

# **Ladungs- und Massentransport in lithium-basierten Batterien: Korrelierte Ionenbewegung und Elektronentransportmechanismen**

## **Kumulative Dissertation**

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

dem

**Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg**

vorgelegt von

**Sandra Pfeifer (geb. Müller), M.Sc.**

Geboren in Braunfels

Marburg an der Lahn, 2020



---

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

Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling

in der Zeit von März 2017 bis August 2020 angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
am 27.10.2020 als Dissertation angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Bernhard Roling
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Monika Schönhoff
Abgabedatum:	24.08.2020
Tag der mündlichen Prüfung:	29.10.2020
Hochschulkenziffer:	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

**Ladungs- und Massentransport in lithiumbasierten Batterien: Korrelierte Ionenbewegung und Elektronentransportmechanismen**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die hier 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 \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Sandra Pfeifer

---



---

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling für die Möglichkeit danken, dass ich meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen konnte. Ein besonderer Dank gilt der guten Betreuung und fachlichen Unterstützung während meiner gesamten Bachelor-, Master- und Promotionszeit.

Außerdem möchte ich Frau Prof. Dr. Monika Schönhoff von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster für die Übernahme des Zweitgutachtens danken, sowie Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer und Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert als weitere Mitglieder der Prüfungskommission.

Des Weiteren danke ich Dr. Florian Ackermann und Prof. Dr. Monika Schönhoff von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster für die Zusammenarbeit an meiner neusten Veröffentlichung. Durch das zur Verfügung stellen des aufgenommenen Datensatzes und den hilfreichen und anregenden Diskussionen zur Interpretation dieser Daten war eine umfangreiche Darstellung der betrachteten Zusammenhänge möglich.

Natürlich gilt mein Dank auch der gesamten Arbeitsgruppe Roling, sowohl aktiven als auch inzwischen einigen ehemaligen Mitgliedern. Es war immer hilfreich, angeregte Gespräche und Diskussionen zu führen, um der Problemlösung ein Stück näher zu kommen. Aber auch die außerhalb der Arbeitszeit stattfindenden Treffen haben ihren Teil dazu beigetragen und den ein oder anderen während der Promotionszeit noch zu einem guten Freund werden lassen.

Zusätzlich danke ich den Masterstudenten, die im Rahmen ihres eigenen Studiums eine Projektarbeit unter meiner Anleitung absolviert haben. Durch die Unterstützung bei der praktischen Arbeit kam auch meine Promotion weiter voran.

Ich danke allen für das Korrekturlesen meiner Arbeit, ob fachlich oder sprachlich. Dadurch konnte der ein oder andere flüchtige Irrtum ausgemerzt werden, sodass ich jetzt zufrieden auf das Ergebnis blicken kann.

Allen bis hier hin noch nicht erwähnten Freunden möchte ich natürlich auch danken für die außeruniversitären Aktivitäten und Ablenkungen, die einen immer wieder daran erinnern, dass Arbeit nicht das ganze Leben ist.

---

Besonderer Dank gilt auch meinem Ehemann Erik, der selbst ein Studium mit Promotion in Chemie abgeschlossen hat und deshalb kaum einer weiteren Erklärung bedarf, um zu wissen, was in dieser Zeit in einem vorgeht. Er war zu jeder Zeit für mich da und hat mich in jederlei Hinsicht immer unterstützt und tut es noch.

Zum Schluss, aber deswegen nicht weniger wichtig, möchte ich mich bei meiner ganzen Familie bedanken, ohne deren Hilfe und Zutun, ob fachlich oder zwischenmenschlich, ich jetzt nicht an dieser Stelle stünde, wo ich bin.

---

## Vorwort

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde im Zeitraum von März 2017 bis August 2020 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling angefertigt. Sie ist in zwei Themenbereiche unterteilt, die unter dem Titel „Ladungs- und Massentransport in lithiumbasierten Batterien: Korrelierte Ionenbewegung und Elektronentransportmechanismen“ vereint wurden. Es handelt sich um eine gekürzte Version, die die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammenfasst. Die detaillierten Ergebnisse sind in folgenden Fachartikeln als Veröffentlichung zu finden:

S. Pfeifer, F. Ackermann, F. Sälzer, M. Schönhoff, B. Roling, “Quantification of Cation-Cation, Anion-Anion and Cation-Anion Correlations in Li Salt / Glyme Mixtures by combining Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy with Diffusion and Electrophoretic NMR”, submitted to *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**.

S. Müller, W. Zhou, A. Ramanayagam, B. Roling, „Electron and Molecule Transport across Thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Layers: How Can Dense Layers Be Distinguished from Porous Layers?“, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 6388-6394.

---

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	-	Abbildung
abc	-	<i>anion blocking conditions</i> (anionenblockierende Bedingungen)
ACN	-	Acetonitril
AFM	-	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
BMI <sup>m+</sup>	-	1-Butyl-3-methylimidazolium
bzw.	-	beziehungsweise
CM	-	<i>center-of-mass reference frame</i> (Massenschwerpunktsreferenzrahmen)
CNT	-	<i>Carbon Nanotube</i> (Kohlenstoffnanoröhre)
CV	-	Cyclovoltammetrie
DMC	-	Dimethylcarbonat
DME	-	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	-	Dimethylsulfoxid
DN	-	<i>Donor Number</i> (Donorzahl)
EIS	-	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EC	-	Ethylencarbonat
EMC	-	Ethylmethylcarbonat
eNMR	-	elektrophoretische NMR
<i>et al.</i>	-	<i>et alii</i> (und andere)
FEC	-	Fluorethylencarbonat
FSI	-	Bis(fluormethansulfonyl)imid
GC	-	<i>Glassy Carbon</i> (Glaskohlenstoff)
Gl.	-	Gleichung
Glyme	-	(Oligo-)Ethylenglykoldimethylether
G4	-	Tetraglyme
HF	-	Fluorwasserstoff
IL	-	<i>Ionic Liquid</i> (Ionische Flüssigkeit)
LCO	-	Lithiumcobaltoxid, LiCoO <sub>2</sub>
LF	-	<i>laboratory reference frame</i> (Laborreferenzrahmen)
LIB	-	Lithiumionen-Batterie
LiBF <sub>4</sub>	-	Lithiumtetrafluoroborat
LiBOB	-	Lithium-bis(oxolato)borat
LiFSI	-	Lithium-bis(fluorsulfonyl)imid
Li-O <sub>2</sub> -Batterie	-	Lithium-Sauerstoff-Batterie
LiPF <sub>6</sub>	-	Lithiumhexafluorophosphat
LiTFSI	-	Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid

---

LNMC	- Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid, $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$
Me-Im	- 1-Methylimidazol
NHE	- Normalwasserstoffelektrode
NMR	- <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanz)
OER	- <i>Oxygen Evolution Reaction</i> (Sauerstoffoxidationsreaktion)
ORR	- <i>Oxygen Reduction Reaction</i> (Sauerstoffreduktionsreaktion)
PFM-NMR	- <i>Pulsed Field Gradient-NMR</i> (gepulste Feldgradienten-NMR)
$\text{Pyr}_{13}^+$	- 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium
RM	- Redox-Mediator
RTIL	- <i>Room Temperature Ionic Liquid</i> (bei Raumtemperatur flüssige IL)
SEM	- <i>Electron Scanning Microscopy</i> (Elektronenmikroskopie)
SEI	- <i>Solid Electrolyte Interphase</i> (Festelektrolytinterphase)
SI	- <i>Supporting Information</i> (zur Publikation gehörige Zusatzinformation)
SIL	- <i>Solvate Ionic Liquid</i> (Quasi-ionische Flüssigkeit)
TEMPO	- 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TFSI	- Bis(trifluormethansulfonyl)imid
vgl.	- vergleiche
VLF-IS	- <i>Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy</i> (Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie)
vs.	- <i>versus</i> (gegenüber)
z.B.	- zum Beispiel

---

---

## Formelsymbole

$\alpha$	- Parameter zur Angabe der mobileren Spezies im Elektrolyten
$a_i$	- Aktivität einer Spezies $i$
$a_{\text{Salz}}$	- Aktivität des neutralen Salzes
$a_+$	- Aktivität der Kationen
$a_-$	- Aktivität der Anionen
$a_{\pm}$	- gemittelte Aktivität der Kationen und Anionen
$A$	- Querschnittfläche bzw. aktive Elektrodenfläche
$\beta$	- Korrelationsparameter
$c_i$	- Konzentration einer Spezies $i$
$c_{\text{Salz}}$	- Konzentration des neutralen Salzes
$c_+$	- Konzentration der Kationen
$c_-$	- Konzentration der Anionen
$d$	- Elektrodenabstand bzw. Schichtdicke bzw. Dimensionalität des Transportes
$\Delta G^\circ$	- freie Standard-GIBBS-Energie
$D_i$	- chemischer Diffusionskoeffizient einer Spezies $i$
$D_i^*$	- Selbstdiffusionskoeffizient einer Spezies $i$
$D_i^\sigma$	- leitfähigkeitsbasierter Diffusionskoeffizient einer Spezies $i$
$D_{\text{Salz}}$	- neutraler (chemischer) Salzdifusionskoeffizient
$D_+$	- chemischer Diffusionskoeffizient der Kationen
$D_-$	- chemischer Diffusionskoeffizient der Anionen
$\Delta\mu_{\text{Li}}$	- chemische Potentialdifferenz des Lithiums
$\Delta\tilde{\mu}_{e^-}$	- elektrochemische Potentialdifferenz der Elektronen
$\Delta\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$	- elektrochemische Potentialdifferenz der Lithiumionen
$dc_i/dx$	- Konzentrationsgradient einer Spezies $i$
$d\phi/dx$	- elektrischer Potentialgradient
$\Delta\vec{r}_{i,k}$	- mikroskopischer Richtungsvektor einer Spezies $i$
$\Delta\vec{R}_i$	- makroskopischer Verschiebungsvektor einer Spezies $i$
$\Delta\vec{R}_{+,j}$	- makroskopischer Verschiebungsvektor des $j$ -ten Kations
$\Delta\vec{R}_{-,j}$	- makroskopischer Verschiebungsvektor des $j$ -ten Anions
$\Delta\vec{R}_{++}$	- Summe der makroskopischen Verschiebungsvektoren der Kationen
$\Delta\vec{R}_{--}$	- Summe der makroskopischen Verschiebungsvektoren der Anionen
$\Delta t$	- Zeitdifferenz
$e$	- Elementarladung

---

$f_i$	- Aktivitätskoeffizient einer Spezies $i$
$F$	- FARADAY-Konstante
$H_R$	- HAVEN-Verhältnis
$I_0$	- Stromstärke zu Beginn
$I_{SS}$	- Stromstärke im stationären Zustand
$I/I_0$	- beobachtete Signalabschwächung (Intensität) der PFG-NMR
$J_i^D$	- diffusionsbedingter Teilchenfluss einer Spezies $i$
$J_{Salz}^D$	- diffusionsbedingter Teilchenfluss des neutralen Salzes
$J_+^D$	- diffusionsbedingter Teilchenfluss der Kationen
$J_-^D$	- diffusionsbedingter Teilchenfluss der Anionen
$J_i^M$	- migrationsbedingter Teilchenfluss einer Spezies $i$
$k$	- Massenverhältnis der Anionen zu den Kationen
$k_B$	- BOLTZMANN-Konstante
$\mu_i$	- chemisches Potential einer Spezies $i$
$\mu_{Li}$	- chemisches Potential des Lithiums
$\mu_i^\circ$	- chemisches Standardpotential einer Spezies $i$
$\tilde{\mu}_{e^-}$	- elektrochemisches Potential der Elektronen
$\tilde{\mu}_{Li}$	- elektrochemisches Potential des Lithiums
$m_+$	- Masse der Kationen
$m_-$	- Masse der Anionen
$m_{G4}$	- Masse der G4-Moleküle
$n$	- stöchiometrischer Faktor
$M$	- molare Masse
$N$	- Anzahl der Ionen im Elektrolyten
$N/2$	- Anzahl der Kationen bzw. Anionen eines 1:1-Elektrolyten
$N_A$	- AVOGADRO-Konstante
$N_{V,i}$	- Anzahldichte einer Spezies $i$
$\varphi$	- elektrisches Potential
$\Phi_i$	- thermodynamischer Faktor einer Spezies $i$
$\phi - \phi_0$	- beobachtete Phasenverschiebung der eNMR
$Q$	- Ladung
$\rho$	- Dichte
$R$	- allgemeine Gaskonstante bzw. elektrischer Widerstand
$R_{bulk}$	- Elektrolytwiderstand
$R_{CT}$	- <i>Charge-Transfer</i> -Widerstand (Ladungstransferwiderstand)
$R_{diff}$	- Diffusionswiderstand
$\sigma_i^M$	- elektrische Leitfähigkeit einer Spezies $i$
$\sigma_e$	- Leitfähigkeitsanteil der Elektronen

---

---

$\sigma_i$	- Leitfähigkeitsanteil einer Spezies $i$
$\sigma_{ion}$	- Leitfähigkeitsanteil der Ionen, ionische Leitfähigkeit
$\sigma_{++}$	- kationischer ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizient
$\sigma_{--}$	- anionischer ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizient
$\sigma_{+-}$	- ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizient der Kation-Anion-Korrelation
$\sigma_i^{self}$	- Leitfähigkeitsanteil der Selbstkorrelation einer Spezies $i$
$\sigma_{ii}^{distinct}$	- Leitfähigkeitsanteil der Korrelation zweier Teilchen einer Spezies $i$
$\sigma_+^D$	- Diffusionsanteil der Kationen
$\sigma_+^M$	- Migrationsanteil der Kationen
$\sigma_+^{self}$	- Leitfähigkeitsanteil der Selbstkorrelation der Kationen, <i>self-part</i>
$\sigma_{++}^{distinct}$	- Leitfähigkeitsanteil der Kation-Kation-Korrelation, <i>distinct-part</i>
$\sigma_-^{self}$	- Leitfähigkeitsanteil der Selbstkorrelation der Anionen, <i>self-part</i>
$\sigma_{--}^{distinct}$	- Leitfähigkeitsanteil der Anion-Anion-Korrelation, <i>distinct-part</i>
$\tau$	- Zeitkonstante
$t$	- Zeit
$t_i$	- Überführungszahl einer Spezies $i$
$t_i^{abc}$	- abc-Überführungszahl einer Spezies $i$
$t_+^{abc}$	- abc-Lithiumionen-Überführungszahl
$t_i^{PFG}$	- Transportzahl einer Spezies $i$
$t_+^{PFG}$	- Lithiumionen-Transportzahl
$t_i^u$	- Mobilitätsüberführungszahl einer Spezies $i$
$t_+^u$	- mobilitätsbasierte Lithiumionen-Überführungszahl
$T$	- Temperatur
$u_{CM}$	- Mobilität im Massenschwerpunktsreferenzrahmen
$u_i$	- Mobilität einer Spezies $i$
$u_{LF}$	- Mobilität im Laborreferenzrahmen
$U$	- Spannung
$V$	- Volumen
$z$	- Anzahl übertragener Elektronen
$z_i$	- Ladungszahl einer Spezies $i$
$z_{Li}$	- Ladungszahl des Lithiums

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Motivation</b> .....	1
<b>2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung</b> .....	5
<b>2.1 Die Lithiumionen-Batterie</b> .....	6
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer klassischen Lithiumionen-Batterie .....	8
2.1.2 Konzentrierte Flüssigelektrolyte und deren Eigenschaften .....	13
2.1.3 Bewegung von Ionen in Flüssigelektrolyten – Diffusion und Migration .....	16
2.1.4 Lithiumionen-Überführungszahlen .....	21
2.1.5 Ionentransport unter Berücksichtigung von Richtungskorrelationen .....	25
<b>2.2 Die Lithium-Sauerstoff-Batterie</b> .....	34
2.2.1 Aufbau und Funktionsweise einer aprotischen Li-O <sub>2</sub> -Batterie .....	37
2.2.2 Konkurrierende Bildungsmechanismen des Hauptladeprodukts Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	42
2.2.3 Transportmechanismen der aktiven Spezies innerhalb der Zelle.....	47
<b>3 Kumulativer Teil</b> .....	52
<b>3.1 Quantifizierung von Kation-Kation-, Anion-Anion- und Kation-Anion-Korrelationen in Li-Salz / Glyme-Mischungen durch Kombination von Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie mit Diffusions- und Elektrophoretischer NMR</b> .....	53
3.1.1 Einleitung zur Veröffentlichung .....	53
3.1.2 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	54
3.1.3 Diskussion des Eigenanteils .....	62
<b>3.2 Elektronen- und Molekültransport durch dünne Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schichten: Wie können dichte Schichten von porösen Schichten unterschieden werden?</b> .....	64
3.2.1 Einleitung zur Veröffentlichung .....	64
3.2.2 Zusammenfassung der Veröffentlichung .....	65
3.2.3 Diskussion des Eigenanteils .....	72
<b>4 Zusammenfassung</b> .....	74
<b>5 Summary</b> .....	78
<b>6 Ausblick</b> .....	81
<b>7 Literaturverzeichnis</b> .....	84
<b>8 Anhang der Veröffentlichungen</b> .....	92
<b>9 Wissenschaftlicher Werdegang</b> .....	126



# 1 Einleitung und Motivation

In der heutigen Zeit wird in allen Lebensbereichen ein zunehmend großer Wert auf Nachhaltigkeit gelegt. Dies gilt insbesondere auch für den Umgang mit der zur Verfügung stehenden Energie. Die Energiewende ist seit einiger Zeit schon in aller Munde und ruft dazu auf, nicht nur sparsam mit Energie umzugehen, sondern auch ihre Gewinnung aus den unterschiedlichen Quellen vermehrt kritisch zu betrachten.<sup>[1]</sup> So wird mittlerweile unterschieden zwischen „schmutziger“ und „sauberer“ Energie, was sich oft auf den Ursprung und die damit verbundene Umwelt- und Klimafreundlichkeit derselben bezieht.<sup>[2]</sup> Die Bundesregierung plant in den nächsten Jahren und Jahrzehnten eine Bewegung weg von fossilen Brennstoffen als „schmutzige“ Energieträger hin zu wünschenswerten Alternativen, welche durch die Nutzung erneuerbarer Energiequellen gegeben sind.<sup>[1,2]</sup> Dies soll unter anderem zu einer Verminderung des Ausstoßes schädlicher Treibhausgase führen, zu denen z.B. CO<sub>2</sub> gehört.<sup>[3]</sup> Der Sonderbericht des Weltklimarates (IPCC) 2018 stellt deutlich dar, dass auf diese Weise sowohl mittel-, als auch langfristig der Anstieg der Temperatur im Rahmen der globalen Erderwärmung auf 1,5 °C beschränkt werden soll, um so noch schwerwiegendere Klimaphänomene zu verhindern.<sup>[4,5]</sup>

Als erneuerbare Energiequellen, welche zum Teil auch schon zum Einsatz kommen, bieten sich beispielsweise Wind- oder Solarenergie zur Stromerzeugung an. Da diese grundsätzlich ausreichend zur Verfügung stehen, muss somit lediglich die Möglichkeit ihrer Nutzung gewährleistet werden. Problematisch ist jedoch, neben politischen Interessen, die tages- und jahreszeitliche Fluktuation, der diese natürlichen Energiequellen unterliegen.<sup>[6]</sup> Während der Nacht kann aus Photovoltaikanlagen kein Strom in das System gespeist werden, und Windkraftanlagen sind nur bei entsprechend wehendem Wind gewinnbringend zu betreiben. Nicht selten werden aber genau zu den Zeiten Spitzenwerte im Energiebedarf registriert, wenn die hier genannten Energiequellen weniger effizient oder zeitweise gar nicht betrieben werden können. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs zeigt Abbildung 1.1 am Beispiel der Stromerzeugung mittels Solarenergie, dass gerade in den Morgen- und Abendstunden ein höherer Strombedarf besteht, ebendann wenn von keiner ausreichenden Sonneneinstrahlung ausgegangen werden kann. Aus diesem Sachverhalt ist ersichtlich, dass der zu Spitzenzeiten gewonnene Energiebeitrag für Zeiten ohne zusätzliche Energiezufuhr gespeichert werden muss, da sonst kein stabiles Stromnetz garantiert werden kann.

