerdings aus thermodynamischer Sicht ein Gradient deren chemischen Potentials μ_i . Dieses zeigt nach Gleichung 4 eine Aktivitätsabhängigkeit und, bei konstantem Aktivitätskoeffizienten γ_i , damit auch eine Konzentrationsabhängigkeit. Liegt ein konstantes chemisches Standardpotential μ_i° vor, kann demnach ein Gradient im chemischen Potential gleichbedeutend mit einem Konzentrationsgradienten sein. R beschreibt darin die allgemeine Gaskonstante, T die vorherrschende Temperatur und a_i die Aktivität der betrachteten Teilchensorte.^[98,99]

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln(a_i) = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln(\gamma_i \cdot c_i) \quad (4)$$

Gemeinhin wird die Bewegung einer Teilchensorte entlang ihres chemischen Potentialgradienten als chemische Diffusion bezeichnet. Im Fall von ionischen Systemen muss allerdings zusätzlich die Elektroneutralität gewahrt werden, weswegen die Diffusion von Ladungsträgern nicht unabhängig voneinander erfolgen kann. Für ein solches System kann ein effektiver Diffusionskoeffizient, im Fall eines in einem Lösungsmittel gelösten Salz auch Salzdifusionskoeffizient D_{Salz} genannt, eingeführt werden. Für ein binäres Salz ergibt sich dieser aus der in Gleichung 5 gezeigten Beziehung der chemischen Diffusionskoeffizienten \bar{D}_i der beiden Ionensorten, wobei das Lösungsmittel als konstante Matrix unberücksichtigt bleibt. Als Randbedingungen werden hierzu ein Gradient in der Salzkonzentration und daraus folgend neutrale Salzdifusion angenommen, sodass für die verschiedenen Flüsse folgender Zusammenhang besteht: $J_+ = J_- = J_{Salz}$.^[100,101]

$$D_{Salz} = \frac{2\bar{D}_+ \bar{D}_-}{\bar{D}_+ + \bar{D}_-} \quad (5)$$

Die langsamere Spezies bestimmt somit die Nettobewegung der beiden Ionensorten.

Um die Beweglichkeit von Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht infolge der BROWNSchen Molekularbewegung zu charakterisieren, wird der Begriff des Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^* eingeführt, welcher dementsprechend für die Bewegung einer bestimmten Spezies in Abwesenheit eines Gradienten steht.^[100,101] Experimentell kann dieser zum Beispiel durch Einbringen von Tracermolekülen in einer geringen Konzentration, zum Beispiel von Radionukliden im Rahmen der Radiotracermethode, bestimmt werden. Jedoch ist bei Verwendung dieser Methode zunächst nur der sogenannte Tracerdiffusionskoeffizient direkt zugänglich. Dieser beschreibt die einem chemischen Potentialgradienten folgende Bewegung eines Tracermoleküls, welche somit nicht vollständig dem Zufall überlassen ist. In der Regel fällt dabei der Tracerdiffusionskoeffizient geringer aus als der zugehörige Selbstdiffusionskoeffizient.^[100,101] Allerdings wird bei solchen Messungen meist angenommen, dass sich die beiden Diffusionskoeffizienten nicht stark voneinander unterscheiden und dadurch gleichgesetzt werden können.

Eine Möglichkeit, Selbstdiffusionskoeffizienten direkt experimentell zu ermitteln, stellt die sogenannte Feldgradienten-Kernspinresonanzspektroskopie (*pulsed field gradient nuclear magnetic resonance spectroscopy*, PFG-NMR-Spektroskopie) dar. Unter Verwendung verschiedener Magnetfeldpulse können so die Bewegungen einzelner Teilchensorten verfolgt werden, sofern sie über mindestens ein NMR-aktives Nuklid verfügen, welches für diese Teilchensorte im Vergleich zu den übrigen vorhandenen charakteristisch ist.^[17,102]

Über die in Gleichung 6 dargestellte DARKEN-DEHLINGER-Beziehung können die Selbstdiffusionskoeffizienten mit den zugehörigen chemischen Diffusionskoeffizienten unter Zuhilfenahme des thermodynamischen Faktors Φ_i verknüpft werden.^[100,101]

$$\bar{D}_i = D_i^* \cdot \Phi_i = D_i^* \cdot \frac{d \ln(a_i)}{d \ln(c_i)} = D_i^* \cdot \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_i)}{d \ln(c_i)} \right) \quad (6)$$

In einem idealen System ohne Wechselwirkung der Teilchen untereinander nimmt der thermodynamische Faktor einen Wert von eins an, wodurch chemischer Diffusionskoeffizient und Selbstdiffusionskoeffizient identisch werden.

Wird Gleichung 6 auf Gleichung 5 angewendet, um den Salzdifusionskoeffizienten mit den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen ausdrücken zu können, wird Gleichung 7 erhalten. Hierzu gilt zusätzlich aus Elektroneutralitätsgründen $c_+ = c_- = c_{Salz}$ und $a_+ = a_- = a_{+-}$, wobei a_{+-} einen gemittelten Aktivitätskoeffizienten beschreibt, für den $a_{+-} = \sqrt{a_{Salz}} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ gilt.^[20]

$$D_{Salz} = \frac{2 \cdot D_+^* \cdot D_-^*}{D_+^* + D_-^*} \cdot \frac{d \ln(a_{+-})}{d \ln(c_{Salz})} = \frac{D_+^* \cdot D_-^*}{D_+^* + D_-^*} \cdot \frac{d \ln(a_{Salz})}{d \ln(c_{Salz})} \quad (7)$$

2.4.2 Migration und ionische Leitfähigkeit

Die Wanderung von Ladungsträgern in einem elektrischen Feld wird als Migration bezeichnet. Der infolge des elektrischen Potentialgradienten $d\varphi/dx$ verursachte Ladungsträgerfluss J_M kann gemäß der allgemeinen Flussgleichung definiert werden, wobei E die elektrische Feldstärke angibt. ^[98,99,103]

$$J_M = -\sigma_M \cdot \frac{d\varphi}{dx} = \sigma_M \cdot E \quad (8)$$

Die Proportionalitätskonstante σ_M ist dabei als elektrische Leitfähigkeit ein Maß für die Beweglichkeit aller Ladungsträger des betrachteten Mediums innerhalb eines elektrischen Feldes. Die elektrische Leitfähigkeit stellt eine materialspezifische Größe dar, die über Gleichung 9 mit den Systemabmessungen der Querschnittfläche A und dem Elektrodenabstand d sowie der messbaren Systemgröße des elektrischen Widerstands R verknüpft werden kann. ^[98,99,103]

$$\sigma_M = \frac{1}{R} \cdot \frac{A}{d} = \sigma_e + \sigma_{ion} \quad (9)$$

Die elektrische Leitfähigkeit stellt dabei die Summe aus elektronischem σ_e und ionischem σ_{ion} Beitrag dar. ^[98,99,103] Innerhalb eines metallischen Leiters wird davon ausgegangen, dass sich nur die Elektronen bewegen, während diese innerhalb eines reinen Ionenleiters keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit liefern. Somit tragen innerhalb einer Elektrolytlösung ausschließlich die darin gelösten Ionen den gesamten elektrischen Strom. Die elektrische Stromstärke I ist demnach über Gleichung 10 als Änderung der Ladungsmenge ΔQ innerhalb des betrachteten Zeitintervalls Δt definiert. ^[98,99,103,104]

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad (10)$$

Wird der Ladungsträgerfluss als auf die Durchtrittsfläche normierte Stromstärke, die sogenannte Stromdichte j , angesehen, kann durch Kombination der Gleichungen 8 und 9 das allgemein bekannte OHMSche Gesetz erhalten werden, wobei die elektrische Potentialdifferenz als Spannung U bezeichnet wird. ^[98,99,103,104]

$$I = \frac{U}{R} \quad (11)$$

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wirkt auf die darin befindlichen Ladungsträger eine elektrische Kraft, die diese je nach ihrer Ladung in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode beschleunigt. Gleichzeitig entsteht durch Wechselwirkungen mit dem die Ladungsträger umgebenden Medium eine der Ladungsträgerbewegung entgegenwirkende

Reibungskraft. Durch die Wechselwirkung dieser beiden Kräfte stellt sich für jeden einzelnen Ladungsträger eine konstante Driftgeschwindigkeit v_i durch das umgebende Medium ein. Diese ist nach Gleichung 12 direkt mit der zugehörigen Ladungsträgermobilität u_i verknüpft, welche eine intrinsische Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger in Reaktion auf ein elektrisches Feld beschreibt.^[98,103]

$$v_i = u_i \cdot E \quad (12)$$

Sind verschiedene Ladungsträger in einem Medium vorhanden, bewegen sich alle entsprechend ihrer jeweiligen Mobilität. Dementsprechend kann geschlussfolgert werden, dass jede Art von Ladungsträger einen Anteil σ_i zur elektrischen Leitfähigkeit gemäß Gleichung 13 beiträgt.^[98,103]

$$\sigma_i = z_i \cdot u_i \cdot c_i \cdot F \quad (13)$$

Hierbei steht z_i für die Ladungszahl, c_i für die Konzentration und F für die FARADAY-Konstante. Innerhalb eines idealen Elektrolyten ergibt sich die ionische Leitfähigkeit der gesamten Lösung aus der Summe der Einzelbeiträge der verschiedenen Ionen:^[103]

$$\sigma_{ion} = \sum \sigma_i \quad (14)$$

Über die in Gleichung 15 gezeigte NERNST-EINSTEIN-Beziehung kann die Mobilität und damit auch die ionische Leitfähigkeit einer Spezies mit einem Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizienten $D_i(\sigma)$ ausgedrückt werden.^[100,101]

$$D_i(\sigma) = \frac{RT}{z_i F} \cdot u_i = \frac{RT}{z_i^2 F^2 c_i} \cdot \sigma_i \quad (15)$$

In idealen Elektrolytlösungen entspricht der Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient dem Selbstdiffusionskoeffizienten. In realen Elektrolyten weichen diese allerdings voneinander ab. Das Verhältnis aus diesen beiden Größen wird als HAVEN-Verhältnis H_R bezeichnet und dient somit als ein Maß für vorhandene interionische Wechselwirkungen:^[100,101]

$$H_R = \frac{D_i^*}{D_i(\sigma)} \quad (16)$$

Über diese Beziehungen kann die Beweglichkeit von Molekülen und Ladungsträgern schneller und einfacher miteinander verglichen werden, wobei etwaige vorhandene Korrelationen zwischen den Bewegungen verschiedener Teilchen berücksichtigt werden müssen, siehe Abschnitt 2.4.4.

2.4.3 Überführungszahlen

In Elektrolytlösungen für LIBs ist nur der Transport und die Bewegung der Lithiumionen von Interesse, da diese für die Energiespeicherung relevant sind, während die Anionen keinen Beitrag liefern. Daher wäre für die Vergleichbarkeit und Optimierung von Elektrolyten für LIBs die Leitfähigkeit der Lithiumionen von stärkerem Interesse als die ionische Leitfähigkeit der gesamten Elektrolytlösung, welche auch die Anionen einschließt. Letztere ist allerdings experimentell leicht zugänglich, weshalb sie zumeist zur Charakterisierung und zum Vergleich herangezogen wird. Um die Leitfähigkeit einer einzelnen Ionenspezies zu charakterisieren, wird zumeist die sogenannte Überführungszahl t_i verwendet. Diese beschreibt den Anteil, den eine einzelne Spezies am Gesamtladungstransport besitzt, wie Gleichung 17 für das bisher benutzte Bild der Leitfähigkeiten veranschaulicht, wobei beachtet werden sollte, dass die Summe aller Überführungszahlen eins betragen muss.^[98,99,103]

$$t_i^\sigma = \frac{\sigma_i}{\sigma_{ion}} \quad (17)$$

Aufgrund der schwierigen experimentellen Bestimmung der Leitfähigkeit einer Ionensorte muss die Überführungszahl auf anderen Wegen ermittelt werden.^[99,103] Dabei kann für jeden Transportparameter eine eigene Überführungszahl definiert werden, die in idealen Elektrolytlösungen alle gleich sein müssen. In realen und besonders in konzentrierten Elektrolyten können sich diese allerdings bereits aufgrund der zu Hilfe gezogenen Transportparameter oder aber auch durch die experimentellen Bedingungen voneinander unterscheiden. Aus diesem Grund müssen sowohl die Definitionen als auch die experimentellen Randbedingungen bei der Interpretation und Verwendung der erhaltenen Überführungszahlen unbedingt berücksichtigt werden. Im Folgenden soll auf ausgewählte, vielfach angewendete Definitionen und Experimente eingegangen sowie auf die Besonderheiten und Gefahren bei Bestimmung und Interpretation der Ergebnisse hingewiesen werden.

Ein vielfach eingesetztes Experiment, um die Bewegungen einzelner Spezies zu beobachten, ist die PFG-NMR-Spektroskopie. Mit ihrer Hilfe lassen sich Selbstdiffusionskoeffizienten mehrerer Spezies gleichzeitig bestimmen. Über Gleichung 18 kann mithilfe der ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten eine Transportzahl t_i^{PFG} definiert werden. Der Name der Transportzahl soll zum Ausdruck bringen, dass es sich bei ihrer Bestimmung um eine Methode im Gleichgewicht handelt und sie von den aus Nicht-Gleichgewichtsmethoden erhaltenen Überführungszahlen abgrenzen.^[18,19,21,82]

$$t_i^{PFG} = \frac{x_i \cdot z_i^2 \cdot D_i^*}{\sum x_j \cdot z_j^2 \cdot D_j^*} \quad (18)$$

Hierbei steht x für den Molenbruch der betrachteten Spezies. Da es sich, wie bereits erwähnt, um eine Gleichgewichtsmethode handelt, sind korrelierte Bewegungen unterschiedlicher Ionen nur unzureichend abgebildet. Außerdem kann aus der Transportzahl zusätzlich noch kein Verhalten der Ladungsträger innerhalb eines elektrischen Feldes abgeleitet werden. Es fehlen demnach auch möglicherweise entscheidende Richtungsinformationen für den Ladungstransport.^[18,20,42]

Eine in den letzten Jahren erstarkte Methode zur Ermittlung von Überführungszahlen, welche die Realität bei Verwendung von elektrischen Potentialgradienten besser beschreibt, ist die sogenannte elektrophoretische NMR-Spektroskopie (eNMR). Diese macht sich die Vorteile der PFG-NMR-Spektroskopie zunutze und überlagert ein solches Experiment zusätzlich mit einem kurzen starken Spannungspuls, durch den die Ladungsträger in eine gerichtete Bewegung entlang des elektrischen Potentialgradienten gezwungen werden. Die Messgröße entspricht der Mobilität der einzelnen Ionenspezies, aus denen nach Gleichung 19 eine Mobilitätsüberführungszahl t_i^u definiert werden kann.^[22,98,105,106]

$$t_i^\sigma = t_i^u = \frac{x_i \cdot z_i \cdot u_i}{\sum x_j \cdot z_j \cdot u_j} \quad (19)$$

Die so bestimmte Überführungszahl berücksichtigt nun grundsätzlich gerichtete Bewegungen der Ionen sowie Richtungskorrelationen zwischen verschiedenen Ionensorten. Zu beachten ist allerdings, dass die Mobilitätsüberführungszahl nur einen elektrischen Potentialgradienten berücksichtigt, während sie das Verhalten der Ionen in Gegenwart von Gradienten im chemischen Potential alleine nicht zu beschreiben vermag.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung einer Überführungszahl ist die potentiostatische Polarisierung nach BRUCE und VINCENT.^[23] Bei diesem elektrochemischen Experiment werden Elektroden verwendet, die für die zu untersuchende Spezies durchlässig sind, allerdings blockierend für die übrigen Bestandteile reagieren. Soll zum Beispiel der Lithiumionentransport untersucht werden, sollten Elektroden aus elementarem Lithium verwendet werden. Wird nun für eine gewisse Zeit eine geringe Gleichspannung an die verwendeten Elektroden angelegt, wird ein Stromfluss innerhalb der zu analysierenden Elektrolytlösung verursacht. Auf kurzen Zeitskalen dominiert die Migration der verschiedenen Ionen die aufgezeichnete Stromstärke. Anschließend bildet sich durch die Umsetzung der Lithiumionen an den Elektroden ein Konzentrationsprofil aus, welches so lange anwächst, bis es einen stationären Zustand (*steady state*, SS) erreicht hat, dargestellt in Abbildung 5. Das entstandene Konzentrationsprofil induziert zusätzlich zum Migrationsstrom einen Diffusionsstrom der vorhandenen Ionen, wobei sich aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips für Anionen und Kationen ein identisches Konzentrationsprofil ausbildet. Im stationären

Zustand heben sich Migration und Diffusion für die blockierten Spezies auf, sodass diese keine gerichtete Bewegung mehr zeigen und die nun aufgezeichnete Stromstärke nur noch von den Lithiumionen getragen wird. Die auf diese Weise ermittelte kationische Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen (*anion blocking conditions, abc*) t_+^{abc} ergibt sich demnach aus dem Quotienten der Stromstärke im stationären Zustand I_{SS} und der zu Beginn des Experiments I_0 :^[23,25,107]

$$t_+^{abc} = \frac{I_{SS}}{I_0} \quad (20)$$

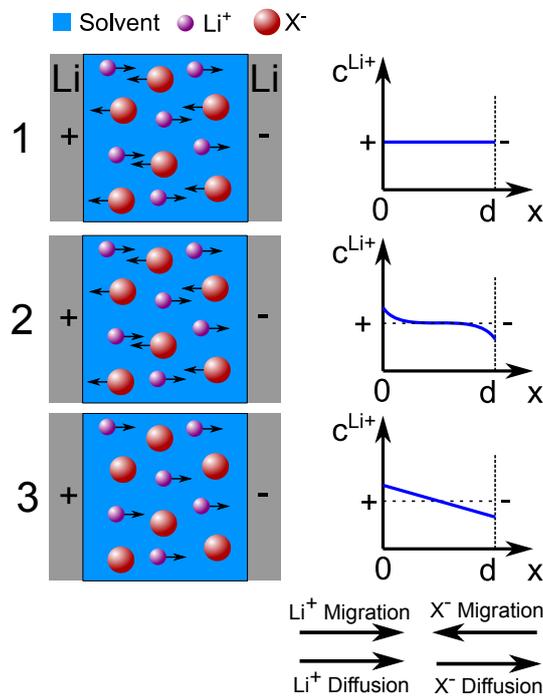


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines potentiostatischen Polarisierungsexperimentes inklusive zeitlichem Verhalten der Ladungsträger am Beispiel eines binären, monovalenten Elektrolyten. **1:** Beginn des Experiments, **2:** Ausbildung des Konzentrationsprofils, **3:** stationärer Zustand unter anionenblockierenden Bedingungen.

Da die Überföhrungszahl einen Elektrolytparameter darstellt, darf nur der Anteil der Spannung berücksichtigt werden, der innerhalb der Elektrolytlösung abfällt, wohingegen die Anteile der Elektrode|Elektrolyt-Grenzflächen als Störfaktoren in die aufgenommenen Stromstärken eingehen. Aus diesem Grund müssen diese entsprechend korrigiert werden, um ein korrektes Ergebnis zu erhalten. Die zusätzlich benötigten Parameter der Grenzflächenwiderstände zu Beginn R_0^{GF} und im stationären Zustand R_{SS}^{GF} werden in der Regel separat mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt.^[25,107,108]

$$t_+^{abc} = \frac{I_{SS} \cdot (\Delta\varphi - R_0^{GF} \cdot I_0)}{I_0 \cdot (\Delta\varphi - R_{SS}^{GF} \cdot I_{SS})} \quad (21)$$

Bei der Durchführung und Auswertung dieses Experiments können allerdings zwei Fallstricke identifiziert werden, die mit der Wahl der initialen Stromstärke und der daraus folgenden Anwendung von Gleichung 21 zusammenhängen. Wird I_0 wie beschrieben um die Grenzflächeneffekte korrigiert, darf jene erst nach Abschluss der Grenzflächenprozesse aufgenommen werden. Sollen die Grenzflächeneffekte zu Beginn ausgeschaltet werden, muss I_0 dagegen auf der Mikrosekunden-Zeitskala aufgenommen werden. Dabei sollte beachtet werden, dass die gängigen Potentiostaten nur über eine Zeitauflösung im Millisekunden-Bereich verfügen. Sollte dennoch dieser Weg gewählt werden, darf die initiale Stromstärke bei der Auswertung nicht um die nun eliminierten Grenzflächenwiderstände korrigiert werden. Da diese Fallstricke in der Literatur oftmals missachtet werden, fallen die auf diese Art ermittelten Überföhrungszahlen meist zu hoch aus und sollten daher mit Vorsicht betrachtet werden.^[20] Zusätzlich birgt die Verwendung von elementarem Lithium aufgrund seiner sehr hohen Reaktivität weitere Probleme, was ebenfalls dazu führt, dass die erhaltenen Ergebnisse einer genauen Prüfung unterzogen werden sollten.^[20,107] Die Übertragung desselben Experiments aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne unter Verwendung von Wechselspannung anstelle von Gleichspannung mittels EIS kann dagegen sowohl das Problem der Zeitauflösung als auch die Identifikation von Grenzflächeneinflüssen verbessern.^[20,26] Als Nachteil muss dabei allerdings eine längere Messzeit und damit eine stärkere Anfälligkeit bezüglich Instabilitäten der Elektrolytlösung gegenüber den Lithiumelektroden hingenommen werden. Die auf diese Weise bestimmte Überföhrungszahl t_+^{abc} beinhaltet nun analog zu der Mobilitätsüberföhrungszahl sowohl Bewegungsrichtungen der Ionen als auch Richtungskorrelationen zwischen verschiedenen Ionensorten. Zusätzlich wird durch die Ausbildung des Konzentrationsprofils die Überlagerung der Migration mit einem Diffusionsstrom sowie das Verhalten der Ionen innerhalb eines stationären Zustands unter anionenblockierenden Bedingungen berücksichtigt. Somit unterscheiden sich die drei vorgestellten Überföhrungszahlen hinsichtlich ihrer experimentellen Randbedingungen stark voneinander, was die im Folgenden weiter ausgeführten Konsequenzen für die erhaltenen Ergebnisse sowie die zugehörigen Interpretationen bedeutet.

Die mittels PFG-NMR-Spektroskopie bestimmten Transportzahlen beinhalten keine Richtungsinformationen und können somit Richtungskorrelationen nicht ausreichend wiedergeben. Dadurch gehen alle Bewegungen der entsprechenden Ionen positiv in die Transportzahl ein, wodurch sie meist höher ausfällt als ihre elektrochemischen Pendants und zusätzlich ausschließlich positive Werte annehmen kann.

Die Mobilitätsüberföhrungszahl beinhaltet sowohl Richtungsinformationen als auch Richtungskorrelationen zwischen den Ionenbewegungen, welche die Systemantwort auf Auslenkung durch einen elektrischen Potentialgradienten beschreiben. Für konzentrierte Elektrolyte konnten so bereits negative Überföhrungszahlen ermittelt werden.^[40,43,44] Diese Ergebnisse legen nahe, dass es möglich sein kann, dass Ionen aufgrund von Richtungskorrelationen elektrostatisch gesehen in die falsche Richtung migrieren. Kationen können demnach in negativ geladenen Komplexen vorliegen, wodurch sie durch Migration des gesamten Komplexes zur Anode transportiert werden anstatt zur Kathode.

Die Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen kann dagegen minimal einen Wert von null besitzen und keine negativen Werte annehmen. Dies kommt durch den zusätzlich vorhandenen Diffusionsstrom zustande, der selbst eine Migration in die falsche Richtung im stationären Zustand (über-)kompensiert, um einen Stromfluss durch die Messzelle zu ermöglichen. Solch starke Richtungskorrelationen werden die ermittelte Überföhrungszahl allerdings entsprechend vermindern.

Alle drei vorgestellten Überföhrungszahlen können sich somit in ihrem Wert und ihrer Aussage unterscheiden, obwohl sie alle im Rahmen ihrer Bestimmung richtig sind. Aus diesem Grund muss auf die Randbedingungen geachtet werden, wenn eine Überföhrungszahl vorgestellt oder in theoretischen Modellen verwendet wird. Selbst die beiden besprochenen elektrochemischen Überföhrungszahlen unterscheiden sich elementar voneinander. So ist die Mobilitätsüberföhrungszahl alleine nicht ausreichend, sobald Konzentrationsprofile entstehen, wohingegen die Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen nicht geeignet ist, reine elektrostatische Bewegungen zu beschreiben.

Diese beiden Überföhrungszahlen können allerdings Gleichung 22 folgend ineinander überföhrt werden.^[24]

$$t_i^{abc} = \left[1 + \frac{2RT\sigma_{ion}}{F^2 D_{Salz} c_{Salz}} \cdot \frac{d \ln(a_{+-})}{d \ln(c_{Salz})} \cdot (1 - t_i^u)^2 \right]^{-1} \quad (22)$$

Auf mögliche Arten von korrelierten Bewegungen und ihre Auswirkungen auf die verschiedenen Überföhrungszahlen wird in Kapitel 2.4.4 detaillierter eingegangen.

2.4.4 Korrelierte Bewegungen und Onsager-Formalismus

Zu Beginn dieses Unterkapitels soll zunächst eine mikroskopische Betrachtung der Diffusion stehen, um mit den an dieser Stelle gewonnenen Erkenntnissen komplexere Modelle aufbauen und verstehen zu können.

Die Bewegung von Teilchen ergibt sich aus der von diesen in einer bestimmten Zeit zurückgelegten Strecke, der sogenannten Verschiebung im Raum. Im Gleichgewicht bewegen sich die Teilchen makroskopisch nicht, weswegen die mittlere Verschiebung einen Wert von null annimmt. Mikroskopisch bewegen sich die Teilchen allerdings aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung ständig ungerichtet im Raum, weswegen das mittlere Verschiebungsquadrat von null verschieden sein muss. Mithilfe der EINSTEIN-Beziehung kann der Selbstdiffusionskoeffizient mit dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle (\Delta R_i(t))^2 \rangle$ einer Teilchensorte verknüpft werden, wobei Gleichung 23 für die Bewegung im dreidimensionalen Raum gilt.^[109] Der Parameter t gibt dabei die vergangene Zeit an.

$$D_i^* = \frac{\langle (\Delta R_i(t))^2 \rangle}{6t} \quad (23)$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat ergibt sich wiederum aus der Summe der Quadrate der Verschiebungen der einzelnen Teilchen einer Teilchensorte $\Delta \vec{R}_i(t)$ nach Gleichung 24, wobei N_i die Anzahl der Teilchen einer Sorte beschreibt.^[110,111]

$$\langle (\Delta R_i(t))^2 \rangle = \frac{1}{N_i} \cdot \lim_{t \rightarrow 0} \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^{N_i} (\Delta \vec{R}_i(t))^2 \right] \quad (24)$$

Für die Bewegung im thermodynamischen Gleichgewicht wird zumeist angenommen, dass diese vollkommen zufällig erfolgt. Diese Annahme trifft allerdings nur auf sehr kurze Zeitskalen zu, die experimentell nicht zugänglich sind. In real beobachtbaren Experimenten kann dagegen eine Selbstkorrelation beobachtet werden. Mathematisch kann dieser Sachverhalt veranschaulicht werden, indem die Verschiebung $\Delta \vec{R}_i(t)$ eines Teilchens zunächst als Ergebnis vieler kleiner Schritte mit den mikroskopischen Verschiebungsvektoren r_k betrachtet wird:^[111,112]

$$\Delta \vec{R}_i(t) = \sum_{k=1}^n \Delta \vec{r}_{i,k}(t) \quad (25)$$

Mithilfe der Gleichungen 23, 24 und 25 kann nun ein Ausdruck für den Selbstdiffusionskoeffizienten definiert werden, wobei der erste Summand innerhalb der runden Klammer auf der rechten Seite von Gleichung 26 die unkorrelierte Bewegung beschreibt, während der zweite Summand die Selbstkorrelation angibt.^[110-112]

$$D_i^* = \frac{1}{6N_i} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\sum_{i=1}^{N_i} \left(\sum_{k=1}^n (\Delta \vec{r}_{i,k}(t))^2 + 2 \sum_{k=1}^n \sum_{l \neq k}^n \vec{r}_{i,k}(t) \cdot \vec{r}_{i,l}(t) \right) \right] \quad (26)$$

Nach der linearen Antworttheorie kann die Reaktion eines Systems infolge einer kleinen Auslenkung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht mithilfe der Gleichgewichtsparameter beschrieben werden.^[113–115] Diesem Ansatz folgend kann wie folgt ein mikroskopischer Ausdruck der ionischen Leitfähigkeit gewonnen werden, wobei e die Elementarladung, k_B die BOLTZMANN-Konstante und V das betrachtete Volumen darstellt.^[111,112]

$$\sigma_{ion} = \frac{e^2}{6k_B TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[\left(\sum_{i=1}^{N_i} z_i \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \right] \quad (27)$$

Für einen binären monovalenten Elektrolyten ergibt sich daraus Gleichung 28.

$$\sigma_{ion} = \frac{e^2}{6k_B TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[\left(\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) - \sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right)^2 \right] \quad (28)$$

Anwendung der zweiten binomischen Formel führt schlussendlich zu Gleichung 29.

$$\sigma_{ion} = \frac{e^2}{6k_B TV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[\left(\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right)^2 - 2 \left(\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i(t) \right) \left(\sum_{j=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_j(t) \right) \right] \quad (29)$$

Daraus kann abgeleitet werden, dass sich die ionische Leitfähigkeit aus drei verschiedenen einzelnen Leitfähigkeitsbeiträgen zusammensetzt:^[111]

$$\sigma_{ion} = \sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-} \quad (30)$$

Gleichung 30 folgend kann der Schluss gezogen werden, dass σ_{++} den Transport der Kationen und σ_{--} denjenigen der Anionen beschreibt, wohingegen σ_{+-} für die korrelierte Bewegung von Kationen und Anionen steht. Analog zu Gleichung 26 können die Parameter σ_{++} und σ_{--} in einen Eigenbewegungsanteil σ_+^s bzw. σ_-^s und einen weiteren Anteil aufgeteilt werden, welcher die Wechselwirkungen der gleichnamigen Ionen untereinander beschreibt und mit σ_{++}^d bzw. σ_{--}^d bezeichnet wird. Ein positives Vorzeichen dieser Wechselwirkungsparameter bedeutet, dass sich die entsprechenden Ionen bevorzugt in dieselbe Richtung bewegen, während ein negatives Vorzeichen eine bevorzugte Bewegung in entgegengesetzte Richtungen anzeigt. Diese Zusammenhänge sind in den Gleichungen 31 und 32 veranschaulicht. Die an dieser Stelle formulierten Parameter σ_+^s und σ_-^s entsprechen

in diesem Bild den Leitfähigkeiten der Ionenspezies, die mithilfe der NERNST-EINSTEIN-Gleichung aus den zugehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten erhalten werden können.^[111]

$$\sigma_{++} = \sigma_+^s + \sigma_{++}^d = \frac{e^2}{6k_BTV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^{N_+} \Delta \vec{R}_i^2(t) + \sum_{i=1}^{N_+} \sum_{ii \neq i} \vec{R}_i(t) \cdot \vec{R}_{ii}(t) \right] \quad (31)$$

$$\sigma_{--} = \sigma_-^s + \sigma_{--}^d = \frac{e^2}{6k_BTV} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^{N_-} \Delta \vec{R}_i^2(t) + \sum_{i=1}^{N_-} \sum_{ii \neq i} \vec{R}_i(t) \cdot \vec{R}_{ii}(t) \right] \quad (32)$$

Somit wird deutlich, dass interionische Wechselwirkungen und korrelierte Ionenbewegungen eine große Rolle spielen können. In einer idealen Elektrolytlösung, in der alle interionischen Wechselwirkungsterme einen Wert von null annehmen, ergibt sich das erwartete Bild, sodass dieses Modell als in sich konsistent angesehen werden kann.