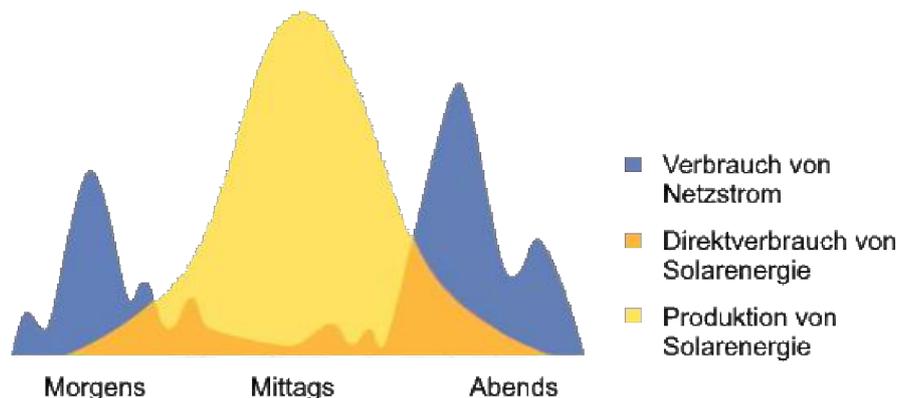


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der Produktion und des Verbrauchs von Solarstrom im Vergleich zum Gesamtstrombedarf eines durchschnittlichen Tages. Entnommen aus [7], bearbeitet.

In Form von Pumpspeicherwerken, welche Wasserkraft als Energiespeichermedium nutzen, kann die flexible Bereitstellung der Energie bereits teilweise gewährleistet werden. Da eine stetig wachsende Zahl an elektronischen Geräten in unserem Alltag aber auch einen kontinuierlich steigenden Energiebedarf mit sich bringt, reicht eine einzige Art zur Speicherung nicht aus. Pumpspeicherwerke alleine können nicht die schnell steigende Nachfrage abdecken, da es von Beginn der Planung eines solchen Speicherwerkes bis zur Inbetriebnahme ein bis zwei Jahrzehnte dauern kann.<sup>[6]</sup>

An dieser Stelle kommen Akkumulatoren als Speichermedium ins Spiel, die unter anderem genau auf solche Aufgaben ausgelegt sind. Ein Akkumulator, auch Sekundärbatterie genannt, zeichnet sich durch seine Wiederaufladbarkeit aus, wohingegen Primärbatterien nach einmaligem Entladen das Ende ihrer Lebensdauer erreicht haben.<sup>[8]</sup> Bei stationären Anwendungen liegt der Hauptfokus bei der Energiespeicherung auf der Wiederverwendung der Batterie, vergleichsweise unabhängig von ihrer Größe oder ihres Gewichts. Dies gestaltet sich jedoch anders in Hinblick auf portable Anwendungen. Auch hier muss eine Lösung zur Energiespeicherung im großen Stil gefunden werden. Während bei stationären Anwendungen die wichtigsten Kennwerte unter anderem die maximale Kapazität und Lebensdauer einer Batterie sind, kommt es bei Anwendungen in mobiler Elektronik, wie Handys oder Laptops, und besonders für Elektrofahrzeuge zusätzlich vermehrt auf die Energiedichte des Akkumulators an.<sup>[9,10]</sup> Da solche Batterien möglichst platzsparend,<sup>[10]</sup> aber dennoch viel Energie liefern und leistungsfähig sein sollen, scheint die Optimierung ihrer verschiedenen Bestandteile, wie Elektrodenmaterialien<sup>[11]</sup> oder Elektrolytlösung,<sup>[12]</sup> bei Anwendung in portabler Elektronik von noch größerer Bedeutung als im stationären Bereich.

Die momentanen Vorreiter auf dem Gebiet wiederaufladbarer Batterien sind die Lithiumionen-Akkumulatoren. Bereits 1913 wurden erste Ergebnisse veröffentlicht, die sich auf

eine Zelle ähnlich zu einem Lithiummetall-Akkumulator mit einer Lithiumelektrode beziehen, welcher als Vorgänger der Lithiumionen-Batterie gilt.<sup>[13]</sup> Nach stetiger Weiterentwicklung des Lithiumionen-Batteriesystems durch z.B. GOODENOUGH, WHITTINGHAM und YOSHINO, welche im Jahr 2019 für ihre Arbeit mit dem Chemie-Nobelpreis<sup>[14]</sup> ausgezeichnet wurden, konnte schließlich *Sony* in Zusammenarbeit mit der *Asahi Kasei Co.* und *Toshiba* 1991 die Lithiumionen-Batterie in ihrer heutigen Form endgültig kommerzialisieren.<sup>[10]</sup>

Der Lithiumionen-Akkumulator zeichnet sich durch eine bereits deutlich höhere Energiedichte aus, als sie bei älteren bekannten Batteriesystemen, wie dem Nickelmetallhydrid- oder Blei-Akkumulator, erreicht wird.<sup>[10]</sup> Obwohl Lithiumionen-Batterien zurzeit den Markt bestimmen und mit ihren Unterkategorien, z.B. basierend auf Flüssig- oder Festkörperelektrolyten, immer noch im Fokus der Forschung stehen,<sup>[15–17]</sup> wird dennoch auch an Alternativsystemen zur weiteren Steigerung der Energiedichte gearbeitet. Eine solche Alternative zur klassischen Lithiumionen-Batterie stellt die Lithium-Sauerstoff-Batterie dar,<sup>[9]</sup> welche in einer Veröffentlichung von 1996 als neues Batteriesystem eingeführt wurde.<sup>[18]</sup> Erste Ansätze reichen aber bereits bis in die 1970er Jahre zurück.<sup>[19]</sup> Obwohl ihre Entwicklung im Vergleich zum Lithiumionen-Akkumulator noch in den Kinderschuhen steckt, bietet sie bereits jetzt einige Ansatzpunkte, in denen sie die Lithiumionen-Batterie zumindest theoretisch übertreffen kann. So ist beispielsweise für die Anwendung in Elektrofahrzeugen ihre theoretische und abgeschätzte, praktische Energiedichte vergleichbar mit der von herkömmlichem Benzin.<sup>[19,20]</sup> Diese Steigerung wird unter anderem durch die Verwendung von gasförmigem Sauerstoff als aktive Spezies erzielt, wodurch ihr Gesamtgewicht im theoretischen Zeldesign deutlich verringert werden kann. Abbildung 1.2 zeigt die beiden untersuchten Batteriesysteme schematisch.

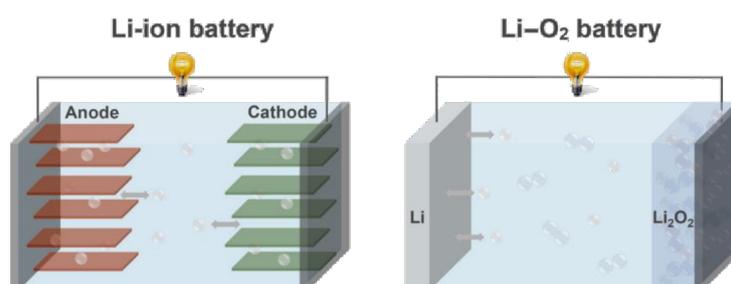


Abb. 1.2: Vergleich des schematischen Aufbaus einer heutigen Lithiumionen-Batterie mit Flüssigelektrolyt (links) mit einer Lithium-Sauerstoff-Batterie (rechts). Entnommen aus [21], bearbeitet.

In der hier vorliegenden Dissertation wird der Ladungstransport innerhalb dieser beiden Batteriesysteme betrachtet, welcher durch die Bewegung von Elektronen bzw. Ionen in Fest- und Flüssigphasen gewährleistet wird. Der Anteil der aktiven Spezies und die Ge-

schwindigkeit dieses Transportes sind ausschlaggebend für die Effizienz einer Batterie.<sup>[12]</sup> Zur Beschreibung der verschiedenen möglichen Transportmechanismen ist eine genaue Kenntnis über die Natur der transportierenden Spezies daher unerlässlich, um wiederum exakt abgestimmte Optimierungen z.B. in Bezug auf die Elektrolytzusammensetzung vornehmen zu können.

Im Rahmen der Untersuchungen an der Lithium-Sauerstoff-Batterie liegt der Fokus auf einem besseren Verständnis des Elektronentransportes durch dünn und dicht gewachsene Schichten aus Lithiumperoxid ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ), welches das Hauptentladeprodukt des Systems darstellt. Das  $\text{Li}_2\text{O}_2$  besitzt als Isolator passivierende Eigenschaften auf der Elektrode, wodurch ein Wiederaufladen der Batterie nach einmaligem Entladen deutlich erschwert wird.<sup>[19]</sup> In der Literatur werden oftmals Transportmechanismen durch das  $\text{Li}_2\text{O}_2$  diskutiert, für die nicht nachweislich die Voraussetzung einer dichten Schicht gewährleistet ist. Dies kann unter Umständen zu falschen Schlüssen für den Elektronentransport führen.<sup>[22,23]</sup> Um diese Irrtümer aufzuklären und in Zukunft vermeiden zu können, wurde in der hier vorliegenden Dissertation durch Redox-Sonden-Experimente mittels elektrochemischer Analyseverfahren der Elektronentransport durch nachgewiesene dichte  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichten verfolgt.<sup>[24]</sup> Die dabei verwendeten Methoden erstrecken sich von der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und Cyclovoltammetrie (CV) bis zu den bildgebenden Methoden der Rasterkraft- (AFM) und Elektronenmikroskopie (SEM).

Im Bereich der Lithiumionen-Batterie steht die Untersuchung des Ionen-transportes in Flüssigelektrolyten im Mittelpunkt. Dazu wurde der Lithiumionentransport in Elektrolyt-systemen betrachtet, welche aus der Familie der Quasi-ionischen Flüssigkeiten (*Solvate Ionic Liquid*, SIL) stammen, sowie verdünntere Varianten dieser. Ein solcher Elektrolyt dient im Wesentlichen dem Transport der Ionen als Ladungsträger, von denen die Lithiumionen die an der Energiespeicherung beteiligte, aktive Spezies darstellen.<sup>[25]</sup> Daher ist ihre Bewegung innerhalb des Systems von besonderer Bedeutung. Eine wichtige Kenngröße in diesem Zusammenhang, neben der ionischen Leitfähigkeit, ist die Lithiumionen-Überführungszahl. Sie gibt den Anteil des Lithiumionentransports im Vergleich zu anderen Ionensorten bzw. zum Gesamttransport an.<sup>[12]</sup> Aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten<sup>[26–28]</sup> wurden diese Elektrolyte in unterschiedlicher Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Lithiumionen-Überführungszahl und der Wechselwirkungen der Ionen untereinander mittels EIS charakterisiert. Diese Wechselwirkungen äußern sich in Form von Richtungskorrelationen der Ionen, sodass sie sich nicht mehr unabhängig voneinander im Elektrolyten bewegen können. Dies beeinflusst wiederum die Größe der Überführungszahl, da starke Richtungskorrelationen den Ladungstransport innerhalb der Batterie hindern können. Durch die Kombination mit Messdaten aus extern durchgeführten elektro-phoretischen NMR (Kernspinresonanz)-Messungen konnten wegweisende Aussagen über die Zusammenhänge der Ionenbewegungen, ihrer Beeinflussung untereinander und deren Auswirkung auf den Ladungstransport getroffen werden.

## 2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

In dieser Dissertation werden die Vorgänge in zwei unterschiedlichen Batteriesystemen betrachtet, der Lithium-Sauerstoff- und der Lithiumionen-Batterie. Daher werden in den beiden folgenden Kapiteln 2.1 und 2.2 die wichtigsten aktuellen Aspekte und Herausforderungen dieser beiden Batteriesysteme vorgestellt. Sowohl die Lithiumionen- als auch die Lithium-Sauerstoff-Batterie stellen dabei Unterkategorien aus der Familie der Lithium-Batterien dar, da in beiden Systemen die aktiv an der Energiespeicherung beteiligte Spezies unter anderem die Lithiumionen sind.<sup>[9]</sup> Die Lithium-Sauerstoff-Batterie soll dabei in der Zukunft als Lithium-Luft-Batterie nicht nur mit reinem Sauerstoff, sondern auch mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft betrieben werden können. In Abbildung 2.1 wird zur besseren Einordnung der unterschiedlichen aktuellen und zukünftigen Batteriesysteme eine kleine Übersicht über ihre Entwicklung zwischen 1970 und 2030 gezeigt.

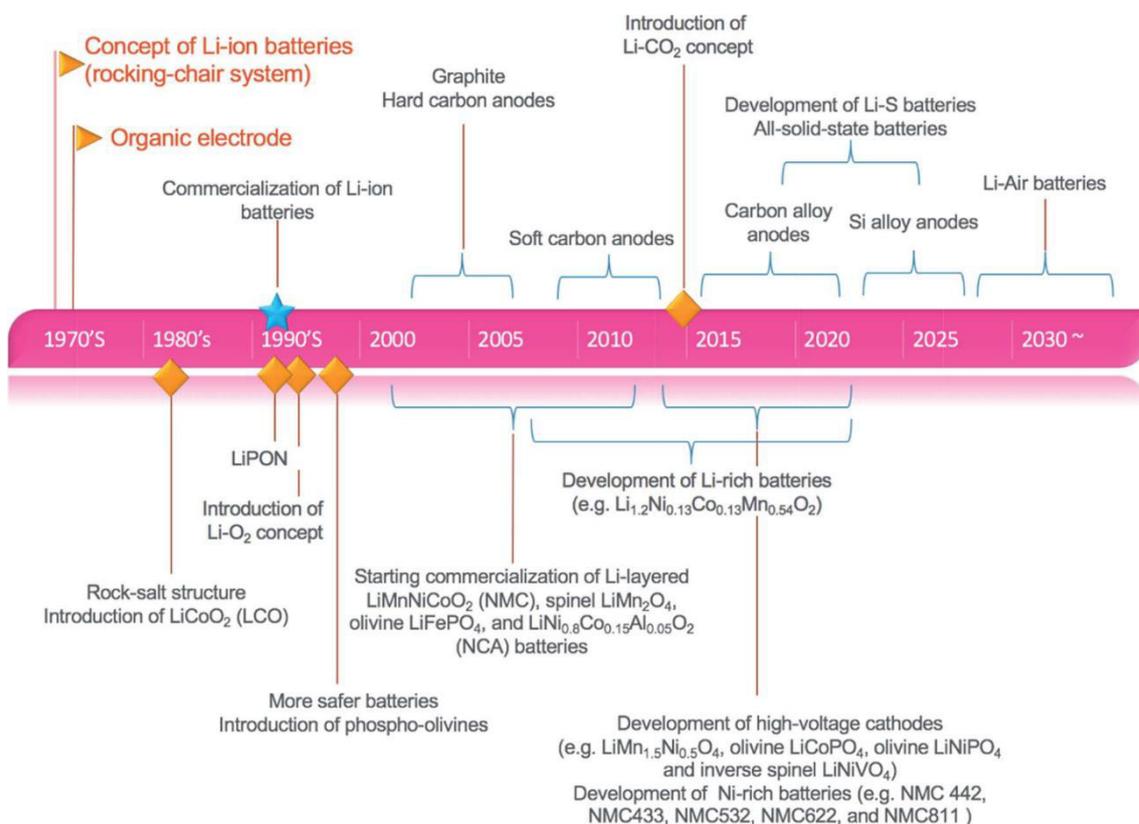


Abb. 2.1: Zeitstrahl zur historischen Einordnung verschiedener aktueller und zukünftiger Batteriesysteme zwischen 1970 und 2030.<sup>[9]</sup>

## 2.1 Die Lithiumionen-Batterie

Wie bereits eingangs erwähnt, stellt die Lithiumionen-Batterie (LIB) die leistungsfähigste der heutigen wiederaufladbaren Batterien dar. Nach ihrer Einführung durch *Sony* 1991<sup>[10]</sup> in Form einer Flüssigzelle hat sie sich in den letzten Jahrzehnten von ihrem Grundprinzip her kaum verändert. Obwohl es schon deutlich früher Versuche zum Einsatz einer solchen wiederaufladbaren Batterie gab, stellte sich eine tatsächliche Anwendung lange als schwierig heraus. Zu Beginn wurde in den Vorgängern der LIB Lithiummetall<sup>[13]</sup> als Elektrodenmaterial getestet, was durch sein geringes Gewicht und stark negatives Standardreduktionspotential von  $-3,04\text{ V}$  vs. Normalwasserstoffelektrode<sup>[29]</sup> (NHE) in Kombination mit entsprechenden Kathodenmaterialien hohe Energiedichten und hohe Zellspannungen realisieren sollte. Problematisch war jedoch die mit dem negativen Standardreduktionspotential einhergehende starke Reduktionskraft des Lithiums, was zur Elektrolytzersetzung führt. Zusätzlich neigt eine Lithiumelektrode dazu, Dendriten auf der Elektrodenoberfläche zu bilden, wie schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Durch mehrmaliges Laden und Entladen (Zyklisieren) wachsen diese Dendriten an, was letzten Endes zu einem Kurzschluss mit hoher Selbstentladung und damit zum Zelltod führen kann.<sup>[30–32]</sup> Daher war die Realisierung der LIB erst deutlich später möglich, als ein passendes Ersatzmaterial für das Lithiummetall gefunden wurde, mit welchem dennoch hohe Energiedichten erreicht werden können und welches das Dendritenwachstum unterbindet. Solche Materialien sind z.B. durch Interkalationsverbindungen gegeben, in die das Lithium während des Lade- und Entladeprozesses interkaliert und deinterkaliert werden kann.<sup>[32]</sup>

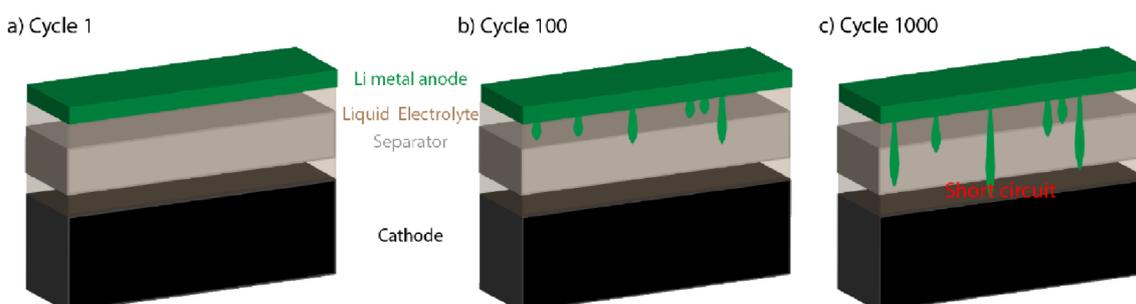


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Dendritenwachstums auf einer Lithiummetallektrode durch mehrfaches Zyklisieren der Lithiumionen-Batterie.<sup>[30]</sup>

Heutige Lithiumionen-Batterien erreichen praktisch gravimetrische Energiedichten (auf ihr Gewicht bezogen) von bis zu  $250\text{ Wh kg}^{-1}$ .<sup>[10,33]</sup> Bei gleichzeitigen hohen volumetrischen Energiedichten (auf ihr Volumen bezogen) liegen sie damit im Vergleich zu den älteren Batteriesystemen, wie Nickelmetallhydrid- oder Blei-Akkumulatoren, diesen weit voraus.<sup>[10]</sup> Dieser Vergleich ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Zusätzlich ist die Prognose für

neuartigere Lithium-Schwefel-Batterien zu sehen, welche aufgrund ihrer aktuell geringen Zyklenstabilität aber noch in der Entwicklung stecken.<sup>[34]</sup>

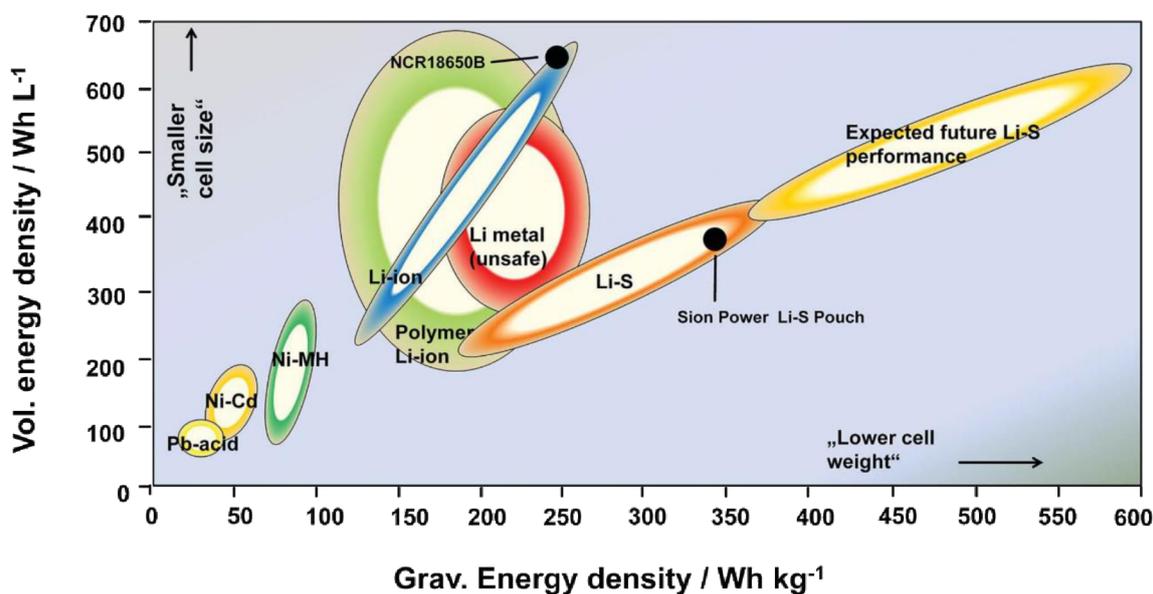


Abb. 2.3: Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichten verschiedener Batteriesysteme. NCR18650B stellt eine kommerzialisierte Lithiumionen-Batterie dar.<sup>[34]</sup>

Trotz der Vorteile, die die LIB mit sich bringt, ist z.B. der flüssige und damit potentiell auslaufende Elektrolyt immer noch als problematisch zu betrachten. Der verwendete Elektrolyt stellt ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar, da er leicht flüchtig und entflammbar ist.<sup>[35]</sup> Zudem wird immer an neuen Materialien geforscht, die zu einer Kostenreduktion des Gesamtaufbaus führen sollen, da manche verwendeten Bestandteile innerhalb der Zelle recht teuer sind.<sup>[12]</sup>

Daher wird innerhalb der Familie der Lithium-Batterien parallel an unterschiedlichen Ausführungen geforscht. Neben den bereits genannten Lithium-Schwefel-Batterien gehören ebenfalls die Lithium-Sauerstoff-Batterien, auf welche im Kapitel 2.2 näher eingegangen wird, zu dieser Gruppierung.

Als weitere spezielle Ausführungsart einer Lithiumionen-Batterie sind ebenfalls die sogenannten Festkörperbatterien (*all-solid-state batteries*) zu nennen. Sie unterscheiden sich von den kommerziellen Lithiumionen-Batterien im Wesentlichen darin, dass sie keinen flüssigen, sondern einen Festkörperelektrolyten besitzen, wie Abbildung 2.4 beispielhaft zeigt.

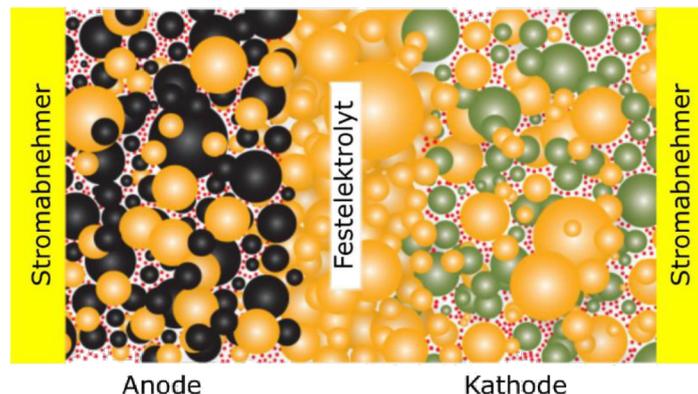


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer Festkörperbatterie, in der die Aktivmaterialpartikel der beiden Elektroden (schwarz und grün) sowohl mit Partikeln des Elektrolyten (orange) als auch zusätzlich mit Leitrüß (rot) vermischt sind.<sup>[36]</sup>

Sie bieten einen besonderen Vorteil darin, dass der Elektrolyt nicht auslaufen kann und dadurch die Sicherheit der Batterie erhöht wird. Allerdings ergeben sich bei der Kontaktierung zwischen Elektroden- und Elektrolytmaterialien Schwierigkeiten. Häufig sind sehr hohe Drücke notwendig, um durch das Zusammenpressen der Partikel die notwendige Kontaktierung sicherstellen zu können.<sup>[37]</sup>

Alternativ zu Festkörperelektrolyten können für LIB ebenfalls unterschiedliche Arten von flüssigen Elektrolyten eingesetzt werden, deren Eigenschaften nicht nur in Hinblick auf die Sicherheit, sondern ebenfalls in Hinblick auf die möglichen Transportprozesse und damit die Funktionsfähigkeit der Batterie entscheidend sind. In den folgenden Unterkapiteln soll noch etwas näher auf den Aufbau und die Funktionsweise einer LIB mit flüssigem Elektrolyten eingegangen werden. Da in dieser Arbeit innerhalb der LIB der Ladungs- bzw. Ionentransport in einem speziellen, flüssigen Elektrolytsystem untersucht wurde, wird ebenfalls vermehrt auf dieses Elektrolytsystem und dessen zugrunde liegenden Transportmechanismen und -eigenschaften eingegangen.

### 2.1.1 Aufbau und Funktionsweise einer klassischen Lithiumionen-Batterie

Der Aufbau einer klassischen Lithiumionen-Batterie mit ablaufendem Entladeprozess ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich normalerweise zusätzlich ein Separator, welcher in der gezeigten Darstellung aus Übersichtlichkeitsgründen allerdings nicht abgebildet ist. Dieser ionendurchlässige Separator ist mit dem ionenleitenden, aber elektronisch isolierenden Elektrolyten getränkt und trennt die beiden Elektroden räumlich voneinander.<sup>[8,38]</sup>

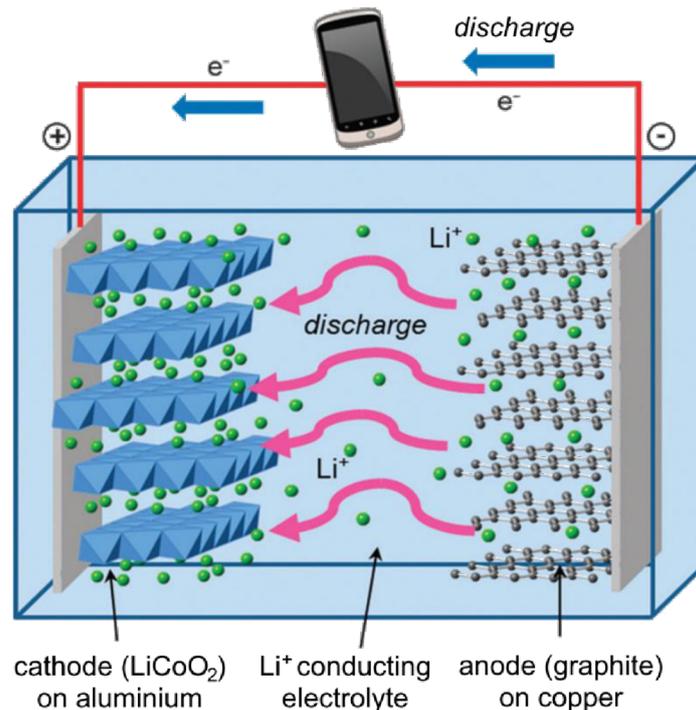


Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer klassischen Lithiumionen-Batterie mit ablaufendem Entladeprozess.<sup>[39]</sup>

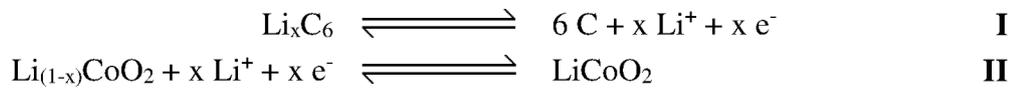
Die beiden Elektroden werden als Anode und Kathode bezeichnet und sind auf Stromabnehmern aus Kupfer (auf der Anodenseite) und Aluminium (auf der Kathodenseite) aufgebracht. Die Zuordnung, welche Elektrode als Anode (negative Elektrode) oder Kathode (positive Elektrode) bezeichnet wird, wird aus Sicht des Entlademechanismus vorgenommen.<sup>[40]</sup> Wie in Abbildung 2.5 gezeigt, ergibt sich somit, dass beim Entladen der Batterie an der Anode die Oxidationsreaktion stattfindet, sodass die Lithiumkationen durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode wandern. An der Kathode findet anschließend durch die über den äußeren Stromkreis wandernden Elektronen die Reduktion statt.

Als Kathodenmaterial werden lithiumhaltige Übergangsmetalloxide verwendet, wie das in Abbildung 2.5 beispielhaft gezeigte Lithiumcobaltoxid ( $LiCoO_2$ , LCO). Dieses stellt eine Schichtstruktur dar, in der die Lithiumionen im entladenen Zustand interkaliert vorliegen.<sup>[39]</sup> Gängige Alternativen können aber auch Lithiummanganoxid ( $LiMn_2O_4$ , LMO) oder Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid ( $LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$ , LNMC) sein.<sup>[41,42]</sup> Diese Materialien besitzen nach Möglichkeit hohe positive Elektrodenpotentiale, um in Verbindung mit der negativen Anode hohe Zellspannungen realisieren zu können.<sup>[42]</sup> Da viele solcher Materialien allerdings weniger gute elektronische Leiter darstellen, wird zur Erhöhung der Leitfähigkeit oft ein Leitadditiv wie Leitruß zugefügt.<sup>[43]</sup>

Als Anodenmaterial wird meist Graphit verwendet. Das Graphitgitter liegt im geladenen Zustand durch die eintreffenden Elektronen in reduzierter Form vor, während die Lithiumionen in der Schichtstruktur des Graphits interkaliert sind. Die Graphitanode

weist dann ein ähnlich negatives Standardreduktionspotential wie elementares Lithium auf. Der Unterschied beträgt lediglich ca. 0,1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li.<sup>[44,45]</sup> Da die Lithiumionen in die Schichtstruktur des Graphits interkaliert werden, wird eine Dendritenbildung verhindert, sodass sich Graphit als ein guter Ersatz für elementares Lithium als Elektrodenmaterial herausstellt.<sup>[46]</sup>

Die allgemein ablaufenden Reaktionen für den Lade- und Entladeprozess sind in den folgenden Reaktionsgleichungen **I** und **II** nochmals zusammengefasst.<sup>[39]</sup> Der Wert für x kann für das lithiierte Graphit maximal 1 betragen, liegt aber in der Praxis für das in den Gleichungen **I** und **II** gezeigte System mit  $x \leq 0,5$  deutlich darunter.<sup>[47]</sup> Dies beruht auf der Tatsache, dass auftretende, irreversible Phasenumwandlungen des Cobaltoxids bei zu tiefer Entladung verhindert werden sollen.



Je nach Lade- oder Entladeprozess wandern die Lithiumionen durch den Elektrolyten zwischen den beiden Elektroden hin und her, weshalb dieses Prinzip auch als *rocking-chair* (Schaukelstuhl) bezeichnet wird.<sup>[48]</sup> Die Elektronen fließen währenddessen über einen äußeren Stromkreis; beim Entladen über einen Verbraucher, beim Laden über eine äußere Spannungsquelle. Formal findet auf diese Weise ein Gesamttransport von neutralem Lithium statt.

Ist der Stromkreis nicht geschlossen, befinden sich die Lithiumionen auf den unterschiedlichen Elektrodenseiten in einem ihnen auferlegten elektrochemischen Gleichgewicht.<sup>[49]</sup> Es findet lediglich eine Ein-/Auslagerung als Interkalation oder Deinterkalation statt, sodass das Li<sup>+</sup> an sich unverändert bleibt. Dies gilt allerdings nicht für die Elektronen, die das Elektrodenmaterial oxidieren oder reduzieren. Daher besitzt das formal neutrale Lithium in diesem Gleichgewichtszustand auf der Anodenseite ein anderes chemisches Potential  $\mu_{\text{Li}}^{\text{Anode}}$  als auf der Kathodenseite  $\mu_{\text{Li}}^{\text{Kathode}}$ . Die Differenz dieser chemischen Potentiale  $\Delta\mu_{\text{Li}}$  stellt die Triebkraft der Wanderung der Lithiumionen und Elektronen bei geschlossenem Stromkreis dar. Nach Gleichung [2.1] setzt sich das chemische Potential des neutralen Lithiums auf einer Elektrodenseite  $\mu_{\text{Li}}^{\text{Elektrode}}$  aus der Summe der elektrochemischen Potentiale der Lithiumionen  $\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{Elektrode}}$  und Elektronen  $\tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Elektrode}}$  zusammen.

$$\mu_{\text{Li}}^{\text{Elektrode}} = \tilde{\mu}_{\text{Li}^+}^{\text{Elektrode}} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Elektrode}} \quad [2.1]$$

Dieser Zusammenhang resultiert aus der fehlenden Ladung des Neutralteilchens (Ladungszahl  $z_{\text{Li}} = 0$ ), sodass das chemische Potential des neutralen Lithiums  $\mu_{\text{Li}}$  gleich

seinem elektrochemischen Potential  $\tilde{\mu}_{Li}$  ist. Als Differenz zwischen chemischem und elektrochemischem Potential beträgt der elektrische Potentialterm  $z_{Li}F\varphi = 0$  (mit  $\varphi$  als elektrisches Potential und  $F$  als FARADAY-Konstante).

Da innerhalb des oben beschriebenen Gleichgewichtszustandes aufgrund des nicht geschlossenen Stromkreises kein Nettostrom innerhalb der Batteriezelle fließen kann, baut sich auch kein elektrochemischer Potentialgradient für die Lithiumionen auf. Nach Gleichung [2.2] resultiert daraus, dass ebenfalls die Differenz zwischen den beiden Elektrodenseiten für die elektrochemischen Potentiale der Lithiumionen  $\Delta\tilde{\mu}_{Li^+}$  gleich 0 ist.

$$\Delta\mu_{Li} = \Delta\tilde{\mu}_{Li^+} + \Delta\tilde{\mu}_{e^-} = \Delta\tilde{\mu}_{e^-} \quad [2.2]$$

Daher entspricht die Differenz der chemischen Potentiale des neutralen Lithiums  $\Delta\mu_{Li}$  der Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen  $\Delta\tilde{\mu}_{e^-}$ . Die Elektronen sind somit verantwortlich für die geleistete elektrische Arbeit in der Batteriezelle.<sup>[49]</sup>

Während der Wanderung der Lithiumionen durch den Elektrolyten werden sie von Lösungsmittelmolekülen solvatisiert. Kommen sie beim Laden der Zelle am Graphitgitter der Anode an, werden sie, wie bereits erwähnt, in dieses interkaliert. Durch die vorhandene Solvathülle weiten sich die Ebenen des Graphits auf und es kommt aufgrund der Instabilität gegenüber dem negativ polarisierten Graphit zur Zersetzung der Solvathülle und des Elektrolyten, der mit dem Graphit in Kontakt steht. Auf diese Weise bildet sich auf der Graphitoberfläche eine sogenannte *solid electrolyte interphase* (Festelektrolytinterphase, SEI).<sup>[45,50]</sup> Abbildung 2.6 zeigt diesen Vorgang schematisch.

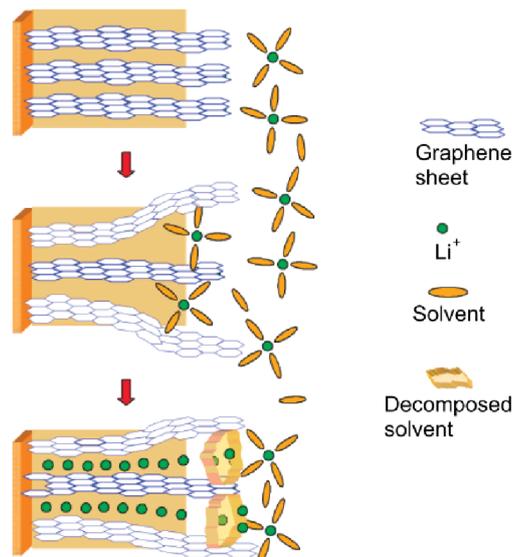


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Interkalation von zuvor solvatisierten Lithiumionen in ein Graphitgitter mit anschließender SEI-Bildung durch Elektrolytzerersetzung. Entnommen aus [35], bearbeitet.

Diese SEI stellt einen sehr wichtigen Bestandteil der Batterie dar und wird gezielt durch Vorkonditionierung der Batteriezelle mittels erster Lade-/Entladevorgänge erzeugt.<sup>[51,52]</sup> Sie basiert auf der Tatsache, dass für die hohen angestrebten Zellspannungen die Elektrodenpotentiale eine möglichst hohe Differenz aufweisen müssen. Das heißt, die positive Elektrode muss ein hohes positives und die negative Elektrode ein hohes negatives Potential besitzen. Gerade für die negative Elektrode (z.B. Graphit) bedeutet dies aber oft, dass sie mit ihrem Potential den Stabilitätsbereich des Elektrolyten verlässt.<sup>[44,53]</sup> Durch die daraus resultierende Zersetzung bildet sich dann eine feste, im Elektrolyten unlösliche Interphase auf der Elektrodenoberfläche,<sup>[54]</sup> was bei unkontrollierten Bedingungen zu starken Kapazitätsverlusten führen kann.<sup>[55–57]</sup> Die gezielte, geringe Elektrolytzersetzung zu Beginn der Lebenszeit der Batterie wird in Hinblick auf die hohen Zellspannungen wohlwissend in Kauf genommen, da nur durch die anfängliche Bildung einer stabilen SEI eine weitere, unkontrollierte Zersetzung verhindert werden kann.<sup>[52]</sup> Ist die SEI bis zu einer gewissen Dicke angewachsen, gilt sie als elektronisch isolierend. Sie lässt aber dennoch einen Lithiumionenfluss zu, sodass im optimalen Fall die weitere Zersetzung unterbunden wird, ohne die Funktionsweise und die hohen Energiedichten der Batterie zu stark einzuschränken.<sup>[35,54,58]</sup> Da die SEI allerdings während realer Lade- und Entladevorgänge dynamischen Prozessen, wie Rissbildung mit anschließender Heilung, unterliegt,<sup>[54,59]</sup> findet häufig keine komplette Isolierung statt.<sup>[54,60]</sup> Die Prozesse, die währenddessen innerhalb der SEI ablaufen, sind ein wichtiger Gegenstand der aktuellen Forschung.<sup>[51,60,61]</sup> Unter anderem werden hiervon die Lebenszeit und Effizienz des Gesamtsystems mitbestimmt.<sup>[59,62,63]</sup> Abbildung 2.7 zeigt einen schematischen Aufbau einer SEI mit deren möglichen Bestandteilen.