Eine weitere Betrachtungsweise aus einem anderen Blickwinkel ermöglicht der ONSAGER-Formalismus der irreversiblen Thermodynamik. Dieser theoretische Ansatz beschreibt die Reaktion eines Systems auf eine Auslenkung aus dem Gleichgewicht, wobei die Kopplung mehrerer Prozesse wie zum Beispiel Diffusion und Migration berücksichtigt werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass die resultierenden Flüsse miteinander gekoppelt sind, allerdings eine lineare Beziehung zwischen Fluss und Triebkraft besteht. Weiterhin werden kleine Auslenkungen angenommen, sodass an jeder Stelle das Konzept des lokalen Gleichgewichts gilt.^[116,117] Im Folgenden soll dieser Formalismus auf Ionenflüsse innerhalb eines binären, monovalenten Elektrolyten angewendet werden. Als Triebkraft wird eine Änderung im elektrochemischen Potential einer Ionensorte $\tilde{\mu}_i$ angenommen, welches sich nach Gleichung 33 aus dem chemischen μ_i und elektrischen Potential φ zusammensetzt.^[98,99,103]

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) + z_i F \varphi \quad (33)$$

Daraus ergibt sich die in Gleichung 34 gezeigte Matrix für die Ionenflüsse von Kationen und Anionen innerhalb eines binären, monovalenten Elektrolyten, wobei Leitfähigkeitskoeffizienten als Proportionalitätskonstanten dienen.^[20,116,117]

$$\begin{bmatrix} J_+ \\ J_- \end{bmatrix} = -\frac{1}{F^2} \begin{bmatrix} \sigma_{++} & \sigma_{+-} \\ \sigma_{-+} & \sigma_{--} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \\ \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \end{bmatrix} \quad (34)$$

Die Diagonalelemente stehen hierbei für die Bewegungen der Kationen und Anionen an sich, während die Nebendiagonalelemente die gekoppelte Bewegung der beiden beschreiben. Der schwedische Wissenschaftler Lars ONSAGER erhielt 1968 den Nobelpreis für Chemie für den Beweis, dass die Nebenelemente dieser Betrachtung in allen Fällen identisch

sind und somit $\sigma_{+-} = \sigma_{-+}$ gilt.^[118,119] Für die einzelnen Flüsse von Kationen und Anionen ergeben sich daraus die in den Gleichungen 35 – 38 gezeigten Zusammenhänge.^[20] Für alle folgenden Ausdrücke und Herleitungen wird Elektroneutralität im Elektrolyten angenommen, sodass folgende Randbedingungen gelten: $c_+ = c_- = c_{\text{Salz}}$, $a_+ = a_- = a_{+-}$.^[20]

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad (35)$$

$$= - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \left[F \frac{d\varphi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_+)}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[-F \frac{d\varphi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_-)}{dx} \right] \right) \quad (36)$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad (37)$$

$$= - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \left[-F \frac{d\varphi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_-)}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[F \frac{d\varphi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_+)}{dx} \right] \right) \quad (38)$$

Die resultierende Stromdichte ergibt sich nach Gleichung 39 aus der Kombination der beiden Flüsse von Kationen und Anionen.^[20]

$$j = F \cdot (J_+ - J_-) \quad (39)$$

Werden diese Gleichungen auf ein Experiment angewendet, bei dem ein elektrisches Potential angelegt wird, sich allerdings keine Konzentrationsgradienten bilden, wie zum Beispiel während eines eNMR-Experiments, gelten die folgenden Gleichungen 40 und 41, wobei die gesamte angelegte Spannung über die Elektrolytlösung abfällt, sodass die Randbedingungen $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{Lsg}^0$ und $d \ln(a_{+/-}) / dx = 0$ gelten.^[20]

$$J_+^{Migration} = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F} \frac{d\varphi_{Lsg}^0}{dx} - \frac{\sigma_{+-}}{F} \frac{d\varphi_{Lsg}^0}{dx} \right) = - \frac{d\varphi_{Lsg}^0}{dx} \left(\frac{\sigma_{++}}{F} - \frac{\sigma_{+-}}{F} \right) \quad (40)$$

$$J_-^{Migration} = - \left(-\frac{\sigma_{--}}{F} \frac{d\varphi_{Lsg}^0}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F} \frac{d\varphi_{Lsg}^0}{dx} \right) = - \frac{d\varphi_{Lsg}^0}{dx} \left(-\frac{\sigma_{--}}{F} + \frac{\sigma_{+-}}{F} \right) \quad (41)$$

Um die resultierende Stromdichte $j_{Migration}$ für dieses Experiment zu erhalten, werden die Gleichungen 40 und 41 in Gleichung 39 eingesetzt. Nach entsprechenden Vereinfachungen ergibt sich daraus Gleichung 42.^[20]

$$j_{Migration} = - \frac{d\varphi_{Lsg}^0}{dx} \cdot (\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}) = \sigma_{ion} \cdot E_{Lsg}^0 \quad (42)$$

Ein Vergleich von Gleichung 42 mit Gleichung 30 zeigt, dass beide Überlegungen zum selben Ergebnis führen, sodass die an dieser Stelle verwendeten Transportkoeffizienten

nach ONSAGER mit den bereits zuvor diskutierten Ionenverschiebungen im Gleichgewicht identifiziert werden können, wodurch sie eine anschauliche Bedeutung erhalten.^[20,42]

Als nächstes soll der ONSAGER-Formalismus auf ein potentiostatisches Polarisierungsexperiment, wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, angewendet werden. Die Stromdichte zu Beginn des Experiments ist durch Migration dominiert, sodass für diese Gleichung 42 herangezogen werden kann. Für den stationären Zustand können die folgenden Gleichungen 43 und 44 verwendet werden. Die angelegte Spannung fällt diesmal anteilig über die Elektrolytlösung und die Elektrode|Elektrolyt-Grenzfläche aufgrund der Durchtrittsreaktion der Kationen an den Elektroden ab, sodass als Randbedingungen $\Delta\varphi = \Delta\varphi_{Lsg}^{SS} + \Delta\varphi_{Nernst}^{SS}$ und $d \ln(a_{+/-})/dx \neq 0$ gelten.^[20]

$$J_+^{SS} = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \left[F \frac{d\varphi_{Lsg}^{SS}}{dx} + RT \frac{d \ln(a_+)}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[-F \frac{d\varphi_{Lsg}^{SS}}{dx} + RT \frac{d \ln(a_-)}{dx} \right] \right) \quad (43)$$

$$J_-^{SS} = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \left[-F \frac{d\varphi_{Lsg}^{SS}}{dx} + RT \frac{d \ln(a_-)}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[F \frac{d\varphi_{Lsg}^{SS}}{dx} + RT \frac{d \ln(a_+)}{dx} \right] \right) = 0 \quad (44)$$

Mithilfe mehrerer mathematischer Umformungen kann aus den vorhandenen Informationen Gleichung 45 für die Stromdichte im stationären Zustand j_{SS} formuliert werden.^[20]

$$j_{SS} = \left(\sigma_{++} - \frac{\sigma_{+-}^2}{\sigma_{--}} \right) \cdot E_{Lsg}^0 \quad (45)$$

Im Folgenden sollen nun die in Kapitel 2.4.3 vorgestellten Überföhrungszahlen mithilfe der in diesem Kapitel hergeleiteten Formalismen beschrieben werden, wobei der Einfachheit halber nur auf die kationische Überföhrungszahl eingegangen wird.

Für die entsprechende Transportzahl ergibt sich gemäß den Überlegungen aus den Gleichungen 31 und 32 der in Gleichung 46 gezeigte Zusammenhang, wobei Richtungskorrelationen keine Rolle spielen.^[20]

$$t_+^{PFG} = \frac{\sigma_+^s}{\sigma_+^s + \sigma_-^s} \quad (46)$$

Aus den Gleichungen 40 – 42 kann geschlussfolgert werden, dass die kationische Mobilitätsüberföhrungszahl gemäß Gleichung 47 definiert werden kann.

$$t_+^u = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \quad (47)$$

Um die kationische Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen zu bestimmen, wird der Quotient aus Gleichung 45 und 42 gebildet, woraus Gleichung 48 erhalten werden kann.^[20]

$$t_+^{abc} = \frac{\sigma_{++} - \frac{\sigma_{+-}^2}{\sigma_{--}}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \quad (48)$$

Unter idealen Bedingungen, bei denen alle Wechselwirkungsterme σ_{++}^d , σ_{--}^d und σ_{+-} einen Wert von null annehmen, gehen Gleichung 47 und 48 in 46 über. Somit verhalten sich die bestimmen Größen und vorgestellten Formalismen konsistent. Zusätzlich kann auf diese Weise gezeigt werden, wie sich Richtungskorrelationen zwischen den Ionenbewegungen auf die jeweiligen Überföhrungszahlen auswirken können.

Um die Richtungskorrelationen besser veranschaulichen und quantifizieren zu können, wurden für die Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen zwei weitere Parameter unter Zuhilfenahme der ONSAGER-Transportkoeffizienten definiert, welche in den Gleichungen 49 und 50 gezeigt sind.^[20]

$$\alpha = \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (49)$$

$$\beta = \frac{2\sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad (50)$$

β beschreibt als Korrelationsparameter das Maß und die Richtung der Kation-Anion-Wechselwirkungen, wobei grundsätzlich Werte im Bereich $[-1;1]$ möglich sind. Ein negativer Wert beschreibt dabei bevorzugte Bewegungen in die entgegengesetzte Richtung, wohingegen ein positives Vorzeichen eine Bewegung in dieselbe Richtung anzeigt. Der Zahlenwert gibt an, wie stark die Ionenbewegungen korreliert sind. Ein Wert von eins steht für absolut korrelierte Bewegung, während ein Wert von null keine Korrelationen anzeigt. Diese drei Grenzfälle sind in Abbildung 6 noch einmal veranschaulicht.^[20,38]

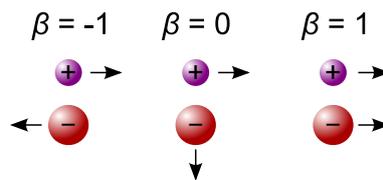


Abbildung 6: Schematische Darstellung der drei Grenzfälle der Richtungskorrelation zwischen Kationen und Anionen in Abhängigkeit des Korrelationsparameters β . $\beta = -1$: strikte Antikorrelation, $\beta = 0$: keine Korrelation, $\beta = 1$: strikte Korrelation.

Werden die beiden Parameter α und β zur Bestimmung der kationischen Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen verwendet, ergibt sich der in Gleichung 51 dargestellte Zusammenhang.^[20]

$$t_+^{abc} = \frac{\beta^2 - 4\alpha + 4\alpha^2}{4(1 - \alpha)(\beta - 1)} \quad (51)$$

Liegen keine Korrelationen vor, nimmt β einen Wert von null an, wobei die Überföhrungszahl auf α reduziert wird. Unter diesen Bedingungen entspricht α näherungsweise der Transportzahl. Eine genauere Betrachtung von Gleichung 51 zeigt, dass ein Wert von $\beta = 1$ nicht möglich ist, was aufgrund der Tatsache, dass bei absoluter Gleichrichtung der verschiedenen Ionen kein Stromfluss zustande kommen kann, ebenfalls plausibel ist. In Abbildung 7 ist zur Veranschaulichung der Einfluss des Korrelationsparameters β auf die Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen gezeigt.

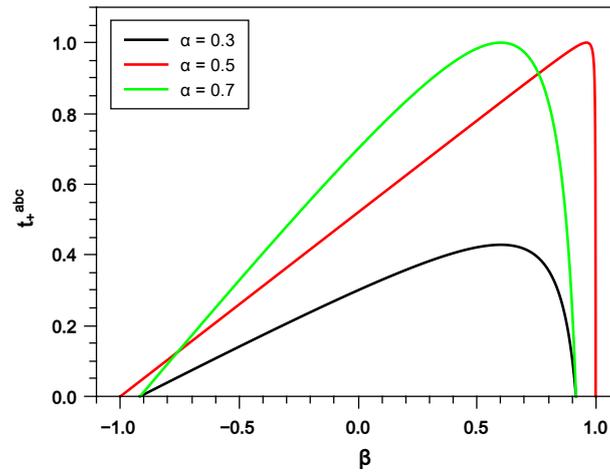


Abbildung 7: Graphische Auftragung von t_+^{abc} in Abhängigkeit des Korrelationsparameters β nach Gleichung 51 für verschiedene Werte von α .

Es ist zu sehen, dass starke Richtungskorrelationen zwischen Kationen und Anionen, egal ob positiv oder negativ, die Überföhrungszahl bis hin zu null absenken. Eine positive Korrelation hebt die Überföhrungszahl gegenüber dem idealen Fall zunächst sogar an. Zusätzlich kann mithilfe des ONSAGER-Formalismus ein Ausdruck für den Salzdifffusionskoeffizienten hergeleitet werden. Dazu werden die Gleichungen 36 und 38 verwendet. Als Randbedingung wird neutrale Salzdifffusion angenommen, sodass $J_+ = J_- = J_{Salz}$ zusätzlich zu den Elektroneutralitatsbedingungen gilt. Nach mehreren mathematischen Umformungsschritten kann schlussendlich Gleichung 52 für den Ionenfluss erhalten werden.

$$J_{Salz} = - \left(\frac{\sigma_{++}\sigma_{--} - \sigma_{+-}^2}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \right) \cdot \frac{2RT}{c_{Salz}F^2} \cdot \frac{d \ln(a_{+-})}{d \ln(c_{Salz})} \cdot \frac{dc_{Salz}}{dx} \quad (52)$$

Daraus kann gefolgert werden, dass der Salzdifffusionskoeffizient nach Gleichung 53 beschrieben werden kann.

$$D_{Salz} = \left(\frac{\sigma_{++}\sigma_{--} - \sigma_{+-}^2}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \right) \cdot \frac{2RT}{c_{Salz}F^2} \cdot \frac{d \ln(a_{+-})}{d \ln(c_{Salz})} \quad (53)$$

2.5 Ionentransport in porösen Elektroden

Im Gegensatz zu Metallelektroden, welche in der Regel als glatte Elektroden gelten, bestehen die Kompositelektroden in LIBs aus einzelnen Aktivmaterialpartikeln, die mithilfe eines Bindematerials aneinander und am ausgewählten Stromabnehmer haften. Dadurch entstehen Hohlräume im Inneren der Elektrode, die bei Kontakt mit einer Elektrolytlösung mit dieser gefüllt werden, wodurch sich die aktive Elektrodenoberfläche vergrößert. Diese Hohlräume werden als Poren bezeichnet, womit die sie enthaltende Elektrode zu einer porösen Elektrode wird, wie Abbildung 8 veranschaulicht. ^[120,121]

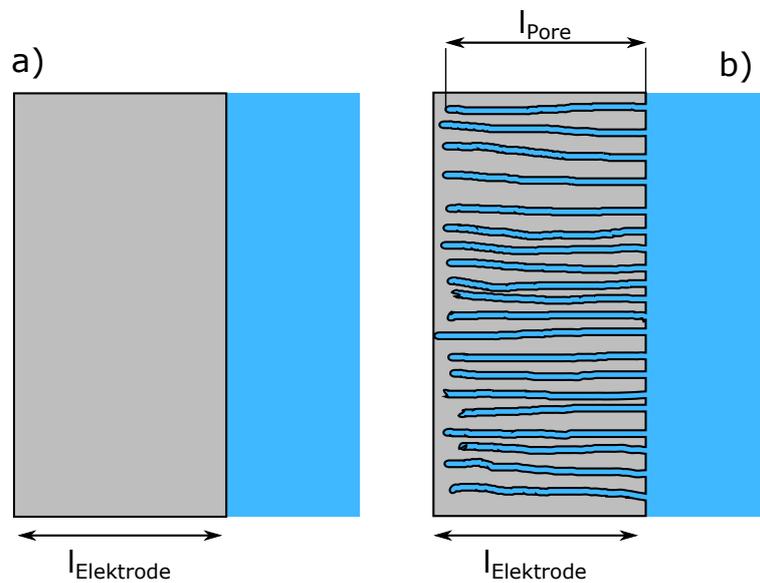


Abbildung 8: Schematischer Vergleich einer glatten (a) und einer porösen Elektrode (b) (jeweils grau) in Kontakt mit einer flüssigen Elektrolytlösung (jeweils blau), welche die Hohlräume der porösen Elektrode füllt.

Der Volumenanteil der Hohlräume V_{Poren} am nominellen Gesamtvolumen $V_{\text{Elektrode}}$ wird als Porosität ε_P bezeichnet und in Gleichung 54 mathematisch dargestellt. ^[122]

$$\varepsilon_P = \frac{V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Elektrode}}} \quad (54)$$

Die Porosität kann Werte zwischen null und eins annehmen, wobei null ein ideal dichtes Material bedeutet, wohingegen ein Wert von eins ausschließlich Hohlräume beschreibt. ^[122] Durch den in den Poren befindlichen Elektrolyten können die Ionen bis in die Tiefen der Elektrode transportiert werden, wobei an jedem Kontakt zwischen Aktivmaterial- und Elektrolytphase eine elektrochemische Reaktion stattfinden kann. ^[120,121]

Ein ideal poröses Material kann als periodische Anordnung von homogenen Zylindern

beschrieben werden, wie in Abbildung 9a und b veranschaulicht ist. Da die Poren, wie bereits in Abbildung 8b angedeutet, in der Regel nicht ideal sind, wird ein weiterer Parameter eingeführt, der diesem Umstand Rechnung trägt und als Tortuosität τ bezeichnet wird. Die geometrische Tortuosität τ_{geo} beschreibt dabei nach Gleichung 55 das Verhältnis aus der realen Porenlänge l_{real} , die gleichzeitig die von einem Ion innerhalb einer Pore tatsächlich zurückgelegte Strecke angibt, und der idealen Porenlänge l_{ideal} , die für den geometrisch kürzesten Weg steht.^[123]

$$\tau_{geo} = \frac{l_{real}}{l_{ideal}} \quad (55)$$

Bei idealen Poren nimmt die Tortuosität einen Wert von eins an. In der Regel sind jene allerdings gewunden, sodass die Ionen innerhalb der Elektrode längere Strecken als die nominale zurücklegen müssen, wodurch die Tortuosität zumeist höhere Werte annimmt, wie Abbildung 9c entnommen werden kann.^[123]

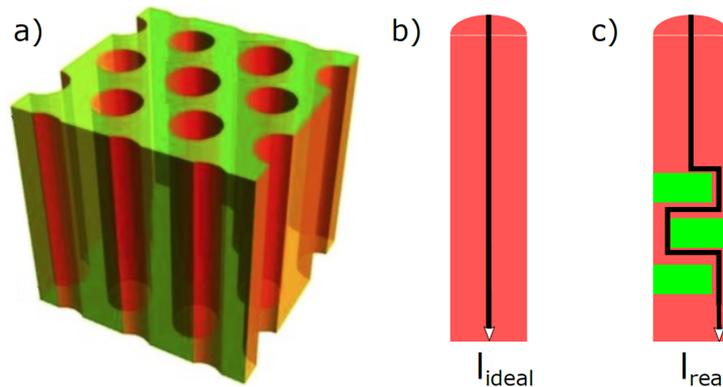


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer ideal porösen Elektrode (a)^[124], einer einzelnen idealen Pore (b) sowie einer realen Pore mit Hindernissen (c).^[125]

Existieren zusätzlich Konstriktivitäten wie zum Beispiel Engpässe, Sackgassen oder hemmende Ladungen an den Porenwänden, wird von der effektiven Tortuosität τ_{eff} gesprochen, welche gegenüber der geometrischen weiter erhöht ausfällt.^[126,127]

Porosität und effektive Tortuosität sind über die sogenannte MACMULLIN-Zahl N_M miteinander verknüpft, welche gleichzeitig ein Maß dafür ist, wie stark der Ionentransport innerhalb einer Pore gegenüber dem freien Elektroyten gehemmt ist. Demnach entspricht die MACMULLIN-Zahl dem Verhältnis aus dem effektiven Transportkoeffizienten innerhalb einer Pore wie ionischer Leitfähigkeit σ_{ion}^{eff} oder Salzdifusionskoeffizient D_{Salz}^{eff} und dem zugehörigen Pendant des freien Elektrolyten außerhalb der Poren. Beide Zusammenhänge sind in Gleichung 56 zusammengefasst.^[123,127,128]

$$N_M = \frac{\tau_{eff}}{\varepsilon_P} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion}^{eff}} = \frac{D_{Salz}}{D_{Salz}^{eff}} \quad (56)$$

Weiterhin kann die MACMULLIN-Zahl über das in Gleichung 57 gezeigte empirische Gesetz von ARCHIE beschrieben werden, das die Porosität mit einem geometrischen Parameter für die Aktivmaterialpartikel verbindet, welcher als ARCHIE-Exponent m bezeichnet wird.^[123]

$$N_M = \varepsilon_P^{-m} \quad (57)$$

Aus dieser Beziehung kann eine weitere Definition der Tortuosität erhalten werden, welche analog zur sogenannten BRUGGEMAN-Näherung genutzt werden kann. Hierbei ist der BRUGGEMAN-Exponent α^* ebenfalls ein Maß für die Geometrie der Aktivmaterialpartikel. Diese Zusammenhänge sind in Gleichung 58 mathematisch dargestellt.^[123,127]

$$\tau_{eff} = \varepsilon_P^{1-m} = \varepsilon_P^{-\alpha^*} \quad (58)$$

Für sphärische Partikel nimmt der BRUGGEMAN-Exponent α^* einen Wert von 0.5 an, was einem ARCHIE-Exponent m von 1.5 entspricht.^[123]

2.5.1 Impedanzverhalten poröser Elektroden

Für die Charakterisierung von Batteriezellen, deren einzelnen Bestandteilen sowie der ablaufenden Prozesse ist eine Untersuchung der frequenzabhängigen Impedanz mittels Wechselspannung über EIS eine verbreitete und informative Methode.^[129] Die Beschreibung des Impedanzverhaltens poröser Systeme ist allerdings sehr komplex. Die grundlegenden in einer porösen Elektrode ablaufenden Prozesse können Abbildung 10 entnommen werden.

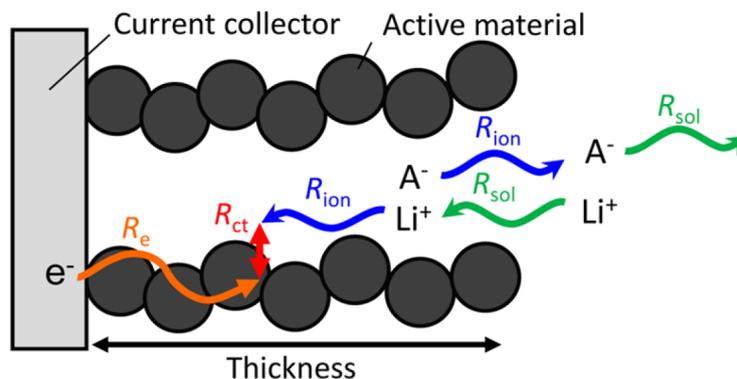


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer einzelnen Pore mit zur Impedanz einer porösen Elektrode beitragenden Parametern.^[130]

Die Ionen wandern über die Elektrolytphase zu den Aktivmaterialpartikeln, an welchen jene umgesetzt werden. Die notwendigen Elektronen werden dem elektronisch leitenden Aktivmaterial über den Stromabnehmer bereitgestellt. Zur Charakterisierung stehen somit bereits die vier Parameter der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytphase, der elektronischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials, des Ladungstransferwiderstands (*charge transfer resistance*, R_{CT}) sowie der Doppelschichtkapazität (*double layer capacitance*, C_{DL}) zur Verfügung. Bei der Verwendung von Interkalationsmaterialien, wie in LIBs üblich, kommt zusätzlich noch der ambipolare Transport innerhalb der Aktivmaterialpartikel hinzu.

Eine Möglichkeit, das Impedanzverhalten einer porösen Elektrode zu beschreiben, ist das sogenannte *transmission line model* (TLM). Diesem Modell liegen folgende Annahmen zugrunde:^[130–133]

- 1: Es handelt sich um eine ideale poröse Elektrode.
- 2: Die elektronische Leitfähigkeit der Aktivmaterialpartikel ist ausreichend hoch, so dass dadurch verursachte Widerstände vernachlässigt werden können.
- 3: Diffusionsprofile und -widerstände in der Elektrolytphase werden vernachlässigt, sodass der Ionentransport in dieser ausschließlich durch Migration getragen wird.

Für die Impedanz einer porösen Elektrode Z_{PE} sind zunächst die Möglichkeiten einer blockierenden Elektrode $Z_{PE,C}$ und einer oberflächlichen Redoxreaktion $Z_{PE,CT}$ nach den Gleichungen 59 und 60 beschrieben worden. R_{ion} steht dabei für den Ionentransportwiderstand innerhalb der Elektrolytphase, i für die imaginäre Einheit und ω die Kreisfrequenz. In Abbildung 11 sind die zugehörigen Äquivalentschaltkreismodelle gezeigt, nach denen diese Gleichungen entwickelt wurden, während Abbildung 12 beispielhaft jeweils ein simuliertes Impedanzspektrum zeigt.

$$Z_{PE,C} = \sqrt{\frac{R_{ion}}{i\omega C_{DL}}} \cdot \coth\left(\sqrt{R_{ion} \cdot i\omega C_{DL}}\right) \quad (59)$$

$$Z_{PE,CT} = \sqrt{\frac{R_{ion} \cdot R_{CT}}{(1 + i\omega R_{CT} C_{DL})}} \cdot \coth\left(\sqrt{\frac{R_{ion} \cdot (1 + i\omega R_{CT} C_{DL})}{R_{CT}}}\right) \quad (60)$$

Der Hochfrequenzbereich wird durch die Migration der Ionen in der Elektrolytphase dominiert und zeigt einen linearen WARBURG-artigen Anstieg. Der Tieffrequenzbereich zeigt je nach Grenzfall wie erwartet kapazitives oder resistives Verhalten. Die Tieffrequenzgrenzwerte für den Realteil der Impedanz ergeben sich je nach Grenzfall entsprechend den Gleichungen 61 – 63.^[127,130,133]

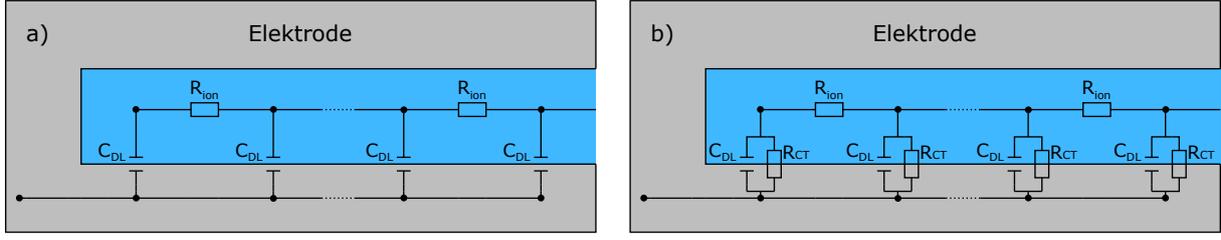


Abbildung 11: Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung des Impedanzverhaltens einer porösen blockierenden Elektrode (a) und einer mit oberflächlicher Redoxreaktion (b).

Die beiden vorgestellten Näherungen beinhalten allerdings weder den ambipolaren Festphasentransport noch die entstehenden Diffusionsprofile innerhalb der Elektrolytphase. Aus diesen Gründen ist das TLM in dieser Form nicht geeignet, das Impedanzverhalten von porösen Elektroden für die Anwendung in LIBs zu beschreiben.^[133]

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z'_{PE,C} = \frac{R_{ion}}{3} \quad (61)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z'_{PE,CT} (R_{ion} \ll R_{CT}) = \frac{R_{ion}}{3} + R_{CT} \quad (62)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z'_{PE,CT} (R_{ion} \gg R_{CT}) = \sqrt{R_{ion} \cdot R_{CT}} \quad (63)$$

HUANG *et al.* veröffentlichten ein komplexes mathematisches Modell zur Beschreibung des Impedanzverhaltens poröser Elektroden unter verschiedenen Bedingungen und Reaktionsmöglichkeiten.^[133] Diese Arbeit liefert unter anderem einen mathematischen Ausdruck für die gesuchte Fragestellung. Allerdings werden zur vollständigen Beschreibung sehr viele Parameter benötigt, weshalb an dieser Stelle auf eine Ausführung des Modells und seiner Gleichungen verzichtet wird. Für interessierte Leser sei auf die entsprechende Literatur verwiesen. Abbildung 12 zeigt zusätzlich beispielhaft ein mithilfe dieses Modells simuliertes Impedanzspektrum einer porösen Elektrode, bei dem sowohl Interkalation und damit Festphasentransport der elektrochemisch aktiven Ionen als auch die Ausbildung von Diffusionsprofilen und -widerständen in der Elektrolytphase berücksichtigt sind.

Ein Vergleich zwischen den Impedanzspektren nach dem kompletten Modell von HUANG *et al.* und dem TLM mit oberflächlicher Redoxreaktion zeigt, dass beide Impedanzspektren im Bereich von hohen und mittleren Frequenzen, in denen Ionenmigration in der Elektrolytphase und der Ladungsumsatz an der Elektrodenoberfläche dominieren, übereinstimmen. Im Bereich der niedrigeren Frequenzen, in denen nun Festphasentransport und Diffusionsprofile innerhalb der Elektrolytlösung relevant werden, reicht das TLM entsprechend nicht mehr aus, um diesen Verlauf zu beschreiben, sodass deutlich zu geringe Widerstände prognostiziert werden. Bei sehr niedrigen Frequenzen zeigt sich wiederum

ein kapazitives Verhalten, welches die chemische Kapazität der Aktivmaterialpartikel beschreibt, wenn diese komplett mit Ionen und Elektronen gefüllt sind und keine weitere Aufnahme mehr möglich ist.^[133] In der Literatur wird häufig angenommen, dass das Impedanzverhalten nach Abschluss des Ladungsübertrages ausschließlich dem Festphasentransport zuzuschreiben ist. Diese Annahme gilt allerdings nur, solange die Elektroden dünn genug sind, sodass Diffusionswiderstände in der Elektrolytphase gering bleiben. Je dicker die Elektroden werden, desto größer wird auch der Anteil der Elektrolytdiffusion, wodurch diese beiden nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden können.^[133,134]

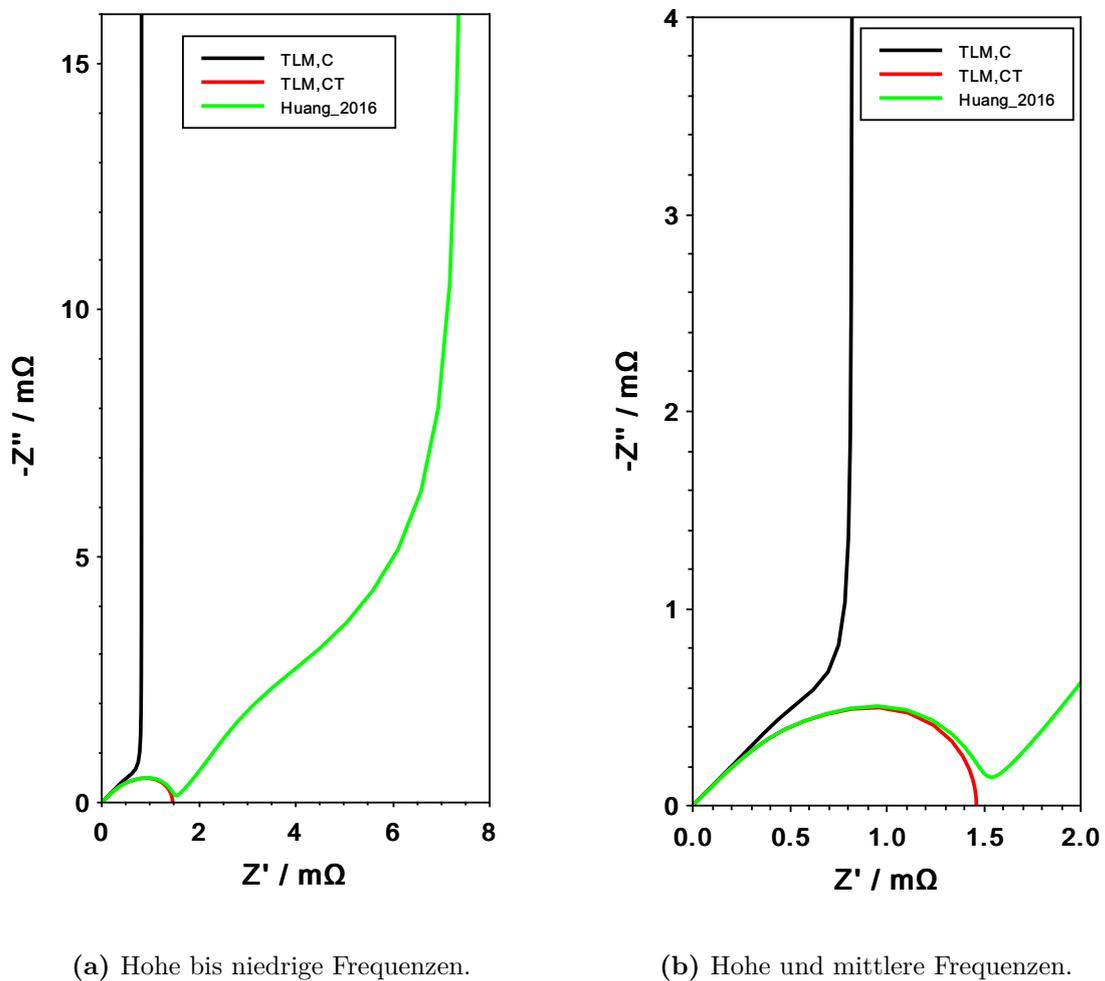


Abbildung 12: Simulierte Impedanzspektren in der NYQUIST-Darstellung nach dem TLM mit einer blockierenden (schwarz) und einer Elektrode mit oberflächlicher Redoxreaktion (rot) sowie dem Modell nach HUANG *et al.* mit Interkalation, Festphasentransport und Diffusionsprofilen in der Elektrolytphase (grün). Für die Elektroden mit Redoxreaktion gilt jeweils $R_{ion} \gg R_{CT}$.