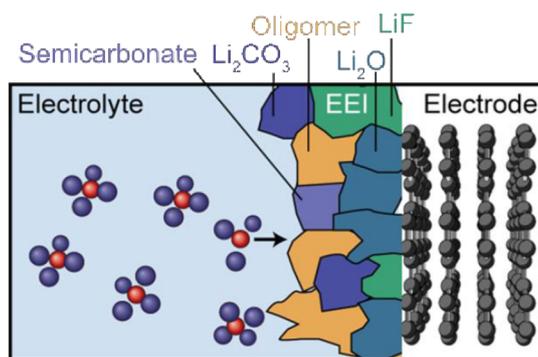


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Komponenten einer SEI auf einer Elektrode, entnommen aus [58], bearbeitet.

Die SEI ist dabei wiederum aus einer inneren, harten, hauptsächlich anorganischen Schicht direkt auf der Elektrodenoberfläche<sup>[64–66]</sup> und einer äußeren, weichen, hauptsächlich organischen Schicht an der Grenzfläche zum Elektrolyten hin aufgebaut.<sup>[64,67,68]</sup> Ihre genaue Zusammensetzung ist dabei abhängig von den eingesetzten Materialien für Elek-

trode,<sup>[69,70]</sup> Lösungsmittel (häufig Carbonate)<sup>[31,33]</sup> und Leitsalz (z.B. Lithiumhexafluorophosphat,  $\text{LiPF}_6$ ).<sup>[32,33]</sup> Zusätzlich werden auch Additive wie Fluorethylencarbonat (FEC)<sup>[71,72]</sup> oder Lithium-bis(oxolato)borat (LiBOB)<sup>[61,73]</sup> in geringen Mengen zugegeben, um die Produkte innerhalb der SEI und ihre Eigenschaften hinsichtlich ihrer Stabilität und Lithiumionendurchlässigkeit bei gleichzeitiger elektronischer Isolierung genauer steuern zu können.<sup>[74]</sup>

Eine Alternative zum Einsatz von Additiven stellt aber auch ein Wechsel des Elektrolyt-systems dar. Neben den viel eingesetzten Carbonaten, wie Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC), wird ebenfalls beispielsweise an stark konzentrierten Elektrolytsystemen, wie ionischen Flüssigkeiten (*Ionic Liquids*, IL) oder Quasi-ionischen Flüssigkeiten (*Solvate Ionic Liquids*, SIL), geforscht.<sup>[75-79]</sup> Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt im Bereich der Lithiumionen-Batterie auf dem Verhalten und Transport der Ionen innerhalb einer SIL und unterschiedlichen Verdünnungen dieser liegt, wird im folgenden Kapitel nochmals genauer auf dieses Elektrolytsystem eingegangen.

### 2.1.2 Konzentrierte Flüssigelektrolyte und deren Eigenschaften

Wie bereits angedeutet, unterscheiden sich die verwendeten Elektrolyte untereinander bezüglich ihrer Zusammensetzung von Lösungsmittel und Leitsalz. Dabei werden jedoch unabhängig von der Konzentration grundsätzlich die gleichen Anforderungen an den eingesetzten Elektrolyten gestellt. Neben des im vorherigen Kapitel bereits angesprochenen elektrochemischen Stabilitätsfensters, das beim Verlassen z.B. zur Bildung einer SEI führt, ist natürlich auch eine chemische Stabilität gegenüber den anderen Zellkomponenten und eine ausreichende thermische Stabilität für den Betrieb der Batteriezelle unumgänglich.<sup>[35,80,81]</sup> Ist die Stabilität des Elektrolyten für den Einsatz in der Batterie gewährleistet, müssen selbstverständlich auch die Transporteigenschaften bezüglich der Lithiumionen berücksichtigt werden. Hierzu zählen die Eigenschaften einer möglichst hohen ionischen Leitfähigkeit, aber auch die einer hohen Lithiumionen-Überföhrungszahl.<sup>[80,82]</sup> Ein ausreichender Lithiumionentransport ist notwendig, um das *rocking-chair* Prinzip effizient umsetzen zu können. Als letzter Punkt, aber für eine industrielle Anwendung nicht weniger wichtig, sind natürlich auch die ökonomischen und ökologischen Aspekte der Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit.<sup>[80,81]</sup> Nur wenn der Elektrolyt diese Bedingungen möglichst gut erfüllt, taugt er zur langfristigen Anwendung in einer Batterie.

Die bereits im großen Stil eingesetzten carbonatbasierten Elektrolyte erfüllen diese Eigenschaften weitestgehend, bringen jedoch auch noch den ein oder anderen Nachteil mit sich. Neben dem möglichen Auslaufen der Batterie stellen diese Elektrolyte ebenfalls

ein bedeutendes Sicherheitsrisiko dar. Wie eingangs erwähnt, sind sie aufgrund ihres geringen Dampfdrucks leicht flüchtig und entflammbar.<sup>[35]</sup> Auch das eingesetzte Leitsalz kann zu Problemen führen. Das fluoridhaltige Anion des  $\text{LiPF}_6$  hydrolysiert bei Anwesenheit von Wasser, das in Spuren als Verunreinigung in den meisten Fällen noch im Elektrolyten enthalten ist. Bei dieser Zersetzung wird z.B. Fluorwasserstoff (HF) frei, was zu parasitären Nebenreaktionen führen und damit die Materialien in der Batteriezelle langfristig schädigen kann.<sup>[12,81]</sup>

Eine Alternative stellen hier die ionischen Flüssigkeiten als Basis für hoch konzentrierte Elektrolyte dar. ILs bestehen aus einem Salz, das in einem Temperaturbereich unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bzw. bei Raumtemperatur (*Room Temperature Ionic Liquid*, RTIL) im flüssigen Zustand vorliegt.<sup>[12,83]</sup> Dieser niedrige Schmelzpunkt basiert auf der Verwendung großer Kationen mit häufig asymmetrischen, organischen Resten in Kombination mit schwach koordinierenden Anionen, sodass das Salz aufgrund der starken Trennung der Ladungsschwerpunkte eine vergleichsweise niedrige Gitterenthalpie aufweist.<sup>[84]</sup> Damit stellen ILs Zweikomponentensysteme dar, welche ohne zusätzliche Lösungsmittel auskommen und nur aus einem Kation und einem Anion zusammengesetzt sind.<sup>[12]</sup> Solche Kationen können z.B. das in Abbildung 2.8 gezeigte 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium ( $\text{Pyr}_{13}^+$ )<sup>[27]</sup> oder 1-Butyl-3-methylimidazolium ( $\text{BMIm}^+$ )<sup>[84]</sup> sein, wohingegen sich als Anionen, ebenfalls in Abbildung 2.8 dargestellt, Bis(fluormethansulfonyl)imid ( $\text{FSI}^-$ )<sup>[12]</sup> oder Bis(trifluormethansulfonyl)imid ( $\text{TFSI}^-$ )<sup>[27]</sup> anbieten.

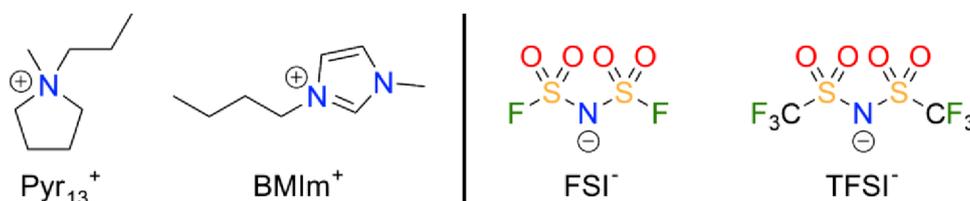


Abb. 2.8: Beispielhafte schematische Darstellung verschiedener Kationen und Anionen als Bestandteile einer ionischen Flüssigkeit.

Sie bringen dabei besondere positive Eigenschaften wie erhöhte thermische Stabilität und keine Entflammbarkeit aufgrund von niedrigen Dampfdrücken mit. Außerdem zeigen sie breite elektrochemische Stabilitätsfenster von bis zu 6 V und hohe ionische Leitfähigkeiten.<sup>[85–89]</sup> Durch die gezielte Kombination unterschiedlicher Kationen und Anionen können die für das System gewünschten Eigenschaften teils genau abgestimmt werden.<sup>[85,89]</sup> Um aus der IL nun einen für die Batterie brauchbaren Elektrolyten zu machen, müssen allerdings zusätzliche Lithiumsalze in ihr gelöst werden. Dies erhöht jedoch die Viskosität und verringert die ionische Leitfähigkeit des Systems aufgrund der starken Wechselwirkungen des Lithiumkations mit den vorhandenen Anionen.<sup>[90,91]</sup> Solche Wechselwirkungen können jedoch wiederum abgeschwächt werden, indem das Lithiumkation z.B. in

einen komplexierten Zustand überführt wird, sodass es schwächer an die vorhandenen Anionen koordiniert. Konzentrierte Elektrolyte, in denen dieses Prinzip des komplexierten Lithiumions genutzt wird, werden als Quasi-ionische Flüssigkeiten (SIL) bezeichnet.<sup>[92,93]</sup> Sie bestehen aus einem Lithiumsalz mit schwach koordinierenden Anion, welches in einem Lösungsmittel aus der Familie der (Oligo-)Ethylenglykoldimethylether (Glyme) gelöst ist. Abbildung 2.9 zeigt eine beispielhafte SIL aus Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) in Tetraglyme (G4).

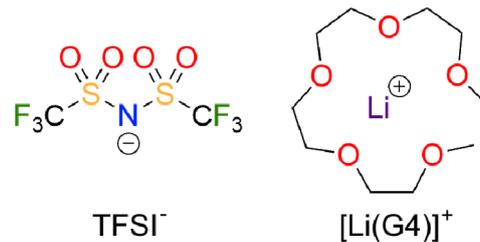


Abb. 2.9: Beispiel für eine Quasi-ionische Flüssigkeit bestehend aus einem durch das Glyme komplexierten Lithiumion und einem schwach koordinierenden Anion.

Diese SILs zeichnen sich dadurch aus, dass sie ähnliche Eigenschaften wie normale ILs aufweisen bei gleichzeitig geringerer Viskosität und guter ionischer Leitfähigkeit.<sup>[94-96]</sup> Durch die Komplexierung des Lithiumions ergibt sich analog zu einer IL nur eine kationische und eine anionische Spezies mit nur wenigen bzw. keinen freien Lösungsmittelmolekülen. Voraussetzung ist jedoch die hohe Konzentration des Lithiumsalzes als äquimolare Mischung und ebenfalls die schwache Koordinationskraft des Anions.<sup>[94,95]</sup> Ein Vergleich mit stärker koordinierenden Anionen in Abbildung 2.10 oder schwächer koordinierenden Lösungsmittelmolekülen zeigt, dass diese konzentrierten Elektrolyte in ihren Eigenschaften von denen einer SIL deutlich abweichen können.<sup>[92,96]</sup> So kann eine Unterteilung in SILs und andere konzentrierte Elektrolyte vorgenommen werden, indem z.B. anhand der Diffusionskoeffizienten beobachtet wird, ob sich die Lösungsmittelmoleküle und das Lithium gemeinsam durch den Elektrolyten bewegen. Dabei wird das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der beiden Spezies zueinander betrachtet, das für eine gemeinsame Bewegung nahe an 1 liegt.

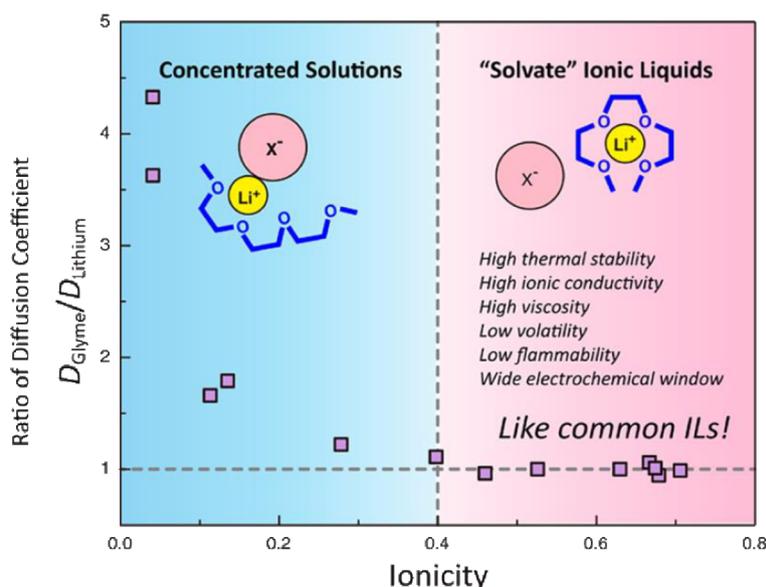


Abb. 2.10: Vergleich Quasi-ionischer Flüssigkeiten mit schwach koordinierendem Anion zu konzentrierten Lösungen mit stark koordinierendem Anion anhand des Verhältnisses der Diffusionskoeffizienten des Glyme zum Lithium.<sup>[92]</sup>

Aber auch für die SILs ergeben sich Schwierigkeiten in der Anwendung. Hier zeigt sich beispielsweise, dass sie niedrigere Lithiumionen-Überföhrungszahlen aufweisen als andere IL-Elektrolyte, was sich wiederum negativ auf den Lithiumionentransport auswirkt.<sup>[27]</sup> Der Grund für diese niedrigen Überföhrungszahlen ist die eingeschränkte Bewegungsfreiheit der einzelnen ionischen Spezies im Elektrolyten. Im Vergleich zu verdünnten Elektrolytsystemen können sich die Ionen in einer SIL nicht mehr unabhängig voneinander bewegen, sodass es zu Richtungskorrelationen in ihrer Bewegung kommt.<sup>[26,97,98]</sup> Diese beeinflussen die Gesamteigenschaften des Elektrolyten stark, sodass eine genauere Aufklärung dieser korrelierten Bewegungen und deren Auswirkungen von großem Interesse sind, um die Anwendbarkeit einer solchen SIL innerhalb einer Batterie zu prüfen. Wie im kumulativen Teil dieser Dissertation gezeigt, spielen dabei sowohl die eingesetzten Salze (bzw. deren Anionen), als auch deren Konzentration eine Rolle. Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Ionenbewegungen und gegenseitiger Beeinflussung (Korrelationen) sollen in den nachfolgenden Abschnitten genauer betrachtet werden.

### 2.1.3 Bewegung von Ionen in Flüssigelektrolyten – Diffusion und Migration

Wird allgemein ein System durch eine äußere Triebkraft aus seinem Gleichgewicht gebracht, entsteht innerhalb des Systems ein Gradient für die aus dem Gleichgewicht gebrachte Größe. Ein solcher Gradient kann je nach äußerem Einfluss für unterschiedliche

Größen, wie z.B. Konzentrationen oder elektrische Potentiale, definiert werden. Um diese Gradienten und damit den Nicht-Gleichgewichtszustand wieder ausgleichen zu können, müssen sich daraufhin z.B. neutrale Teilchen oder Ladungsträger dem Gradienten entsprechend bewegen. Die Auslenkung des Systems bedingt somit einen gerichteten Transport der aus dem Gleichgewicht gebrachten Größe entlang dieses Gradienten. Dieser Transport kann über die zugehörige Transportgröße als Proportionalitätsfaktor direkt mit ihrem Gradienten verknüpft werden.

Wird diese allgemeine Betrachtung auf die Bewegung von Teilchen im Elektrolyten zwischen zwei Elektroden angewendet, kann z.B. eine ablaufende Reaktion an den Elektroden einen Konzentrationsgradienten im Elektrolyten hervorrufen. Hierauf kann das System z.B. mit einer Bewegung der im System befindlichen Teilchen reagieren, um einen Ausgleich für die nun unterschiedlichen Konzentrationen an den Elektroden herbeizuführen. Diese gerichtete Bewegung der Teilchen wird allgemein als Diffusion bezeichnet und kann über den in Gleichung [2.3] gezeigten Zusammenhang des ersten FICKSchen Gesetzes beschrieben werden. Dabei stellt  $J_i^D$  den diffusionsbedingten Teilchenfluss der Teilchensorte  $i$  dar, während  $D_i$  als Proportionalitätsfaktor für den chemischen Diffusionskoeffizienten und  $dc_i/dx$  für den Konzentrationsgradienten der Teilchensorte  $i$  stehen. Das eingeführte negative Vorzeichen dient zur Beschreibung der Teilchenbewegung von hohen zu niedrigen Konzentrationen, die dadurch als positive Größe definiert ist.<sup>[98–100]</sup>

$$J_i^D = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad [2.3]$$

Zur Veranschaulichung ist dieser Zusammenhang nochmals in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Teilchen (blaue Kugeln) bewegen sich in ihrem Reservoir vom Bereich hoher zum Bereich niedriger Konzentration. Dadurch weist das System zu Beginn einen steilen Konzentrationsgradienten auf, der am Ende der Diffusion nach einer gewissen Zeit  $\Delta t$  auf 0 abfällt.

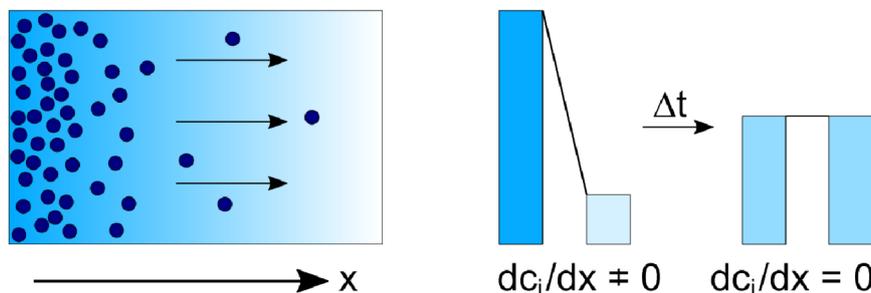


Abb. 2.11: Veranschaulichung des allgemeinen Vorgangs der Diffusion in  $x$ -Richtung und des Konzentrationsgradienten am Beispiel von Teilchen (blaue Kugeln) in einem Reservoir, eigene Darstellung.

Der Diffusionskoeffizient stellt hierbei eine wichtige Proportionalitätskonstante dar, da über ihn die Beweglichkeit der Teilchen bzw. Geschwindigkeit des Diffusionsvorgangs ausgedrückt werden kann.