3 Kumulativer Teil

Der folgende kumulative Teil der Dissertation enthält für jede Publikation neben einer kurzen Einleitung eine Zusammenfassung und Diskussion der jeweiligen veröffentlichten Ergebnisse sowie des zugehörigen Eigenanteils. Die gezeigten Abbildungen wurden hierzu teilweise übersetzt und ggf. nachbearbeitet. Die Verwendungsgenehmigung der Publikationsinhalte liegt vor, wobei das Recht zur Veröffentlichung bei dem jeweiligen Verlag verbleibt. Für eine detaillierte Beschreibung und ausführliche Diskussion der Experimente und Ergebnisse sei auf die jeweilige im Anhang abgedruckte Publikation verwiesen.

3.1 Wie schnell ist der Li^+ -Ionen-transport in quasi-ionischen Flüssigkeiten unter Anionenblockade in einer Batterie?

Phys. Chem. Chem. Phys., **2018**, *20*, 29174–29183.

How efficient is Li^+ ion transport in a solvate ionic liquid under anion-blocking conditions in a battery?

D. Dong, **F. Sälzer**, B. Roling, D. Bedrov

Im Rahmen dieser Veröffentlichung wurden der Ionen-transport und die interionischen Wechselwirkungen innerhalb einer QIL bestehend aus G4/LiTFSI 1:1 genauer analysiert. Aufbauend auf den experimentellen und theoretischen Arbeiten von WOHDE *et al.* wurde die Betrachtung der Beeinflussung der Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen durch interionische Wechselwirkungen um die Möglichkeit der Antikorrelation erweitert, wie bereits in Abbildung 7 beschrieben wurde.^[20] Zusätzlich wurde der ONSAGER-Formalismus erweitert. Hierdurch kann sowohl der Salzdifusionskoeffizient als auch die Konzentrationsabhängigkeit des Halbzellpotentials in Konzentrationszellen mit Überföhrung mithilfe der ONSAGER-Transportkoeffizienten ausgedrückt werden. Es wurde ein Gleichungssystem aufgestellt, aus dem neben den drei Transportkoeffizienten ebenfalls der thermodynamische Faktor gewonnen werden kann. Mithilfe dieser Betrachtung wurde gezeigt, dass die sehr geringe experimentell bestimmte Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen aus starker Antikorrelation zwischen Kationen und Anionen resultiert.

Dieser Befund wurde mittels Molekulardynamik-Simulationen (MD-Simulationen) der Arbeitsgruppe BEDROV bestätigt. Aus den Simulationen ging zusätzlich hervor, dass der Impulserhalt in dem vorliegenden Zweikomponentensystem eine wichtige Rolle spielt, wie Arbeiten von KASHYAP *et al.* zu Kation-Anion-Korrelationen in reinen ILs bereits gezeigt hatten.^[38] Den Ergebnissen dieser Veröffentlichung folgend ergibt sich für eine reine QIL aufgrund der starken Antikorrelationen sowie dem Impulserhalt eine Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen von exakt null. Durch eine weitere MD-Simulation, in der die G4-Moleküle künstlich stärker an die Lithiumionen gebunden vorlagen, wurde gezeigt, dass die betrachtete Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen weiter abnahm. Aufgrund von vorhandenen ungebundenen Lösungsmittelmolekülen sowie dem weiterhin möglichen Austausch der komplexierenden Moleküle kann ein Impulsaustausch stattfinden, sodass eine von null verschiedene Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen beobachtet werden kann, wie Abbildung 13 veranschaulicht.

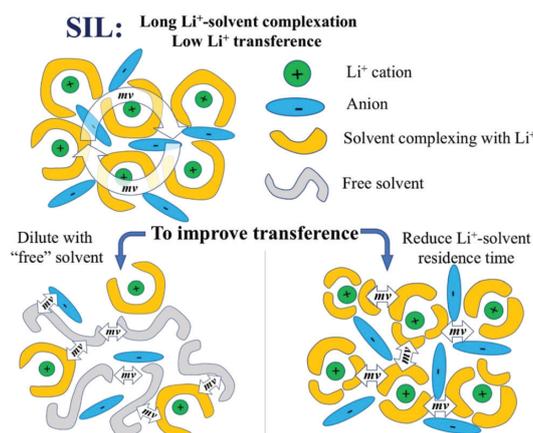


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Ursache für die niedrige Lithiumionenüberföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen der QIL G4/LiTFSI 1:1 sowie zweier Möglichkeiten zur Erhöhung dieses Parameters.

Wie die in Abbildung 14a dargestellten Ergebnisse einer konzentrationsabhängigen MD-Simulation zeigen, bewirkt eine Erniedrigung der Konzentration eine starke Erhöhung der Lithiumionen-Überföhrungszahl. Zusätzlich nähert sich der Korrelationsparameter β mit zunehmender Verdünnung einem Wert von null an, wobei er für die geringste ausgewählte Konzentration einen schwach positiven Wert annimmt. Somit verhalten sich die G4/LiTFSI-Mischungen bei geringen Salzkonzentrationen annähernd wie ideale Elektrolyte ohne Kation-Anion-Korrelationen, wohingegen die starke Komplexbildung der Lithiumionen durch die G4-Moleküle mit steigender Konzentration eine zunehmend stärker werdende Kation-Anion-Antikorrelation bewirkt.

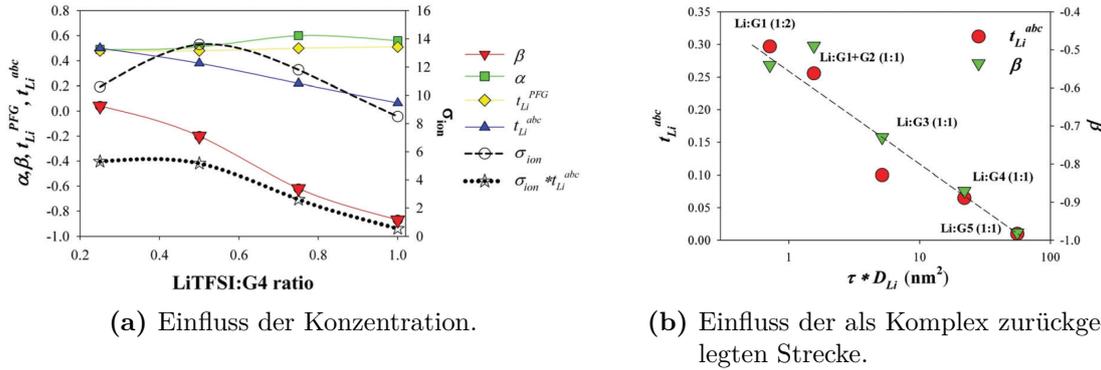


Abbildung 14: Einfluss der Konzentration sowie der als Li-Glyme-Komplex zurückgelegten Strecke auf verschiedene Transportparameter.

Ein weiterer Parameter, der an dieser Stelle Berücksichtigung finden sollte, ist die Verweil- bzw. Austauschzeit der Lithium-Glyme-Komplexe τ . Diese gibt die Zeitspanne an, die ein einzelner Komplex Bestand hat, bevor sich ein Lösungsmittelmolekül aus dem Verbund löst und durch ein anderes ersetzt wird. Je kürzer die Austauschzeit ausfällt, desto kurzlebiger sind die gebildeten Komplexe und desto schneller findet der Austausch der Lösungsmittelmoleküle statt. Das Produkt aus Austauschzeit und dem Diffusionskoeffizienten der Lithiumionen D_{Li} kann analog zu einem mittleren Verschiebungsquadrat des Komplexes verstanden werden. Der Einfluss dieser Größe auf die Lithiumionen-Überföhrungszahl und den Korrelationsparameter β ist in Abbildung 14b für verschiedene Lithium-Glyme-Komplexe mit variierenden Glyme-Molekülen gezeigt, wobei die Anzahl an koordinierenden Atomen im selben Bereich gehalten wurde. Für G3, G4 und G5 reicht aufgrund der ausreichend vorhandenen Anzahl an Koordinationsstellen jeweils ein Glyme-Molekül pro Lithiumion aus, um einen entsprechenden Komplex zu formen. Bei Verwendung der kürzeren Glyme-Moleküle G1 und G2 müssen Kombinationen der beiden verwendet werden, um ein längeres Molekül zu simulieren. Die Komplexe G1/Li⁺ 2:1 und (G1+G2)/Li⁺ 1:1 sind dementsprechend als Analoga von G4 und G5 zu verstehen. Dabei ist zu erkennen, dass die mit den kürzeren Glyme-Molekülen gebildeten Komplexe bereits nach kurzen Wegstrecken zerfallen und Lösungsmittelmoleküle austauschen. Die einzelnen Glyme-Moleküle sind somit im Vergleich zu ihren längeren Pendants schwächer an das Lithiumion gebunden. Die längeren Glyme-Moleküle bilden einen stärker gebundenen Komplex mit dem Lithiumion aus und legen deutlich größere Wegstrecken als solche zurück. Aus diesem Grund nimmt die Bedeutung des Impulserhalts als limitierender Faktor zu, was sich in der zunehmenden Stärke der Kation-Anion-Antikorrelation widerspiegelt und als Folge eine absinkende Lithiumionen-Überföhrungszahl bedeutet. Unter Verwendung von Gleichung 23 kann die

effektiv zurückgelegte Strecke d_K des Komplexes wie folgt berechnet werden:

$$d_K = \sqrt{6 \cdot \tau \cdot D_{Li}} \quad (64)$$

Der Komplex bestehend aus G5/Li⁺ 1:1 legt demzufolge eine effektive Wegstrecke von ca. 20 nm zurück, wohingegen die kürzeren Glyme-Moleküle bereits nach wenigen Nanometern Lösungsmittelmoleküle und somit auch Impuls übertragen. Als Faustregel kann dazu festgehalten werden, dass eine stark ausgeprägte Kation-Anion-Antikorrelation auftritt, wenn d_K einen deutlich höheren Wert als die zugehörigen Moleküldurchmesser annimmt. Zusammenfassend wurde gezeigt, dass bei der Beschreibung des Ionentransports innerhalb konzentrierter Elektrolyte neben starken interionischen Wechselwirkungen ebenfalls der Impulserhalt eine wichtige Rolle spielen kann, was bisher kaum Beachtung gefunden hat. Zusätzlich erscheinen QILs durch die erhaltenen Erkenntnisse ungeeignet für eine Anwendung als Elektrolytlösung in LIBs. Eine Verdünnung der Lösung oder der Austausch eines langkettigen Glyme-Moleküls mit einer der Koordinationsstellen entsprechenden Anzahl kürzerer Vertreter dieser Molekülklasse könnte zwar die Stärke der Richtungskorrelationen und den Einfluss des Impulserhalts verringern, allerdings werden dadurch die durch die Komplexierung gewonnenen vorteilhaften IL-Eigenschaften reduziert oder sogar negiert.

Erklärung des Eigenanteils

Die Erweiterung des bereits bestehenden theoretischen Modells nach dem ONSAGER-Formalismus, die Erstellung des Gleichungssystems sowie der Vergleich mit den Arbeiten von KASHYAP *et al.* wurden von mir in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling vorgenommen. Ich übernahm die Lösung des aufgestellten Gleichungssystems sowie dessen Anwendung auf das gewählte Beispiel. Außerdem habe ich die zusätzlich benötigten Parameter aus bereits veröffentlichten Arbeiten zusammengetragen. Die Resultate und Schlussfolgerungen wurden mit Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling diskutiert. Die entsprechenden Teile des Manuskripts sowie Teile des Abstracts, der Einleitung und der Zusammenfassung wurden von mir verfasst, wobei Korrekturarbeiten von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling vorgenommen wurden. Die MD-Simulationen wurden von unseren Kooperationspartnern Dengpang Dong und Prof. Dr. Dmitry Bedrov angefertigt, wobei die erhaltenen Resultate und Schlussfolgerungen mit Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling und mir diskutiert wurden. Die zugehörigen Teile des Manuskripts wurden ebenfalls von den Kooperationspartnern angefertigt. Die Korrespondenz mit der Fachzeitschrift und den Gutachtern wurde hauptsächlich von Herrn Prof. Dr. Dmitry Bedrov geführt.

3.2 Ionentransporteigenschaften von hochkonzentrierten nicht-brennbaren Elektrolyten in einer kommerziellen Lithiumionenbatteriezelle: Ionische Flüssigkeit / Lithiumsalz Mischungen vs. quasi-ionische Flüssigkeiten

Submitted to *Batteries & Supercaps*

Ion Transport Properties of Highly Concentrated Non-Flammable Electrolytes in a Commercial Li-Ion Battery Cell: Ionic Liquid/Lithium Salt Mixtures vs. Solvate Ionic Liquids

F. Sälzer, L. Pateras Pescara, F. Franke, C. Müller, J. Winkler, M. Schwalm,
B. Roling

Im Rahmen dieser Publikation wurden die Ionentransporteigenschaften verschiedener konzentrierter Elektrolyte experimentell untersucht und im Anschluss mittels theoretischer Berechnungen auf ihre Eignung bezüglich eines Einsatzes in einer kommerziellen LIB-Zelle getestet. Bei diesen konzentrierten Elektrolyten handelt es sich einerseits um ein IL/Salz-Gemisch bestehend aus Pyr₁₃FSI und LiFSI in verschiedenen Konzentrationen und andererseits mit G4/LiFSI 1:1 um eine weitere QIL. Zusätzlich wurden die bereits untersuchte QIL G4/LiTFSI 1:1 sowie ein carbonatbasierter Elektrolyt bestehend aus 1 mol l⁻¹ LiPF₆ in einem Gemisch aus Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und Propylen-carbonat im Verhältnis 63/27/10 Vol.-% zu Vergleichszwecken hinzugezogen.

Im ersten Teil wurden zunächst die ionischen Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wie in Abbildung 15 dargestellt ist. Es zeigt sich eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit mit steigender Salzkonzentration. Die QILs weisen dabei ähnliche Werte wie die konzentrierten IL/Salz-Mischungen auf. Die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit zeigt im untersuchten Bereich näherungsweise ein ARRHENIUS-Verhalten, was den Erwartungen entspricht.

Weiterhin wurden mittels EIS sowohl die Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen als auch der Salzdifusionskoeffizient bestimmt. Aus ersterer wurde zusätzlich die Lithiumionenleitfähigkeit unter anionenblockierenden Bedingungen ermittelt. Diese Ergebnisse wurden mit PFG-NMR-Messungen aus der Literatur verglichen, welche in Abbildung 16 zusammengefasst wurden.

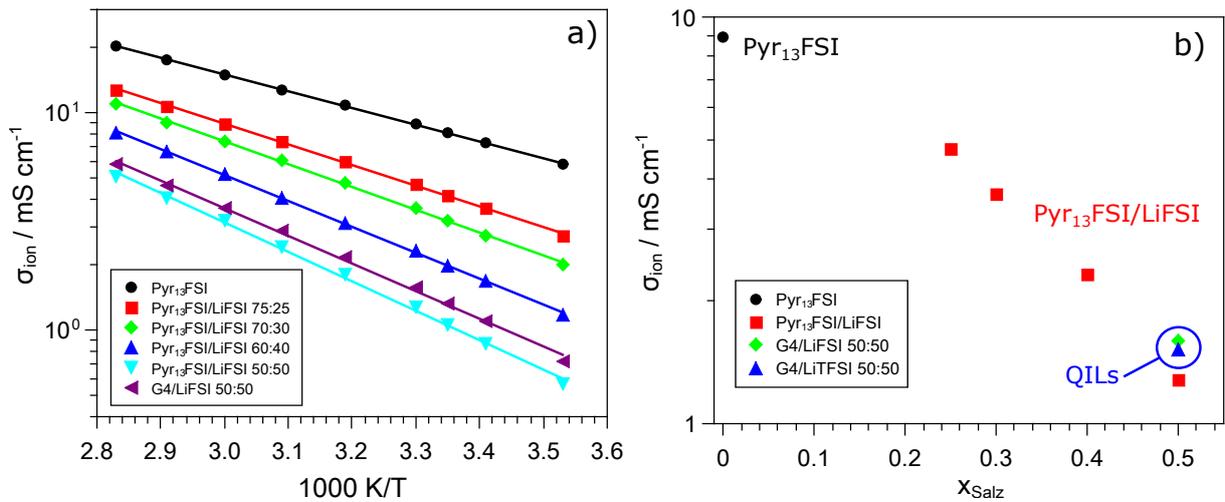


Abbildung 15: a) ARRHENIUS-Auftragung der ionischen Leitfähigkeit der untersuchten Elektrolyte. b) Ionische Leitfähigkeit bei 30°C in Abhängigkeit des Salz-Molenbruchs.

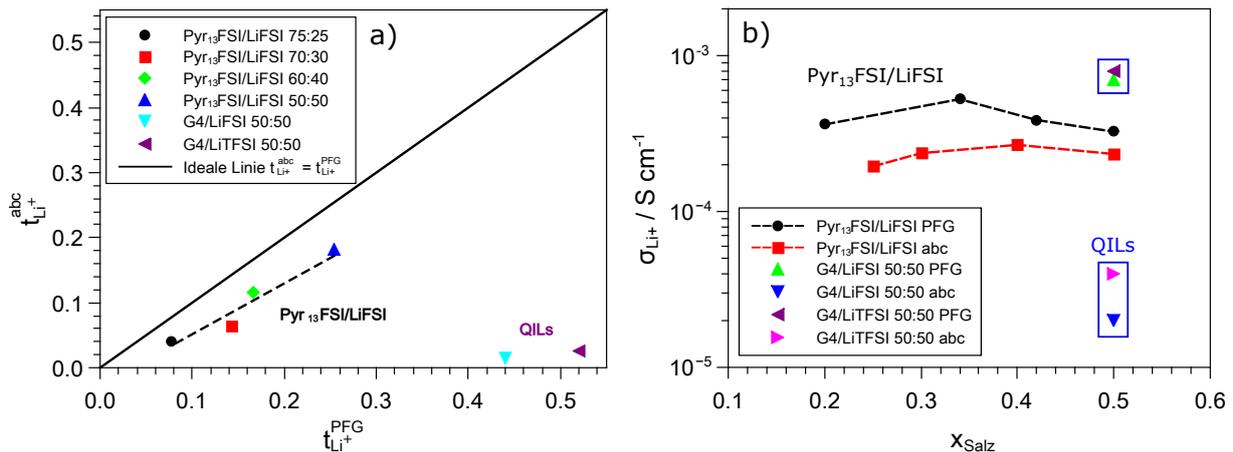


Abbildung 16: a) Vergleich der Lithiumionentransportzahl und der Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen bei 30°C. b) Vergleich der zugehörigen Lithiumionenleitfähigkeiten.

Die neu vermessene QIL G4/LiFSI 1:1 zeigt ein gleichartiges Verhalten wie ihr TFSI-Analogon, sodass die entsprechenden Eigenschaften intrinsisch und typisch für diese Art von Elektrolyt zu sein scheinen. Für die IL/Salz-Mischungen ist ein Anstieg der Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen mit steigender Salzkonzentration zu verzeichnen. Dieser Effekt kompensiert zunächst die sinkende ionische Leitfähigkeit, sodass sich eine steigende Lithiumionenleitfähigkeit unter anionenblockierenden Bedingungen ergibt. Bei sehr hohen Salzkonzentrationen kann das Absinken der ionischen Leitfähigkeit trotz weiter steigender Überföhrungszahl nicht mehr kompensiert werden,

sodass die Lithiumionenleitfähigkeit wieder leicht absinkt. Es ergibt sich somit ein Maximalwert für diesen Transportparameter, welcher bei vergleichsweise hohen Salzkonzentrationen verortet werden kann. Die QILs zeigen erwartungsgemäß hohe Transportzahlen und sehr niedrige Überführungszahlen unter anionenblockierenden Bedingungen, wohingegen die IL/Salz-Mischungen nur leicht höhere Werte der Transportzahl im Vergleich zu den Überführungszahlen aufweisen. Somit existieren zwar interionische Wechselwirkungen, die sich jedoch nicht so massiv auswirken wie in den QILs. Die Salzdifusionskoeffizienten folgen dagegen demselben Trend wie auch die ionischen Leitfähigkeiten. Aufgrund dieser Befunde könnten die konzentrierten IL/Salz-Mischungen wider Erwarten als Elektrolyte in LIBs in Betracht kommen.

Um diese Frage genauer beantworten zu können, beschäftigt sich der zweite Teil der Publikation mit theoretischen Widerstandsberechnungen innerhalb einer kommerziellen Lithiumionenbatteriezelle. Der Gesamtwiderstand der Batteriezelle ergibt sich aus der Summe der beiden Elektrodenwiderstände sowie des Ionentransportwiderstands innerhalb des porösen und mit Elektrolytlösung getränkten Separators. Die Elektrodenwiderstände können mithilfe des in Kapitel 2.5 beschriebenen Modells von HUANG *et al.* beschrieben werden, indem der Tieffrequenzlimes des Realteils der Impedanz ermittelt wird.^[133] Für die Elektrolytsysteme G4/LiTFSI 1:1 und den carbonatbasierten Elektrolyten existieren genügend Parameter, sodass für diese beiden das komplette beschriebene Modell verwendet werden kann, wohingegen die übrigen Elektrolyte nicht ausreichend charakterisiert sind. Um dieses Problem zu lösen, wurde das *transmission line model* zurate gezogen, welches zwar dieselbe Anzahl an Elektrodenparameter wie das komplette Modell benötigt, allerdings mit deutlich weniger Elektrolytparametern auskommt. Für die Betrachtungen wurde zunächst der von HUANG *et al.* entwickelte TLM-analoge Ausdruck zurate gezogen, sodass Festphasentransport und chemische Kapazität der Aktivmaterialpartikel abgebildet werden konnten. Die kleineren Einfügungen in Abbildung 17 zeigen einen Vergleich zwischen dem kompletten Modell und dem auf diese Weise erweiterten TLM für hohe und mittlere Frequenzen bei Einsatz des Elektrolyten G4/LiTFSI 1:1. Dabei zeigt sich, dass es mithilfe des TLM möglich ist, den durch Ionenmigration innerhalb der Elektrolytphase und die Ladungsdurchtrittsreaktion an der Elektrodenoberfläche dominierten Bereich exakt abzubilden. Der weitere Kurvenverlauf ist qualitativ mit dem kompletten Modell in soweit vergleichbar, als dass der Festphasentransport einen weiteren Widerstandsanstieg mit anschließendem kapazitivem Grenzverhalten durch Aufladung der chemischen Kapazität der Aktivmaterialpartikel bei niedrigen Frequenzen hervorruft. Quantitativ wird allerdings der Tieffrequenzwiderstand stark unterschätzt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass Diffusionsprozesse innerhalb der Elektrolytphase, hervor-

gerufen durch Konzentrationsgradienten infolge der Umsetzung von Lithiumionen an der Elektrodenoberfläche, einen entscheidenden Beitrag leisten, der durch das TLM noch nicht beschrieben werden kann. Das sich aufbauende Konzentrationsprofil innerhalb der Elektrolytphase sollte im Grenzfall tiefer Frequenzen in einen stationären Zustand münden, wie er aus den Überführungszahlmessungen unter anionenblockierenden Bedingungen bekannt ist. Aus diesem Grund wurde innerhalb des bisher vorgestellten TLM die ionische Leitfähigkeit, welche die Migration im Hochfrequenzbereich beschreibt, durch die Lithiumionenleitfähigkeit unter anionenblockierenden Bedingungen ersetzt, um auf diese Weise zumindest den Tieffrequenzgrenzwert beschreiben zu können. Ein Vergleich des auf diese Weise modifizierten TLM und dem kompletten Modell ist ebenfalls in Abbildung 17 gezeigt, wohingegen die in Abbildung 18 gezeigten Äquivalentschaltkreismodelle der besseren Veranschaulichung der beschriebenen Modifikation dienen sollen.

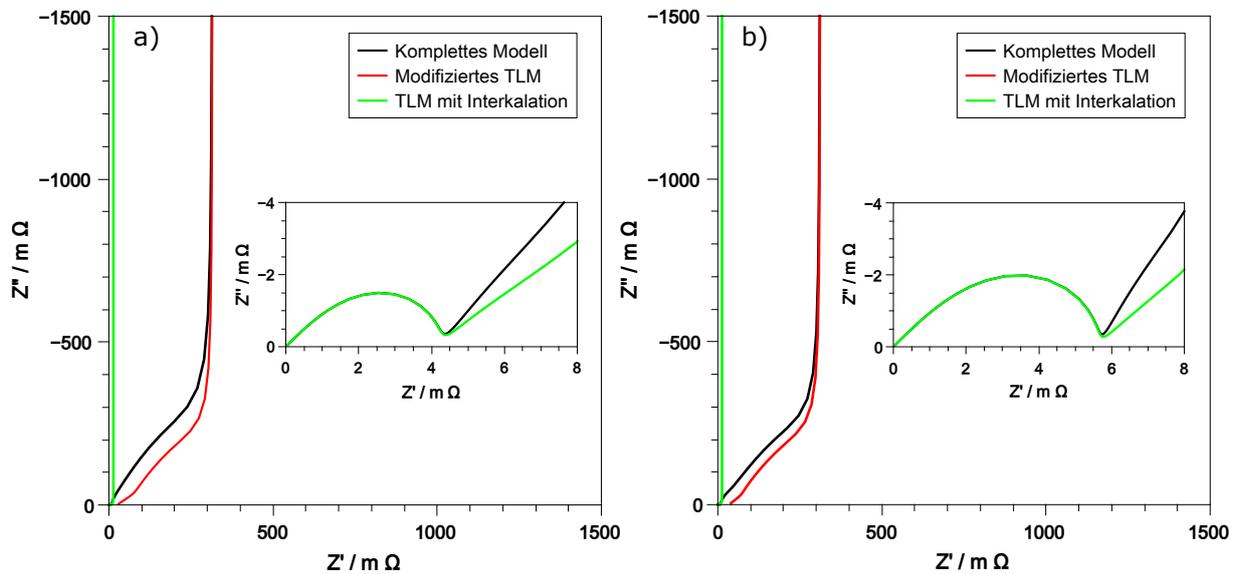


Abbildung 17: Berechnete Impedanzspektren der Anode (a) und der Kathode (b) mit G4/LiTFSI 1:1 als Elektrolyt unter Verwendung des kompletten Modells von HUANG *et al.*, dem TLM mit Interkalationsreaktion sowie dem modifizierten TLM. Die Einfügungen zeigen eine Vergrößerung des Hochfrequenzbereiches. Für das modifizierte TLM sind nur mittlere und tiefe Frequenzen gezeigt.

Wie erwartet, ist das modifizierte TLM leider nicht geeignet, das Impedanzverhalten im Bereich hoher und mittlerer Frequenzen zu beschreiben. Allerdings ist es durch die Modifikation tatsächlich gelungen, den Tieffrequenzgrenzwert exakt abzubilden. Dies wurde zusätzlich mathematisch gezeigt, wobei auffiel, dass der bereits von HUANG *et al.* ermittelte Grenzwert den durch den Festphasentransport und die chemische Kapazität verursachten Realteil der Impedanz nicht beinhaltete. Um den korrekten Grenzwert zu erhalten, musste

die notwendige Taylorreihenentwicklung um ein Glied erweitert werden, sodass zusätzlich der Term fünfter Ordnung Berücksichtigung fand. Simuliertes Spektrum und Berechnung liefern so schlussendlich dieselben Werte.

Darauf aufbauend wurden mithilfe des modifizierten TLM auch die Elektrodenwiderstände unter Verwendung der für das komplette Modell nicht ausreichend charakterisierten Elektrolytsysteme berechnet. Betrachtungen der resultierenden Gesamtzellwiderstände der Batteriezelle zeigen, dass diese von den Elektrodenwiderständen dominiert werden, welche wiederum eine starke Abhängigkeit von den Diffusionswiderständen innerhalb ihrer Elektrolytphase aufweisen. Somit wurde gezeigt, dass die Lithiumionenleitfähigkeit unter anionenblockierenden Bedingungen ein wichtiger Parameter für LIBs ist, der die Ladegeschwindigkeit limitiert.

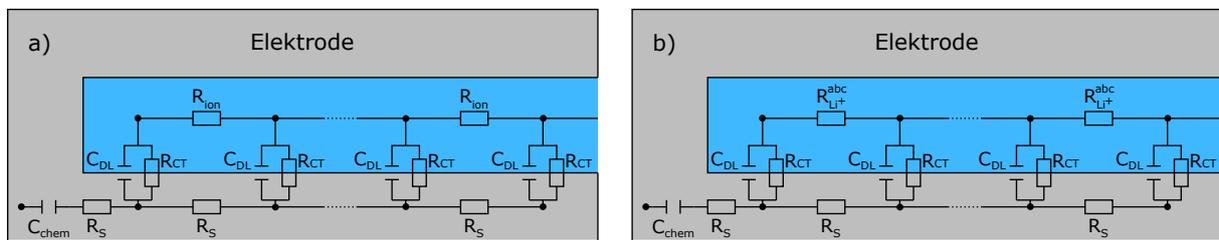


Abbildung 18: Äquivalentschaltkreis einer porösen Elektrode mit Interkalationsreaktion, Festphasentransport (R_S) und chemischer Kapazität der Aktivmaterialpartikel (C_{chem}) (a) sowie des modifizierten Modells, um Elektrolytdiffusion und Ausbildung eines stationären Zustands unter anionenblockierenden Bedingungen beschreiben zu können (b).

Über die beim Ladevorgang durch den entsprechenden Zellwiderstand hervorgerufene JOULEsche Wärmemenge wurde die maximal mögliche Laderate für die verschiedenen Elektrolyte bestimmt, wobei die für den carbonatbasierten Elektrolyten ermittelten Werte als Bezug genutzt wurden. Es zeigte sich, dass die konzentrierten IL/Salz-Mischungen mit nahezu 1C geladen werden könnten. Dies bedeutet, dass der Ladevorgang unter Verwendung einer Stromstärke geschehen kann, die in der Lage ist, die vorliegende Batteriezelle in einer Stunde vollständig aufzuladen. Die QILs können dagegen nur eine maximale Laderate von ca. 0.3C aufweisen. Das bedeutet, dass konzentrierte IL/Salz-Mischungen als sicherere Elektrolyte in Betracht kämen, wobei ein Kompromiss zwischen schneller Ladungsmöglichkeit und Sicherheit eingegangen werden muss. Die QILs dagegen erwiesen sich für normale Anwendungen aufgrund der geringen Lithiumionenleitfähigkeiten unter anionenblockierenden Bedingungen als ungeeignet.

Erklärung des Eigenanteils

Alle Experimente wurden von mir geplant, allerdings nur das Elektrolytsystem Pyr₁₃FSI/LiFSI 75:25 komplett eigenständig vermessen und ausgewertet. Der Elektrolyt Pyr₁₃FSI/LiFSI 50:50 wurde von Frau Jacqueline Winkler unter meiner Anleitung und Aufsicht im Rahmen eines Forschungspraktikums charakterisiert. Herr Clemens Müller arbeitete ebenfalls als Forschungspraktikant unter meiner Aufsicht und Anleitung an der Charakterisierung der Elektrolyte Pyr₁₃FSI/LiFSI 60:40 und 70:30. Die QIL G4/LiFSI 1:1 wurde von Herrn Felix Franke im Rahmen seiner Bachelorarbeit ebenfalls unter meiner Anleitung und Aufsicht analysiert. Herr Prof. Dr. Bernhard Roling wirkte als Ideengeber und Diskussionspartner an den Experimenten und der Auswertung mit.

Die Analyse des theoretischen Modells, die Modifikation des TLM sowie die Grenzwertbetrachtung wurden von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling und mir gemeinsam vorgenommen, während ich die endgültigen Berechnungen übernahm. Die benötigten Parameter der kommerziellen Lithiumionenbatteriezelle wurden von den Herren Lars Pateras Pescara und Dr. Michael Schwalm vom Fraunhofer IEE in Kassel beigesteuert.