Für das genaue Verständnis des Diffusionsvorgangs muss allerdings berücksichtigt werden, dass aus thermodynamischer Sicht nicht eine Konzentrationsänderung, sondern eine Änderung im chemischen Potential der betrachteten Teilchen die Triebkraft ausmacht. Genau genommen ergibt sich für Gleichung [2.3] also ein Gradient im chemischen Potential  $\mu_i$ . Da dieses chemische Potential abhängig von der Aktivität  $a_i$  ist, ergibt sich für den Zusammenhang mittels des Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  ebenfalls eine Abhängigkeit von der Konzentration  $c_i$ . Gleichung [2.4] zeigt diesen Zusammenhang des chemischen Potentials und der Konzentration bei konstantem chemischen Standardpotential  $\mu_i^\circ$ .<sup>[101]</sup>

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln(a_i) = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln(f_i \cdot c_i) \quad [2.4]$$

$R$  beschreibt dabei die allgemeine Gaskonstante und  $T$  steht für die Temperatur. Hierdurch ergibt sich, dass für den gezeigten Fall statt des chemischen Potentialgradienten näherungsweise auch der Konzentrationsgradient herangezogen werden kann.

Werden nun nicht allgemein Teilchen, sondern Ionen in einem Elektrolyten betrachtet, spielt bei der Diffusion ebenfalls die Ladungsneutralität eine Rolle. Positive und negative Ionen müssen gemeinsam diffundieren, sodass sich nach Gleichung [2.5] aus den einzelnen chemischen Diffusionskoeffizienten der Kationen  $D_+$  und Anionen  $D_-$  wiederum ein neutraler (chemischer) Salzdifusionskoeffizient  $D_{Salz}$  ergibt.<sup>[98]</sup>

$$D_{Salz} = \frac{2D_+ \cdot D_-}{D_+ + D_-} \quad [2.5]$$

Wie in Gleichung [2.6] gezeigt, können die unterschiedlichen chemischen Diffusionskoeffizienten  $D_i$  dabei wiederum über den thermodynamischen Faktor  $\Phi_i$  als Proportionalitätskonstante mit den sogenannten Selbstdifusionskoeffizienten  $D_i^*$  verknüpft werden. Diese Selbstdifusionskoeffizienten der einzelnen Teilchensorten basieren auf der BROWNSchen Molekularbewegung und bedürfen keiner zusätzlichen äußeren Triebkraft.<sup>[98,101]</sup>

$$D_i = \Phi_i \cdot D_i^* = \frac{d \ln(a_i)}{d \ln(c_i)} \cdot D_i^* \quad [2.6]$$

Der thermodynamische Faktor spiegelt dabei die Nicht-Idealität des Elektrolyten wider. Bei stark verdünnten, idealen Elektrolyten liegt er bei 1, sodass die beiden Diffusionskoeffizienten in Gleichung [2.6] identisch sind. Je konzentrierter der Elektrolyt jedoch wird,

desto mehr beeinflussen sich die Teilchen und Ionen untereinander und der thermodynamische Faktor weicht von 1 ab. Damit ergeben sich auch für die verschiedenen Diffusionskoeffizienten deutlich unterschiedliche Werte.<sup>[98]</sup>

Durch Kombination der Gleichungen [2.5] und [2.6] ergibt sich der in Gleichung [2.7] gezeigte Ausdruck für den Salzdifusionskoeffizienten. Dabei gilt unter Verwendung eines binären Salzes aus Elektroneutralitätsgründen, dass die Konzentrationen der Kationen  $c_+$  und Anionen  $c_-$  jeweils identisch zu der Konzentration des neutralen Salzes sind ( $c_+ = c_- = c_{\text{Salz}}$ ). Zusätzlich ergibt sich aus den Aktivitäten der Kationen  $a_+$  und Anionen  $a_-$  nach dem geometrischen Mittel eine gemittelte Aktivität  $a_{\pm}$ , die dann der Wurzel der Aktivität des neutralen Salzes entspricht ( $a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{Salz}}} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ ).

$$D_{\text{Salz}} = \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{Salz}})} \cdot \frac{2D_+^* \cdot D_-^*}{D_+^* + D_-^*} \quad [2.7]$$

Der Salzdifusionskoeffizient stellt somit einen effektiven Diffusionskoeffizienten dar, der aus einem Konzentrations- bzw. chemischen Potentialunterschied für das neutrale Salz und dessen Gradienten resultiert und zusätzlich Nicht-Idealitäten beinhaltet. Der Teilchenfluss der positiven und negativen Ionen ( $J_+^D$  und  $J_-^D$ ) ist dabei jeweils identisch mit dem des neutralen Salzes  $J_{\text{Salz}}^D$  (siehe Gl. [2.8]), sodass der Diffusionsvorgang insgesamt maßgeblich von der langsamsten Spezies bestimmt wird.<sup>[102]</sup>

$$J_+^D = J_-^D = J_{\text{Salz}}^D \quad [2.8]$$

Die Diffusion ist jedoch nicht die einzige Bewegungsart der Ionen. Da sich die geladenen Teilchen zwischen einer positiven und einer negativen Elektrode in einem elektrischen Feld befinden, ergibt sich nach Gleichung [2.9] ebenfalls die Migration als bedeutsamer Effekt. Die Triebkraft für diesen migrationsbedingten Teilchenfluss  $J_i^M$  einer Spezies  $i$  ist ein elektrischer Potentialgradient  $d\phi/dx$ . Als Proportionalitätskonstante ergibt sich an dieser Stelle allgemein die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_i^M$ .<sup>[98,100]</sup>

$$J_i^M = -\sigma_i^M \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad [2.9]$$

Abbildung 2.12 zeigt den Vorgang der Migration nochmals schematisch. Die positiv geladenen Ionen wandern im elektrischen Feld zur negativen Elektrode, während sich die negativ geladenen Ionen in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Somit ergibt sich, dass eine Teilchensorte bei Überlagerung von Diffusion und Migration durch diese beiden Effekte in die gleiche, oder aber in entgegengesetzte Richtungen getrieben werden kann.

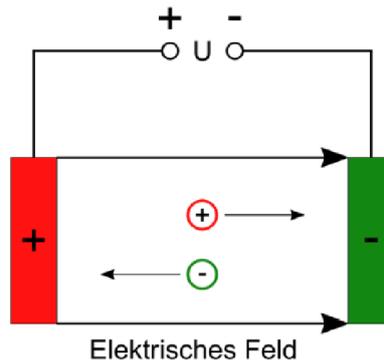


Abb. 2.12: Veranschaulichung des allgemeinen Vorgangs der Migration in einem elektrischen Feld am Beispiel von einem positiv und einem negativ geladenen Teilchen zwischen zwei Elektroden, eigene Darstellung.

Die elektrische Leitfähigkeit setzt sich additiv aus dem Anteil der Elektronen  $\sigma_e$  und dem der Ionen  $\sigma_{ion}$  zusammen. Analog zum oben beschriebenen Diffusionskoeffizienten stellt sie ein Maß für die Beweglichkeit der Ionen in einem elektrischen Feld dar und ergibt sich nach Gleichung [2.10] aus dem inversen elektrischen Widerstand  $R$  des Systems multipliziert mit dem Quotienten aus Elektrodenabstand  $d$  und Systemquerschnittfläche  $A$ .<sup>[100]</sup>

$$\sigma_i^M = \sigma_e + \sigma_{ion} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad [2.10]$$

Da der Elektrolyt jedoch elektronisch isolierend und lediglich ionisch leitend ist, spielt im betrachteten Fall für Ionen in einem Elektrolyten an dieser Stelle auch nur die ionische Leitfähigkeit eine Rolle. Diese fasst wiederum die einzelnen Beiträge  $\sigma_i$  der unterschiedlichen anionischen und kationischen Spezies zusammen. Jede dieser ionischen Spezies kann innerhalb des elektrischen Feldes unterschiedlich mobil sein, sodass ihr Beitrag zur ionischen bzw. elektrischen Leitfähigkeit abhängig von ihrer Ladungszahl  $z_i$ , Konzentration  $c_i$  und Mobilität  $u_i$  ist. Die in Gleichung [2.11] gezeigte NERNST-EINSTEIN-Beziehung zeigt den Zusammenhang zwischen dem Leitfähigkeitsbeitrag  $\sigma_i$  einer Spezies und ihrer Mobilität  $u_i$ , worüber ein leitfähigkeitsbasierter Diffusionskoeffizient  $D_i^\sigma$  dieser Spezies definiert werden kann.  $F$  beschreibt hier die FARADAY-Konstante und  $R$  wieder die allgemeine Gaskonstante.<sup>[98,99]</sup>

$$D_i^\sigma = \frac{RT}{z_i F} \cdot u_i = \frac{RT}{z_i^2 F^2 c_i} \cdot \sigma_i \quad [2.11]$$

### 2.1.4 Lithiumionen-Überführungszahlen

Wie im vorherigen Kapitel 2.1.3 beschrieben, stellt die ionische Leitfähigkeit ein Maß für die Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyten dar. Daher wird sie als wichtige Größe zur Beschreibung von Elektrolyteigenschaften herangezogen. Nachteilig ist jedoch, dass sie sowohl die Bewegung der Kationen als auch die der Anionen beinhaltet, die Anionen aber wie bereits erklärt nicht an der Energiespeicherung in einer Batterie teilhaben. Daher ist eine Betrachtung einer Größe sinnvoll, die ausschließlich die Bewegung der Lithiumkationen beschreibt. Eine solche Größe ist mit der Überführungszahl  $t_i$  gegeben. Sie gibt dabei den Anteil der über die Ionensorte  $i$  transportierten Ladung am Gesamtladungstransport innerhalb des Elektrolyten wieder.<sup>[99–101]</sup> Diese Überführungszahl kann sowohl für Kationen als auch für Anionen definiert werden, sodass die Summe der Überführungszahlen der verschiedenen Spezies 1 ergibt. Grundsätzlich bieten sich zur Berechnung von  $t_i$  dabei verschiedene Transportparameter an, welche aus unterschiedlichen Experimenten erhalten werden, für die im Folgenden drei Beispiele genannt werden sollen.

Unter Gleichgewichtsbedingungen stellt z.B. die gepulste Feldgradienten-Kernspinresonanz (*Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance*, PFG-NMR) eine geeignete Methode dar, um die sogenannte Transportzahl  $t_i^{PFG}$  einer Spezies zu ermitteln. Der Unterschied zu den Überführungszahlen ist, dass die Bestimmung der Transportzahl, deren Name bewusst anders gewählt wurde, im Gleichgewicht ohne äußeren Stimulus stattfindet und somit auf der Eigenbewegung der Teilchen basiert. Demnach werden in einem solchen Experiment Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt und daraus nach Gleichung [2.12] mit Hilfe der Anzahldichte  $N_V$  die Transportzahl berechnet. Da für diese Berechnung Selbstdiffusionskoeffizienten verwendet werden, sind in der Transportzahl jedoch keine korrelierten Bewegungen von Ionen untereinander enthalten, sodass auf deren gegenseitige Beeinflussung keine Rückschlüsse möglich sind. Unabhängig von ihrer Richtung tragen die Bewegungen der betrachteten Ionen alle positiv zur Transportzahl bei. Somit werden häufig vergleichsweise hohe Werte für die Lithiumionen-Transportzahlen beobachtet, die stets ein positives Vorzeichen besitzen.<sup>[28,82,103,104]</sup>

$$t_i^{PFG} = \frac{N_{V,i} \cdot z_i^2 \cdot D_i^*}{\sum N_{V,j} \cdot z_j^2 \cdot D_j^*} \quad [2.12]$$

Eine Methode zur Bestimmung einer Überführungszahl unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen stellt beispielsweise die elektrophoretische NMR (eNMR) dar. Hierbei werden starke Spannungspulse angelegt, sodass sich für die Ionen aufgrund eines entstehenden elektrischen Potentialgradienten gemäß ihrer Ladung eine gerichtete Bewegung ergibt. Die Längen- und Zeitskalen werden bei diesem Experiment so gewählt, dass sich kein

Diffusionsprofil aufbauen kann. Aus den auf diese Weise erhaltenen Mobilitäten der einzelnen Ionen kann anschließend nach Gleichung [2.13] eine Mobilitätsüberföhrungszahl  $t_i^u$  bestimmt werden, bei der nun bereits bestimmte Wechselwirkungen der Ionen untereinander Berücksichtigung finden. Diese Wechselwirkungen treten allerdings lediglich im Rahmen eines elektrischen Potentialgradienten auf. Daher fehlt in dieser Beschreibung weiterhin der Einfluss eines chemischen Potentialgradienten. Auf diese Weise können sich auch negative Überföhrungszahlen ergeben, wenn die betrachtete Spezies z.B. in einen gegenteilig geladenen Komplex oder Cluster integriert ist und somit formal in die falsche Richtung migriert.  $t_i^u$  entspricht dabei der Überföhrungszahl  $t_i^\sigma$ , welche den Anteil der Leitfähigkeit  $\sigma_i$  einer Spezies  $i$  an der gesamten ionischen Leitfähigkeit wiedergibt.<sup>[92,105–108]</sup>

$$t_i^u = \frac{N_{V,i} \cdot z_i \cdot u_i}{\sum N_{V,j} \cdot z_j \cdot u_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_{ion}} = t_i^\sigma \quad [2.13]$$

Als dritte Methode ist hier die Bestimmung der Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen (*anion blocking conditions*, abc)  $t_i^{abc}$  zu nennen. Sie kann über eine Methode mittels potentiostatischer Polarisierung bestimmt werden, welche von BRUCE und VINCENT beschrieben wird.<sup>[109]</sup> Zur Bestimmung der Lithiumionen-Überföhrungszahl wird in diesem Experiment zwischen zwei für Lithiumionen durchlässige, aber für Anionen blockierende Elektroden für eine definierte Zeit eine Gleichspannung angelegt, sodass es zu einem Stromfluss kommt. Die dazugehörige Stromstärke wird über die Dauer des Experiments aufgezeichnet, sodass nach Gleichung [2.14] aus ihrem Anfangswert  $I_0$  und stationären Wert  $I_{SS}$  die Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen  $t_+^{abc}$  ermittelt werden kann.<sup>[28,99,104]</sup>

$$t_+^{abc} = \frac{I_{SS}}{I_0} \quad [2.14]$$

Hierbei spielen unterschiedliche Prozesse während des Experiments eine Rolle, welche in Abbildung 2.13 anhand eines idealen Elektrolyten mit gelöstem binären Lithiumsalz veranschaulicht sind.

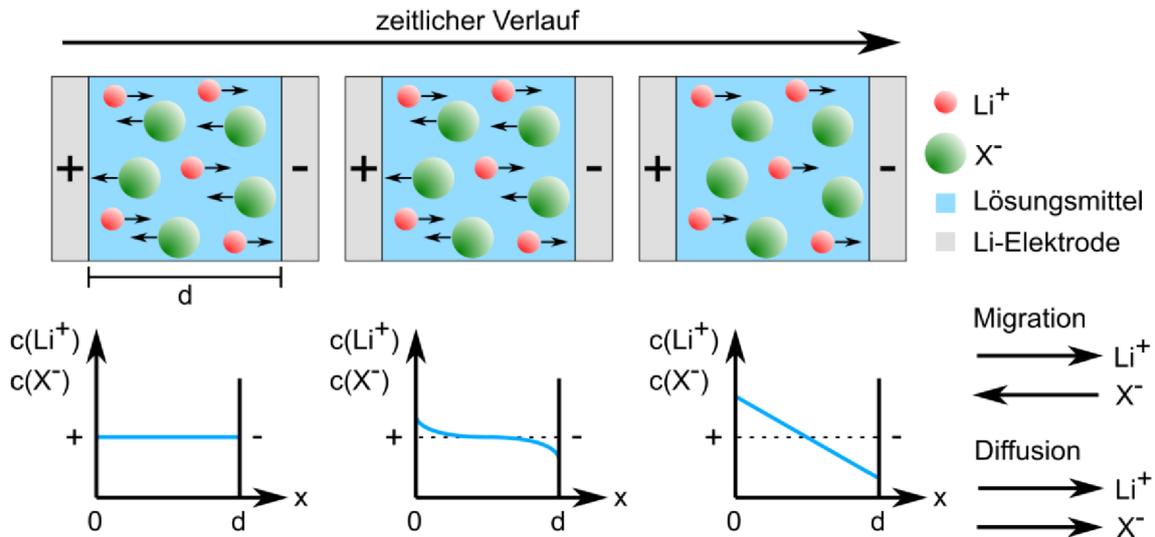


Abb. 2.13: Diffusions- und Migrationsprozess der Lithiumkationen ( $\text{Li}^+$ ) und Anionen ( $\text{X}^-$ ) innerhalb eines idealen Elektrolyten zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten des potentiostatischen Polarisierungsexperiments. Links: Start des Experiments mit Migration, Mitte: Ausbildung des Konzentrationsprofils zusätzlich zur Migration, Rechts: Stationärer Zustand unter anionenblockierenden Bedingungen mit gegenseitigem Aufheben der Migration und Diffusion der Anionen, eigene Darstellung.

Zu Beginn wird der aufgezeichnete Strom durch die eintretende Migration beider ionischer Spezies bestimmt. Sie bewegen sich gemäß ihrer Ladung in entgegengesetzte Richtungen. Da die Elektroden aber nur für die Lithiumionen reversibel sind, können auch ausschließlich Lithiumionen an ihnen umgesetzt werden. Dadurch baut sich ein Konzentrationsgradient und damit ein Konzentrationsprofil der Kationen im Elektrolyten auf, welches so lange anwächst, bis es im stationären Zustand (*steady state*, SS) maximal wird. Aus Neutralitätsgründen ergibt sich für die Anionen zeitgleich ein zu den Kationen identisches Diffusionsprofil, welches der migrationsbedingten Anionenbewegung entgegenwirkt. Daraus resultiert wiederum zusätzlich zum Migrationsstrom ebenfalls ein Diffusionsstrom für die beiden Ionensorten. Ist der stationäre Zustand erreicht, heben sich der Migrationsstrom und Diffusionsstrom der blockierten Anionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Bewegungsrichtungen auf, sodass an diesem Punkt die aufgezeichnete Stromstärke  $I_{SS}$  allein auf die Bewegung der Lithiumionen zurückzuführen ist.<sup>[109]</sup>

Für die Lithiumionen-Überführungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen ergibt sich somit ein minimaler Wert von 0, im Gegensatz zu möglichen negativen Mobilitätsüberführungszahlen aus eNMR-Messungen. Der Grund liegt im auftretenden Diffusionsstrom, der im stationären Zustand einem Migrationsstrom von in Komplexen gefangenen Lithiumionen mit einer Migration in die für Kationen formal falsche Richtung kompensieren kann. Damit werden an dieser Stelle nicht nur Korrelationen im Rahmen eines

elektrischen Potentialgradienten, sondern auch die Beeinflussung der Bewegungsrichtungen der Ionen untereinander vor dem Hintergrund eines chemischen Potentialgradienten berücksichtigt.<sup>[109]</sup> Dadurch ergeben sich für die  $t_+^{abc}$  allerdings oftmals sehr kleine Werte, besonders im Falle von hochkonzentrierten Elektrolyten.

Bei der oben beschriebenen Methode der potentiostatischen Polarisierung ergeben sich jedoch in der praktischen Umsetzung einige Schwierigkeiten, welche in der Literatur nicht immer ausreichend Beachtung finden. So müssen die zur Berechnung verwendeten Stromstärken beispielsweise um den Grenzflächenwiderstand zwischen Elektrode und Elektrolyt zu Beginn und im stationären Zustand korrigiert werden. Die dazu benötigten Widerstände müssen in einem separaten Experiment ermittelt werden.<sup>[103,110]</sup> Des Weiteren ist die exakte Bestimmung der Stromstärke zu Beginn des Experiments problematisch. Die meisten Potentiostaten besitzen keine ausreichend hohe Zeitauflösung, um diese korrekt zu messen. Der Beginn der Stromstärkeaufzeichnung ist somit oftmals nicht klar definiert. Daher ist auch der richtige Zeitpunkt für die Bestimmung des zur Korrektur benötigten Grenzflächenwiderstandes oftmals schwer festzulegen.