Das Manuskript wurde von mir erstellt, wobei Korrekturarbeiten von den Herren Prof. Dr. Bernhard Roling, Lars Pateras Pescara und Dr. Michael Schwalm vorgenommen wurden. Das Zusatzmaterial, welches die Analyse der kommerziellen Batteriezelle sowie die Evaluation der Elektrodenparameter beschreibt, wurde von Herrn Lars Pateras Pescara in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Michael Schwalm angefertigt.

4 Zusammenfassung

Beruhend auf den Vorarbeiten von WOHDE *et al.* war das Ziel dieser Arbeit, den Ionentransport und dessen Limitierungen sowohl in hochkonzentrierten Flüssigelektrolyten als auch einer kompletten Batteriezelle besser zu verstehen. Zusätzlich sollte das Verständnis für die interionischen Wechselwirkungen sowie deren Einfluss auf den Ionentransport vertieft werden. Darauf aufbauend sollte das theoretische Modell nach dem ONSAGER-Formalismus erweitert werden, um eine Möglichkeit zu schaffen, die Transportkoeffizienten bestimmen zu können, aus denen sich nahezu alle Transportparameter erhalten lassen und so einen fundamentalen Einblick in die mikroskopische Dynamik innerhalb der Elektrolyten ermöglichen.

Im ersten Teil wurde zunächst der kombinierte Formalismus aus ONSAGER-Ansatz und linearer Antworttheorie um die Kation-Anion-Antikorrelation ergänzt, die ebenso wie die entsprechende gleichgerichtete Korrelation ein Absinken der Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen gegenüber der entsprechenden Transportzahl bewirken kann. Darauf aufbauend wurde der ONSAGER-Formalismus auf weitere Transportparameter erweitert, sodass sich ein Gleichungssystem ergab, aus dem mithilfe verschiedener experimentell zugänglicher Parameter die Transportkoeffizienten in Kombination mit dem thermodynamischen Faktor erhalten werden können. Dieser erweiterte theoretische Ansatz wurde auf das ausreichend charakterisierte Elektrolytsystem der QIL G4/LiTFSI 1:1 angewendet. Daraus wurde die Erkenntnis gewonnen, dass eine starke Kation-Anion-Antikorrelation vorherrschen muss, aus der die sehr niedrige Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen resultiert. Eine Kombination dieser Ergebnisse mit den Arbeiten von KASHYAP *et al.* führte zu den Überlegungen, dass in reinen QILs durch den nicht zu vernachlässigen Impulserhalt die Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen einen Wert von null aufweisen müsste. Die Präsenz von freien Lösungsmittelmolekülen oder ein Austausch der komplexierenden Moleküle untereinander kann für Impulsüberträge zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen sorgen, sodass eine von null verschiedene Überföhrungszahl ermittelt werden kann. Diese Erkenntnisse und Überlegungen konnten mithilfe von MD-Simulationen bestätigt werden. Deren experimenteller Beweis steht allerdings aufgrund von zu großen Instabilitäten der entsprechenden Elektrolytlösungen in Kombination mit elementarem Lithium noch aus.

Der zweite Teil beschäftigt sich sowohl mit der Bestätigung der erhaltenen Ergebnisse

anhand einer weiteren QIL als auch mit dem Versuch, den Impulserhalt durch Zufügen einer dritten ionischen Spezies anhand von IL/Salz-Mischungen als Limitierung auszu-schalten. Die ausgewählten Elektrolyte wurden elektrochemisch charakterisiert, indem die ionische Leitfähigkeit, die Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockieren-den Bedingungen sowie der Salzdifffusionskoeffizient mittels EIS unter Verwendung ver-schiedener Messaufbauten ermittelt wurden. Die Analyse der ionischen Leitfähigkeit zeigt im ausgewählten Temperaturbereich näherungsweise ein *ARRHENIUS*-Verhalten, wobei sie mit steigender Konzentration innerhalb der IL/Salz-Mischungen abnimmt, während die QILs Leitfähigkeiten im Bereich der konzentrierten Mischungen aufweisen. Die er-mittelten Salzdifffusionskoeffizienten folgen dabei demselben Trend. Die untersuchte QIL zeigt ebenso wie ihr Vorgänger eine sehr geringe Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen, sodass die im ersten Teil gewonnenen Erkenntnisse intrinsisch und allgemeingöltig für QILs zu sein scheinen. Die IL/Salz-Mischungen zeigen teils deutlich höhere Überföhrungszahlen, die mit steigender Konzentration sogar anstei-gen. Im Gegensatz zu den QILs unterscheiden sich Transport- und Überföhrungszahl nicht deutlich voneinander. Daraus wurde geschlossen, dass zwar interionische Wechsel-wirkungen vorhanden sind, diese aber weniger stark ins Gewicht fallen als bei den QILs und sogar mit steigender Konzentration weniger Einfluss ausüben. Zusätzlich scheint der Impulserhalt innerhalb eines Dreiiionensystems nicht mehr limitierend für den Lithiumio-nentransport unter anionenblockierenden Bedingungen zu sein.

Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Frage, welche Parameter effektiv den Ladungstrans-
port innerhalb einer Lithiumionenbatterie-zelle und damit den Ladevorgang der Batterie
limitieren. Mithilfe eines mathematischen Modells von HUANG *et al.* konnte gezeigt wer-
den, dass der Lithiumionentransport unter anionenblockierenden Bedingungen innerhalb
der Kompositelektroden den Tieffrequenzwiderstand einer kommerziellen Lithiumionen-
batterie-zelle dominiert. Mit einer kleinen Modifikation des *transmission line model* konnte
derselbe Tieffrequenzgrenzwert abgebildet werden, indem die ionische Leitfähigkeit durch
die Lithiumionenleitfähigkeit unter anionenblockierenden Bedingungen ersetzt und zusätz-
lich die chemische Kapazität innerhalb der Aktivmaterialpartikel berücksichtigt wurde.
Dadurch konnte der effektive Zellwiderstand für alle untersuchten Elektrolytlösungen be-
rechnet werden, obwohl sie nicht ausreichend charakterisiert waren, um das vollständige
Modell anwenden zu können. Dabei zeigte sich, dass die QILs zu hohe Widerstände be-
wirken und somit nur Laderaten von ca. 0.3C zur Verfügung stehen. Die konzentrierten
IL/Salz-Mischungen könnten dagegen mit fast 1C geladen werden, womit sie als Alterna-
tivelektrolyte in Betracht kämen, solange auf Schnellladeoptionen verzichtet wird.

5 Summary

Based on the work of WOHDE *et al.*, the objective of this research was the investigation of ion transport and its limitations within both liquid electrolytes and complete battery cells. Furthermore, interionic interactions and their influence on ion transport parameters should be examined more closely. Based on this, the theoretical model following the ONSAGER formalism should be extended in order to determine the ONSAGER transport coefficients. Knowledge of these coefficients yields nearly all transport parameters as well as fundamental insight into the microscopic dynamics within the electrolyte solutions.

In the first part of this thesis, the possibility of cation-anion-anticorrelations was added to the combined formalism of ONSAGER's reciprocal relations and linear response theory. This may cause a lower lithium ion transference number under anion blocking conditions compared to the related transport number, as well. Based on this, the ONSAGER formalism was expanded by additional transport parameters forming a system of equations which can be used to calculate the ONSAGER transport coefficients as well as the thermodynamic factor inserting several measured variables. This system was used to analyse the well-known electrolyte G4/LiTFSI 1:1. Thus, a strong cation-anion-anticorrelation was found to cause the very low lithium ion transference number under anion blocking conditions. Combining these findings with the work of KASHYAP *et al.* leads to the conclusion that in ideal QILs the lithium ion transference number under anion blocking conditions must be zero due to the total conservation of momentum. The presence of unbound solvent molecules or the exchange of complexing molecules among themselves may cause a transfer of momentum leading to a measurable transference number higher than zero. These results could be approved by MD simulations. The experimental prove is still missing at the moment due to great instabilities of the corresponding electrolytes combined with lithium metal.

The second part discusses the reproduction of the above mentioned results using another QIL in addition with the attempt to eliminate conservation of momentum as a limiting factor of ion transport by adding a third ionic species and using IL/salt mixtures. The chosen electrolytes were characterised electrochemically by determining the ionic conductivity, the lithium ion transference number under anion blocking conditions and the salt diffusion coefficient. Analysis of the ionic conductivities shows an ARRHENIUS behaviour whereas a decrease with increasing salt concentration for the IL/salt mixtures can be seen. The QILs show ionic conductivities in the range of the concentrated IL/salt mix-

tures. The examined salt diffusion coefficients exhibit the same trend. For the analysed QIL, a very low lithium ion transference number under anion blocking conditions could be determined according to the expectations. Thus, the insight granted by the first part of this thesis seems to be an intrinsic and universal feature of QILs. In contrast, the IL/salt mixtures show much higher transference numbers which are even increasing with increasing salt concentration. Also, their transport and transference numbers show only slight differences. Therefore, it is concluded that there are interionic interactions present in the IL/salt mixtures but they are not influencing the transport as much as it is done in case of the QILs. These findings lead to the conclusion that the conservation of momentum is not a limiting factor any more for ion transport under anion blocking conditions in an electrolyte system containing three ionic species.

In the third part, the parameters which limit ion transport and the charging process within a typical commercial lithium ion battery cell were investigated. Using a mathematical model by HUANG *et al.* it could be shown that the low frequency resistance of a commercial lithium ion battery cell is dominated by the lithium ion transport under anion blocking conditions within the composite electrodes. With a small change to the transmission line model it is possible to monitor the same low frequency limit. This can be achieved by substitution of the ionic conductivity by the lithium ion conductivity under anion blocking conditions as well as considering the chemical capacitance within the active particle phase. Thus, the overall cell resistance could be estimated for all the electrolytes even though they are not fully characterised and could not be used within the complete model. In the following, it could be shown that the QILs are very resistive and can only achieve charging rates of about 0.3C, whereas the IL/salt mixtures can be charged with rates up to nearly 1C. Therefore, the IL/salt mixtures may be used as alternative electrolytes within a lithium ion battery as long as fast charging options are not required.

6 Ausblick

Für die Zukunft wäre die bereits angesprochene experimentelle Bestätigung der Schlussfolgerungen aus den theoretischen Betrachtungen und MD-Simulationen der ersten Veröffentlichung naheliegend, sodass verdünnte Glyme-Elektrolyte und kürzere Glyme-Moleküle eingesetzt und untersucht werden sollten. Bisherige Versuche waren aufgrund der hohen Reaktivität der Elektrolyte in Kombination mit den Elektroden aus elementarem Lithium erfolglos, da die Grenzflächenwiderstände zu große Instabilitäten und teilweise viel zu hohe Werte aufwiesen. Somit sind die Überführungszahlexperimente zur Zeit auf Elektrolytsysteme beschränkt, die eine ausreichende Stabilität gegenüber elementarem Lithium aufweisen.

Eine Stabilisierung der Elektrode|Elektrolyt-Grenzfläche kann zum einen *in-situ* durch die Zugabe von Additiven erfolgen. Nachteilig ist hierbei, dass das Additiv nicht alleine, sondern nur in Kombination mit den restlichen Elektrolytbestandteilen wirksam ist. Dadurch stellt es keine allgemeingültige Lösung dar, sondern es müssen unter Umständen verschiedene Additive für verschiedene Elektrolytsysteme eingesetzt werden. Es existieren viele Publikationen, welche die Eigenschaften von Additiven zur Stabilisierung der Grenzflächen für Graphitelektroden zum Thema haben, die allerdings für Lithiumelektroden nicht unbedingt einsetzbar sind.^[135–147] Eine Stabilisierung von elementarem Lithium durch Additive ist jedoch ein wachsendes Thema innerhalb der Fachliteratur.^[148–155] Für Tetraglyme-basierte Elektrolytsysteme scheint Fluorethylencarbonat ein wirksames Additiv zu sein, sodass zunächst dessen Einsatz getestet werden sollte.^[156]

Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung der Lithium|Elektrolyt-Grenzfläche wäre zum anderen *ex-situ* möglich, sodass die Grenzfläche fertig ausgebildet wird, bevor die Elektrode in Kontakt mit der Elektrolytlösung gebracht wird. Dazu könnte einerseits eine künstliche Schutzschicht auf die Elektrode zum Beispiel mittels Atomlagenabscheidung (*atomic layer deposition*, ALD) aufgebracht werden.^[157–159] Andererseits wäre die Schaffung einer künstlichen SEI durch kontrollierte Elektrodenreaktionen denkbar. Dies kann sowohl in Lösung mit geeigneten Präkursoren als auch in einer mit elementarem Lithium reagierenden Gasatmosphäre wie zum Beispiel elementarem Stickstoff vorgenommen werden. Die auf diese Weise stabilisierte Elektrode wird im Anschluss für die eigentlichen Experimente eingesetzt.^[160–164]

Ein dritter Lösungsansatz könnte in der Verwendung alternativer Elektrodenmaterialien bestehen. Dieser Ansatz ist allerdings sehr kompliziert, da es für die Experimente ebenfalls unerlässlich ist, dass das Elektrodenmaterial einen geringen Polarisationswiderstand und damit eine hohe Austauschstromdichte besitzen muss. Weiterhin dürfen keine Diffu-

sionsprofile innerhalb des Elektrodenmaterials auftreten, da diese die Experimente stören können. Aus diesen Gründen sind Interkalationsverbindungen ungeeignet, wohingegen lithiumhaltige Legierungen mit höheren Lithium-Diffusionskoeffizienten wie zum Beispiel unter Verwendung von Indium zielführend sein könnten.^[165–167]

Zusätzlich könnte es möglich sein, zwei weitere Sensor-Elektroden einzusetzen, die nicht selbst an der Reaktion teilnehmen und die elektrische Potentialdifferenz in der Elektrolytlösung aufnehmen. Damit wäre die Problematik der instabilen Grenzflächen und ein etwaiger Einfluss derselben auf die Messungen eliminierbar.^[23,168,169] Problematisch ist an dieser Stelle, dass die genaue Position der Elektroden und deren Abstand bekannt sein muss und die Geometrie der Zusatzelektroden keinen Einfluss auf die Messung haben darf. Zusätzlich fällt ins Gewicht, dass der Elektrodenabstand bei den Überführungszahlmessungen durchaus unter 100 μm beträgt, sodass die Installation der zusätzlichen Elektroden Schwierigkeiten bereiten kann. Außerdem zeigen Impedanzmessungen in einem Dreielektrodenaufbau bereits starke Anfälligkeiten für Messartefakte, sodass die Verwendung von vier Elektroden dieses Problem verstärken könnte.^[170] Somit wären unter Umständen ausschließlich Zeitdomänenexperimente mit den dazugehörigen Nachteilen möglich.

Die Polarisierungsexperimente unter Verwendung von Gleichspannung könnten trotzdem auch im Zweielektrodenaufbau als Vergleichsmessungen von Interesse sein, da sie grundsätzlich dieselben Informationen wie die Impedanzmessungen liefern. Allerdings wäre hierfür ein Potentiostat mit einer Zeitauflösung im Mikrosekundenbereich notwendig.

Weitere Untersuchungen sollten auch der SEI auf den Lithiumelektroden gewidmet werden. Mögliche Konzentrationsprofile innerhalb der Grenzschicht können dazu führen, dass grundlegende Annahmen zur experimentellen Planung, Durchführung und Auswertung nicht mehr gültig sind. Sollen zum Beispiel Konzentrationsprofile im Elektrolyten Gegenstand der Untersuchung sein, können Konzentrationsgradienten in der SEI dazu führen, dass der Gradient im Elektrolyten geringer ausfällt als erwartet, womit die Ergebnisse verfälscht würden. Bei den Überführungszahlmessungen unter anionenblockierenden Bedingungen könnte dies besonders bei hohen Grenzflächenwiderständen in Kombination mit geringen Diffusionswiderständen problematisch werden, weshalb die möglichen Einflüsse und Auswirkungen auf die Messergebnisse näher untersucht werden sollten.

Sind diese Hürden genommen, könnten weitere neuartige Elektrolyte untersucht werden. Dabei wären andere IL/Salz-Mischungen genauso denkbar wie carbonatbasierte Elektrolyte oder konzentrierte und verdünnte Lösungen mit anderen Lösungsmitteln und Lithiumsalzen. Aber auch weitere Ionen wie Natrium, Kalium oder Magnesium wären denkbar, um weitere Einflüsse und Eigenschaften zu untersuchen.

Neben den experimentellen Herausforderungen der Überführungszahlmessungen sollten weitere Experimente geplant und durchgeführt werden, um zusätzliche Parameter zu erhalten, wodurch die Elektrolytsysteme möglichst vollständig charakterisiert werden können. Dazu könnten die Messung von Halbzellpotentialen von Konzentrationsketten, Viskositäts- und Dichtemessungen, PFG- und eNMR-Experimente sowie die Bestimmung des thermodynamischen Faktors^[171] von Interesse sein. Diese Experimente und Parameter könnten zur Bestimmung der ONSAGER-Transportkoeffizienten genutzt werden, die wiederum einen tiefen Einblick in die intrinsischen Elektrolyteigenschaften sowie der interionischen Wechselwirkungen bieten können. Zusätzlich kann der Versuch unternommen werden, den ONSAGER-Formalismus soweit zu erweitern, dass er auch auf Dreiionensysteme angewendet werden kann. Da es anstelle von drei Transportkoeffizienten derer sechs gäbe, müssten entsprechend viele experimentelle Messgrößen gefunden werden, um diese berechnen zu können.

Darüber hinaus kann die Anwendung von weiteren theoretischen Modellen, Berechnungen und Simulationen wie zum Beispiel der Molekulardynamik die experimentellen Befunde zusätzlich stützen und weitere Einblicke gewähren.

7 Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition, CRC Press, Boca Raton, **2006**, 1-1.
- [2] IPCC, *Climate Change 2014 Synthesis Report - Summary for Policymakers*, **2014**.
- [3] IPCC, *Global Warming of 1.5 °C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development and efforts to eradicate poverty - Summary for Policymakers*, **2018**.
- [4] Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz, *Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 21. Juli 2014 (BGBl. I S. 1066), das zuletzt durch Artikel 5 des Gesetzes vom 13. Mai 2019 (BGBl. I S. 706) geändert worden ist*, **2019**.
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Die Energie der Zukunft - Zweiter Fortschrittsbericht zur Energiewende - Berichtsjahr 2017*, **2019**.
- [6] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*, **2014**.
- [7] D. Oertel, *TAB-Arbeitsbericht Nr. 123*, **2008**.
- [8] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, *Regierungsprogramm Elektromobilität*, **2011**.
- [9] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, 5, 252-266.
- [10] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4245-4269.
- [11] K. Xu, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4303-4417.
- [12] K. Xu, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 11503-11618.
- [13] N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 10134-10166.
- [14] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 725-763.
- [15] G. E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, A5019-A5025.

- [16] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, *6*, 320-332.
- [17] S. Zugmann, *Dissertation: Messungen von Lithium-Ionen Überführungszahlen an Elektrolyten für Lithium-Ionen Batterien - Eine vergleichende Studie mit fünf verschiedenen Methoden*, Universität Regensburg, Regensburg, **2011**.
- [18] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R. M. Gschwind, H. D. Wiemhöfer, H. J. Gores, *Electrochimica Acta*, **2011**, *56*, 3926-3933.
- [19] M. Amereller, T. Schedlbauer, D. Moosbauer, C. Schreiner, C. Stock, F. Wudy, S. Zugmann, H. Hammer, A. Maurer, R.M. Gschwind, H.-D. Wiemhöfer, M. Winter, H.J. Gores, *Prog. Solid State Chem.*, **2014**, 39-56.
- [20] F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A714-A721.
- [21] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 11323-11331.
- [22] M. Gouverneur, J. Koop, L. van Wüllen, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 30680-30686.
- [23] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *225*, 1-17.
- [24] M. Doyle, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 3465-3468.
- [25] I. Olsen, R. Koksang, E. Skou, *Electrochimica Acta*, **1995**, *40*, 1701-1706.
- [26] P. R. Sørensen, R. Jacobsen, *Electrochimica Acta*, **1982**, *27*, 1671-1675.
- [27] S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, A769-A774.
- [28] K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umebayashi, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*, 10736-10745.
- [29] Y. Yamada, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A2406-A2423.
- [30] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5039-5045.
- [31] J. Zheng, J. A. lochala, A. Kwok, Z. D. Deng, J. Xiao, *Adv. Sci.*, **2017**, *4*, 1700032.

- [32] H. Lundgren, J. Scheers, M. Behm, G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A1334-A1340.
- [33] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1-9.
- [34] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 1-11.
- [35] C. Francis, R. Louey, K. Sammut, A. S. Best, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, A1204-A1221.
- [36] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 5567-5580.
- [37] A. Balducci, *Top. Curr. Chem. (Z)*, **2017**, 375:20.
- [38] H. K. Kashyap, H. V. R. Annapureddy, F. O. Raineri, C. J. Margulis, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 13212-13221.
- [39] J. G. McDaniel, C. Y. Son, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 7154-7169.
- [40] M. Brinkkötter, G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, M. Schönhoff, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 4278-4281.
- [41] G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, K. Pilar, M. Brinkkötter, S. G. Greenbaum, M. Schönhoff, S. Passerini, *Chem. Sus. Chem.*, **2018**, *11*, 1981-1989.
- [42] D. Dong, D. Bedrov, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, *122*, 9994-10004.
- [43] N. Molinari, J. P. Mailoa, B. Kozinsky, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, *10*, 2313-2319.
- [44] M. Gouverneur, F. Schmidt, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 7470-7478.
- [45] D. Deng, *Energy Science & Engineering*, **2015**, *3*, 385-418.
- [46] Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V., *Kompodium: Li-Ionen-Batterien - Grundlagen, Bewertungskriterien, Gesetze und Normen*, **2015**.
- [47] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Innovationen in der Elektromobilität*, **2017**.
- [48] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzethin, M. Peuckert, et al., *Chem. Ing. Tech.*, **2015**, *87*, 17-89.

-
- [49] C. Daniels, J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, 2. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2011**.
- [50] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1981**, *3/4*, 171-174.
- [51] A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, *Secondary battery*, **1987**, United States Patent 4,668,595.
- [52] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science*, **2011**, *334*, 928-935.
- [53] Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, *Basic research needs for electrical energy storage*, **2007**.
- [54] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4271-4301.
- [55] J. Maier, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 5100-5131.
- [56] H. Bülter, F. Peters, J. Schwenzel, G. Wittstock, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A7024-A7036.
- [57] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giodano, N. Pour, H.-H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 4653-4672.
- [58] D. I. Iermakova, R. Dugas, M. R. Palacín, A. Ponrouch, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A7060-A7066.
- [59] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*, 2047-2051.
- [60] E. Peled, S. Menkin, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A1703-A1719.
- [61] D. Aurbach, *J. Power Sourc.*, **2000**, *89*, 206-218.
- [62] T. Yoshida, M. Takahashi, S. Morikawa, C. Ihara, H. Katsukawa, T. Shiratsuchi, J.-i. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, A576-A582.
- [63] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 6322-6341.
- [64] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker, D. U. Sauer, *J. Power Sourc.*, **2015**, *300*, 112-122.
- [65] E. Peled, *J. Power Sourc.*, **1983**, *9*, 253-266.
- [66] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, L208-L210.
-

- [67] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, 3809-3820.
- [68] T. Kranz, S. Kranz, V. Miß, J. Schepp, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A3777-A3784.
- [69] J. Chen, C. Buhrmester, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, *8*, A59-A62.
- [70] S. S. Zhang, *J. Power Sourc.*, **2006**, *162*, 1379-1394.
- [71] M. T. Dinh-Nguyen, C. Delacourt, *J. Electrochem Soc.*, **2016**, *163*, A706-A713.
- [72] S. Kranz, T. Kranz, A. G. Jaegermann, B. Roling, *J. Power Sourc.*, **2019**, *418*, 138-146.
- [73] M. Winter, *Z. Phys. Chem.*, **2009**, *223*, 1395-1406.
- [74] E. Riedel, R. Alfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin/Boston, **2007**.
- [75] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 797-828.
- [76] H. Every, A.G. Bishop, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1279-1284.
- [77] K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W. S. Price, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 19527-19532.
- [78] H. Zhang, X. Cheng, Q. Ma, W. Feng, L. Zheng, J. Nie, X. Huang, M. Armand, Z. Zhou, *Electrochim. Acta*, **2016**, *207*, 66-75.
- [79] G. M. A. Girard, M. Hilder, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 21087-21095.
- [80] J. B. Haskins, W. R. Bennett, J. J. Wu, D. M. Hernández, O. Borodin, J. D. Monk, C. W. Bauschlicher Jr., J. W. Lawson, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 11295-11309.
- [81] G. M. A. Girard, M. Hilder, H. Zhu, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 8706-8713.

- [82] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 12985-12990.
- [83] J.-W. Park, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sourc.*, **2011**, *196*, 2264-2268.
- [84] Z. Li, G. D. Smith, D. Bedrov, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 12801-12809.
- [85] C.-W. Kuo, L. Hao, P.-L. Kuo, P.-R. Chen, T.-Y. Wu, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2014**, *45*, 1270-1279.
- [86] H. Yoon, P. C. Howlett, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1629-A1637.
- [87] T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, A209-A215.
- [88] K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 18384-18394.
- [89] S. Tsuzuki, W. Shinoda, S. Seki, Y. Umebayashi, K. Yoshida, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Phys. Chem.*, **2013**, *14*, 1993-2001.
- [90] S. Saito, H. Watanabe, Y. Hayashi, M. Matsugami, S. Tsuzuki, S. Seki, J. N. Canongia Lopes, R. Atkin, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Kameda, Y. Umebayashi, *Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 2832-2837.
- [91] K. Shimizu, A. A. Freitas, R. Atkin, G. G. Warr, P. A. FitzGerald, H. Doi, S. Saito, K. Ueno, Y. Umebayashi, M. Watanabe, J. N. Canongia Lopes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 22321-22335.
- [92] K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuzuki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 8148-8257.
- [93] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13121-13129.
- [94] C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, H. Moon, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 5144-5153.

- [95] T. Tamura, T. Hachida, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sourc.*, **2010**, *195*, 6095-6100.
- [96] T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 753-755.
- [97] K. J. Fraser, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, J. L. Scott, D. R. MacFarlane, *Chem. Commun.*, **2007**, *37*, 3817-3819.
- [98] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [99] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2012**.
- [100] M. Kizilyalli, J. Corish, R. Metselaar, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, *71*, 1307-1325.
- [101] R. Kniep, G. Kreiner, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 4765-4776.
- [102] G. Pagès, V. Gilard, R. Martino, M. Malet-Martino, *Analyst*, **2017**, *142*, 3771-3796.
- [103] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- [104] P. A. Tipler, G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 6. Auflage, Spektrum, Heidelberg, **2009**.
- [105] H. J. Walls, T. A. Zawodzinski Jr., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, *3*, 321-324.
- [106] F. Hallberg, I. Furó, P. Y. Yushmanov, P. Stilbs, *J. Magn. Res.*, **2008**, *192*, 69-77.
- [107] M. M. Hiller, M. Joost, H. J. Gores, S. Passerini, H.-D. Wiemhöfer, *Electrochim. Acta*, **2013**, *114*, 21-29.
- [108] V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce, M. Salomon, *J. Power Sourc.*, **2005**, *141*, 167-170.
- [109] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **1905**, *17*, 549-560.
- [110] S. A. Akbar, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*, 2851-2856.
- [111] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2007**.

- [112] G. E. Murch, J. C. Dyre, *CRC Cr. Rev. Sol. State*, **1989**, *15*, 345-365.
- [113] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1957**, *12*, 570-586.
- [114] R. Kubo, *Rep. Prog. Phys.*, **1966**, *29*, 255-284.
- [115] B. Roling, C. Martiny, S. Brückner, *J. Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 214203.
- [116] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **1931**, *37*, 405-426.
- [117] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **1931**, *38*, 2265-2279.
- [118] L. Onsager, *Nobel Lecture: The motion of ions: principles and concepts*, **1968**.
- [119] J. Meixner, *Laudatio: Chemie-Nobelpreis 1968 für Lars Onsager*, **1969**.
- [120] A. Vu, Y. Qian, A. Stein, *Adv. Energy Mater.*, **2012**, *2*, 1056-1085.
- [121] P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 375-394.
- [122] J. R. Nimmo, *Encyclopedia of Soils in the Environment*, **2004**, *3*, 295-303.
- [123] J. Landesfeind, J. Hattendorf, A. Erl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A1373-A1387.
- [124] C.-J. Bae, C. K. Erdonmez, J. W. Halloran, Y.-M. Chiang, *Adv. Mater.*, **2012**, *25*, 1254-1258.
- [125] N. Kaiser, *Dissertation: Untersuchungen zu Transportlimitierungen in Batterieelektroden*, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2018**.
- [126] M. Kroll, D. Hlushkou, S. Schlabach, A. Höltzel, B. Roling, U. Tallarek, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, A3156-A3163.
- [127] N. Kaiser, S. Spannenberger, M. Schmitt, M. Cronau, Y. Kato, B. Roling, *J. Power Sourc.*, **2018**, *396*, 175-181.
- [128] D. Hlushkou, A. E. Reising, N. Kaiser, S. Spannenberger, S. Schlabach, Y. Kato, B. Roling, U. Tallarek, *J. Power Sourc.*, **2018**, *396*, 363-370.
- [129] H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr, *Electrochim. Acta*, **1976**, *21*, 539-543.
- [130] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, Y. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 4612-4619.

- [131] R. De Levie, *Electrochim. Acta*, **1993**, *8*, 751-780.
- [132] R. De Levie, *Electrochim. Acta*, **1964**, *9*, 1231-1245.
- [133] J. Huang, J. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A1983-A2000.
- [134] H. Gao, Q. Wu, Y. Hu, J. P. Zheng, K. Amine, Z. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, 5100-5104.
- [135] D. S. Hall, M. Nie, L. D. Ellis, S. L. Glazier, S. Hyatt, R. Petibon, A. Xiao, W. M. Lamanna, K. Smith, I. G. Hill, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A773-A780.
- [136] G. Han, B. Li, Z. Ye, C. Cao, S. Guan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, 12963-12973.
- [137] M. Itagaki, S. Yotsuda, N. Kobari, K. Watanabe, S. Kinoshita, M. Ue, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 1629-1635.
- [138] M. Nie, J. Demeaux, B. T. Young, D. R. Heskett, Y. Chen, A. Bose, J. C. Woicik, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A7008-A7014.
- [139] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Aratcabal, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A103-A113.
- [140] Y. Wang, S. Nakamura, K. Tasaki, P. B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4408-4421.
- [141] J. Xia, R. Petibon, A. Xiao, W. M. Lamanna, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A1637-A1645.
- [142] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochim. Acta*, **2002** *47*, 1423-1439.
- [143] A. L. Michan, B. S. Parimalam, M. Leskes, R. N. Kerber, R. Yoon, C. P. Grey, B. L. Lucht, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 8149-8159.
- [144] M. S. Milien, U. Tottempudi, M. Son, M. Ue, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A1369-A1372.
- [145] G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 470-472.

- [146] S. A. Delp, O. Borodin, M. Olguin, C. G. Eisner, J. L. Allen, T. R. Jow, *Electrochim. Acta*, **2016**, *209*, 498-510.
- [147] S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir*, **2001**, *17*, 8281-8286.
- [148] X. Chen, W. Xu, M. H. Engelhard, J. Zheng, Y. Zhang, F. Ding, J. Qian, J.-G. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 2346-2352.
- [149] M. S. Ding, S. L. Koch, S. Passerini, *Electrochim. Acta*, **2017**, *240*, 408-414.
- [150] H. Ota, K. Shima, M. ue, J.-i. Yamaki, *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 565-572.
- [151] J.-H. Song, J.-T. Yeon, J.-Y. Jang, J.-G. Han, S.-M. Lee, N.-S. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A873-A881.
- [152] X. Liang, Q. Pang, I. R. Kochetkov, M. S. Sempere, H. Huang, X. Sung, L. F. Nazar, *Nature Energy*, **2017**, *2*, 17119.
- [153] H. Wu, Y. Cao, L. Geng, C. Wang, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 3572-3579.
- [154] X. Xin, K. Ito, A. Dutta, Y. Kubo, *Angew. Chem.*, **2018**, *130*, 13390-13394.
- [155] Q. Zhao, Z. Tu, S. Wei, K. Zhang, S. Choudhury, X. Liu, L. A. Archer, *Angew. Chem.*, **2018**, *130*, 1004-1008.
- [156] J. Heine, P. Hilbig, X. Qi, P. Niehoff, M. Winter, P. Bieker, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A1094-A1101.
- [157] Q. Zhang, L. Han, J. Pan, Z. Chen, Y.-T. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **2017**, *110*, 133901.
- [158] C.-F. Lin, A. C. Kozen, M. Noked, C. Liu, G. W. Rubloff, *Adv. Mater. Interfaces*, **2016**, *3*, 1600426.
- [159] Y. S. Jung, P. Lu, A. S. Cavanagh, C. Ban, G.-H. Kim, S.-H. Lee, S. M. George, S. J. Harris, A. C. Dillon, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*, 213-219.
- [160] Y. Liu, D. Lin, P. Y. Yuen, K. Liu, J. Xie, R. H. Dauskardt, Y. Cui, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1605531.
- [161] Y. J. Zhang, W. Wang, H. Tang, W. Q. Bai, X. Ge, X. L. Wang, C. D. Gu, J. P. Tu, *J. Power Sourc.*, **2015**, *277*, 304-311.