Aus diesem Grund kann es ratsam sein, so wie in dieser Arbeit, das Experiment in die Frequenzdomäne zu verlagern, sodass die  $t_+^{abc}$  mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt werden kann. Hierbei können sowohl Probleme mit der Zeitauflösung eliminiert, als auch Grenzflächenwiderständen genauer definiert werden.<sup>[28]</sup> Nachteilig sind jedoch damit verbundene längere Messzeiten.

Die Wahl des Experiments hat somit starken Einfluss auf das Ergebnis der Transport- bzw. Überföhrungszahlen, sodass sie immer relativ zum experimentellen Rahmen zu betrachten sind.<sup>[28]</sup> Dennoch sind die aus den unterschiedlichen Experimenten ermittelten Werte im Rahmen des Experiments als korrekt anzusehen. Bei den zu beobachtenden Unterschieden spielt vor allem die Konzentration eine entscheidende Rolle. Lediglich bei Betrachtung eines idealen (also stark verdünnten) Elektrolyten sind die unterschiedlichen Lithiumionen-Überföhrungszahlen in unterschiedlichen Experimenten identisch.<sup>[103,104,110]</sup> Dies hängt mit den Wechselwirkungen (Korrelationen) der Ionen untereinander zusammen, worauf in Kapitel 2.1.5 genauer eingegangen wird. Aus diesem Grund ergeben sich in der Realität bei der Bestimmung teils sehr verschiedene Werte für  $t_i$ .

### 2.1.5 Ionentransport unter Berücksichtigung von Richtungskorrelationen

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln zur Elektrolytbeschreibung und bei der Vorstellung der grundlegenden Transportarten und -größen angedeutet, spielen für die übergeordneten Elektrolyteigenschaften besonders bei konzentrierten Elektrolyten verschiedene interionische Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Diese Wechselwirkungen können basierend auf den theoretischen Betrachtungen der reziproken Beziehungen für irreversible, thermodynamische Prozesse für kleine, lineare Auslenkungen nach LARS ONSAGER<sup>[111,112]</sup> in Kombination mit der linearen Antworttheorie<sup>[113–115]</sup> als Korrelationen zwischen den Ionen in Form von Leitfähigkeitskoeffizienten beschrieben werden. Darauf aufbauend werden die Bewegungen der Ionen über einen theoretischen Ansatz diskutiert, in dem sowohl Diffusions- als auch Migrationseinflüsse berücksichtigt werden. Hiermit vereint er die verschiedenen Triebkräfte des chemischen und elektrischen Potentialgradienten in einem Gradienten des elektrochemischen Potentials  $\tilde{\mu}$ .

Um den theoretischen Ansatz zu veranschaulichen und die nachfolgend eingeführten Korrelationen anschaulich darstellen und verstehen zu können, kann zu Beginn von einem einfachen Bild von scheinbar zufälligen Bewegungen im vorhandenen, dreidimensionalen Elektrolytraum ausgegangen werden. Aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung ergeben sich auf mikroskopischer Ebene für eine Teilchensorte  $i$  im Elektrolyten scheinbar zufällige Bewegungsmuster mit den mikroskopischen Richtungsvektoren  $\Delta\vec{r}_{i,k}$ . Aus der Summe dieser mikroskopischen Richtungsvektoren ergibt sich in Abhängigkeit der betrachteten Zeit  $t$  wiederum der makroskopische Verschiebungsvektor  $\Delta\vec{R}_i$ , der in Abbildung 2.14 a) veranschaulicht ist.<sup>[116–118]</sup> Die mikroskopischen Sprünge finden dabei auf Zeitskalen statt, die in real durchgeführten Experimenten nicht aufgelöst werden können. Ohne äußeren Einfluss, das heißt unter Gleichgewichtsbedingungen, bewegen sich die Teilchen zwar im Mittel auf makroskopischer Ebene nicht, dennoch ergibt sich aufgrund der mikroskopischen Bewegungen für das makroskopische mittlere Verschiebungsquadrat ein Wert ungleich 0.<sup>[116]</sup>

Abbildung 2.14 b) zeigt, dass sich für jedes Ion im Elektrolyten ein eigener Verschiebungsvektor ergibt,  $\Delta\vec{R}_{+,j}$  im Falle der Kationen und  $\Delta\vec{R}_{-,j}$  im Falle der Anionen. Die Summe dieser Vektoren  $\Delta\vec{R}_{++}$  bzw.  $\Delta\vec{R}_{--}$  gibt damit die Summe der Verschiebungen der Kationen bzw. Anionen wieder.

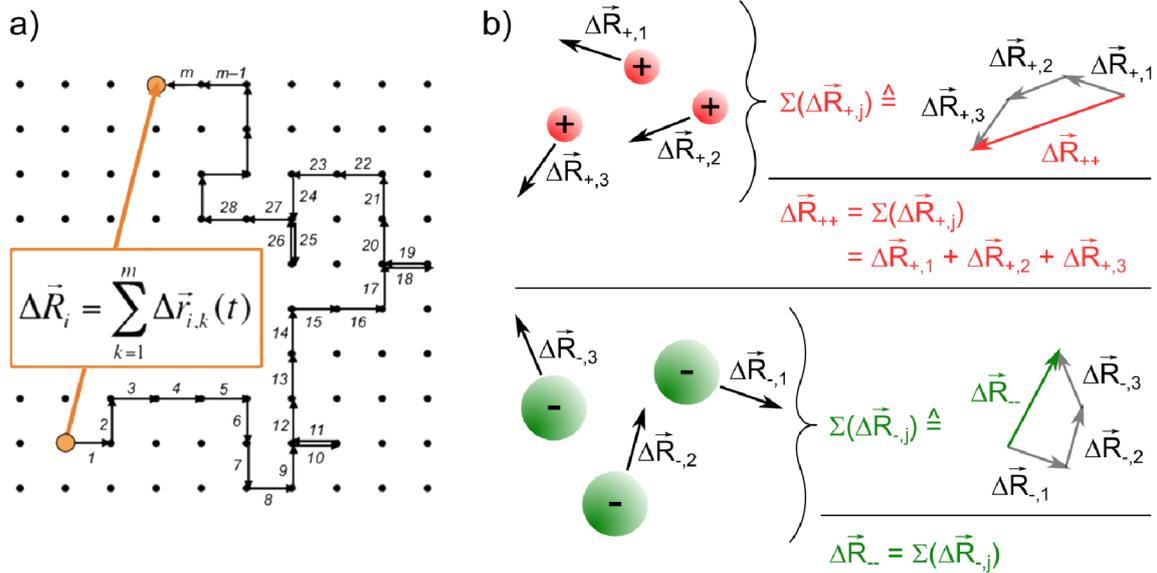


Abb. 2.14: a) Veranschaulichung einer Möglichkeit für einen makroskopischen Verschiebungsvektor  $\Delta \vec{R}_i$  eines Teilchens  $i$  (orangene Punkte) am Beispiel von energetisch gleichberechtigten, festgelegten Plätzen (schwarze Punkte), entnommen aus [98], bearbeitet und b) Darstellung der Einzelverschiebungen verschiedener Kationen und Anionen mit jeweils resultierender Gesamtverschiebung ausgedrückt als Verschiebungsvektoren  $\Delta \vec{R}_{++}$  und  $\Delta \vec{R}_{--}$ , eigene Darstellung.

Die Gesamtbewegungen der Ionen können im Rahmen des ONSAGER-Formalismus über ihre Leitfähigkeitskoeffizienten als Anteil an der ionischen Leitfähigkeit ausgedrückt werden (siehe auch Gl. [2.25] im weiteren Verlauf). Dabei ergeben sich die ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{++}$  als kationischer Anteil,  $\sigma_{--}$  als anionischer Anteil und  $\sigma_{+-}$  als Anteil der Kreuzkorrelation zwischen Kationen und Anionen. Der Zusammenhang zwischen den Verschiebungsvektoren und den Leitfähigkeitskoeffizienten ist in den folgenden Gleichungen [2.15] bis [2.17] gegeben.<sup>[98]</sup> Dabei gilt es zu beachten, dass hier das Beispiel eines monovalenten 1:1-Elektrolyten betrachtet wird, sodass sich bei der Gesamtanzahl  $N$  der Ionen sowohl für die Kationenanzahl als auch für die Anionenanzahl genau  $N/2$  ergibt. Die negative Ladung der Anionen von -1 wird für den Leitfähigkeitskoeffizienten der Kation-Anion-Korrelation  $\sigma_{+-}$  in der Summe der ionischen Leitfähigkeit (vgl. Gl. [2.25]) berücksichtigt. Darüberhinaus wird über die Schreibweise der spitzen Klammern  $\langle \dots \rangle$  die zeitliche Mittelung ausgedrückt.

$$\sigma_{++} = \frac{e^2}{2dV k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{+,j}(t) \right)^2 \right\rangle \quad [2.15]$$

$$\sigma_{--} = \frac{e^2}{2dVk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{-j}(t) \right)^2 \right\rangle \quad [2.16]$$

$$\sigma_{+-} = \frac{e^2}{2dVk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{+j}(t) \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{-j}(t) \right) \right\rangle \quad [2.17]$$

$e$  gibt dabei die Elementarladung an, während  $d$  für die Dimensionalität des Transportes steht.  $V$  bezeichnet das betrachtete Volumen,  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $t$  die Zeit.

Die beiden Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{++}$  und  $\sigma_{--}$  setzen sich wiederum jeweils aus zwei unterschiedlichen Anteilen zusammen, die als Selbstkorrelation (*self-part*,  $\sigma_i^{self}$ ) und Korrelation zwischen bestimmten, gleichartigen Ionen untereinander (*distinct-part*,  $\sigma_{ii}^{distinct}$ ) bezeichnet werden.<sup>[98]</sup> Am Beispiel des Leitfähigkeitskoeffizienten der Kationen  $\sigma_{++}$  soll nun in den Gleichungen [2.18] bis [2.20] in Anlehnung an Abbildung 2.14 b) für drei Kationen gezeigt werden, wie diese Anteile mit den Verschiebungsvektoren verknüpft sind.

$$\begin{aligned} \sigma_{++} &= \frac{e^2}{2dVk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \sum_{j=1}^3 \Delta \vec{R}_{+j}(t) \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{2dVk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \Delta \vec{R}_{+1}(t) + \Delta \vec{R}_{+2}(t) + \Delta \vec{R}_{+3}(t) \right)^2 \right\rangle \quad [2.18] \\ &= \frac{e^2}{2dVk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \begin{aligned} & \left( \Delta \vec{R}_{+1}(t) \right)^2 + \left( \Delta \vec{R}_{+2}(t) \right)^2 + \left( \Delta \vec{R}_{+3}(t) \right)^2 + \\ & \left( 2 \cdot \Delta \vec{R}_{+1}(t) \cdot \Delta \vec{R}_{+2}(t) \right) + \left( 2 \cdot \Delta \vec{R}_{+1}(t) \cdot \Delta \vec{R}_{+3}(t) \right) \\ & + \left( 2 \cdot \Delta \vec{R}_{+2}(t) \cdot \Delta \vec{R}_{+3}(t) \right) \end{aligned} \right\rangle \end{aligned}$$

Die quadrierten Terme der Verschiebungsvektoren stellen die Selbstkorrelationen dar, während die Mischterme die Korrelationen der einzelnen Kationen untereinander repräsentieren.

$$\begin{aligned}\sigma_+^{self} &= \frac{e^2}{2dV k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \Delta \vec{R}_{+,1}(t) \right)^2 + \left( \Delta \vec{R}_{+,2}(t) \right)^2 + \left( \Delta \vec{R}_{+,3}(t) \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{2dV k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{j=1}^3 \left( \Delta \vec{R}_{+,j}(t) \right)^2 \right\rangle\end{aligned}\quad [2.19]$$

$$\begin{aligned}\sigma_{++}^{distinct} &= \frac{e^2}{2dV k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \begin{aligned} & \left( 2 \cdot \Delta \vec{R}_{+,1}(t) \cdot \Delta \vec{R}_{+,2}(t) \right) + \\ & \left( 2 \cdot \Delta \vec{R}_{+,1}(t) \cdot \Delta \vec{R}_{+,3}(t) \right) + \\ & \left( 2 \cdot \Delta \vec{R}_{+,2}(t) \cdot \Delta \vec{R}_{+,3}(t) \right) \end{aligned} \right\rangle\end{aligned}\quad [2.20]$$

$$= \frac{e^2}{2dV k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_{j=1}^3 \sum_{j \neq jj} \left( \Delta \vec{R}_{+,j}(t) \right) \cdot \left( \Delta \vec{R}_{+,jj}(t) \right) \right\rangle$$

Somit wird deutlich, dass sich die ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{++}$  und  $\sigma_{--}$  jeweils additiv aus den *self-parts* und *distinct-parts* zusammensetzen (siehe Gl. [2.21] und [2.22]). Die *distinct-parts* stellen dabei jeweils die Kation-Kation- oder Anion-Anion-Korrelation dar, welche sich bei einer Auslenkung des Systems aus dem Gleichgewichtszustand ergibt.

$$\sigma_{++} = \sigma_+^{self} + \sigma_{++}^{distinct} \quad [2.21]$$

$$\sigma_{--} = \sigma_-^{self} + \sigma_{--}^{distinct} \quad [2.22]$$

Die *self-parts*, welche aus den Bewegungen im Gleichgewicht resultieren, sind wiederum über die NERNST-EINSTEIN-Beziehung (Gl. [2.23] und [2.24]) mit den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen verknüpft.<sup>[98]</sup>

$$\sigma_+^{self} = \frac{c_{Salz} F^2}{RT} \cdot D_+^* \quad [2.23]$$

$$\sigma_-^{self} = \frac{c_{Salz} F^2}{RT} \cdot D_-^* \quad [2.24]$$

Alle diese vorgestellten Korrelationen bzw. Leitfähigkeitskoeffizienten können in der ionischen Leitfähigkeit zusammengefasst werden.<sup>[26,98,119]</sup> Sie setzt sich dabei additiv aus

den drei ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$  und  $\sigma_{+-}$  zusammen, sodass sie die Summe der Verschiebung aller Ionen darstellt (siehe Gl. [2.25]). Dadurch tragen ebenfalls alle Selbstkorrelationen und Korrelationen der Ionen untereinander additiv zur ionischen Leitfähigkeit bei. Die Kation-Anion-Korrelation, ausgedrückt über den Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{+-}$ , tritt analog zu den *distinct-parts* im Nicht-Gleichgewichtszustand auf und ergibt sich in Gleichung [2.25] als Subtrahend, sodass sie mit einem negativen Vorzeichen positiv zur ionischen Leitfähigkeit beiträgt. Der Faktor 2 resultiert aus dem Zusammenhang von  $\sigma_{+-} = \sigma_{-+}$ , für dessen Nachweis ONSAGER in seiner Herleitung 1968 den Nobelpreis für Chemie erhalten hatte.<sup>[120]</sup>

$$\begin{aligned}
 \sigma_{ion} &= \sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-} \\
 &= \sigma_{+}^{self} + \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_{-}^{self} + \sigma_{--}^{distinct} - 2\sigma_{+-} \\
 &= \frac{e^2}{2dVk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left[ \left\langle \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{+,j}(t) \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{-,j}(t) \right)^2 \right\rangle \right. \\
 &\quad \left. - 2 \left\langle \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{+,j}(t) \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^{N/2} \Delta \vec{R}_{-,j}(t) \right) \right\rangle \right] \quad [2.25]
 \end{aligned}$$

Die *distinct-parts* der kationischen und anionischen Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{++}^{distinct}$  und  $\sigma_{--}^{distinct}$  können je nach Wechselwirkung bzw. Bewegungsrichtung der Ionen unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Besitzen sie ein positives Vorzeichen, bewegen sich die Ionen bevorzugt in die gleiche Richtung durch den Elektrolyten. Bei einem negativen Vorzeichen ist die Bewegungsrichtung der Ionen bevorzugt entgegengesetzt und es wird von Antikorrelation gesprochen.<sup>[26,98]</sup> Dies gilt ebenfalls für den Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{+-}$ , also für die Korrelation zwischen Kationen und Anionen. Gedanklich kann eine solche (Anti)korrelation als gleichzeitige bzw. im positiven Fall gemeinsame Bewegung zweier Ionen verstanden werden. Abbildung 2.15 stellt den Zusammenhang des Vorzeichens und der Bewegungsrichtungskorrelation dar. In diesem Fall sollen die gezeigten Pfeile keine Vektoren oder Stärke der Korrelation wiedergeben, sondern lediglich schematisch die Richtung der Bewegung anzeigen.

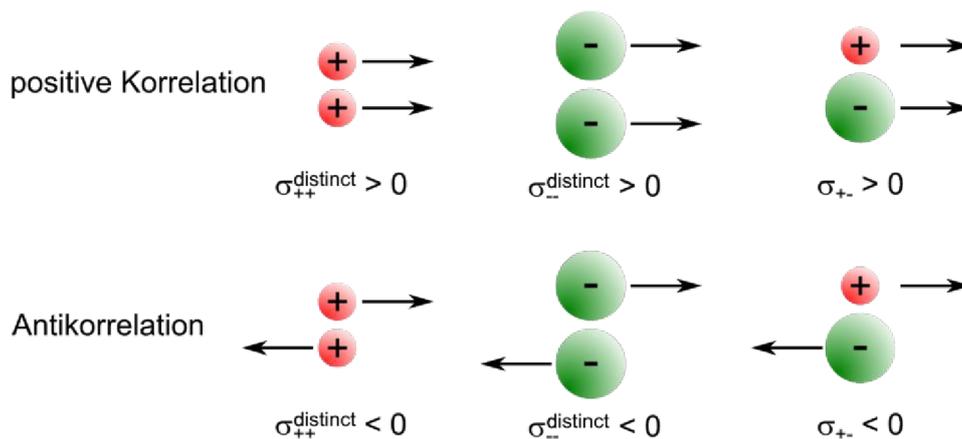


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der verschiedenen Korrelationsmöglichkeiten mit zugehöriger Bewegungsrichtung der Ionen und sich ergebenden Vorzeichen der *distinct-parts* des kationischen und anionischen Leitfähigkeitskoeffizienten sowie des Kation-Anion-Leitfähigkeitskoeffizienten, eigene Darstellung.

Stark ausgeprägte Antikorrelationen werden besonders bei stark konzentrierten Elektrolyten wie SILs beobachtet, da hier nur wenige oder keine freien Lösungsmittelmoleküle im System vorhanden sind. Bewegt sich durch die Auslenkung aus dem Gleichgewicht ein Ion in eine bestimmte Richtung, so wird im Rahmen des Impulserhalts ein zweites Teilchen als Reaktion darauf ebenfalls in eine bestimmte (andere) Richtung gezwungen. Je weniger freie Lösungsmittelmoleküle vorhanden sind, desto mehr muss dieser Impulserhalt von den verschiedenen Ionen selbst übernommen werden, sodass sie sich unter Umständen teilweise nicht gemäß der Auslenkung, sondern gemäß des Impulserhalts bewegen müssen. Dabei gilt zusätzlich auch noch die Voraussetzung der Elektroneutralität. In verdünnten Elektrolyten werden hingegen vermehrt positive Korrelationen durch die Bildung neutraler Kontaktpaare beobachtet, die zusätzlich die ionische Leitfähigkeit herabsetzen. In verdünnten bis hin zum idealen Elektrolyten kann die Aufgabe des Impulserhalts vermehrt von den überschüssigen Lösungsmittelmolekülen übernommen werden, sodass die korrelierten Bewegungen der Ionen untereinander insgesamt abnehmen.<sup>[26,97]</sup>

Wie aus dem vorangegangenen Kapitel 2.1.4 der Lithiumionen-Überführungszahl folgt, gehen diese Richtungskorrelationen nicht in alle Betrachtungen der verschiedenen Überführungszahlen gleich ein. Wie oben beschrieben, wird die Transportzahl  $t_i^{FG}$  über die Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt. Somit spielen hier keine Richtungskorrelationen der Ionen untereinander, sondern nur die Leitfähigkeitsanteile der Selbstkorrelationen  $\sigma_+^{self}$  und  $\sigma_-^{self}$  eine Rolle. Die Transportzahl der Lithiumkationen kann somit über Gleichung [2.26] ausgedrückt werden.<sup>[28,98]</sup>

$$t_+^{PFG} = \frac{\sigma_+^{self}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}} \quad [2.26]$$

Im Gegensatz dazu beinhaltet die Mobilitätsüberföhrungszahl  $t_i^u$  bereits Richtungskorrelationen aufgrund des Nicht-Gleichgewichtszustandes während der Messung. Nach der Betrachtung über den ONSAGER-Formalismus ergibt sich für die Lithiumionen-Mobilitätsüberföhrungszahl der in Gleichung [2.27] gezeigte Ausdruck.<sup>[98]</sup> Wie bereits erwähnt, spielen Diffusionsprofile hier allerdings noch keine Rolle.

$$t_+^u = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{\sigma_{ion}} = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \quad [2.27]$$

Erst bei Betrachtung der Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen  $t_i^{abc}$  werden sowohl Effekte der Migration als auch der Diffusion und daraus resultierende Richtungskorrelationen berücksichtigt. Hier ergibt sich nach Gleichung [2.28] eine Lithiumionen-Überföhrungszahl, die besonders stark von den Kation-Anion-Korrelationen  $\sigma_{+-}$  abhängt.<sup>[28,98]</sup>

$$t_+^{abc} = \frac{\sigma_{++} - \frac{\sigma_{+-}^2}{\sigma_{--}}}{\sigma_{ion}} = \frac{\sigma_{++} - \frac{\sigma_{+-}^2}{\sigma_{--}}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \quad [2.28]$$

Speziell für die Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen wurde nach Gleichung [2.29] ein Parameter  $\beta$  definiert, der die Stärke dieser Kation-Anion-Korrelation widerspiegelt.<sup>[26,28,119]</sup> Aus diesem Parameter  $\beta$  kann auf die Art der Korrelation (positiv oder negativ) mit zugehöriger Auswirkung auf die diffusions- bzw. migrationsbasierte Bewegung (siehe Abb. 2.16) geschlossen werden.

$$\beta = \frac{2\sigma_{+-}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad [2.29]$$

$\beta$  kann dabei grundlegend Werte in einem Bereich zwischen +1 und -1 annehmen, wobei das Vorzeichen analog zu den Leitfähigkeitsanteilen die positive oder negative Korrelation der Kationen mit den Anionen ausdrückt. Aufgrund der gleichgerichteten Ionenbewegung würde ein exakter Wert von +1 jedoch bedeuten, dass kein Stromfluss mehr stattfindet, sodass der Wert von +1 für  $\beta$  nicht erreicht wird. Finden, wie in idealen Elektrolyten, keine Wechselwirkungen der Ionen untereinander statt, nimmt  $\beta$  einen Wert von 0 an. Der exakte Wertebereich für  $\beta$  hängt allerdings wiederum vom Parameter  $\alpha$  ab, der in Gleichung [2.30] dargestellt ist.<sup>[26,28]</sup>

$$\alpha = \frac{\sigma_{++}}{\sigma_{++} + \sigma_{--}} \quad [2.30]$$

Über  $\alpha$  kann angegeben werden, welche Ionensorte im Elektrolyten mobiler ist. Bei Werten für  $\alpha < 0,5$  sind die Anionen mobiler, bei Werten für  $\alpha > 0,5$  stellen die Kationen die mobilere Spezies dar. Der Zusammenhang zwischen den Parametern  $\alpha$  und  $\beta$  ist durch die Lithiumionen-Überführungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen in Gleichung [2.31] gegeben.<sup>[26,28]</sup>

$$t_+^{abc} = \frac{\beta^2 - 4\alpha + 4\alpha^2}{4(1 - \alpha)(\beta - 1)} \quad [2.31]$$

Für einen Wert von  $\beta = 0$  im Falle von unkorrelierten Bewegungen entspricht die  $t_+^{abc}$  dem Wert von  $\alpha$  (das heißt:  $t_+^{abc} = \alpha$ ). In diesem Fall gibt  $\alpha$  näherungsweise die Transportzahl  $t_+^{PFG}$  wieder.<sup>[26,28,119]</sup>

Weist  $\beta$  für definierte  $\alpha$ -Werte bei stark ausgeprägten Korrelationen jedoch einen Wert von nahe +1 oder -1 auf, wird eine starke Absenkung in der Lithiumionen-Überführungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen im Vergleich zum unkorrelierten Fall beobachtet.<sup>[26]</sup> Dabei konnte bereits gezeigt werden, dass  $\beta$  für SILs, für welche durch die mobileren Anionen  $\alpha < 0,5$  gilt,<sup>[119]</sup> nahe an -1 liegt und somit ausgeprägte Kation-Anion-Antikorrelationen vorherrschen. Bei niedrigeren Konzentrationen einer solchen Glyme/Salz Mischung steigt die Wahrscheinlichkeit einer Kontaktionenpaarbildung,<sup>[26,98]</sup> sodass sich Kationen und Anionen auch in die gleiche Richtung bewegen und damit vermehrt der negativen Korrelation entgegenwirken können. Dadurch sinkt der Betrag von  $\beta$  bei festgelegtem  $\alpha$  und die Lithiumionen-Überführungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen steigt mit zunehmender Verdünnung an.<sup>[26]</sup>

Abbildung 2.16 veranschaulicht diese Zusammenhänge für einen Wert von  $\alpha < 0,5$  für die Grenzfälle von  $\beta \rightarrow +1$ ,  $\beta = 0$  und  $\beta \rightarrow -1$ .<sup>[26,28]</sup> In der Mitte ist der Fall für einen idealen Elektrolyten gezeigt ( $\beta = 0$ ;  $\sigma_{+-} = 0$ ). Durch  $\alpha < 0,5$  ergibt sich das Anion als mobilere Spezies, angedeutet durch längere Bewegungspfeile. Während die Richtungen der Diffusion und Migration für das Lithiumkation identisch sind, heben sich die Diffusion und Migration des Anions im Zustand des *steady state* exakt auf. Dies gilt ebenfalls für die Fälle starker Korrelationen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die absoluten Längen der Diffusions- und Migrationspfeile der Anionen in der Realität für die unterschiedlichen Korrelationen im Vergleich zum unkorrelierten Fall ändern können, ihre relativen Längen zueinander jedoch konstant bleiben. Da sich im hier betrachteten *steady state* nur die Kationen bewegen, soll durch Abbildung 2.16 auch lediglich der relative Einfluss auf die Diffusions- und Migrationspfeile der Kationen gezeigt werden. Dieser

Einfluss kann anhand der Diffusions-  $\sigma_+^D$  und Migrationsanteile  $\sigma_+^M$  in den Gleichungen [2.32] und [2.33] angegeben werden.<sup>[107]</sup>

$$\sigma_+^D = \sigma_{++} + \sigma_{+-} \quad [2.32]$$

$$\sigma_+^M = \sigma_{++} - \sigma_{+-} \quad [2.33]$$

Im Falle starker positiver Korrelationen ( $\beta \rightarrow +1$ ;  $\sigma_{+-} > 0$ ) wird folglich der Diffusionsanteil der Ionen erhöht, während sich ihr Migrationsanteil verringert. Diese Verringerung der Migration kann soweit führen, dass sich ihre Richtung umkehrt. Für den Fall starker negativer Korrelationen ( $\beta \rightarrow -1$ ;  $\sigma_{+-} < 0$ ) ergibt sich der gegenteilige Effekt. Der Migrationsanteil wird erhöht und der Diffusionsanteil verringert. Auch hier kann die Verringerung der Diffusion so groß sein, dass sich ein umgekehrtes Vorzeichen für die Diffusion ergibt.

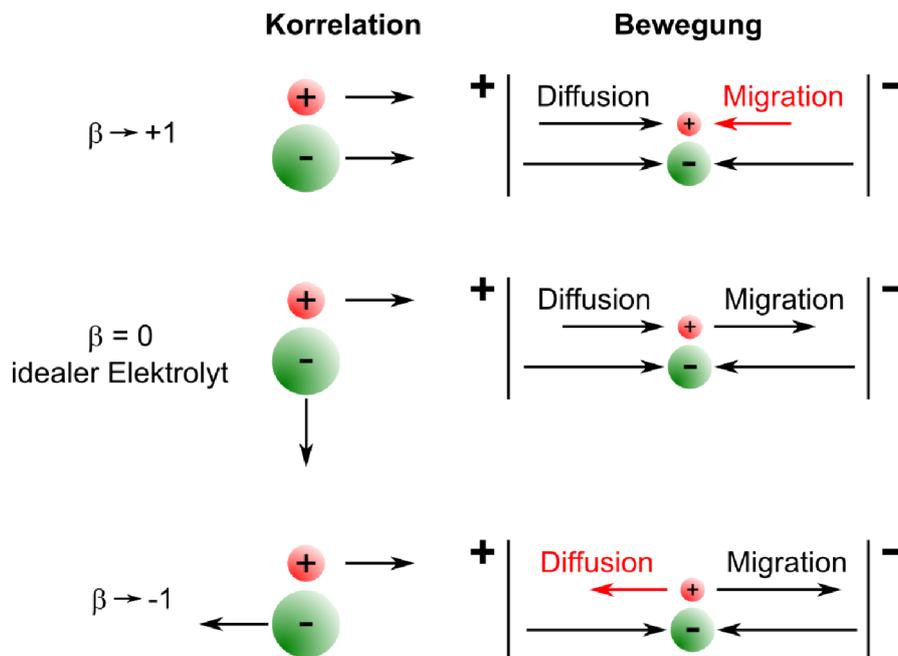


Abb. 2.16: Beispiel für die Auswirkung der Kation-Anion-(Anti)korrelation auf die Diffusion und Migration des Lithiumkations für die Grenzfälle starker Korrelationen ( $\beta \rightarrow +1$  bzw.  $\beta \rightarrow -1$ ) im Vergleich zu einem idealen Elektrolyten ohne Kation-Anion-Korrelation ( $\beta = 0$ ) für  $\alpha < 0,5$ , eigene Darstellung.

Eine weitere Größe, die den Einfluss der unterschiedlichen Kation-Kation-, Anion-Anion- und Kation-Anion-Korrelationen in sich vereint, stellt das HAVEN-Verhältnis  $H_R$  dar. Anhand von Gleichung [2.34] wird ersichtlich, dass sich unter Abwesenheit der verschiedenen Korrelationen ( $\sigma_{++}^{distinct} = \sigma_{--}^{distinct} = \sigma_{+-} = 0$ ) ein HAVEN-Verhältnis von 1

ergibt. Je nach Art bzw. Vorzeichen der auftretenden Korrelation nimmt es jedoch Werte größer oder kleiner 1 an. Es spiegelt damit die relative Erhöhung bzw. Erniedrigung der ionischen Leitfähigkeit gegenüber dem Fall abwesender Korrelationen wider.<sup>[26,98]</sup>

$$\begin{aligned}
 H_R &= \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}}{\sigma_{ion}} = \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \\
 &= \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}}{\sigma_+^{self} + \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_-^{self} + \sigma_{--}^{distinct} - 2\sigma_{+-}}
 \end{aligned}
 \tag{2.34}$$

Diese Betrachtung der unterschiedlichen Transportgrößen zeigt, wie essentiell ein tiefergehendes Verständnis korrelierter Bewegungen der Ionen innerhalb des Elektrolyten einer Lithiumionen-Batterie ist. Erst durch die Aufklärung, wie sich die Ionen gegenseitig in ihrer Bewegung beeinflussen, können die Auswirkungen auf Ladungs- und Massentransport im Elektrolyten genauer diskutiert werden. Auf dieser Basis können anschließend Modifikationen in der Elektrolytzusammensetzung zielführender vorhergesagt und durchgeführt werden, um die übergeordneten Transporteigenschaften zu optimieren.

## 2.2 Die Lithium-Sauerstoff-Batterie

Anders als bei kommerziellen Lithiumionen-Batterien, bei denen die Energiespeicherung über Interkalationsprozesse der Lithiumionen abläuft, finden innerhalb der Lithium-Sauerstoff-Batterie (Li-O<sub>2</sub>-Batterie) die elektrochemischen Umsetzungen an der Elektrodenoberfläche statt.<sup>[21,121]</sup> Die wichtigsten, beteiligten Spezies hierbei sind der Sauerstoff und ebenfalls die Lithiumionen. Somit stellt die Li-O<sub>2</sub>-Batterie, genauso wie die Lithiumionen-Batterie, eine Unterart der Lithium-Batterien dar. Langfristig ist das Ziel, die Li-O<sub>2</sub>-Batterie mit der Umgebungsluft betreiben zu können, sodass oft allgemein auch von Lithium-Luft-Batterien gesprochen wird. Da das Li-O<sub>2</sub>-Batteriesystem allerdings noch nicht so weit ausgereift ist, zählt sie in der Form der Lithium-Luft-Batterie noch zu zukünftigen „*next-generation*“ Lithium-Batteriesystemen.<sup>[9]</sup>

Die Lithium-Sauerstoff-Batterie stellt ein vergleichsweise noch recht junges Batteriesystem dar.<sup>[121]</sup> Erstmals wurde sie in den 1970er Jahren im Zusammenhang mit Elektrofahrzeugen diskutiert.<sup>[19]</sup> Auf Grund der damaligen und auch immer noch bestehenden Herausforderungen zur Anwendung dieses Batteriesystems ist das wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse allerdings erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts deutlich aufgeblüht. Solche Herausforderungen liegen nicht nur im Bereich der allgemeinen Verbesserung der Energiedichten, sondern, wie bei allen anderen Batteriesystemen auch, bei der Reduktion ihrer Gesamtkosten, Verlängerung ihrer Lebenszeit und Steigerung ihrer Sicherheit.<sup>[21]</sup>

Der mitunter häufigste genannte und größte Vorteil der Li-O<sub>2</sub>-Batterie ist die Vergleichbarkeit ihrer Energiedichte zu der von Benzin. Unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades von rund 13% und daraus resultierend, welche Menge der Energie bei einem Auto am Ende über den Reifen auf der Straße ankommt, liefert Benzin eine praktische Energiedichte von etwa 1700 Wh kg<sup>-1</sup>.<sup>[19,20]</sup> Die theoretische Energiedichte liegt deutlich höher. Abbildung 2.17 zeigt die theoretischen und praktischen Energiedichten verschiedener Batteriesysteme im Vergleich zu den Energiedichten von Benzin. Obwohl die anderen Batterien einen Wirkungsgrad von bis zu 90% aufweisen, ihre theoretischen und praktisch erreichbaren Werte also beinahe identisch sind, können sie nicht mit der Energiedichte von Benzin mithalten. Dies verhält sich anders für Li-O<sub>2</sub>-Batterien. Ihre praktische Energiedichte ist zwar, ähnlich wie bei Benzin, im Vergleich zu ihrer theoretischen Energiedichte sehr viel niedriger, aber dennoch liegt sie nach Berücksichtigung der elektrochemisch inaktiven Massen immer noch im gleichen Bereich wie die von Benzin.

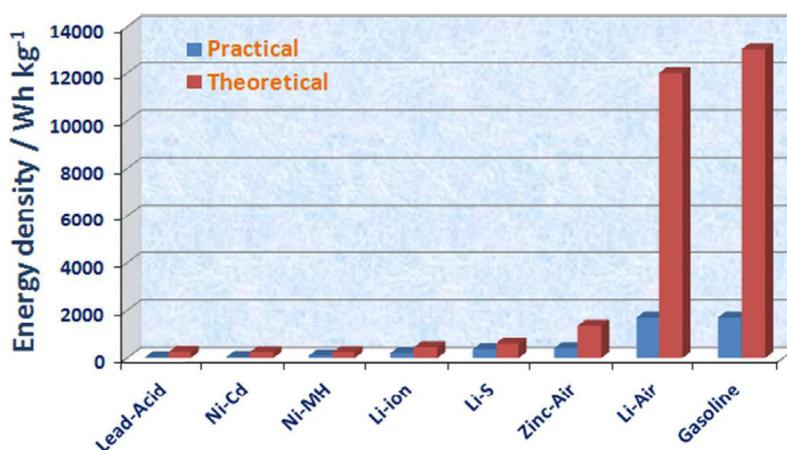


Abb. 2.17: Vergleich der theoretischen und praktisch erreichbaren Energiedichten verschiedener Batteriesysteme zu konventionellem Benzin.<sup>[122]</sup>

Die im Vergleich zur theoretischen Energiedichte deutlich niedrigere praktische Energiedichte für Li-O<sub>2</sub>-Batterien hängt an dieser Stelle vor allem mit dem Massenverhältnis aller verbauten Komponenten zu den elektrochemisch aktiven Komponenten zusammen. Die an der Energiespeicherung aktiv beteiligten Spezies sind das Lithium und der gasförmige Sauerstoff, welche beide eine vergleichsweise geringe Masse aufweisen. Einen deutlich größeren Massenanteil am Gesamtsystem haben demnach der Elektrolyt, welcher als Transportmedium dient, und das Gehäuse, das alles zusammen hält.<sup>[123]</sup>

Lithium-Sauerstoff-Batterien können nach ihrem Aufbau in unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. Die Einsortierung findet dann grob anhand des verwendeten Elektrolyten in vier Kategorien statt, wohingegen im Allgemeinen die Anode meistens aus metallischem Lithium besteht und die Kathode auf Kohlenstoffbasis gefertigt wird.<sup>[9]</sup> Der

Elektrolyt befindet sich, wie bei anderen Batteriesystemen auch, zwischen Anode und Kathode. In manchen Designs kommt auch ein zusätzlicher Separator zwischen den Elektroden zum Einsatz, der dann mit dem Elektrolyten getränkt ist.<sup>[124]</sup> Die vier Unterkategorien der Li-O<sub>2</sub>-Batterie sind in Abbildung 2.18 gezeigt.