- [162] G. Hou, X. Ma, Q. Sun, Q. Ai, X. Xu, L. Chen, D. Li, J. Chen, H. Zhong, Y. Li, Z. Xu, P. Si, J. Feng, L. Zhang, F. Ding, L. Ci, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 18610-18618.
- [163] N.-W. Li, Y. Shi, Y.-X. Yin, X.-X. Zeng, J.-Y. Li, C.-J. Li, L.-J. Wan, R. Wen, Y.-G. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 1505-1509.
- [164] K. Liu, A. Pei, H. R. Lee, B. Kong, N. Liu, D. Lin, Y. Liu, C. Liu, P.-C. Hsu, Z. Bao, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 4815-4820.
- [165] S. Choudhury, Z. Tu, S. Stalin, D. Vu, K. Fawole, D. Gunceler, R. Sundararaman, L. A. Archer, *Angew. Chem.*, **2017**, *129*, 13250-13257.
- [166] T. Asano, S. Yubuchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A3960-A3963.
- [167] S. A. Webb, L. Baggetto, C. A. Bridges, G. M. Veith, *J. Power Sourc.*, **2014**, *248*, 1105-1117.
- [168] M. Farkhondeh, M. Pritzker, M. Fowler, C. Delacourt, *Electrochem. Commun.*, **2016**, *67*, 11-15.
- [169] M. Farkhondeh, M. Pritzker, C. Delacourt, S. S.-W. Liu, M. Fowler, *J. Phys. Chem. C.*, **2017**, *121*, 4412-4129.
- [170] M. Balabajew, B. Roling, *Electrochim. Acta*, **2015**, *176*, 907-918.
- [171] J. Landesfeind, A. Ehrl, M. Graf, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A1254-A1264.

A Veröffentlichungen

In diesem Teil des Anhangs befinden sich die beiden wissenschaftlichen Publikationen in der Reihenfolge ihres Erscheinens abgedruckt. Die Erlaubnis zur Verwendung und zum Nachdruck liegt vor. Zusätzlich ist die bereits veröffentlichte Publikation online über folgende Identifikationsnummer abrufbar:

- 1) DOI: 10.1039/C8CP06214E

Für die zweite Publikation ist lediglich das Manuskript eingefügt, da dessen Veröffentlichungsprozess bei Abgabe dieser Arbeit noch nicht komplett abgeschlossen war.



PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2018, 20, 29174

How efficient is Li⁺ ion transport in solvate ionic liquids under anion-blocking conditions in a battery?†

Dengpan Dong,^a Fabian Sälzer,^b Bernhard Roling*^b and Dmitry Bedrov^b*

An experimental analysis based on very-low-frequency (VLF) impedance spectra and the Onsager reciprocal relations is combined with advanced analysis of dynamic correlations in atomistic molecular simulations in order to investigate Li⁺ transport in solvate ionic liquids (SILs). SILs comprised of an equimolar mixture of a lithium salt with glyme molecules are considered as a promising class of highly concentrated electrolytes for future Li-ion batteries. Both simulations and experiments on a prototypical Li-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI) salt/tetraglyme mixture show that while the ionic conductivity and the Li⁺ transport number are quite high, the Li⁺ transference number under 'anion-blocking conditions' is extremely low, making these electrolytes rather inefficient for battery applications. The contribution of cation–anion correlation to the total ionic conductivity has been extracted from both studies, revealing a highly positive contribution due to strongly anti-correlated cation–anion motions. Such cation–anion correlations have also been found in standard ionic liquids and are a consequence of the constraint of momentum conservation. The molecular origin of low Li⁺ transference number and the influence of anti-correlated motions on Li⁺ transport efficiency have been investigated as a function of solvent composition. We demonstrate that Li⁺ transference number can be increased either by reducing the residence time between Li⁺ and solvent molecules or by adding excessive solvent molecules that are not complexing with Li⁺.

Received 5th October 2018,
Accepted 7th November 2018

DOI: 10.1039/c8cp06214e

rsc.li/pccp

Introduction

Since the commercialization of lithium-ion batteries in the early 1990s, the electrolyte composition has remained essentially the same, namely a 1 M solution of LiPF₆ in an organic carbonate mixture.¹ This type of electrolyte exhibits a high ionic conductivity and a good compatibility with the graphite negative electrode (formation of a stable solid electrolyte interphase). However, there are also severe drawbacks of this electrolyte in battery applications: (i) due to the volatility of organic carbonates, the electrolyte is flammable, leading to serious safety concerns.² (ii) The electrolyte is not stable in direct contact to high-voltage cathode materials, such as LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, which are tested with the aim of increasing the operation voltage of lithium-ion batteries.^{3,4} (iii) The electrolyte is not suitable for lithium–oxygen batteries,⁵ which are considered as promising candidates for storing much higher energy densities.

Consequently, there is a strong interest in research on alternative electrolytes. Apart from solid electrolytes, highly concentrated liquid electrolytes have recently attracted a lot of attention. Examples are ionic liquid-based electrolytes,^{6,7} water-in-salt electrolytes⁸ and solvate ionic liquids (SILs).^{9,10} SILs are typically 1:1 ratio mixtures of a lithium salt with solvent molecules forming strong complexes with Li⁺ ions, such as triglyme or tetraglyme molecules. In a 1:1 mixture, the majority of glyme molecules is involved in complexation of the Li⁺ ions, particularly when the salt anion is weakly coordinating, so that there are only few “free” glyme molecules remaining in electrolyte. This leads to a low vapor pressure and to a broad electrochemical stability window of SILs.^{9–11} The ionic conductivity σ and the Li⁺ ion transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$ are about 10^{−3} S cm^{−1} and 0.5, respectively.¹⁰ The transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}} = D_{\text{Li}^+} / (D_{\text{Li}^+} + D_{\text{anion}})$ is usually calculated from the tracer diffusion coefficients of the ions obtained from pulsed-field gradient NMR (PFG-NMR) measurements. The reported values for σ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$ indicate rather good Li⁺ ion transport properties in batteries.

However, due to the high ion concentrations in SILs and in other highly concentrated electrolytes, strong ionic interactions lead to complex ion transport mechanisms and to strongly

^a Department of Materials Science & Engineering, University of Utah,
122 South Central Campus Drive, Room 304, Salt Lake City, Utah 84112, USA.
E-mail: d.bedrov@utah.edu

^b Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany.
E-mail: roling@staff.uni-marburg.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8cp06214e

correlated motion of the ions. Kashyap *et al.* showed by means of molecular dynamics simulations that there is a strong difference in the cation–anion dynamic correlations between (solvent + salt) systems and pure ionic systems without solvent molecules.¹² In a (solvent + salt) system with many more solvent molecules than ions, the Coulomb attraction between cations and anions leads to positive dynamic correlations, *i.e.* the neighboring cations and anions move preferentially in the same direction on a time scale related to their association. On the other hand, in ionic liquids, the momentum conservation in the system dictates strongly negative cation–anion correlations, *i.e.* cations and anions move preferentially in opposite directions.¹² These dynamic correlations influence not only the ionic conductivity, but also the Li^+ ion transference number under anion-blocking conditions, $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$ in a battery.¹³ We note that during stationary battery charging/discharging, only Li^+ ions are transported between the electrodes, and the anions are blocked. For an ideal electrolyte without dynamic ion correlations, the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$ is identical to the transport number $t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$, but dynamic correlations can lead to strong deviations between these quantities.¹³

In this paper, we use a prominent example of an SIL, namely a 1:1 mixture of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) with tetraglyme (G4), see the chemical structure and a snapshot of bulk mixture in Fig. 1, to elucidate how in highly concentrated electrolytes with only small fractions of free solvent molecules, the interplay between ion–ion dynamic correlations, characteristic time scale for solvent–cation complexation, and other dynamic correlations influences the Li^+ transference under anion-blocking conditions. To accomplish this task, we combine a novel analysis of two sets of existing experimental data (very-low-frequency impedance measurements on the SIL between Li metal electrodes¹³ and concentration-dependent cell potential data⁹) with the results of molecular dynamics (MD) simulations of this SIL using fully atomistic, polarizable force field. We show that the two sets of experimental data yield sufficient information for calculating the three Onsager transport coefficients for the SIL. The obtained Onsager coefficients are in good agreement with the simulation results and demonstrate the important role of negative cation–anion correlations for the Li^+ ion transference number under anion-blocking conditions, $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$. The detailed analysis of MD simulations allows to elucidate the molecular scale mechanisms defining the observed dynamic correlations and the Li^+ transference.

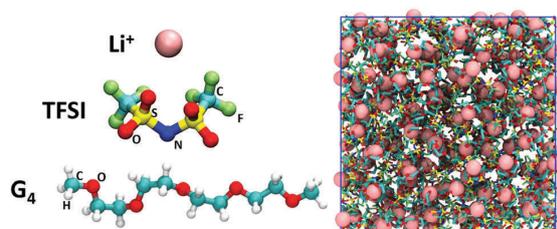


Fig. 1 Chemical structure of molecules comprising the studied SIL electrolyte (left panel) and a snapshot of the equimolar SIL (right panel).

Methods and models

Electrochemical impedance measurements

In our recent work, very-low-frequency impedance spectroscopy has been used to study ion transport in the LiTFSI:G4 (1:1) SIL between lithium metal electrodes. From this experiment, we can extract the overall ionic conductivity of $\sigma_{\text{ion}} = 1.5 \text{ mS cm}^{-1}$, the lithium ion transference number under anion blocking conditions $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} = 0.025$ and the salt diffusion coefficient $D_{\text{salt}} = 7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.¹³ A schematic illustration of a typical impedance spectrum and a short summary of the data analysis can be found in the ESI.†

Onsager formalism

As outlined in ref. 13, the Onsager reciprocal relations can be combined with linear response theory in order to describe the relation between the transport properties of a liquid electrolyte under the influence of electrochemical potential gradients and the equilibrium dynamics of the ions. However, as mentioned in ref. 13, the results of very-low-frequency impedance spectroscopy do not yield enough information to obtain quantitative values for the three Onsager transport coefficients of a binary electrolyte. In this work, we present a novel analysis, in which we combine the very-low-frequency impedance data with existing open cell potential of LiTFSI:G4 concentration cells⁹ to calculate the three Onsager coefficients and the thermodynamic factor. Furthermore, it is important to note that in ref. 13, we considered only positive directional correlations between cations and anions motion. Here, we consider in addition the possibility of anti-correlated movements of cations and anions, similar to what was found in MD simulations of pure ionic liquids.¹²

In the framework of the Onsager reciprocal relations, the ionic conductivity σ_{ion} can be written as:

$$\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-} \quad (1)$$

The Onsager coefficients σ_{++} and σ_{--} can be split into a self part and a distinct part:

$$\sigma_{\text{ion}} = \sigma_+^{\text{self}} + \sigma_{++}^{\text{distinct}} + \sigma_-^{\text{self}} + \sigma_{--}^{\text{distinct}} - 2\sigma_{+-} \quad (2)$$

The self-parts are related to the tracer diffusion coefficients of the ions, D_+ and D_- , via the Nernst–Einstein relations:

$$\sigma_+^{\text{self}} = \frac{c_+ F^2 D_+}{RT} \text{ and } \sigma_-^{\text{self}} = \frac{c_- F^2 D_-}{RT} \quad (3)$$

The distinct parts $\sigma_{++}^{\text{distinct}}$ and $\sigma_{--}^{\text{distinct}}$ reflect directional correlations between different cations and between different anions, respectively, while σ_{+-} reflects directional correlations between cations and anions. In an ideal electrolyte without ion interactions, directional correlations do not exist and thus $\sigma_{++}^{\text{distinct}} = \sigma_{--}^{\text{distinct}} = \sigma_{+-} = 0$. In real electrolytes, preferential movements into the same direction lead to positive values of these transport coefficients, while preferential movements into the opposite direction lead to negative values.

The tracer diffusion coefficients of the ions are usually measured by means of PFG-NMR. In a 1:1 salt:solvent

electrolyte containing Li^+ cations and one type of monovalent anion, a Li^+ transport number can be defined as:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}} = \frac{D_{\text{Li}^+}}{D_{\text{Li}^+} + D_-} \quad (4)$$

and as was shown previously,¹³ the Li^+ transference number under anion-blocking conditions is given by:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} = \frac{\beta^2 - 4\alpha + 4\alpha^2}{4(1-\alpha)(\beta-1)} \quad (5)$$

with $\alpha = \sigma_{++}/(\sigma_{++} + \sigma_{--})$ and $\beta = 2\sigma_{+-}/(\sigma_{++} + \sigma_{--})$. While the parameter α tells us whether Li^+ ions ($\alpha > 0.5$) or anions ($\alpha < 0.5$) are more mobile, the β parameter is a measure for the strength of cation-anion dynamic correlations. For an ideal electrolyte, it follows from eqn (1)–(5) that $\beta = 0$ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} = \alpha = t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$. For real electrolytes, the non-zero values of $\sigma_{++}^{\text{distinct}}$, $\sigma_{--}^{\text{distinct}}$, and σ_{+-} imply that $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} \neq t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$.

In the following, we assume that the directional correlations between different cations and between different anions are similar, so that $\sigma_{++}^{\text{distinct}}$ and $\sigma_{--}^{\text{distinct}}$ are either both positive or both negative. In this case, the parameter α should not deviate very strongly from $t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$. Since for LiTFSI:G4 (1:1) it was found that $t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}} = 0.52$, we consider α values in the range from 0.35 to 0.65 and plot in Fig. 2 the Li^+ transference number under anion-blocking conditions, $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$, versus the cation-anion correlation parameter β for different values of α . As seen from Fig. 2, both strongly positive cation-anion correlations ($\beta \rightarrow +1.0$) and strongly negative correlations ($\beta \rightarrow -1.0$) lead to Li^+ transference numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} \ll t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$. Therefore, experimental

transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} = 0.025$ implies that β has to be either in the $[-0.89 \dots -0.95]$ range or in the $[+0.95 \dots +0.999]$ range.

In order to decide whether negative or positive β values are physically meaningful, one has to include additional experimental quantities in the analysis. To this end, we use our experimental value for the salt diffusion coefficient of LiTFSI:G4 (1:1), $D_{\text{salt}} = 7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and the literature data for the open cell potential of LiTFSI:G4 concentration cells with transference, $\Delta\varphi(c_{\text{salt}})$.⁹ As shown in the Appendix A, the Onsager reciprocal relations yield the following expression for the salt diffusion coefficient D_{salt} :

$$D_{\text{salt}} = \frac{\sigma_{++}\sigma_{--} - (\sigma_{+-})^2}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{2RT}{F^2 c_{\text{salt}}} \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} \quad (6)$$

with $d \ln(a_{\pm})/d \ln(c_{\text{salt}})$, denoting the thermodynamic factor. Furthermore, we show in the Appendix B that the relation between the open cell potential $\Delta\varphi$ and the salt concentration c_{salt} is given by:

$$\frac{d\Delta\varphi}{d \ln(c_{\text{salt}})} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{2RT}{F} \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} \quad (7)$$

The four experimental quantities defined in eqn (1) and (5)–(7) can be combined to yield the three Onsager coefficients σ_{++} , σ_{--} , and σ_{+-} as well as the thermodynamic factor $d \ln(a_{\pm})/d \ln(c_{\text{salt}})$, see eqn (C1)–(C8) in the Appendix C.

Molecular dynamics simulations

Atomistic molecular dynamics (MD) simulations of bulk SIL electrolytes were conducted using the Atomistic Polarizable Potential for Liquids, Electrolytes and Polymers (APPLE&P) force field, which has been applied in the study of LiTFSI salt

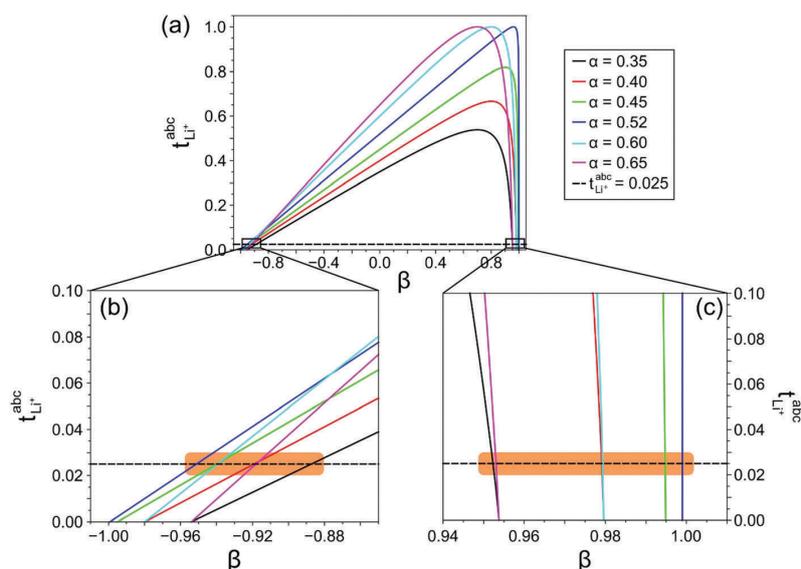


Fig. 2 (a) Plot of the Li^+ transference number under anion-blocking conditions, $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$, versus the cation-anion correlation parameter β for different α values. The α values indicate whether the Li^+ ions are more mobile ($\alpha > 0.5$) or the anions are more mobile ($\alpha < 0.5$). (b) Zoom into the negative and (c) the positive β regime.

in poly(ethylene oxide) (PEO)^{14,15} and in ionic liquid systems.^{16,17} The transferability of the APPLE&P from LiTFSI/PEO to LiTFSI/glyme systems has been verified in a recent MD study.¹⁸ The 15.0 Å cut-off radius was used for van der Waals interactions and the real part of electrostatic interactions calculated using the Ewald summation.¹⁹ An isotropic polarizability has been assigned to each atomic center and an iterative scheme, minimizing the electrostatic energy of the energy with respect to local electric field, was employed to find distribution of induced dipole moments in the system every time step. A multiple time step integration method was utilized to accelerate the integration, with a 0.5 fs time step for the integration of valence interactions (bends and out-of-plane bending), a 1.5 fs time step for integration short-range (<8.0 Å) nonbonded interactions and dihedral potentials, and a 3.0 fs time step for integration of remaining nonbonded interactions and reciprocal space of the Ewald summation. The Thole screening parameter of 0.2 has been used to avoid polarizability ‘catastrophe’.²⁰

Simulations were conducted on systems comprised of 200 glyme molecules and the corresponding amount of LiTFSI ion pairs. Four tetraglyme(G4)–LiTFSI systems with LiTFSI:G4 ratios ranging from 0.25 to 1.0 were investigated in the temperature range 303–373 K, using simulations at 373 K as a primary source for dynamical correlations analysis. In addition, the triglyme(G3) and pentaglyme(G5)-based systems with 1:1 LiTFSI:G i ratio have been investigated. Shorter glyme(G1) and diglyme(G2) based systems with 1:2 LiTFSI:G i ratio and systems comprised of mixture G1 and G2 glymes with LiTFSI:(G1 + G2) (1:1) ratio have been studied as well. These systems with shorter glymes, contain the same number of ether oxygen atoms per Li⁺ as in G5, G4, and G3-based 1:1 LiTFSI:G i SILs, but the solvent is comprised of shorter molecules. Initially, molecules were randomly placed in a large simulation cell (dimensions around 300 Å) and subsequently subjected to short simulation with shrinking the simulation cell to dimensions approximately corresponding to the correct density. Then equilibration runs in the NPT ensemble were conducted over 20 ns (or longer) until the fraction of Li⁺ coordinated with glymes had stabilized. Production trajectories were ranging from 40–60 ns, depending on temperature and system composition, to allow sufficient sampling of Li⁺ local environments, structural correlations, and dynamic properties.

Results and discussion

LiTFSI:G4 (1:1) structural correlations

First, we briefly summarize structural characteristics in this system. As was demonstrated in previous work²¹ and confirmed by our simulations, Li⁺ ions are primarily coordinated by oxygen atoms, which are in abundance. The pair correlations functions in the LiTFSI:G4 (1:1) system indicate that each Li⁺ on average has about 5.2 oxygen atoms in its first coordination shell (defined as a sphere within 3 Å from Li⁺ center), 4.3 of which are contributed by glyme molecules and about 0.9 by TFSI anions (see Fig. S3–S5 in the ESI[†]). The majority of Li⁺ ions

are coordinated by a single G4 molecule, *i.e.* G4 molecule effectively wraps around the cation to maximize the interaction of Li⁺ ions with its O_{G4} atoms. Only a small fraction of Li⁺ ions has TFSI-only coordination. Therefore, Li⁺ ions are well dissociated from TFSI anions even at 1:1 composition. If we define “free” glyme molecules as those having only one or no O_{G4} atoms in the first coordination shell of any Li⁺, then in the equimolar system we find only 8.5% tetraglyme molecules to be “free”.

LiTFSI:G4 (1:1); application of the Onsager formalism in experimental analysis

In Fig. 3, we show a plot of $\Delta\phi$ vs. $\log(c_{\text{salt}})$ with the data taken from ref. 9. Since there are only few data points at high salt concentration >1 M, and the LiTFSI:G4 (1:1) mixture is the electrolyte with the highest salt concentration, the slope $d\Delta\phi/d\log(c_{\text{salt}})$ for the composition LiTFSI:G4 (1:1) can only be estimated. However, we can argue as follows: when we insert our values for σ_{ion} , $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$ and D_{salt} into eqn (C5)–(C8) in the Appendix C, we have to choose a slope of $d\Delta\phi/d\log(c_{\text{salt}}) = 2.0$ to obtain a β value of -0.92 (mean β value in Fig. 2b) or alternatively a slope $d\Delta\phi/d\log(c_{\text{salt}}) = 0.2$ to obtain a β value of $+0.975$ (mean β value in Fig. 2c). Lines with these slopes are shown in Fig. 3. Clearly, the black line indicating the slope needed for $\beta = -0.92$ matches much better with the experimental data points than the red line indicating the slope needed for $\beta = +0.975$. Furthermore, the black line corresponds to a thermodynamic factor $d\ln(a_{\pm})/d\ln(c_{\text{salt}}) = 30$, while the red line corresponds to $d\ln(a_{\pm})/d\ln(c_{\text{salt}}) = 0.38$. Since it has been shown in the literature that concentrated liquid electrolytes exhibit typically thermodynamic factor $d\ln(a_{\pm})/d\ln(c_{\text{salt}}) > 1$,²² there is strong indication that strongly negative β values around -0.92 are the physically meaningful solution of the eqn (C5)–(C8). This implies strongly anti-correlated movements of Li⁺ ions and anions. Further support for this will be presented in the next section.

LiTFSI:G4 (1:1) dynamic mechanisms

To obtain additional insight into trends obtained from the experimental analysis discussed above, we have analyzed the

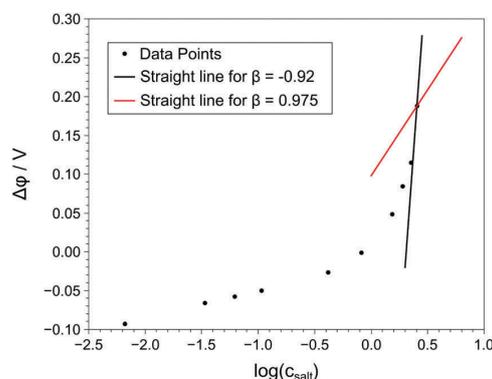


Fig. 3 Open cell potential of LiTFSI:G4 concentration cells with transference plotted versus LiTFSI concentration, c_{salt} . The data were taken from ref. 9. The meaning of the black and the red line are explained in the text.

ion transport mechanisms using MD simulations. Specifically, we focused on the analysis of residence times of O_{G4} and O_{TFSI} atoms in the Li^+ first coordination shell. Details of calculations and corresponding residence autocorrelation functions are summarized in the ESI.† This analysis shows that G4 solvent residence time near Li^+ is on the order of 10–100 ns, while O_{TFSI} is on the order of 10–100 ps.

In the equimolar system, the diffusion coefficients of all three species are very similar in the entire temperature range investigated (303–373 K). Taking into account the very long residence times between Li^+ and coordinating G4 molecules, this system can be considered as a classical example of the solvate ionic liquid. Note that diffusivity of Li^+ and TFSI is quite substantial (on the order of $D_{Li} = 0.072 \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$, $D_{TFSI} = 0.065 \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$ at 373 K as obtained from simulations) and while these values are about factor of two lower than experimental values,¹⁸ the resulting transport number $t_{Li^+}^{PFG} = 0.52$ is in excellent agreement with experimental data.¹³ Therefore, the Li^+ mobility in the electrolyte is quite substantial. However, as discussed above, experimental data indicate that under anion blocking conditions, the effective transference number $t_{Li^+}^{bc}$ is very low (~ 0.025). The advantage of MD simulations is that they allow straightforwardly to define and calculate all contributions (self, distinct, and cross-ion) to the ionic conductivity as defined by eqn (2). Details of equations defining σ_+^{self} , $\sigma_{++}^{distinct}$, σ_-^{self} , $\sigma_{--}^{distinct}$, and σ_{+-} terms are given in the ESI.† Fig. 4 shows the apparent time dependence of these contributions as obtained from MD simulations of the equimolar system. At short time scales (sub-diffusive regime), we see substantial changes in all contributions, but eventually in the long-time limit, all contributions reach steady values that can be related to macroscopic characteristics measured in experiments.

The examination of Fig. 4 reveals the following trends. As expected, the self-terms provide positive contributions to the total conductivity and are almost equal for Li^+ and TFSI. On the other hand, $\sigma_{++}^{distinct}$ and $\sigma_{--}^{distinct}$ correlations offset the contributions from the self-terms by providing negative contributions with the magnitude of roughly half of the self-terms. This indicates that the motion of distinct ions of the same type are anti-correlated. What is less expected is a strongly negative

value of σ_{+-} cross correlation, which in combination with the negative sign in eqn (2) leads to large positive contribution to the total conductivity. This positive contribution indicates that there is a strong anti-correlation in the cation–anion motion as well. In conventional electrolytes, where a low amount (on the order of 1 M) of Li-salt is partially dissociated in organic solvent, the cation–anion motions are usually positively correlated (resulting in negative contribution to conductivity) reflecting the fact that some ions move as cation–anion (charge neutral) pairs and hence do not contribute to the overall charge transport. This also has been recently demonstrated for IL/solvent mixtures.²³ However, the negative value of σ_{+-} observed in simulations for the LiTFSI:G4 (1:1) system indicates an opposite effect, *i.e.* the cation and anion motions are anti-correlated.

Often when discussing ion correlations in electrolytes, the ratio of impedance measured conductivity and “ideal” conductivity calculated using the Nernst–Einstein equation based on ion diffusivity, *i.e.* the inverse of Haven ratio $H_R^{-1} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}}$ is used. A deviation of this ratio from unity indicates contribution from distinct ion–ion correlations, but often it is assumed that this deviation is primarily defined by σ_{+-} correlations and hence can be related to the ion degree of dissociation. If $H_R^{-1} = 1.0$ then there is no cation–anion pairing (*i.e.*, the salt is completely dissociated) and if $H_R^{-1} = 0.0$ then cations and anions move as charge neutral pairs (*i.e.*, fully associated). As we can see from Fig. 4, such simplified consideration can be misleading, which is consistent with the previous discussion of this issue in ionic liquids and molten salts.²⁴ First, there are strong contributions from $\sigma_{++}^{distinct}$ and $\sigma_{--}^{distinct}$ correlations. Second, the cation–anion contribution to the ionic conductivity can be positive. Therefore, while H_R^{-1} indeed measures the extent of dynamical correlations between distinct ions, it might have little information on the extent of cation–anion degree of association/pairing related to thermodynamic or structural considerations.

Following the definitions for non-ideality coefficients α and β defined above for anion blocking conditions, our MD simulations yield $t_{Li^+}^{PFG} = 0.52$ and $\beta = -0.87$ leading to $t_{Li^+}^{bc} = 0.065$ at 373 K. While the latter number is somewhat higher than obtained from experiments, the overall trend that $t_{Li^+}^{bc} \ll t_{Li^+}^{PFG}$ is consistent with experimental analysis. Also, the obtained negative value of β is consistent with the discussion of experimental data (Fig. 2 and 3) that concluded that large negative values of β are expected for this system. While there are some differences between simulation and experimental values for β and $t_{Li^+}^{bc}$, which might be due to different temperatures investigated or due to the accuracy of simulations, the overall trends are consistent and simulations confirm that the strong cation–anion anti-correlation is the true characteristic of this SIL.

From a microscopic point of view, the observed trends and contributions to conductivity from various ion–ion correlations can be understood in light of concepts introduced by Kashyap *et al.* upon considering deviations between impedance and

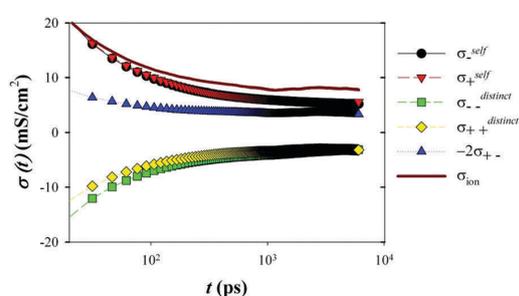


Fig. 4 Apparent time dependent contributions to ionic conductivity from various ion–ion correlations as obtained from MD simulations of LiTFSI:G4 (1:1) system at 373 K.

NMR conductivities in ionic liquids and electrolytes.¹² They demonstrated that in pure ionic liquids, where only cations and anions are moving, the constraint for conservation of the total momentum in the system must result in anti-correlated cation–anion motion (*i.e.*, providing positive contribution to the total conductivity) as well as anti-correlated contribution from distinct cation–cation and anion–anion correlations (*i.e.*, resulting in the negative contribution to the total conductivity that offsets the positive contribution from cation–anion anti-correlation). In electrolytes with solvent molecules, on the other hand, it is expected that the solvent component can facilitate the momentum exchange in the system, and therefore cation–anion motion can be positively correlated (*i.e.*, providing negative contribution to the total conductivity). However, our simulations demonstrate that LiTFSI:G4 (1:1) SIL, despite a substantial amount of solvent, behaves similar to pure ILs, showing strongly anti-correlated cation–anion motion.

The reason that LiTFSI:G4 (1:1) SIL shows such behavior is the formation of long-lived complexes between G4 molecules and Li⁺, therefore effectively eliminating the ability of solvent molecules to efficiently participate in momentum exchange. The residence time of Li⁺ with G4 molecules is on the order of hundreds of nanoseconds, a timescale on which these clusters diffuse distances much larger than their size. For example, at 373 K on the time scale of Li⁺–O_{G4} residence time of 305.4 ns, the average Li⁺ mean squared displacement should be around 133.6 nm². Hence, on the time scales related to cation and anion diffusion, LiTFSI:G4 (1:1) SIL can be basically considered as IL and hence similar anti-correlated motion is observed between anions and Li–G4 complexes.

Concentration dependence

To further understand the mechanisms and correlations that lead to the low transference numbers and large negative values of β , we have extended our simulations to different compositions in the LiTFSI:G4 system. Specifically, we have investigated 1.0, 0.75, 0.5, and 0.25 LiTFSI:G4 ratios, which correspond to 2.64, 2.20, 1.70 and 0.93 M salt concentrations, respectively, at 373 K. With the increase of salt dilution, Li⁺ continues to be primarily coordinated by G4 molecules, however the fraction of free G4 molecules (not participating in Li⁺ coordination) increases from 8.5% at 1.0 to 21.3%, 44.8% and 70.1% at 0.75, 0.5, and 0.25 compositions, respectively.

Overall, the dynamics of the system becomes significantly faster with increasing dilution. The diffusion coefficients are increasing, and the residence time of O_{G4} atoms in the Li⁺ first coordination shell is decreasing substantially. However, the correlation between the Li⁺–O_{G4} residence autocorrelation function (ACF) and Li⁺ mean squared displacement, shown in Fig. 5, does not change much. In order for the ACF to decay, Li⁺ should travel basically the same distance independently of composition.

Nevertheless, Fig. 6 shows that addition of extra solvent leads to substantial changes in different contributions to the total conductivity as well as the dependence of resulting

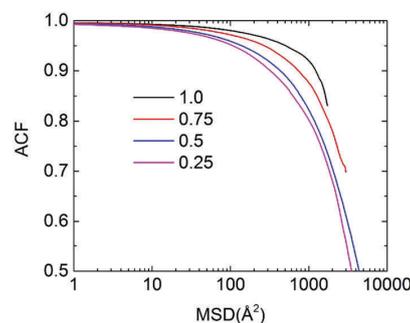


Fig. 5 Relationship between Li–O_{G4} residence ACF relaxation and MSD in LiTFSI:G4 electrolytes at different compositions.

non-ideality parameters α and β , Li⁺ transport $t_{Li^+}^{PFG}$ and transference $t_{Li^+}^{abc}$ numbers. As we can see from Fig. 6a, while the relative (*i.e.*, normalized by the total conductivity) contributions of most terms have a weak concentration dependence, the σ_{+-} contribution to the overall conductivity changes from slightly negative at dilute solutions to highly positive as concentration is approaching the equimolar composition. As a result, the β parameter goes from slightly positive to highly negative value, which in turn leads to a decrease of simulation predicted $t_{Li^+}^{abc}$ from ~ 0.5 in dilute solution to 0.06 in the equimolar mixture. The latter effectively indicates that while there is plenty of ionic mobility at all concentrations and the total conductivity σ_{ion} varies between 8.7 and 13.6 mS cm⁻¹, the effective Li⁺ transport ($\sigma_{ion} \times t_{Li^+}^{abc}$) of this electrolyte under anion-blocking conditions

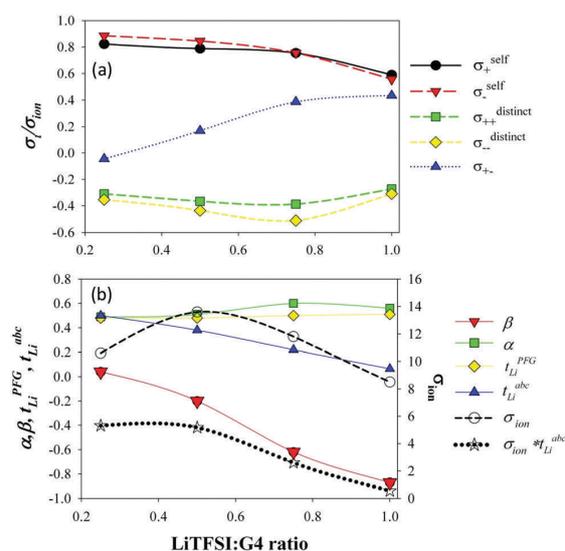


Fig. 6 Concentration dependence of (a) normalized (by total conductivity) contributions from different ion–ion correlations, and (b) cation–anion correlation parameters, transport, and transference numbers as well as total conductivity and the product of conductivity and transference number. The data are obtained from MD simulations at 373 K.

in a battery can drop by almost a factor of five (or larger) as the salt concentration increases towards equimolar composition. Such significant drop in Li^+ transference number makes the high concentration tetraglyme-based electrolyte to be rather inefficient. Therefore, while electrolytes with LiTFSI:G4 ratio less than 0.25 show the behavior expected for conventional electrolytes, the effect of diminishing Li^+ transference $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$ at high salt concentrations has been previously overlooked.

Solvent- Li^+ residence time dependence

As we discussed above in the analysis of the LiTFSI:G4 (1:1) system, the long characteristic times for complexation of Li^+ and G4 molecules is one of the key factors that makes this SIL to have dynamic correlations similar to pure ILs and to have low Li^+ transference number under anion blocking conditions. Therefore, it is quite informative to see how the complexation (residence) time of glyme molecules with Li^+ affects the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$. For this purpose, we have conducted simulations of other glyme-based electrolytes. Specifically we also investigated 1:1 compositions of LiTFSI:G3 and LiTFSI:G5 SILs. In addition, we have investigated electrolytes with smaller glymes (G1 and G2), but kept the same ratio between Li^+ and O_G as in systems containing longer glymes. For example, electrolyte with LiTFSI:G1(1:2) composition has the same $\text{Li}^+:\text{O}_G$ ratio as in LiTFSI:G3 (1:1) electrolyte, and therefore the Li^+ environment in these two electrolytes can be considered similar, but G1 solvent molecules are only half long compared to G3. Since G1 molecules can only coordinate maximum two O_G with one Li^+ , the binding energy (and hence the residence time) between Li^+ and G1 molecules is expected to be lower compared to that between Li^+ and G3 molecules. Similarly, the 1:2 composition of LiTFSI:G2 has the same $\text{Li}^+:\text{O}_G$ ratio as in LiTFSI:G5 (1:1) electrolyte, while 1:1 ratio of LiTFSI and mixture of G1 + G2 is similar to LiTFSI:G4 (1:1) electrolyte. Therefore, by simulating these additional electrolytes and varying the length of coordinating glyme molecules we can analyze systems with various Li-glyme residence times and correlate these residence times with $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$ values predicted from simulation. All additional systems were simulated at 373 K and resulted in similar low fractions of “free” glyme molecules (*i.e.*, molecules not coordinating any Li^+): 2.5% in LiTFSI:G3 (1:1), 5.8% in LiTFSI:G5 (1:1), 9.2% in LiTFSI:G1 (1:2), 7.6% in LiTFSI:G2 (1:2), and 4.6% in LiTFSI:G1 + G2 (1:1).

Note that with changing the molecular weight of glyme solvent we do not only affect the residence time of these molecules with Li^+ , but also change electrolyte viscosity and diffusivity of all species in the system. Therefore, we choose the product of the $\text{Li}^+ - \text{O}_G$ residence time and the Li^+ self-diffusion coefficient ($\tau \times D_{\text{Li}^+}$) as effective correlation variable that reflects how far a Li-solvent complex diffuses before it begins to exchange solvent molecules with other complexes. On time scales shorter than τ , these electrolytes can be considered as ILs (*i.e.* demonstrating their SIL character), where glyme solvents are strongly coupled with coordinating Li^+ . On time scales longer than τ , glyme solvents start to exchange between

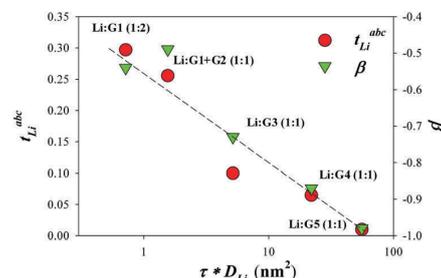


Fig. 7 Dependence of the transference number $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$ and of the cation-anion correlation parameter β on Li^+ displacement over its complexation time with glyme molecules. Data are obtained from simulations of various LiTFSI:glyme systems, where the fraction of free glyme molecules is less than 10%.

different complexes and hence can facilitate with momentum exchange in the system. Hence if the product $\tau \times D_{\text{Li}}$ is small, Li-solvent complexes do not diffuse much before they efficiently exchange momentum by exchanging solvent molecules and therefore motion of distinct ions does not have to be strongly coupled to satisfy the momentum conservation. If the product $\tau \times D_{\text{Li}}$ is large, the diffusive motion of cation and anion are determined in IL-like environment, where solvent molecules do not represent an independent species, but rather can be considered as part of the cation complex. Fig. 7 shows simulation predicted $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$ and β as a function of $\tau \times D_{\text{Li}}$ for several glyme-based electrolytes, where the fraction of “free” (not coordinating Li^+) glyme molecules is small (less than 10%) and hence only the residence time of glyme molecules with Li^+ can influence the ion-ion correlations and Li^+ transference number. As we can see there is a clear correlation between these characteristics and $\tau \times D_{\text{Li}}$. This plot indicates that short-glyme-based electrolytes are much more efficient for Li^+ transference than the longer-glyme-based electrolytes. The same should hold true for other solvents with short residence time in a complex with Li^+ ions. In fact, it has been found experimentally that high-concentration electrolytes based on DME, acetonitrile or ethyl acetate enable a rather fast charging/discharging of electrochemical cells,^{25–27} indicating more efficient Li^+ ion transport under anion-blocking conditions than in SILs.

The importance of the residence time between Li^+ and glyme solvent is further supported by a simulation, where in LiTFSI:G4 (1:1) system we have introduced a harmonic bond between Li^+ and one G4 center oxygen atom, therefore fixing the coordination environment of Li^+ to be only with one glyme molecule during the entire simulation. Forcing Li^+ ions to be bound with the glyme central oxygen allows a compact wrapping of G4 molecules around a Li^+ ion, leading to optimal solvate complexes with minimal cross-interaction between them. This “ideal” SIL structure leads to $\sim 40\%$ larger self-diffusion coefficients of all species (indicating the efficiency of translational motion for solvate complexes), however it also results in $\beta \rightarrow -1.0$ and $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} \rightarrow 0.0$ indicating that Li^+ transference under anion blocking conditions is very small.

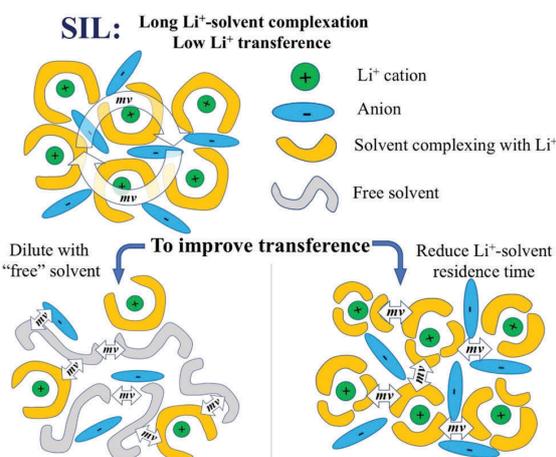


Fig. 8 Schematic illustration of SIL with low Li⁺ transference number due to momentum conservation constrain and two possible strategies to facilitate the momentum exchange in electrolyte and to increase Li⁺ transference.

Conclusions

By combining very-low-frequency impedance spectra of the prototypical solvate ionic liquid LiTFSI:G4 (1:1) between Li metal electrodes with atomistic MD simulations, we demonstrated that the Li⁺ transference number of solvate ionic liquids under anion-blocking conditions can be much lower than the Li transport number obtained from PFG-NMR. This effect, which may also be relevant in other highly concentrated electrolytes, diminishes the efficiency of such electrolytes for battery applications. In order to provide sufficient dissociation of the Li salt at high concentrations, solvent molecules need to have a strong binding energy with Li⁺ (or with anion) in order to compete with the strong cation-anion binding (*e.g.*, $-140.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ for Li-TFSI binding reported from quantum chemistry calculations).²⁸ In glyme-based SILs with the 1:1 salt:solvent ratio, such a strong interaction between Li⁺ and glyme molecules leads to long residence time of solvent molecules near Li⁺ ions and results in formation of long-lived complexes. This complexation leads to strong anti-correlated motion of distinct ions in the system, including the cation-anion anti-correlations. While the overall mobility of ions is reasonably high and the Li⁺ transport number is close to 0.5, the anti-correlated motion in combination with anion blocking condition results in very low Li⁺ transference numbers (0.02–0.06). Such behavior is related to the momentum conservation constraint and inability of glyme molecules complexed with Li⁺ to support the momentum exchange between ions. As we demonstrated above and have also illustrated in Fig. 8, in order to overcome this detrimental effect for battery applications, one has to modify the electrolyte to improve the momentum exchange in the system and thus to reduce strongly anti-correlated motion of ions. This can be done either by (1) diluting electrolyte with additional solvent molecules that are

not complexing with Li⁺ ions or (2) decreasing the residence time for solvent molecules near Li⁺ cation. The latter can be achieved by switching to shorter glyme molecules, but keeping the Li⁺:O_G ratio the same. In both approaches, solvent molecules facilitate momentum exchange in the system and therefore the momentum conservation in the system can be accomplished without strong dynamic correlations between ions. This, in turn, leads to increase of Li⁺ transference number. So far, this aspect has been overlooked when considering high-salt concentration electrolyte or SILs for battery applications.

We note that applicability of an electrolyte in a Li-ion battery is not only related to its ion transport properties, but is also influenced by other physicochemical and electrochemical properties, such as thermal stability, vapor pressure and electrochemical stability window. With regard to these three properties, longer-glyme-based electrolytes (containing G4 and G5 molecules) are superior to short-glyme-based electrolytes (containing G1 molecules). Consequently, Li salt/glyme mixtures containing medium-sized glyme molecules, such as G2 or G3, may be the most promising electrolytes with a good compromise between Li⁺ transference under anion-blocking conditions and other physicochemical/electrochemical properties. These electrolytes are located at the border between concentrated electrolyte solutions and solvate ionic liquids.²⁹

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Appendix

A. Derivation of salt diffusion coefficient

In a 1–1 electrolyte with only two types of univalent ions, the Onsager reciprocal relations predict the following expressions for the molar fluxes of cations, J_+ , and anions, J_- , and their electrochemical potential gradients, $d\tilde{\mu}_+/dx$, and $d\tilde{\mu}_-/dx$, respectively:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} \right) \quad (\text{A1})$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_-}{dx} + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \frac{d\tilde{\mu}_+}{dx} \right) \quad (\text{A2})$$

Here, σ_{++} , σ_{--} , and σ_{+-} are transport coefficients, while F denotes the Faraday constant. The electrochemical potential gradient of the cations, $d\tilde{\mu}_+/dx$, and of the anions, $d\tilde{\mu}_-/dx$, respectively, are given by:

$$\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = z_i F \frac{d\varphi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_i)}{dx} \quad (\text{A3})$$

Here, φ is the electrical potential, while a_i and z_i denotes the charge number and the activity of ion type i .

Inserting (A3) into (A1) and (A2) results in:

$$J_+ = - \left(\frac{\sigma_{++}}{F^2} \left[F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_+)}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[-F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_-)}{dx} \right] \right) \quad (\text{A4})$$

$$J_- = - \left(\frac{\sigma_{--}}{F^2} \left[-F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_-)}{dx} \right] + \frac{\sigma_{+-}}{F^2} \left[F \frac{d\phi}{dx} + RT \frac{d \ln(a_+)}{dx} \right] \right) \quad (\text{A5})$$

Neutral salt diffusion implies that the molar fluxes of cations and anions are identical, *i.e.* $J_+ = J_- := J$. Furthermore, we replace the ion activities by mean ion activity by $a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-}$. This leads to:

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{RT}{F} \frac{d \ln(a_{\pm})}{dx} \quad (\text{A6})$$

Inserting (A6) into (A1) then results in:

$$J = - \frac{2\sigma_{++}\sigma_{--} - 2(\sigma_{+-})^2}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{RT}{F^2} \frac{d \ln(a_{\pm})}{dx} \quad (\text{A7})$$

$$= - \frac{\sigma_{++}\sigma_{--} - (\sigma_{+-})^2}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{2RT}{F^2 c_{\text{salt}}} \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} \frac{dc_{\text{salt}}}{dx}$$

Here, c_{salt} is the salt concentration in the electrolyte.

Eqn (A7) represents Fick's first law with the salt diffusion coefficient:

$$D_{\text{salt}} = \frac{\sigma_{++}\sigma_{--} - (\sigma_{+-})^2}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{2RT}{F^2 c_{\text{salt}}} \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} \quad (\text{A8})$$

and with $d \ln(a_{\pm})/d \ln(c_{\text{salt}})$ denoting the thermodynamic factor.

For electrolytes without dynamic ion correlations, we have $\sigma_{+-} = 0$, $\sigma_{++} = (c_{\text{salt}} F^2 D_+)/RT$, and $\sigma_{--} = (c_{\text{salt}} F^2 D_-)/RT$, so that we recover the well-known expression for the salt diffusion coefficient of such electrolytes: $D_{\text{salt}}^{\text{no ion corr}} = (2D_+ D_-)/(D_+ + D_-) \cdot d \ln(a_{\pm})/d \ln(c_{\text{salt}})$.

B. Derivation of concentration cell potential with transference

We consider a concentration cell consisting of two half cells with Li metal electrodes in contact to electrolytes with different mean ion activities, $a_{\pm}^{(1)}$ and $a_{\pm}^{(2)}$. Between the half cells, ion transference is enabled, *e.g.* by means of a frit. The Nernst potential difference between the Li metal electrodes and the electrolytes is then given by:

$$\Delta\phi_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{F} \cdot \left(\ln(a_{\pm}^{(2)}) - \ln(a_{\pm}^{(1)}) \right) = \frac{RT}{F} \Delta \ln(a_{\pm}) \quad (\text{B1})$$

In equilibrium, only neutral salt diffusion across the frit is possible. Consequently, the salt diffusion potential across the frit can be deduced from eqn (A6):

$$\Delta\phi_{\text{diffusion}} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{RT}{F} \Delta \ln(a_{\pm}) \quad (\text{B2})$$

Thus, the overall cell potential difference is given by:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{Nernst}} + \Delta\phi_{\text{diffusion}} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{2RT}{F} \Delta \ln(a_{\pm}) \quad (\text{B3})$$

For small concentration and activity differences, we can write:

$$\frac{d\Delta\phi}{d \ln(c_{\text{salt}})} = \frac{\sigma_{--} - \sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \frac{2RT}{F} \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} \quad (\text{B4})$$

C. Calculation of Onsager coefficients and thermodynamic factor from experimental quantities

We use the experimentally accessible quantities σ_{ion} , $t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}}$, D_{salt} , and $d\Delta\phi/d \ln(c_{\text{salt}})$ to define the following four parameters:

$$A_1 \equiv \sigma_{\text{ion}} = \sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-} \quad (\text{C1})$$

$$A_2 \equiv \sigma_{\text{ion}} \cdot t_{\text{Li}^+}^{\text{abc}} = \sigma_{++} - \frac{(\sigma_{+-})^2}{\sigma_{--}} \quad (\text{C2})$$

$$A_3 \equiv \frac{D_{\text{salt}} \cdot \sigma_{\text{ion}} \cdot c_{\text{salt}} \cdot F^2}{2RT} = (\sigma_{++} \cdot \sigma_{--} - \sigma_{+-}^2) \cdot \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} \quad (\text{C3})$$

$$A_4 \equiv \frac{d\Delta\phi}{d \ln(c_{\text{salt}})} \cdot \frac{F}{2RT} \cdot \sigma_{\text{ion}} = (\sigma_{--} - \sigma_{++}) \cdot \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} \quad (\text{C4})$$

Solving (C1)–(C4) for the three Onsager coefficients and the thermodynamic factor yields:

$$\sigma_{++} = \frac{1}{A_2^2 A_4^2} \cdot (A_1 A_2^2 A_4^2 - 2A_1 A_2 A_3 A_4 + A_1 A_3^2 + 2A_2^2 A_3 A_4 - A_2 A_3^2) \quad (\text{C5})$$

$$\sigma_{--} = \frac{A_3^2 \cdot (A_1 - A_2)}{A_2^2 A_4^2} \quad (\text{C6})$$

$$\sigma_{+-} = \frac{-A_1 A_2 A_3 A_4 + A_1 A_3^2 + A_2^2 A_3^2 A_4 - A_2 A_3^2}{A_2^2 A_4^2} \quad (\text{C7})$$

$$\frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})} = - \frac{A_2 A_4^2}{A_3 \cdot (A_2 - A_1)} \quad (\text{C8})$$

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support from the project sponsored by the Army Research Laboratory under Cooperative Agreement Number W911NF-12-2-0023. The views and conclusions contained in this document are those of the authors and should not be interpreted as representing the official policies, either expressed or implied, of ARL or the U.S. Government. The U.S. Government is authorized to reproduce and distribute reprints for Government purposes notwithstanding any copyright notation herein. We would also like to acknowledge the Center of High Performance Computing at the University of Utah for generous allocation of computing resources.

References

- J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chem. Mater.*, 2009, **22**, 587–603.
- A. Mauger and C. M. Julien, *Ionics*, 2017, **23**, 1933–1947.
- Y. R. Zhu and T. F. Yi, *Ionics*, 2016, **10**, 1759–1774.
- M. Gellert, K. I. Gries, J. Sann, E. Pfeifer, K. Volz and B. Roling, *Solid State Ionics*, 2016, **287**, 8–12.
- S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Barde, P. Novak and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8040–8047.
- Q. Yang, Z. Zhang, X. G. Sun, Y. S. Hu, H. Xing and S. Dai, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 2020–2064.
- H. Yoon, A. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane and P. C. Howlett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 4656–4663.
- L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu, *Science*, 2015, **350**, 938–943.
- K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuzuki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8248–8257.
- K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 1132–11331.
- K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13121–13129.
- H. K. Kashyap, H. V. R. Annapureddy, F. O. Raineri and C. Margulis, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 13212–13221.
- F. Wohde, M. Balabajew and B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, A714–A721.
- O. Borodin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 11463–11478.
- O. Borodin and G. D. Smith, *Macromolecules*, 2006, **39**, 1620–1629.
- Z. Li, O. Borodin, G. D. Smith and D. Bedrov, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 3085–3096.
- V. Lesch, Z. Li, D. Bedrov, O. Borodin and A. Heuer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 382–392.
- D. Dong and D. Bedrov, *J. Phys. Chem. B*, 2018, **122**, 9994–10004.
- I. C. Yeh and M. L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 3155–3162.
- B. T. Thole, *Chem. Phys.*, 1981, **59**, 341–350.
- W. Shinoda, Y. Hatanaka, M. Hirakawa, S. Okazaki, S. Tsuzuki, K. Ueno and M. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 193809.
- J. Landesfeind, A. Ehrl, M. Graf, W. A. Wall and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, A1254–A1264.
- J. G. McDaniel and C. Y. Son, *J. Phys. Chem. B*, 2018, **122**, 7154–7169.
- K. R. Harris, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 12135–12147.
- R. Petibon, C. P. Aiken, L. Ma, D. Xiong and J. R. Dahn, *Electrochim. Acta*, 2015, **154**, 287–293.
- Y. Yamada, M. Yaegashi, T. Abe and A. Yamada, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 11194–11196.
- Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5039–5046.
- O. Borodin and G. D. Smith, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6293–6299.
- C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, H. Moon, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 5144–5153.

Electronic Supplementary Material (ESI) for Physical Chemistry Chemical Physics.
This journal is © the Owner Societies 2018

Supporting Information for “**How Efficient is Li⁺ Ion Transport in Solvate Ionic Liquids under Anion-blocking Conditions in a Battery? A Comparative Experimental and Molecular Simulation Study**”

Dengpan Dong,[†] Fabian Sälzer,[§] Bernhard Roling,^{§,*} Dmitry Bedrov^{†,*}

[†]Department of Materials Science & Engineering, University of Utah, 122 South Central Campus Drive, Room 304, Salt Lake City, Utah 84112, USA.

[§]Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Very-low-frequency impedance spectroscopy

Figure S1 shows a schematic illustration of an impedance spectrum obtained in a very-low-frequency impedance measurement with a symmetrical cell using two lithium metal electrodes. At high frequencies, the bulk resistance of the electrolyte, R_{bulk} , is detected, from which to the total ionic conductivity σ_{ion} can be determined. For LiTFSI:G4 (1:1), a value of 1.5 mS/cm has been obtained,¹ which is in good agreement with the one reported by Ueno *et al.*² At intermediate frequencies, a Li/electrolyte interfacial semicircle is observed, reflecting the resistance of the solid electrolyte interphase and the charge transfer resistance. At low frequencies, a Warburg-short type behavior is found reflecting the formation of salt diffusion layers due to the blocking of the anions by Li electrodes. From a fit of the low-frequency data, the diffusion resistance R_{diff} can be obtained, which can then be used to calculate a Li⁺ transference number under the anion blocking condition:¹

$$t_{Li^+}^{abc} = \frac{R_{bulk}}{R_{bulk} + R_{diff}} \quad (S1)$$

For LiTFSI:G4 (1:1), we reported a value of $t_{Li^+}^{abc} = 0.025$, which is much smaller than the transport number $t_{Li^+}^{PFG} \approx 0.5$.

In addition to the analysis in ref.1, we use in the following the impedance spectra obtained at different electrode distances to determine the salt diffusion coefficient D_{salt} . To this end, Figure S2 shows the characteristic time constant of the Warburg-short element τ versus the distance between electrodes squared, d^2 . These quantities are related via:

$$\tau = \frac{d^2}{4D_{salt}} \quad (S2)$$

From a fit of the data in Figure S2, a value of $D_{salt} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ was obtained.

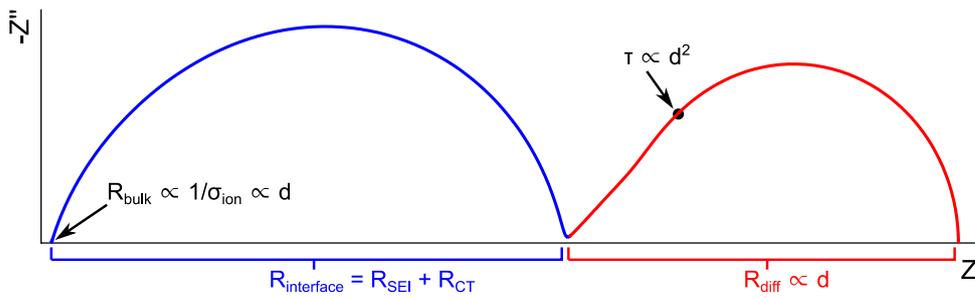


Figure S1. Schematic illustration of a very-low-frequency impedance spectrum of a Li^+ liquid electrolyte between Li metal electrodes.

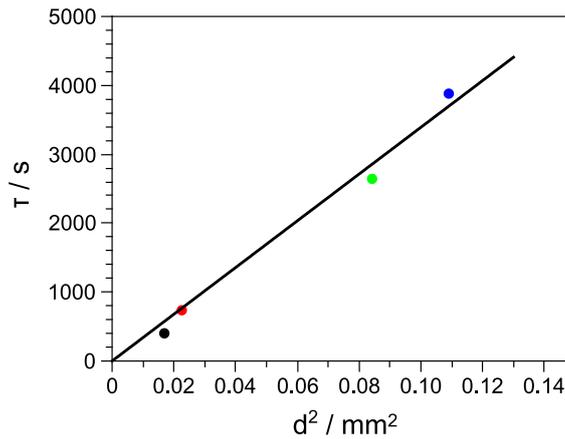


Figure S2. Plot of the characteristic time constant τ vs. electrode distance squared, d^2 , to determine the salt diffusion coefficient D_{salt} .

Simulation Methodology

Force field functional forms. The total potential energy, including nonbonded interactions and valence interactions, is given in eq S3:

$$U^{tot}(r) = U^{NB}(r) + \sum_{bends} U^{BEND}(\theta_{ijk}) + \sum_{dihedrals} U^{DIHEDRALS}(\phi_{ijkl}) \quad (S3)$$

where $U^{NB}(r)$ stands for non-bonded potentials, $U^{BEND}(\theta_{ijk})$ for bend-based potentials and $U^{DIHEDRALS}(\phi_{ijkl})$ for dihedral-based potential. Since all the chemical bonds are constrained via SHAKE algorithm, there is no contribution from bonds. Non-bonded interactions include repulsion-dispersion (RD) term, electrostatic interaction due to fixed partial atomic charges and interaction involving induced dipole moments:

$$\begin{aligned} U^{NB}(r) = U^{RD}(r) + U^{coul}(r) + U^{pol}(r) = \\ \sum_{i>j} \left(A_{\alpha\beta} \exp(-B_{\alpha\beta}r_{ij}) - C_{\alpha\beta}r_{ij}^6 + D \left(\frac{12}{B_{\alpha\beta}r_{ij}} \right)^{12} \right) + \\ \sum_{i>j} \left(\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) - \frac{1}{2} \sum_i \vec{\mu}_i \vec{E}_i^0 \quad (S4) \end{aligned}$$

where U^{RD} denotes repulsion-dispersion potential, U^{coul} for coulombic (electrostatic) interaction, and U^{pol} for interaction involved induced dipoles. In RD potentials, $A_{\alpha\beta}$ and $B_{\alpha\beta}$ are used for repulsion terms, while $C_{\alpha\beta}$ for attractive dispersion and $D(12/(B_{\alpha\beta}r_{ij}))^{12}$ for dominant repulsive interaction at close distances ($r_{ij} < 1.0 \text{ \AA}$) with $D = 5 \times 10^{-5} \text{ Kcal/mol}$ for all pairs. In the coulombic interactions, q_i denotes the fixed partial atomic charge of atom i , ϵ_0 is the permittivity in vacuum, $\vec{\mu}_i$ is the instantaneous induced dipole moment of atom i , and \vec{E}_i^0 is the instantaneous

electric field in the location of atom i . The bend-based potential and dihedrals are defined in eqs. S5 and S6, respectively.

$$U^{BEND}(\theta_{ijk}) = 0.5 \times k_{\alpha\beta\gamma}^{BEND} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (S5)$$

$$U^{DIHEDRALS}(\phi_{ijkl}) = \sum_n 0.5 \times k_{\alpha\beta\gamma\delta n}^{DIHEDRAL} (1 - \cos(n\phi_{ijkl})) \quad (S6)$$

where θ_{ijk} is instantaneous bend angle, while θ_{ijk}^0 is the equilibrium angle for corresponding bend and $k_{\alpha\beta\gamma}^{BEND}$ is the force constant. The subscripts, α , β , γ define atom types of i , j , k atoms comprising the bend. In the dihedral potential, the $k_{\alpha\beta\gamma\delta n}^{DIHEDRAL}$ defines for the force constant, subscripts α , β , γ , δ define the atom types of i , j , k , l atoms forming the dihedral and n represents the order of cosine functions.

Results of Simulations

Pairwise structural correlations. The influence of temperature on radial distribution function (RDF) in equimolar system is shown in Figure S3. Comparison of RDFs for systems with different glyme molecules are shown in Figure S4. The universal definition of first coordination shell for oxygen around Li^+ can be located between 0 and 3.0 Å, indicated by red dashed line in Figure S4 A. For equimolar $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSI}]$ system at 373 K, the distribution of coordinated oxygens from different species is shown in Figure S5, in which the majority of Li^+ are bound with glyme, while a small fraction of Li^+ is coordinated solely with O_{TFSI} .

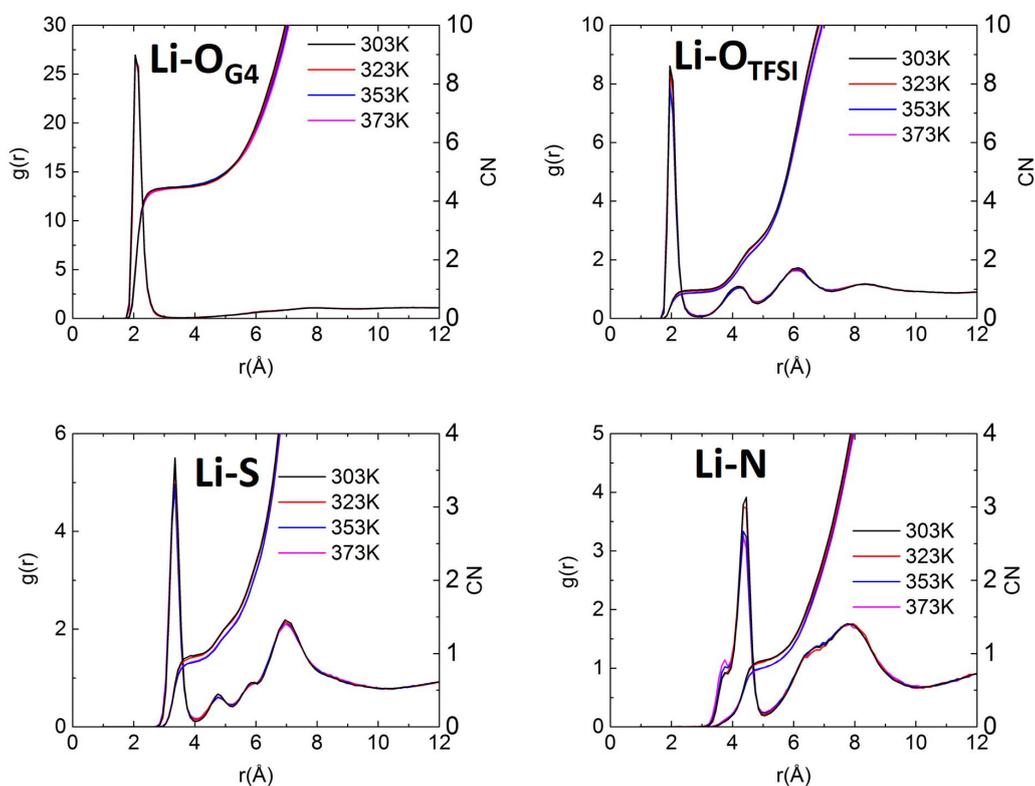


Figure S3. Temperature dependence of radial distribution function in equimolar $[Li(G4)][TFSI]$.

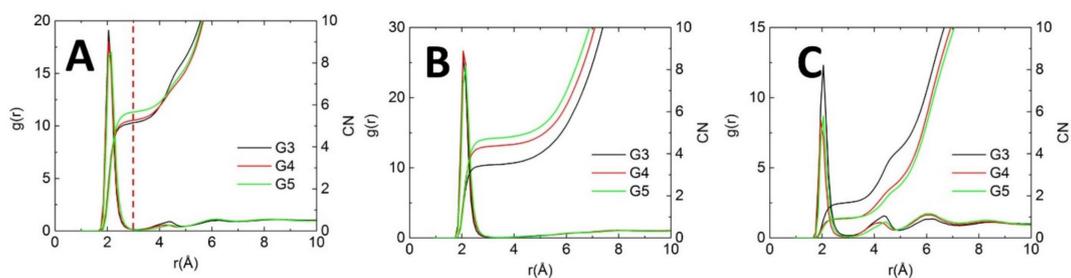


Figure S4. Influence of the length of glyme molecules on the radial distribution of Li-O: (A) Li-O(combined ether oxygen and TFSI oxygen); (B) Li-O(ether oxygen); and (C) Li-O(TFSI oxygen).

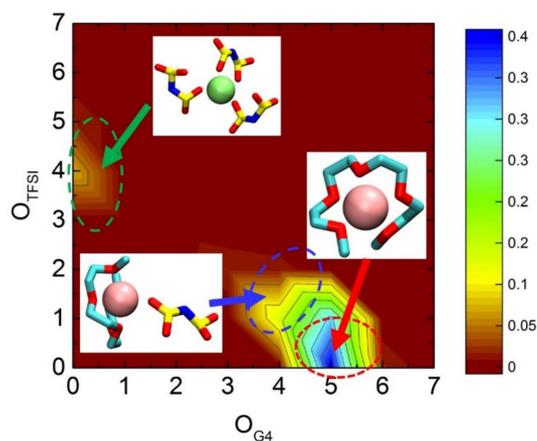


Figure S5. Distribution of coordinated oxygen around Li.

Comparison of diffusion coefficients with experimental data. The calculated diffusion coefficients based on simulation data are lower than corresponding measurements from experiments by factor of two (Fig.S6), which is still a much better agreement compared to simulations with non-polarizable force fields.

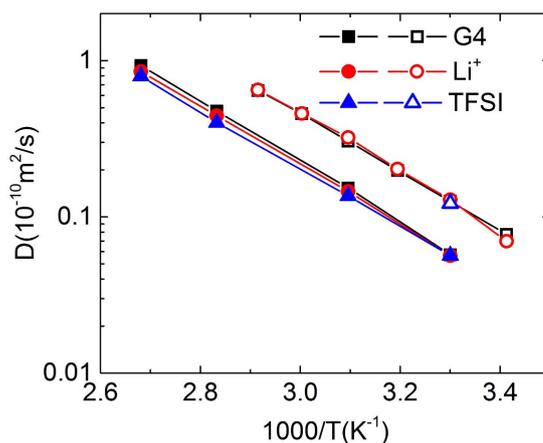


Figure S6. Temperature dependence of self-diffusion coefficients from MD simulations (solid symbols) and direct comparison with experimental measurement (open symbols).

Calculation of residence times. The residence time of ether oxygen inside the first coordination shell around Li is calculated based on residence autocorrelation function (ACF), defined as

$$ACF = \frac{\langle H_{ij}(t)H_{ij}(0) \rangle}{\langle H_{ij}(0)H_{ij}(0) \rangle} \quad (S7)$$

in which $H_{ij}(t)$ gives the binary definition indicating whether the selected ether oxygen is inside the first Li-O coordination shell. Consequently, if atom j is inside the first coordination shell of atom i , $H_{ij}(t) = 1$; otherwise $H_{ij}(t) = 0$. The ACF originally obtained from trajectories is then fitted with the Kohlrausch-Williams-Watts(KWW) function:

$$P(t) = A \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta\right) \quad (S8)$$

where A , β and τ_{KWW} are the fitting parameters. Integrating $P(t)$ from $t=0$ to $t \rightarrow \infty$, *i.e.* $\tau = \int_0^\infty P(t)dt$, gives the characteristic residence time τ . The original ACF and the corresponding fits with KWW functions are illustrated in Figure S7, in which the excellent agreement between ACF and fits can be confirmed. The calculated residence times of oxygen, including both ether and TFSI oxygens, are shown in Table S1.

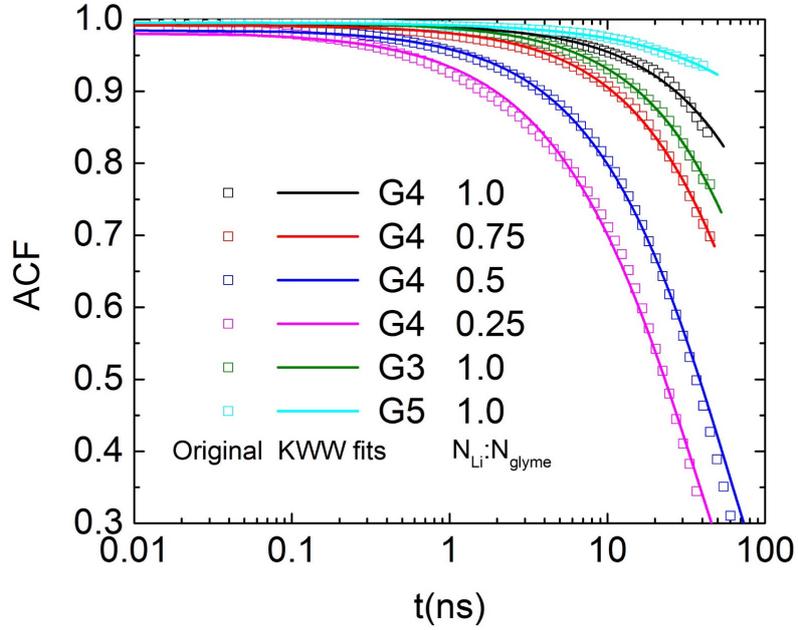


Figure S7. Residence auto correlation function of $\text{Li-O}_{\text{glyme}}$ and the corresponding KWW fits.

Table S1. Residence times of oxygen atoms within the first coordination shell of Li.

	G4				G3	G5
$N_{\text{Li}}/N_{\text{glyme}}$	1.0	0.75	0.5	0.25	1.0	1.0
$\tau_{\text{Li-O}_{\text{glyme}}} \text{ (ns)}$	305.4	68.4	27.7	20.8	103.3	1298.4
$\tau_{\text{Li-O}_{\text{TFSI}}} \text{ (ns)}$	0.25	0.080	0.066	0.060	0.50	0.42

Contributions to conductivity from various correlations. Below various contributions to ionic conductivity, including the self and distinct contributions defined in the Onsager coefficients, are given below:

$$\sigma_+^{\text{self}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tV k_B T} \sum_{i_+}^{N_+} \langle [R_{i_+}(t) - R_{i_+}(0)]^2 \rangle \quad (\text{S9})$$

$$\sigma_{++}^{distinct} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \sum_{i_+ \neq j_+}^{N_+} \langle [R_{i_+}(t) - R_{i_+}(0)][R_{j_+}(t) - R_{j_+}(0)] \rangle \quad (S10)$$

$$\sigma_{-}^{self} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \sum_{i_-}^{N_-} \langle [R_{i_-}(t) - R_{i_-}(0)]^2 \rangle \quad (S11)$$

$$\sigma_{--}^{distinct} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \sum_{i_- \neq j_-}^{N_-} \langle [R_{i_-}(t) - R_{i_-}(0)][R_{j_-}(t) - R_{j_-}(0)] \rangle \quad (S12)$$

$$2\sigma_{+-} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^2}{6tVk_B T} \sum_{i_+}^{N_+} \sum_{j_-}^{N_-} \langle [R_{i_+}(t) - R_{i_+}(0)][R_{j_-}(t) - R_{j_-}(0)] \rangle \quad (S13).$$

where σ_{+}^{self} and $\sigma_{++}^{distinct}$ indicate the contributions to conductivity due to cation-cation self and distinct correlations, while σ_{-}^{self} and $\sigma_{--}^{distinct}$ indicate contributions to conductivity due to anion-anion self and distinct correlations. The $2\sigma_{+-}$ term is the conductivity contributed by correlations between cations and anions.

References

- ¹ F. Wohde, M. Balabajew and B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, A714-A721.
- ² K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuzuki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko, K. and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8248-8257.

**Ion Transport Properties of Highly Concentrated Non-Flammable
Electrolytes in a Commercial Li-Ion Battery Cell:
Ionic Liquid/Lithium Salt Mixtures vs. Solvate Ionic Liquids**

Fabian Sälzer¹, Lars Pateras Pescara^{1,2}, Felix Franke¹, Clemens Müller¹, Jacqueline Winkler¹,
Michael Schwalm² and Bernhard Roling^{1*}

¹F. Sälzer, L. Pateras Pescara, F. Franke, C. Müller, J. Winkler, Prof. Dr. B. Roling

Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, D-35032 Marburg, Germany

E-Mail: roling@staff.uni-marburg.de

²L. Pateras Pescara, Dr. M. Schwalm

Fraunhofer IEE, Königstor 59, D-34119 Kassel, Germany

Abstract

In order to assess the ion transport properties of alternative non-flammable electrolytes in a typical commercial Li-ion battery cell, we have measured the ionic conductivity σ_{ion} and the lithium ion transference number under anion-blocking conditions, $t_{Li^+}^{ABC}$, for two classes of highly concentrated battery electrolytes: (i) Mixtures of the ionic liquid *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (Pyr₁₃FSI) with different amounts of the lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), and (ii) a solvate ionic liquid consisting of an equimolar mixture of tetraglyme (G4) and LiFSI. Together with previously published data on the solvate ionic liquid G4/LiFSI (1:1), the obtained Li⁺ ion transport data was used to estimate the overall resistance and the resulting maximum cycling rate of a commercial 10 Ah Li-ion pouch cell containing these alternative electrolytes. Our results suggest that Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures

would allow for maximum charging/discharging rates close to 1C, while the solvate ionic liquids would only support maximum rates of about 0.3C.

Keywords: Li-ion batteries, ionic liquids, solvate ionic liquids, transference number, electrochemical impedance spectroscopy

1. Introduction

Lithium ion batteries (LIBs) are still the most popular battery system, when high energy densities are required for mobile applications, such as transportable electronics and electric vehicles. In today's LIBs, liquid electrolytes based on organic carbonates transport the Li^+ ions between the two electrodes. Due to the volatility of organic carbonates, the electrolyte is flammable, leading to serious safety concerns.^[1,2] In the last years, many research group focused on highly concentrated electrolytes as alternatives, since these electrolytes typically exhibit low vapour pressure, high thermal stability and broad electrochemical window. Examples are ionic liquid/Li salt mixtures,^[3-5] solvent-in-salt electrolytes,^[6-9] and solvate ionic liquids.^[10-13] Some of these electrolytes show also promising interfacial properties in contact to metallic lithium,^[5,7,13-16] which would be the ultimate negative electrode material for high-energy batteries. However, highly concentrated electrolytes usually exhibit lower ionic conductivities than their carbonate-based counterparts do. Therefore, it is very important that these highly concentrated electrolytes show high Li^+ transference numbers. During the charging and discharging of batteries, the anions are blocked by the active materials of the electrode, so that the lithium ion transport properties of the electrolyte under anion-blocking conditions (ABC) is highly relevant. Therefore, one important transport property is the Li^+ transference number

under anion-blocking conditions, $t_{Li^+}^{ABC}$. It is worth noting that for an ideal electrolyte with negligible inter-ionic interactions, $t_{Li^+}^{ABC}$ is identical to the Li^+ transport number $t_{Li^+}^{PFG}$, which can be measured by means of pulsed field-gradient NMR. However, in highly concentrated electrolytes, ionic interactions lead to directional correlations between the ion movements, which cause significant deviations between $t_{Li^+}^{ABC}$ and $t_{Li^+}^{PFG}$.^[17]

Here, we report on the Li^+ ion transport properties of two promising classes of highly concentrated electrolytes, which are both non-flammable due to their low vapour pressure, in a typical commercial Li-ion battery cell. These two classes are: (i) Mixtures of the ionic liquid *N*-methyl-*N*-propyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (Pyr₁₃FSI) with different amounts of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI). Ion transport in FSI-based ionic liquids is generally faster than in ionic liquids with other types of anions, such as TFSI^[18,19] and the interfacial resistance between Li metal and FSI-based ionic liquids is generally quite low.^[5,15,20] (ii) A solvate ionic liquid consisting of an equimolar mixture of tetraglyme (G4) and LiFSI. Solvate ionic liquids are characterised by conductivities in the range of 10^{-3} S cm⁻¹ and by Li^+ transport numbers $t_{Li^+}^{PFG}$ close to 0.5.^[11] Ionic conductivities σ_{ion} and transference numbers under anion-blocking conditions, $t_{Li^+}^{ABC}$, were determined for all electrolytes by means of very-low-frequency impedance spectroscopic (VLF-IS) measurements on symmetrical Li|electrolyte|Li cells. The obtained transport data are used to estimate overall resistance and the maximum cycling rate of a commercial 10 Ah Li-ion pouch cell (Kokam Co., Ltd) containing these alternative electrolytes. To this end, we apply a recently developed model for the impedance of porous composite electrodes, which takes into account the concentration polarization of the liquid electrolyte inside the pore structure.

2. Experimental

2.1 Preparation of electrolytes

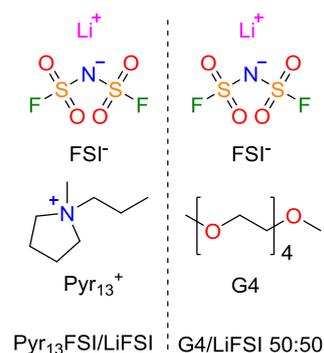


Figure 1: Chemical structures of the studied electrolytes.

Table 1: Chemical compositions of the studied electrolytes.

Electrolyte	x_{Li^+}	x_{FSI^-}	$x_{\text{Pyr}_{13}^+}$	x_{G4}
$\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$	-	0.500	0.500	-
$\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{LiFSI}$ 75:25	0.125	0.500	0.375	-
$\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{LiFSI}$ 70:30	0.150	0.500	0.350	-
$\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{LiFSI}$ 60:40	0.200	0.500	0.300	-
$\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{LiFSI}$ 50:50	0.250	0.500	0.250	-
$\text{G4}/\text{LiFSI}$ 50:50	0.250	0.250	-	0.500

The chemical structures of the electrolytes are sketched in Fig. 1, and the compositions are given in Tab. 1. All preparation steps were carried out inside an Ar-filled glove box (Unilab LMF from MBraun) with H_2O and O_2 content below 1 ppm.

The $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{LiFSI}$ mixtures were prepared by mixing appropriate amounts of $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$ (abcr GmbH, 99.9%) and LiFSI (Fluorochem. Ltd., battery grade) and stirring for 24–48 h at room temperature, until a homogeneous mixture was obtained.

Before use, tetraglyme G4 (Sigma Aldrich, >99%) was flushed with dry argon, degassed carefully in vacuum, and dried with a molecular sieve (3 Å) for at least 24 h. The solvate ionic liquid was then prepared by mixing the same molar amount of G4 and LiFSI and stirring for 24–48 h at room temperature, until a homogeneous mixture was obtained.

Finally, all electrolytes were dried in high vacuum (10^{-6} mbar) and at 100 °C for several hours.

2.2 Total ionic conductivity measurements

Ionic conductivity measurements on all electrolytes were carried out by means of a closed TSC70 liquid sample cell in combination with a Microcell HC cell stand (rhd instruments). A two-electrode setup was used with polished platinum electrodes. The sample cell was filled with about 70 µl electrolyte and thermostated in a range from 10 °C to 80 °C by means of a Eurotherm 2416 temperature controller (accuracy ± 0.1 K). Impedance measurements were carried out using an Alpha-A impedance analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a ZG2 interface. The impedance spectra were taken in a frequency range from 100 kHz to 1 Hz with an ac voltage amplitude of 10 mV_{rms}. The cell constant was determined by means of a 0.1 mol l⁻¹ KCl standard solution from HANNA instruments ($K_{cell} = 16.06$ cm⁻¹). The software WinDETA (Novocontrol Technologies) was used for controlling the experiments. The fitting of the impedance spectra was carried out by means of the RelaxIS software (rhd instruments) using an equivalent circuit with a resistance representing the bulk ion transport in series with a constant phase element (CPE) representing electrode polarization.

2.3 Transference number measurements under anion-blocking conditions

Transference number measurements under anion-blocking conditions were carried out by means of very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS). A symmetrical Li|electrolyte|Li sample cell was used, wherein the distance d between the two flattened lithium metal electrodes (diameter 12 mm) could be adjusted from electrical contact up to several mm.^[17] The electrode distance was typically chosen between 100 μm and 600 μm with an accuracy of 10 μm .

The VLF-IS measurements were carried out at 30 °C in a frequency range from 1 MHz to 100 μHz by using an Alpha-A impedance analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a ZG2 interface and a Quatro Cryosystem. The ac amplitude was set to 2 mV_{rms} to ensure a linear response as well as very small concentration gradients in order to avoid convection effects. The software WinDETA (Novocontrol Technologies) was used for controlling the experiments.

After filling the cell with the electrolyte, impedance spectra in a frequency range from 1 MHz to about 0.1 Hz were taken continuously in order to monitor the Li|electrolyte interfacial impedance. Typically, after 15–24 h, the interfacial impedance became constant, so that the VLF-IS measurements could be started. For all electrolytes, 4–6 VLF impedance spectra were taken at different electrode distances. The fitting of the very-low-frequency impedance spectra was done by means of the RelaxIS software (rhd instruments).

3. Results and discussion

3.1 Total ionic conductivity of electrolytes

In Fig. 2 a), we show an Arrhenius plot of the total ionic conductivity of all electrolytes. The pure ionic liquid Pyr₁₃FSI exhibits the highest ionic conductivity, and the ionic conductivity decreases with increasing mole fraction of LiFSI. The solvate ionic liquid G4/LiFSI 50:50 exhibits an ionic conductivity, which is slightly higher than that of the Pyr₁₃FSI/LiFSI 50:50 mixture. These trends are also visible in a plot of the ionic conductivity at 30 °C versus the salt molar ratio in Fig. 2 b). The ionic conductivity decreases from 9 mS cm⁻¹ for pure Pyr₁₃FSI to 1 mS cm⁻¹ for Pyr₁₃FSI/LiFSI 50:50, while G4/LiFSI 50:50 exhibits a conductivity of 1.6 mS cm⁻¹. We note that the ionic conductivity of 1 mS cm⁻¹ for Pyr₁₃FSI/LiFSI 50:50 is considerably higher than observed for IL/Li salt mixtures containing other anions, such as TFSI⁻ anions.^[5,18,19]

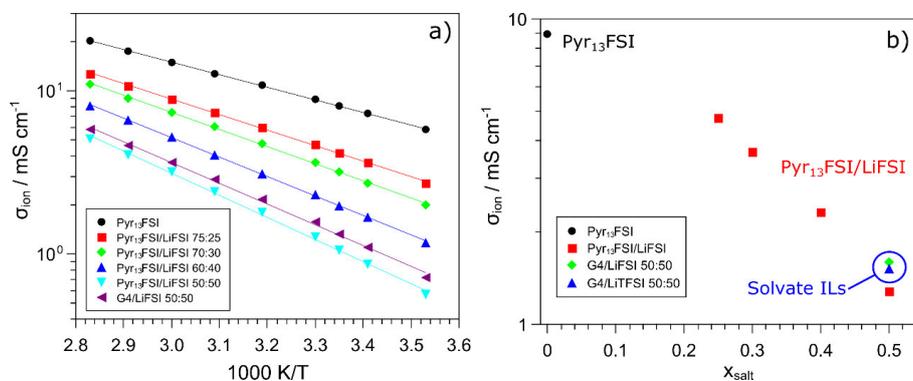


Figure 2: a) Arrhenius plot of the ionic conductivities of the electrolytes. b) Ionic conductivity at 30 °C. vs. mole fraction of the salt. For comparison, data for G4/LiTFSI 50:50 were taken from Ref. [17].

3.2 Li⁺ transference numbers and Li⁺ conductivities under anion-blocking conditions

In Fig. 3a), we show a representative impedance Nyquist plot obtained for the Pyr₁₃FSI/LiFSI 60:40 electrolyte between two Li metal electrodes. The impedance data were fitted by the

equivalent circuit shown in the inset. The high-frequency impedance is given by the bulk resistance of the electrolyte, R_{bulk} . The semicircle at intermediate frequencies reflects the Li|electrolyte interfacial impedance (solid electrolyte interphase (SEI) impedance and charge transfer (CT) impedance). In agreement with previous reports on FSI-based ionic liquids, the interfacial resistance is quite small (about $40 \Omega \text{ cm}^2$).^[5,20] The low-frequency impedance is determined by the formation of salt concentration layers between the electrodes resulting in anion-blocking and stationary Li^+ ion transport.^[17] The low-frequency impedance can be described by a Warburg-short element:

$$Z_{Ws}(\omega) = R_{diff} \cdot \frac{\tanh[(i\omega\tau)^\alpha]}{(i\omega\tau)^\alpha} \quad (1)$$

Here, i is the imaginary unit, ω is the angular frequency, τ is the time constant for the formation of a stationary salt concentration profile, and α is an exponent with a value of 0.5 for an ideal salt diffusion process. The sum $R_{bulk} + R_{diff}$ is the stationary Li^+ ions transport resistance of the bulk electrolyte under anion-blocking conditions. The lithium ion transference number under anion-blocking conditions ($t_{\text{Li}^+}^{ABC}$) is then given by:^[17]

$$t_{\text{Li}^+}^{ABC} = \frac{R_{bulk}}{R_{bulk} + R_{diff}} \quad (2)$$

The salt diffusion coefficient D_{salt} can be calculated from the time constant τ :

$$\tau = \frac{d^2}{4D_{salt}} \quad (3)$$

In Fig. 3 b), we plot R_{diff} obtained from the fit versus the electrode distance d , and we observe the expected linear relation.^[17] In Fig. 3 c), we plot the time constant τ versus d^2 . From the slope of the fitted line, the salt diffusion coefficient D_{salt} was determined. In Tab. 2, we summarize the obtained values for $t_{\text{Li}^+}^{ABC}$ and D_{salt} for the different electrolytes.

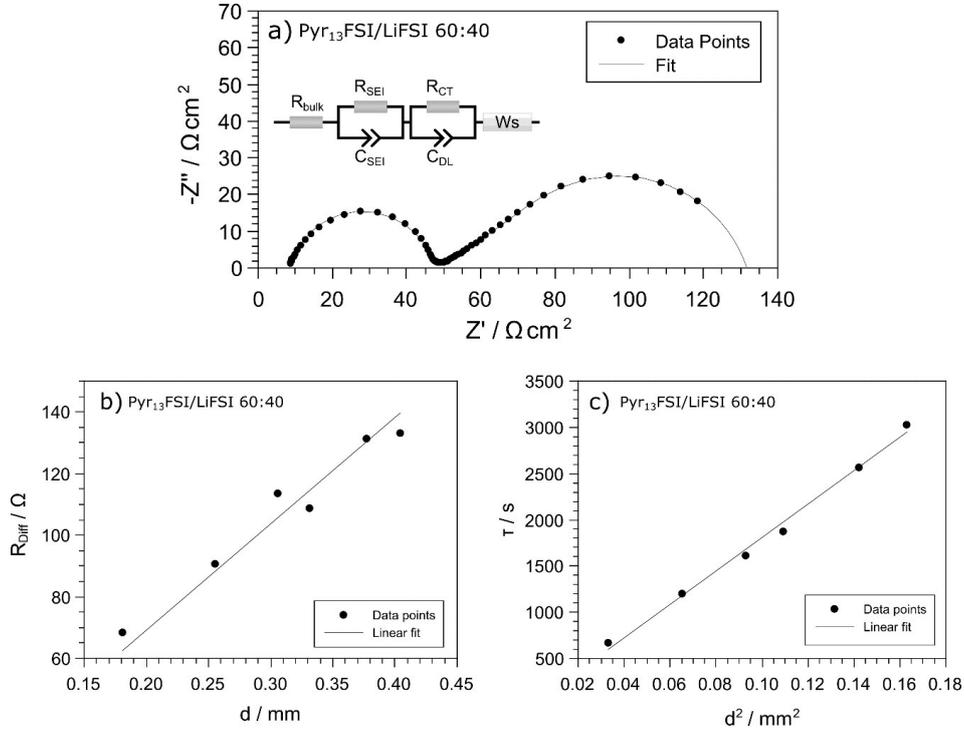


Figure 3: a) Representative very-low-frequency impedance spectrum of the electrolyte Pyr₁₃FSI/LiFSI 60:40 at 30 °C. The distance between the Li electrodes was $d = 0.181$ mm. The equivalent circuit used for fitting is shown in the inset. b) Plot of R_{diff} versus electrode distance d . c) Plot of the time constant τ versus electrode distance squared, d^2 , for the Pyr₁₃FSI/LiFSI 60:40 electrolyte at 30 °C.

Next, we compare our $t_{\text{Li}^+}^{\text{ABC}}$ values to literature values for the Li⁺ transport numbers $t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}}$ obtained from pulsed field-gradient NMR (PFG-NMR) measurements.^[11,19] PFG-NMR measurements yield the self diffusion coefficients D_i of all ionic species i in the electrolyte. The Li⁺ transport number is then given by:

$$t_{\text{Li}^+}^{\text{PFG}} = \frac{x_{\text{Li}^+} \cdot D_{\text{Li}^+}}{\sum x_i \cdot (z_i)^2 \cdot D_i} \quad (4)$$

Here, x_{Li^+} and x_i are the mole fraction of the Li⁺ ions and of the other ionic species i , respectively, while z_i denotes the charge number of species i .

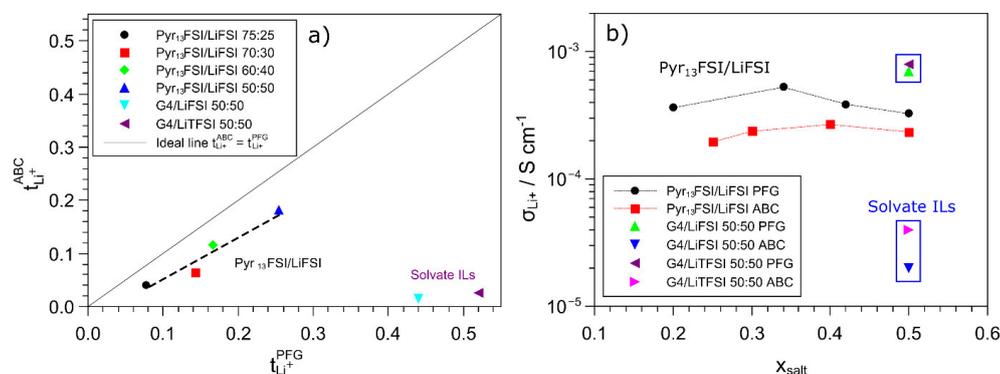


Figure 4: a) Comparison of lithium ion transport number $t_{Li^+}^{PFG}$ and transference number under anion-blocking conditions $t_{Li^+}^{ABC}$ of the electrolytes at 30 °C. The solid line refers to ideal electrolytes with negligible interionic interactions. b) Comparison of Li⁺ ion conductivities predicted from the ionic self diffusion coefficients (PFG-NMR) with Li⁺ ion conductivities under anion-blocking conditions (ABC). PFG-NMR data were taken from Refs. [11] and [19].

In Fig. 4a), we plot the transference number $t_{Li^+}^{ABC}$ versus the transport number $t_{Li^+}^{PFG}$ for all electrolytes. The solid line $t_{Li^+}^{ABC} = t_{Li^+}^{PFG}$ refers to ideal electrolytes (infinite dilution of a salt in a neutral solvent) with negligible interionic interactions.^[21] The data points for the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures are slightly below this ideal line. The electrolyte with the highest Li salt concentration, Pyr₁₃FSI/LiFSI 50:50, exhibits the highest numbers with $t_{Li^+}^{PFG} = 0.25$ and $t_{Li^+}^{ABC} = 0.17$, respectively. These are remarkably high numbers when compared to transport numbers obtained for other IL/Li salt mixtures.^[18,22-26]

In contrast, the solvate ionic liquid G4/LiFSI 50:50 exhibits a high transport number $t_{Li^+}^{PFG} = 0.44$, but an extremely low transference number $t_{Li^+}^{ABC} = 0.015$. This finding is in good agreement with the results obtained for the solvate ionic liquid G4/LiTFSI 50:50.^[17,27] In Ref. [27] it was shown that the reason for this huge discrepancy between $t_{Li^+}^{PFG}$ and $t_{Li^+}^{ABC}$ are strongly anticorrelated movements of [Li(G4)]⁺ cations and TFSI⁻ anions. The residence time of G4 molecules in a [Li(G4)]⁺ complex is much longer than the ion transport time scale, so that [Li(G4)]⁺ cation move over large distances (10-20 nm) before a G4 molecule separates from a Li⁺ ion.

Consequently, the G4 molecules cannot exchange momentum with the ions so that total momentum conservation of $[\text{Li}(\text{G4})]^+$ cations and TFSI^- anions plays an important role and leads to the strongly anticorrelated movements of cations and anions.

In contrast to solvate ionic liquids, the $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{LiFSI}$ mixtures contain three types of ionic species. Here, it is worth noting that in ionic liquid/Li salt mixtures with low salt concentrations up to 0.5 mol l^{-1} , a negative electrophoretic mobility of Li^+ ions has been found in electrophoretic NMR measurements.^[28] This has been explained by the formation of negatively charged $[\text{Li}(\text{anion})]$ complexes. The complex formation should lead to a relatively slow Li^+ ion transport in a battery, since the Li^+ ions migrate towards the positive electrode, while they diffuse towards the negative electrode. However, with increasing Li salt concentration, the Li^+ ion mobility was found to become more positive.^[28] Furthermore, momentum conservation of Li^+ ions and FSI^- anions should not play an important role, since the Pyr_{13}^+ cations can exchange momentum with both Li^+ ions and FSI^- anions. This is most likely the reason why the transference number $t_{\text{Li}^+}^{ABC}$ in our $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}/\text{LiFSI}$ mixtures, which exhibit higher salt concentrations than those in Ref. [28], is relatively close to the transport number $t_{\text{Li}^+}^{PFG}$.

Next, we calculate lithium ion conductivities from the overall ionic conductivity of the electrolytes, σ_{ion} , and the transport/transference numbers. The lithium ion conductivity

$$\sigma_{\text{Li}^+}^{PFG} = \sigma_{ion} \cdot t_{\text{Li}^+}^{PFG} \quad (5)$$

refers to ion transport in equilibrium and describes the lithium ion conductivity predicted by the Nernst-Einstein equation from the ionic self diffusion coefficients. The lithium ion conductivity

$$\sigma_{\text{Li}^+}^{ABC} = \sigma_{ion} \cdot t_{\text{Li}^+}^{ABC} \quad (6)$$

$46 \cdot 85.8 \text{ cm}^2 = 3947 \text{ cm}^2$. In each individual cell, the thickness of anode, cathode, and separator are $l_{anode} = 87 \text{ }\mu\text{m}$, $l_{cathode} = 73 \text{ }\mu\text{m}$, and $l_{separator} = 16 \text{ }\mu\text{m}$, respectively. Important geometric and electrochemical parameters for the complete battery cell are listed in Tab. 3. The determination of these parameters is described in the Supporting Information. The battery can be charged with a maximum current of 20 A, corresponding to a charging rate of 2C. The ac resistance of the total cell is of 3 m Ω at 1 kHz and 10 m Ω at 1 Hz, respectively. Since charging/discharging with a rate of 2C corresponds to frequencies $\ll 1 \text{ Hz}$, we expect the total cell resistance during galvanostatic charging/discharging to be higher than 10 m Ω .

In order to calculate the overall cell resistance R_{cell} , we sum up the resistances of all 46 cells acting in parallel. We do this separately for anode, cathode, and separator:

$$R_{cell} = R_{anode} + R_{cathode} + R_{separator} \quad (7)$$

Thus, R_{anode} , $R_{cathode}$, and $R_{separator}$ denote the resistance of all anodes, all cathodes and all separators, respectively, in the cell. For calculating the resistance of the electrodes, we use a recently published model by Huang et al. for the complex impedance of porous electrodes, Z_{pe} , with the pores being filled by the liquid electrolyte.^[29] This model is based on concentrated solution theory and takes into account the formation of salt concentration gradients in the pores and Li^+ transport under anion-blocking conditions. We assume that the electronic conductivity of the composite electrode is much higher than the ionic conductivity. In this case, we can use the following equations for calculating Z_{pe} :^[29]

$$Z_{pe} = \frac{1}{\sigma_{ion}^{eff}} \cdot \frac{v_1 - v_2}{\sqrt{\lambda_2} \left(1 - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} v_2\right) v_1 \tanh(\sqrt{\lambda_2} l_p) - \sqrt{\lambda_1} \left(1 - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} v_1\right) v_2 \tanh(\sqrt{\lambda_1} l_p)} \quad (8)$$

$$\Theta_1 = \frac{i\omega \epsilon_e}{D_{salt}^{eff}} \quad (9)$$

$$\Theta_2 = -\frac{1 - t_+^\mu}{FD_{salt}^{eff}} \cdot \frac{a_v}{Z_{loc}} \quad (10)$$

Table 3: Geometric and electrochemical parameters of the commercial 10 mAh pouch cell SLPB90106100 from Kokam Co., Ltd. The geometric cross sectional area and the surface area of the active material particles refer to 46 individual cells acting in parallel.

Parameter	Physical meaning	Value
A_{eff}	geometrical cross sectional area	3947 cm ²
$l_{separator}$	separator thickness	16 μm
$N_M^{separator}$	separator MacMullin number	2.9
l_{anode}	anode thickness	87 μm
N_M^{anode}	anode MacMullin number	8.00
τ_{anode}	anode tortuosity	2.00
ε_{ap}^{anode}	anode volume fraction of active particle phase	0.71
ε_e^{anode}	anode porosity	0.25
l_p^{anode}	anode pore length	$l \cdot \tau$
A_{anode}	anode surface area of active material particles in anode	$7.96 \cdot 10^5$ cm ²
j_0^{anode}	exchange current density for anode active material particles	$2.17 \cdot 10^{-5}$ A cm ⁻²
R_{ap}^{anode}	radius of anode active particles	0.919 μm
D_s^{anode}	Li diffusion coefficient in anode active particles	$1.296 \cdot 10^{-16}$ m ² s ⁻¹
dU/dc_s^{anode}	Dependence of anode potential on Li concentration in the active material particles	$-5.27 \cdot 10^{-5}$ V m ³ mol ⁻¹
$l_{cathode}$	cathode thickness	73 μm
$N_M^{cathode}$	cathode MacMullin number	9.06
$\tau_{cathode}$	cathode tortuosity	2.08
$\varepsilon_{ap}^{cathode}$	cathode volume fraction of active particle phase	0.73
$\varepsilon_e^{cathode}$	cathode porosity	0.23
$l_p^{cathode}$	cathode pore length	$l \cdot \tau$
$A_{cathode}$	surface area of active material particles in cathode	$7.16 \cdot 10^5$ cm ²
$j_0^{cathode}$	exchange current density for cathode active material particles	$1.24 \cdot 10^{-5}$ A cm ⁻²
$R_{ap}^{cathode}$	radius of cathode active particle	0.866 μm
$D_s^{cathode}$	Li diffusion coefficient in cathode active particle	$9.795 \cdot 10^{-17}$ m ² s ⁻¹
$dU/dc_s^{cathode}$	Dependence of cathode potential on Li concentration in the active material particles	$-3.16 \cdot 10^{-5}$ V m ³ mol ⁻¹

$$\Theta_3 = -\frac{2i\omega\varepsilon_e RT(1-t_+^\mu)}{FD_{salt}^{eff}c_{salt}} \cdot \frac{d\ln(a_{+-})}{d\ln(c_{salt})} \quad (11)$$

$$\Theta_4 = \frac{a_v}{Z_{loc}} \left(\frac{2RT(1-t_+^\mu)^2}{F^2 D_{salt}^{eff} c_{salt}} \cdot \frac{d\ln(a_{+-})}{d\ln(c_{salt})} + \frac{1}{\sigma_{ion}^{eff}} \right) \quad (12)$$

$$\lambda_1 = \frac{(\Theta_1 + \Theta_4) + \sqrt{(\Theta_1 - \Theta_4)^2 + 4\Theta_2\Theta_3}}{2} \quad (13)$$

$$\lambda_2 = \frac{(\Theta_1 + \Theta_4) - \sqrt{(\Theta_1 - \Theta_4)^2 + 4\Theta_2\Theta_3}}{2} \quad (14)$$

$$v_1 = \frac{2\Theta_2}{(\Theta_4 - \Theta_1) + \sqrt{(\Theta_1 - \Theta_4)^2 + 4\Theta_2\Theta_3}} \quad (15)$$

$$v_2 = \frac{2\Theta_2}{(\Theta_4 - \Theta_1) - \sqrt{(\Theta_1 - \Theta_4)^2 + 4\Theta_2\Theta_3}} \quad (16)$$

Eq. (8) yields the impedance Z_{pe} normalized by the geometrical cross sectional area of the battery. In Eqs. (8)–(16), R denotes the ideal gas constant, T the temperature, F the Faraday constant, c_{salt} the salt concentration in the electrolyte, $d\ln(a_{+-})/d\ln(c_{salt})$ the thermodynamic factor of the electrolyte and t_+^μ the Li^+ transference number of the electrolyte calculated from the mobility of the cations μ_+ and of the anions μ_- ($t_+^\mu = \mu_+/(\mu_+ + \mu_-)$). σ_{ion}^{eff} and D_{salt}^{eff} are the effective ionic conductivity and salt diffusion coefficient of the electrolyte inside the pores of the electrode, which are given by the values of the pure electrolyte divided by the MacMullin number of the respective electrode. a_v denotes the surface area of the active material particles per unit volume of the electrode, which implies that $a_v = 3\varepsilon_e/R_{ap}$. Z_{loc} describes the local impedance at the electrode/electrolyte interface. All the other parameters are explained in Tab. 3. For the local impedance Z_{loc} , we use the expression given by Huang et al. for a porous electrode with an insertion reaction:

$$Z_{loc} = \left(\left(R_{CT} + \frac{dU}{dc_s} Y_s \right)^{-1} + i\omega C_{DL} \right)^{-1} \quad (17)$$

Here, R_{CT} and C_{DL} denote the charge-transfer resistance and the double layer capacitance, respectively, while Y_s is calculated as follows:

$$Y_s = \frac{R_{ap}}{FD_s} \cdot \frac{\tanh(\Omega_s)}{\tanh(\Omega_s) - \Omega_s} \quad (18)$$

with:

$$\Omega_s = \sqrt{\frac{i\omega R_{ap}^2}{D_s}} \quad (19)$$

At low overpotentials, the charge transfer resistance is identical to the polarization resistance

R_p :

$$R_{CT} = R_p = \frac{RT}{Fj_0A} \quad (20)$$

Here, j_0 and A are the exchange current density and the surface area of the active material particles in the electrode, respectively. For the exchange current densities, we use values obtained for the interface between the active material particles and a carbonate-based standard battery electrolyte, see Supporting Information. These values resulted in $R_{CT}^{anode} = 1.51 \text{ m}\Omega$ and $R_{CT}^{cathode} = 2.89 \text{ m}\Omega$, respectively. It was reported that the charge transfer resistances in the case of ionic liquid/Li salt mixtures and of solvate ionic liquids are comparable to or even slightly lower than those of carbonate based electrolytes.^[30,31] As we will show later, the charge transfer resistances give only a minor contribution to the overall cell resistance, so that it is justified to use $R_{CT}^{anode} = 1.5 \text{ m}\Omega$ and $R_{CT}^{cathode} = 2.9 \text{ m}\Omega$ as reasonable estimates for the alternative electrolytes.

Huang et al. showed that in the case of negligible electronic resistance of the composite electrodes, the high-frequency part of the impedance Z_{pe} can be approximated by a transmission-line model (TLM) expression:^[29]

$$Z_{pe}^{TLM} = \sqrt{\frac{Z_{loc}}{a_v \cdot \sigma_{ion}^{eff}}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{a_v \cdot l_p^2}{\sigma_{ion}^{eff} \cdot Z_{loc}}} \right) \quad (21)$$

In the insets of Fig. 5 a) and b), we compare Z_{pe} and Z_{pe}^{TLM} at high frequencies for both electrodes in the case of the solvate ionic liquid electrolyte G4/LiTFSI 50:50 filling the pores. We

find very good agreement between the Warburg-short-type impedances describing ion migration in the electrolyte and charge transfer at the interface between electrolyte and active material particles. On the other hand, there are strong deviations between Z_{pe} and Z_{pe}^{TLM} at low frequencies, since Z_{pe}^{TLM} does not take into account the formation of salt diffusion layers and anion blocking. However, we found that the low-frequency part of the spectra can be well approximated by a modified TLM expression, in which the effective ionic conductivity σ_{ion}^{eff} is replaced by the effective ionic conductivity under anion-blocking conditions $\sigma_{Li^+}^{ABC,eff} = t_{Li^+}^{ABC}$.

σ_{ion}^{eff} :

$$Z_{pe}^{TLM,ABC} = \sqrt{\frac{Z_{loc}}{a_v \cdot \sigma_{Li^+}^{ABC,eff}}} \cdot \coth\left(\sqrt{\frac{a_v \cdot l_p^2}{\sigma_{Li^+}^{ABC,eff} \cdot Z_{loc}}}\right) \quad (22)$$

In Fig 5, we compare Z_{pe} and $Z_{pe}^{TLM,ABC}$ in the low-frequency part of the spectra for both electrodes filled with the G4/LiTFSI 50:50 electrolyte. The agreement Z_{pe} and $Z_{pe}^{TLM,ABC}$ is rather good at intermediate frequencies and becomes even perfect in the limit of very low frequencies. Additional parameters used for calculations can be found in Tab. 4.

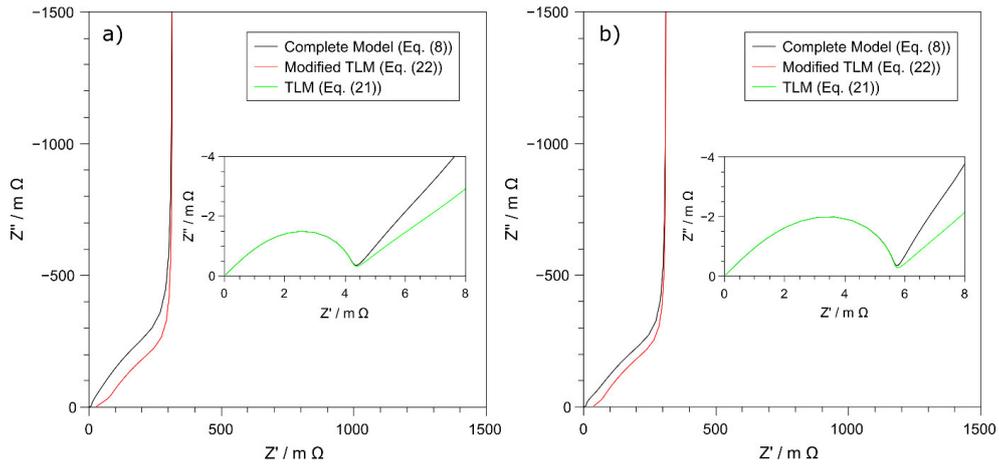


Figure 5: Calculated impedance spectra of the anode (a) and the cathode (b) with G4/LiTFSI 50:50 as electrolyte using either the complete model by Huang et al., the transmission line model equation (21) and our modified-TLM equation (22). In the insets, we show a zoom to higher frequencies. For the modified TLM, we show only the intermediate-frequency and the low-frequency range.

We note that the transference number under anion-blocking conditions, t_+^{ABC} , is not explicitly contained in Eqs. (8)–(16), but is related to the electrolyte parameters used in these equations via the relation given by Newman et al.:^[32]

$$t_+^{ABC} = \frac{1}{1 + \frac{2RT\sigma_{ion}}{F^2 D_{salt} c_{salt}} \cdot \frac{d \ln(a_{+-})}{d \ln(c_{salt})} \cdot (1 - t_+^{\mu})^2} \quad (23)$$

By comparing Eq. (23) and Eq. (12), it is evident that the Θ_4 -value in the complete model by Huang et al. can be rewritten as:

$$\Theta_4 = \frac{a_v}{Z_{loc}} \left(\frac{1}{\sigma_{ion}^{eff} \cdot t_+^{ABC}} \right) = \frac{a_v}{Z_{loc}} \left(\frac{1}{\sigma_{Li^+}^{ABC,eff}} \right) \quad (24)$$

The good agreement between Z_{pe} and $Z_{pe}^{TLM,ABC}$ at low frequencies allows us to calculate the low-frequency electrode impedance by using the σ_{ion} and $t_{Li^+}^{ABC}$ values given in Tab. 2. The electrode resistance is then identified with the low-frequency limit of the real part of $Z_{pe}^{TLM,ABC}$, which can be obtained from a Taylor expansion of Eq. (22):

$$R_{electrode} = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_{pe}^{TLM,ABC} = \frac{l_p}{3\sigma_{ion}^{ABC,eff}} + \frac{R_{CT}}{a_v l_p} - \frac{R_{ap}}{5FD_s a_v l_p} \cdot \frac{dU}{dc_s} \quad (25)$$

Here, it is important to note that for this Taylor expansion, the $\tanh(\Omega_s)$ terms in Eq. (18) have to be Taylor-expanded up to the fifth-order term, yielding the third summand in Eq. (25). Only the inclusion of the fifth-order terms yields the correct low-frequency limit for $Z_{pe}^{TLM,ABC}$.

When we analyse the relative contributions of the three summands on the right-hand side of Eq. (25), we find that for both the IL/salt mixtures and the solvate ionic liquids, the second term containing the charge-transfer resistance gives only a very small contribution to the electrode resistance. This justifies our approach to estimate the charge transfer resistance taking the exchange current densities obtained for a carbonate-based electrolyte.

Finally, we calculate the ion transport resistance of the separators in the cell from the well-known expression for ion transport through the pores of an insulating separator:^[33]

$$R_{separator} = \frac{1}{\sigma_{Li^+}^{ABC}} \cdot \frac{l_{separator}}{A_{eff}} \cdot N_M^{separator} \quad (26)$$

In order to validate the model and the used electrode parameters, we apply the model to a battery cell containing a typical carbonate-based electrolyte consisting of 1M LiPF₆ in a mixture of EC/EMC/PC 63/27/10 vol%. Tab. 4 shows the electrolyte parameters needed for this carbonate-based electrolyte.

Table 4: Additional electrolyte parameters for G4/LiTFSI 50:50 and 1M LiPF₆ in a mixture of EC/DMC/PC 63/27/10 vol%. used for impedance calculations using the complete model by Huang et al.

Electrolyte	$\sigma_{ion} / \text{mS/cm}$	$D_{salt} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\frac{d \ln(a_{+-})}{d \ln(c_{salt})}$	$C_A^{DL} / \mu\text{F cm}^{-2}$	t_+^μ
G4/LiTFSI 50:50	1.52 ^[17]	$6.96 \cdot 10^{-8}$ ^[17]	30 ^[27]	5 ^[34]	0.45 ^{(Eq. (23))}
1M LiPF ₆ EC/DMC/PC	10 ^[35]	$3 \cdot 10^{-6}$ ^[35]	2 ^[36,37]	5 ^[34]	0.35 ^[35]

The calculation results in the following values of $R_{separator} = 0.3 \text{ m}\Omega$, $R_{anode} = 8.8 \text{ m}\Omega$, $R_{cathode} = 8.1 \text{ m}\Omega$ and $R_{cell} = 17.2 \text{ m}\Omega$. Such a value for the total cell resistance is expected, since it is slightly larger than the cell resistance of 10 mΩ obtained from ac measurements on the Kokam cell at 1 Hz.

The cell resistances in the case of the ionic liquid/Li salt mixtures and for the solvate ionic liquids were calculated from Eqs. (25) and (26). The results are summarized in Tab. 5 and show that the cell resistances are dominated by both electrode resistances, while the contribution from the separator is rather small (in the range of 5%). The electrode resistances, in turn, are governed by the ion transport resistances under anion-blocking conditions, i.e. by the first summand on the right-hand side of Eq. (25).

Table 5: Electrolyte dependent resistances inside the commercial battery cell using the modified transmission line model (Eq. (22)).

Electrolyte	$R_{separator} / \text{m}\Omega$	$R_{anode} / \text{m}\Omega$	$R_{cathode} / \text{m}\Omega$	$R_{cell} / \text{m}\Omega$
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 75:25	7	77	75	159
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 70:30	6	64	63	133
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 60:40	5	57	56	117
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 50:50	5	61	60	126
G4/LiFSI 50:50	49	496	485	1030
G4/LiTFSI 50:50	31	315	311	657

When the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures are used as electrolyte, the cell resistances are about 7–9 times higher as compared to a cell with the carbonate-based electrolyte. With the solvate ionic liquids as electrolyte, the cell resistance is even about 40–60 times higher than for a cell with the carbonate-based electrolyte. Such high cell resistances lead to considerable Joule heating in the cell under high current load. The Joule heating power is given by:

$$P = I^2 \cdot R_{cell} \quad (27)$$

The Kokam cell with the carbonate-based electrolyte can be charged with a maximum current of 20 A, so that a cell resistance of 17.2 mΩ leads to a Joule heating power of about 7 W under this current load. When we take 7 W as the maximum tolerable Joule heating power, we can calculate the maximum C rates for cells containing the alternative electrolytes. The results are given in Tab. 6 and show that the maximum C-rates for the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures are in the range of 0.7–0.8C, while the solvate ionic liquids would only support rates around 0.3C. These results indicate that the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures should be suitable for cells with charging/discharging rates slightly below 1C and even for cells with a rate of 1C, when the cell design is

modified in a way to allow faster ion transport, e.g. by slightly increasing the electrode porosity. In contrast, the solvate ionic liquids studied here are clearly not suitable as electrolytes for cells with rates of 1C or higher.

Table 6: Estimated currents for a maximum Joule heating power of 7 W and the resulting maximum C-rate.

Electrolyte	I_{7W} / A	Charging rate
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 75:25	6.6	0.66C
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 70:30	7.2	0.72C
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 60:40	7.7	0.77C
Pyr ₁₃ FSI/LiFSI 50:50	7.5	0.75C
G4/LiFSI 50:50	2.6	0.26C
G4/LiTFSI 50:50	3.3	0.33C

4. Conclusions

We have studied the Li⁺ ion transport under anion-blocking conditions in two different classes of electrolytes, namely in Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures and in the solvate ionic liquid G4/LiFSI 50:50. To this end, very-low-frequency impedance spectra were taken on symmetrical cells Li|electrolyte|Li. The values for the Li⁺ transference number under anion-blocking conditions, $t_{\text{Li}^+}^{ABC}$, were compared to literature values for the Li⁺ transport numbers $t_{\text{Li}^+}^{PFG}$ obtained from PFG-NMR measurements of ionic self diffusion coefficients. In the case of the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures, the transference number $t_{\text{Li}^+}^{ABC}$ is only slightly lower than the transport number $t_{\text{Li}^+}^{PFG}$, whereas in the case of G4/LiFSI, $t_{\text{Li}^+}^{ABC}$ is about 30 times lower than $t_{\text{Li}^+}^{PFG}$. This implies that in G4/LiFSI, the Li⁺ ion transport under anion-blocking conditions in a battery is much slower than in the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures, although the Li⁺ self diffusion coefficient in G4/LiFSI is higher than in the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures. The highest Li⁺ ion conductivity under anion-blocking conditions is found for the Pyr₁₃FSI/LiFSI 60:40 mixture, namely $\sigma_{\text{Li}^+}^{ABC} = 0.23 \text{ mS cm}^{-1}$. Our results

21

demonstrate that in the case of highly concentrated electrolytes, the determination of the Li⁺ transport number $t_{Li^+}^{PFG}$ is not sufficient for assessing the Li⁺ ion transport properties in a battery.

We used the results of the transport measurements to evaluate the performance of the alternative electrolyte in a commercial Li ion pouch cell. To this end, we applied a recently developed model by Huang et al. for the complex impedance of composite electrodes taking into account the formation of salt concentration gradients in the pores of the electrodes and Li⁺ transport under anion-blocking conditions. We showed that the low-frequency impedance obtained in the framework of this model can be well approximated by using a modified transmission-line model (TLM) with the effective ionic conductivity under anion-blocking conditions $\sigma_{ion}^{ABC,eff} = t_{Li^+}^{ABC} \cdot \sigma_{ion}^{eff}$ as input parameter. The overall cell resistances calculated in the framework of the model were used to estimate the maximum cycling rates of the pouch cell when using the alternative electrolytes. The results indicate that the Pyr₁₃FSI/LiFSI mixtures would allow for a maximum cycling rate close to 1C, while the transport in the solvate ionic liquids under anion-blocking conditions is too slow to support cycling rate larger than 0.3C.

Acknowledgement

We thank Rockwood Lithium for providing lithium metal foil. Furthermore, we are grateful to the Fraunhofer Institute IKTS in Dresden for conducting measurements for the determination of the battery parameters. This characterization work was carried out in the project “Well2Battery2Wheel”, which was funded by the Hessian ministry for science and arts (HMWK).

References

- [1] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- [2] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 401.
- [3] A. Balducci, *Top. Curr. Chem. (Z)* **2017**, *375*:20.
- [4] K. Xu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503.
- [5] C. Liu, X. Ma, F. Xu, L. Zheng, H. Zheng, H. Zhang, W. Feng, X. Huang, M. Armand, J. Nie, H. Chen, Z. Zhou, *Electrochim. Acta* **2014**, *149*, 370.
- [6] H. Lundgren, J. Scheers, M. Behm, G. Lindbergh, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1334.
- [7] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5039.
- [8] J. Zheng, J. A. Lochala, A. Kwok, Z. D. Deng, J. Xiao, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700032.
- [9] Y. Hu, H. Li, X. Huang, L. Chen, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 28.
- [10] T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A209.
- [11] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11323.
- [12] K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuziki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8248.
- [13] K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18384.

- [14] A. Budi, A. Basile, G. Opletal, A. F. Hollenkamp, A. S. Best, R. J. Rees, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, S. P. Russo, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19789.
- [15] I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu, D. P. Abraham, *J. Phys Chem. C* **2014**, *118*, 19661.
- [16] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13121.
- [17] F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *155*, A714.
- [18] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12985.
- [19] H. Yoon, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, P. C. Howlett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4656.
- [20] H. Yoon, P. C. Howlett, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. Macfarlane, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1629.
- [21] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *225*, 1.
- [22] K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W. Price, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19527.
- [23] C. Liao, N. Shao, K. S. Han, X.-G. Sun, D.-E. Jiang, E. W. Hagaman, S. Dai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *13*, 21503.
- [24] V. Lesch, Z. Li, D. Bedrov, O. Borodin, A. Heuer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 382.
- [25] C.-W. Kuo, L. Hao, P.-L. Kuo, P.-R. Chen, T.-Y. Wu, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2014**, *45*, 1272.
- [26] T.-Y. Wu, L. Hao, P.-R. Chen, J.-W. Liao, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 2606.
- [27] D. Dong, F. Sälzer, B. Roling, D. Bedrov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29174.

- [28] M. Gouverneur, F. Schmidt, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 7470.
- [29] J. Huang, J. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1983.
- [30] K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 18384.
- [31] T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa, *J. Power Sources* **2008**, *183*, 436.
- [32] M. Doyle, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3465.
- [33] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1373.
- [34] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 643.
- [35] L. O. Valøen, J. N. Reimers, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, A882.
- [36] A. Nyman, M. Behm, G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*, 6356.
- [37] J. Landesfeind, A. Ehrl, M. Graf, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A1254.

Supporting Information for

Ion Transport Properties of Highly Concentrated Non-Flammable

Electrolytes in a Commercial Li-Ion Battery Cell:

Ionic Liquid/Lithium Salt Mixtures vs. Solvate Ionic Liquids

Fabian Sälzer¹, Lars Pateras Pescara^{1,2}, Felix Franke¹, Clemens Müller¹, Jacqueline Winkler¹,

Michael Schwalm² and Bernhard Roling^{1*}

¹Department of Chemistry, University of Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, D-35032 Marburg, Germany

²Fraunhofer IEE, Königstor 59, D-34119 Kassel, Germany

Determination of the commercial battery cell parameters

In order to determine the battery cell parameters given in Table 3 of the manuscript, the chosen Kokam SLPB90106100 pouch cell battery with a capacity of 10 Ah and an energy of 37 Wh was disassembled. To this end, the cell was opened inside an argon-filled glovebox (MBraun, H₂O and O₂ < 1 ppm), and the electrode sheets and separator foil were removed from the pouch. The geometrical cross sectional area A_{eff} was determined using a calliper, and the thickness of separator, anode and cathode, $l_{separator}$, l_{anode} , and $l_{cathode}$, respectively, were determined by a micrometer screw. In order to obtain blank current collectors, the active materials were removed from the sheets using *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP). The surface areas A_{anode} and $A_{cathode}$ were determined by nitrogen adsorption measurements using an ASAP 2020 V4.00 (Micromeritics). The BET plots were fitted in the relative pressure range between 0.05 and 0.2. A molecular cross sectional area of 0.1620 nm² was used for nitrogen. An exemplary BET plot of an anode sample is shown in Fig. S1. The electrode material was sampled from three different sheets each. The obtained specific BET surface area was corrected for the mass of the current collector, which was assumed to have negligible surface area.

The resulting average specific surface area is $(1.6 \pm 0.3) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the anode material and $(0.9 \pm 0.1) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the cathode material.

Table S1: Results of BET measurements of the anode and cathode active material samples.

Electrode	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Mean Value $\pm 3\sigma$
Anode	$1.50 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$1.64 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$1.64 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$1.6 \pm 0.3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$
Cathode	$0.96 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.93 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.93 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$	$0.9 \pm 0.1 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$

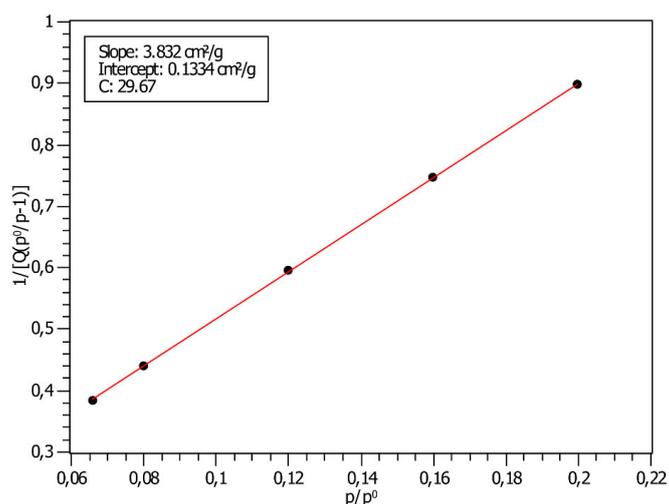


Figure S1: BET plot of anode sample 2.

A passive material volume fraction of 4% was assumed, which is a typical value for commercial battery electrodes.^[1] The active material load was determined by weighing coins of coated and cleaned electrode sheets with a Mettler Toledo XA 105 DU scale. The pore size distribution was determined by Hg porosimetry using an Autopore IV 9500 V1.07 (Micromeritics), see Fig. S2 and S3.

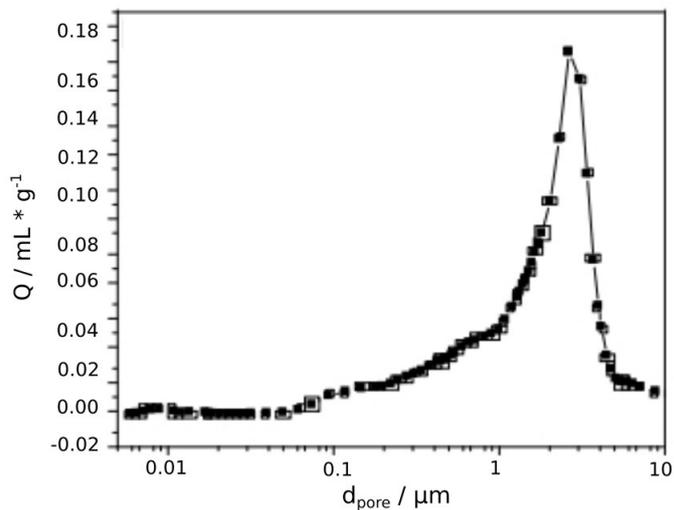


Figure S2: Pore size distribution of an anode material sample obtained by Hg porosimetry. The differential intrusion Q is plotted against the pore diameter.

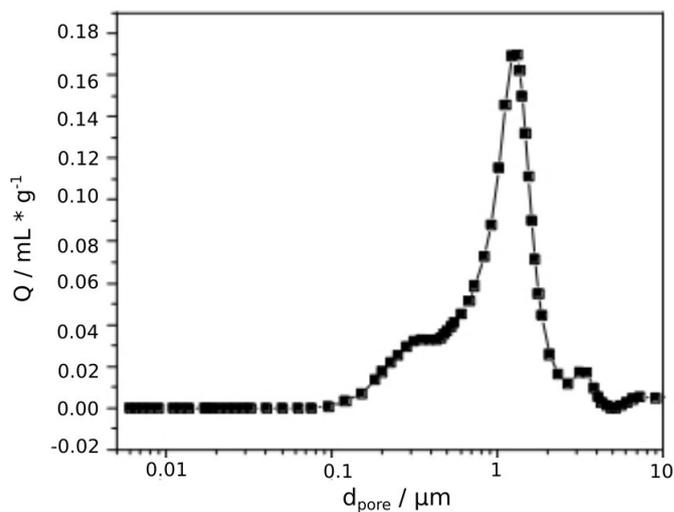


Figure S3: Pore size distribution of a cathode material sample obtained by Hg porosimetry. The differential intrusion Q is plotted against the pore diameter.

In order to obtain the pore volume, the pore size distribution was integrated between 0.005 μm and 6 μm , yielding a porosity ε_e^{anode} of 0.25 and $\varepsilon_e^{cathode}$ of 0.23, respectively. The particle shape was generally assumed to be spherical, leading to a electrode tortuosities of $\tau_{anode} = 2.0$ and $\tau_{cathode} = 2.08$, respectively, by employing the Bruggeman approximation.

$$\tau = \varepsilon^{-\frac{1}{2}}$$

With the simplification of spherical particles and the active material surface area the particle radius amounts to

$$R_{ap} = \frac{3V_{ap}}{a_{ap}}$$

with the area of the active particles a_{ap} and the volume of the active particles V_{ap} .

Half cell potentials were obtained from half cell measurements. Electrode material from cathode and anode sheets was cleaned on one side using NMP and punched into 12 mm coin electrodes. Coin cells were constructed with LP40 electrolyte (BASF), Whatman separators (General Electric) and lithium metal counter electrodes. Twelve coin cells of each electrode material were first cycled with a CCCV procedure (0.3 mA 1 cycle as capacity test, then 5 cycles 0.1C). Afterwards, the OCV was scanned in steps of 2% SOC. Each SOC step was reached by discharging with a rate of 0.05C. The OCV was measured after 1 h of equilibration.

In order to determine the exchange current densities, temperature-dependent impedance spectra of the entire battery were taken at 50% SOC (state of charge). These were evaluated by means of the Newman-based lithium-ion battery model BaSiS of the Fraunhofer IEE. Via a linearization and Fourier-transformation the software is able to compute impedance spectra with respect to the battery's state and parameters. The model was initialized with the quantities mentioned above as well as literature data of the electrolyte and the half-cell potentials and

capacities of both electrodes, which were taken in separate laboratory measurements. Subsequently the outputs were fitted to the measured spectra with the exchange current densities and the specific double layer capacities as free parameters.

The ion diffusion coefficients within the active particles were determined in the time domain in a similar manner. The outputs of BaSiS were fitted to the results of corresponding temperature-dependent puls series measurements, similar to GITT measurements, at different SOCs with the diffusion coefficients as free parameters in order to reproduce the relaxation of the terminal voltage.

References

- [1] A. Jossen, W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 2nd Edition, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2019**.