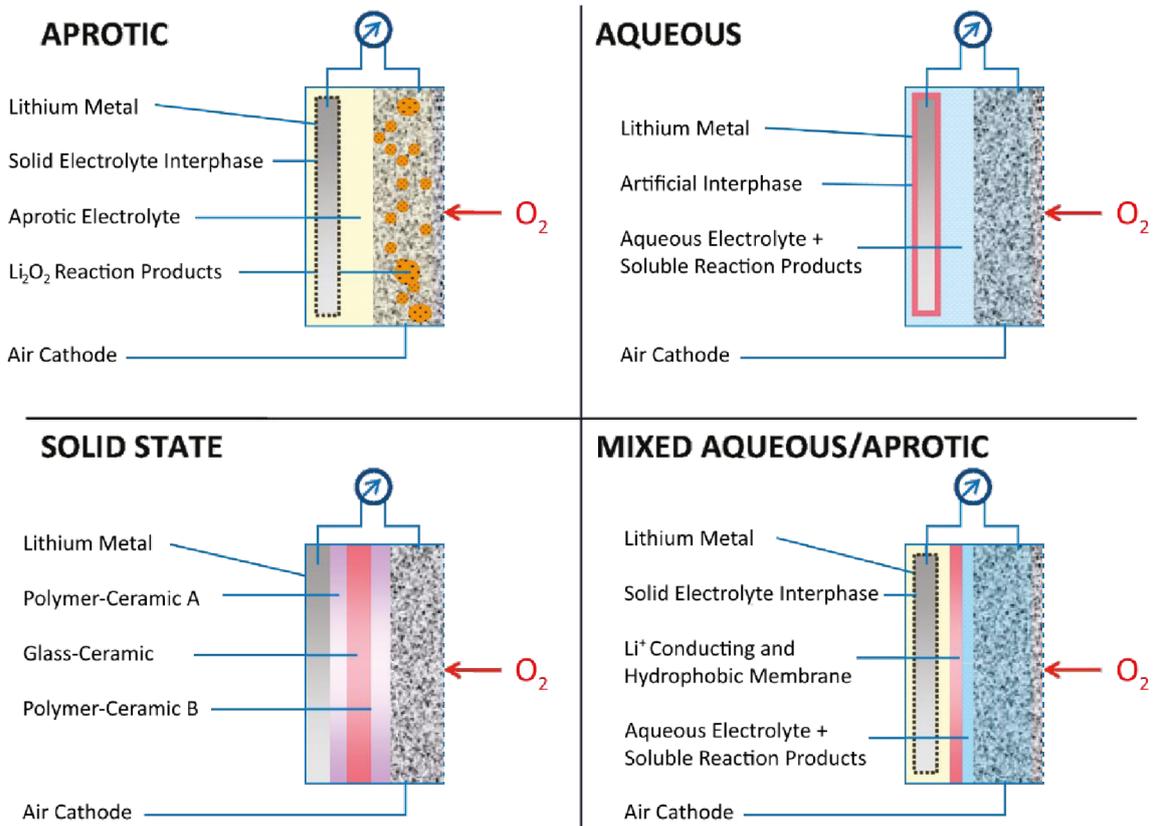


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der vier Unterkategorien der Li-O<sub>2</sub>-Batterie in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten. Entnommen aus [19], bearbeitet.

Es wird unterschieden zwischen aprotischen, wässrigen, *all-solid-state* und Mischformen aus aprotischen und wässrigen Elektrolyten.<sup>[9,19]</sup> Je nach Elektrolyt werden dabei unterschiedliche Ansprüche an das Gesamtsystem gestellt. Analog zu den Beschreibungen im Kapitel der Lithiumionen-Batterie gelten bei Verwendung eines Festkörperelektrolyten im Vergleich zu einem flüssigen Elektrolyten beispielsweise auch hier sowohl die Argumente des erhöhten Sicherheitsaspekts bei gleichzeitiger, schwierigerer Kontaktierung innerhalb der Zelle als auch die Problematik der Volumenänderung der Kathode während des Zyklisierens.<sup>[20]</sup> Kommt hingegen ein wässriger Elektrolyt zum Einsatz, ist eine künstliche Schutzbeschichtung (*artificial interphase*) notwendig, um das verwendete Lithiummetall vor Zersetzung im Elektrolyten zu schützen. Im Gegensatz dazu bildet sich in aprotischen Elektrolyten eine entsprechende Schutzschicht als *solid electrolyte inter-*

phase (SEI), wie ebenfalls im Kapitel der Lithiumionen-Batterie beschrieben, durch anfängliche Passivierung während der ersten Lade- und Entladezyklen von alleine. Allerdings können auch hier Probleme durch das dendritische Wachstum des Lithiums entstehen, wenn die gebildete SEI nicht ausreichend stabil ist.<sup>[20]</sup> Durch die Wahl der Art des Elektrolyten und seiner genauen Zusammensetzung aus Lösungsmittel und Leitsalz werden aber auch die allgemeinen Reaktionsmechanismen und -produkte während des Ladens und Entladens beeinflusst.<sup>[125–127]</sup> Da es sich in dieser Dissertation um Untersuchungen an einer aprotischen Li-O<sub>2</sub>-Batterie handelt, wird im Folgenden lediglich auf dieses Batteriesystem weiter eingegangen.

### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise einer aprotischen Li-O<sub>2</sub>-Batterie

Das am häufigsten in der Literatur diskutierte Design der Li-O<sub>2</sub>-Batterie beinhaltet einen aprotischen Elektrolyten.<sup>[20]</sup> Solche Elektrolyte stellen wasserfreie Gemische dar, bei denen ein Leitsalz meist in organischen Carbonaten oder Ethern gelöst ist.<sup>[124]</sup> Bei Verwendung von metallischem Lithium als Anode bildet sich während der ersten Lade-/Entladezyklen eine SEI auf der Lithiumelektrode aus, welche aus den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten aufgebaut ist. Auf der gegenüberliegenden Seite der Zelle befindet sich eine meist poröse Kohlenstoffkathode, an welcher die zur Energiespeicherung notwendigen elektrochemischen Reaktionen stattfinden.<sup>[128]</sup> Abbildung 2.19 zeigt den allgemeinen, schematischen Aufbau einer aprotischen Li-O<sub>2</sub>-Batterie, bestehend aus metallischem Lithium als Anode und porösem Kohlenstoff als Kathode.

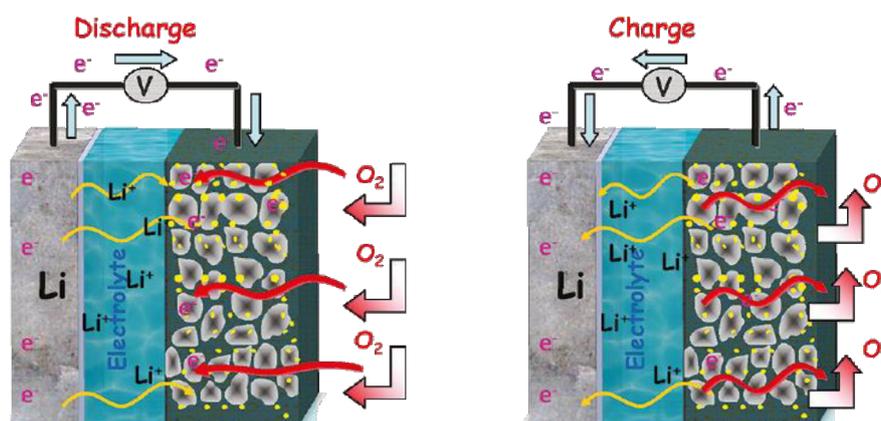
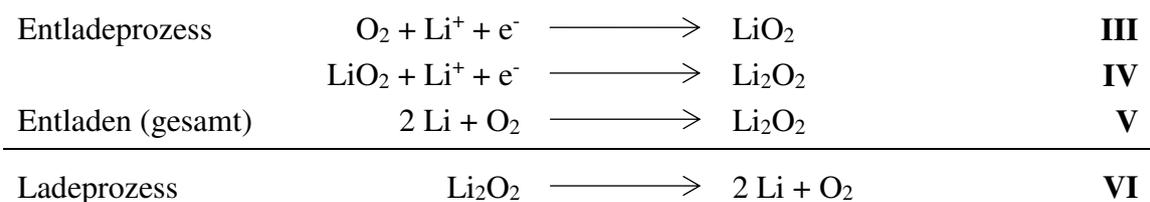


Abb. 2.19: Schematischer Aufbau und Darstellung eines Lade- und Entladeprozesses einer aprotischen Li-O<sub>2</sub>-Batterie. Die gelben Punkte innerhalb der porösen Kohlenstoffelektrode stellen das Hauptentladeprodukt Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dar.<sup>[19]</sup>

Die Zelle wird im geladenen Zustand zusammengesetzt, sodass ihr Lebenszyklus mit einem ersten Entladen beginnt. In Abbildung 2.19 ist sowohl der Lade- als auch der Entladevorgang dargestellt, wobei die gelben Punkte das Hauptentladeprodukt Lithiumperoxid  $\text{Li}_2\text{O}_2$  als Feststoff andeuten. Dieses ist in den meisten verwendeten aprotischen Elektrolyten, wie 1-Methylimidazol (Me-Im), Dimethylsulfoxid (DMSO), 1,2-Dimethoxyethan (DME) oder Acetonitril (ACN), unlöslich.<sup>[121,129]</sup>

Während des Entladens wird Lithium an der Anode oxidiert und wandert durch den Elektrolyten bis hin zur Kathode. Dort muss Sauerstoff durch die poröse Kohlenstoffkathode ins Innere der Zelle gelangen, um mit den Lithiumionen in einer Reduktionsreaktion zum Hauptentladeprodukt  $\text{Li}_2\text{O}_2$  abzureagieren. Diese Reduktion des Sauerstoffes, dessen Standardreduktionspotential bei 2,96 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ <sup>[130]</sup> liegt, wird als *Oxygen Reduction Reaction* (ORR) bezeichnet. Während des Ladens der Li-O<sub>2</sub>-Batterie wird das  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in einer Oxidationsreaktion des Sauerstoffes wieder aufgelöst, was als *Oxygen Evolution Reaction* (OER) bekannt ist.<sup>[131]</sup> Die zum Lade- und Entladeprozess zugehörigen, allgemeinen Reduktions- und Oxidationsreaktionen sind in den nachfolgenden Reaktionsgleichungen **III** bis **VI** dargestellt.<sup>[19,130]</sup>



In der Reduktionsreaktion des Entladeprozesses werden in der Summe zwei Elektronen übertragen. Diese ORR steht allerdings in Konkurrenz zu einem weiteren  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Bildungsmechanismus über eine Disproportionierung des sich als Zwischenprodukt bildenden Superoxids  $\text{LiO}_2$  (siehe Reaktionsgleichung **VII**).<sup>[130]</sup> Diese Disproportionierung trägt nicht direkt zur Energiespeicherung bei, da hier keine weiteren Elektronen zwischen Molekül und Elektrode übertragen werden.



Welche dieser beiden Prozesse tatsächlich favorisiert wird, ist stark abhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten und der zum Entladen gewählten Überspannung.<sup>[130,131]</sup> Näheres dazu wird im folgenden Kapitel 2.2.2 über die konkurrierenden Bildungsmechanismen diskutiert.

Insbesondere das Laden einer aprotischen Li-O<sub>2</sub>-Batterie bringt verschiedene Herausforderungen mit sich. Im Gegensatz zu Lithiumionen-Batterien sind die beobachteten Überspannungen zwischen Laden und Entladen im Lithium-Sauerstoff-System häufig größer, da das Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch seine schlechte elektronische und ionische Leitfähigkeit isolierende Eigenschaften besitzt.<sup>[21,132]</sup> Daraus resultieren im Vergleich wiederum schlechtere Energieeffizienzen während des Zyklisierens,<sup>[133]</sup> was trotz höherer erwarteter Kapazitäten problematisch ist. Abbildung 2.20 zeigt eine schematische Lade-/Entladekurve einer Li-O<sub>2</sub>-Batterie im Vergleich zu einer Lithiumionen-Batterie.

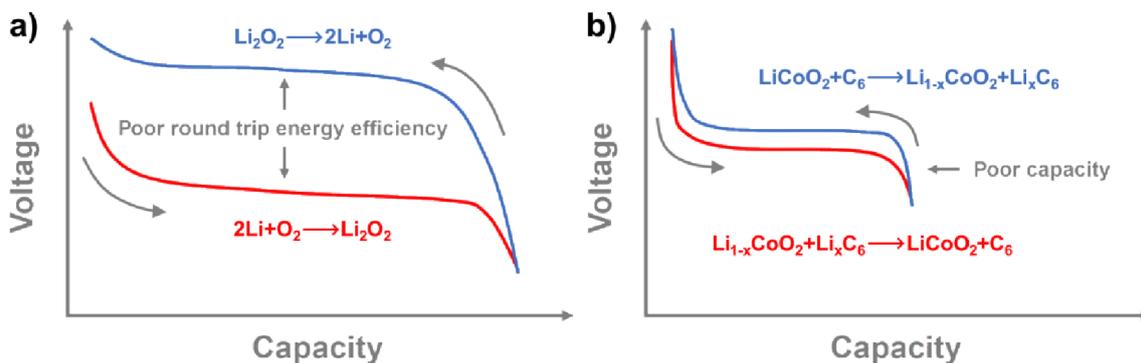


Abb. 2.20: Schematische Darstellung eines Lade- (blau) und Entladezyklus (rot) einer a) Li-O<sub>2</sub>-Batterie nach dem elektrochemischen Mechanismus mit Übertragung von zwei Elektronen zur Bildung des Hauptentladeprodukts Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und b) Lithiumionen-Batterie mit Kohlenstoffanode und Lithiumcobaltoxidkathode. Entnommen aus [21], bearbeitet.

Die rote Entladekurve stellt den typischen Verlauf des ersten starken Spannungsabfalls mit sich anschließendem Entladeplateau dar. Die Lage des Entladeplateaus auf der Potentialachse kann je nach Entladebedingung (z.B. gewählte Überspannung bzw. Stromdichte) unterschiedlich sein und liegt typischerweise im Bereich um 2,7 V vs. Li<sup>+</sup>/Li.<sup>[21,134]</sup> Am Ende der Entladekurve zeigt sich ein erneuter starker Potentialabfall, was einer plötzlichen Zunahme der Überspannung entspricht, die in der Literatur als *Sudden Death* bezeichnet wird.<sup>[23,132]</sup> An diesem Punkt ist die Reduktion des Sauerstoffes so stark gehemmt, dass sie letzten Endes zum Erliegen kommt und die Batterie ihre reale, maximale Kapazität erreicht hat.<sup>[135]</sup> Während des anschließenden Ladens der Zelle bei rund 4 V vs. Li<sup>+</sup>/Li (blaue Ladekurve) ergeben sich dann die bereits erwähnten großen Überspannungen, um das gebildete Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wieder auflösen zu können. Diese großen Überspannungen gelten allgemein als Problem, da es dazu kommen kann, dass beim Laden das Stabilitätsfenster des Elektrolyten überschritten wird. Dies führt zu Zersetzungsreaktionen, welche die Zellperformance wiederum deutlich vermindern.<sup>[21,136]</sup>

Je nach Betriebsbedingung der Li-O<sub>2</sub>-Batterie können sich in Abhängigkeit von den Entlademechanismen auch unterschiedliche Ladeprozesse ergeben. So können in der Literatur auch Ladekurven beobachtet werden, welche zwei Ladeplateaus, statt wie in Abbildung 2.20 gezeigt nur ein Ladeplateau, besitzen.<sup>[124,131,134]</sup> Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.21 dargestellt. Diese beiden Plateaus sind dann wiederum von den verwendeten Ladestromdichten abhängig und können einerseits dem Auflösen des Superoxids LiO<sub>2</sub> und andererseits dem Auflösen des Peroxids Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeordnet werden.

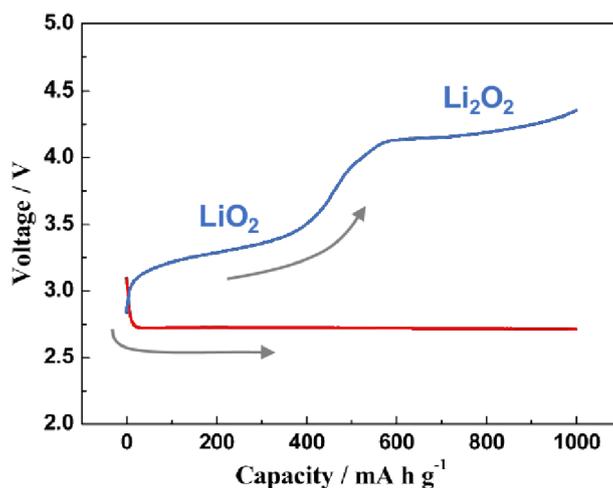


Abb. 2.21: Rote Entlade- und blaue Ladekurve mit zwei Ladeplateaus, die das Auflösen des Lithiumsuperoxids LiO<sub>2</sub> und Lithiumperoxids Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigen. Entnommen aus [134], bearbeitet.

Um das Laden allgemein zu erleichtern und Überspannungen zu reduzieren, werden z.B. Katalysatoren aus Metalloxiden bzw. Metallnanopartikeln oder Redox-Mediatoren, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) oder Lithiumiodid, eingesetzt.<sup>[21,137,138]</sup> Diese Katalysatoren und Mediatoren helfen dabei, den Elektronenübertrag zu fördern, da sie selbst erleichterte Reduktions- und Oxidationseigenschaften im Sinne von schnellerem Ladungstransfer mitbringen.<sup>[21,128]</sup> In Abbildung 2.22 ist eine Übersicht gezeigt, bei der Lithiumiodid als Redox-Mediator (RM) in Kombination mit zwei unterschiedlichen Kohlenstoffelektroden zum Einsatz kommt. Die schematischen Ladekurven machen deutlich, dass durch Anwendung von RM in Kombination mit vielversprechenden Elektrodenmaterialien das Ladepotential um rund 1 V herabgesetzt werden kann.

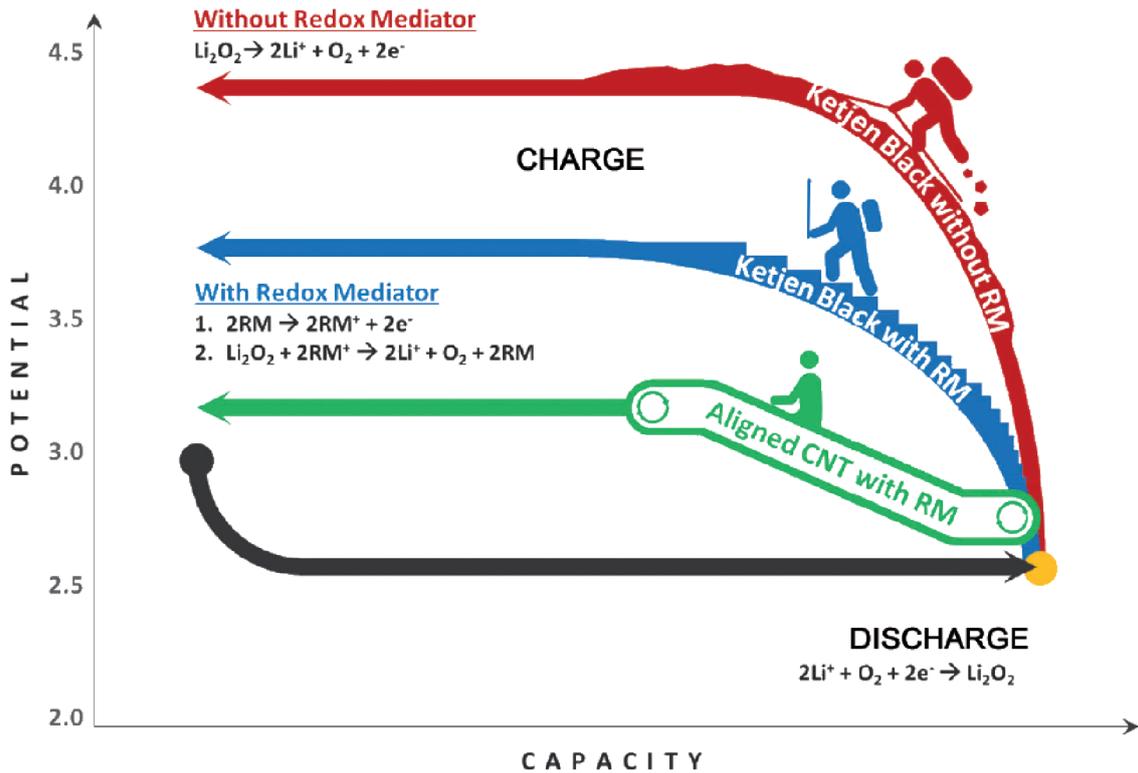


Abb. 2.22: Schematisch dargestellte Reduktion der Ladeüberspannung bei Verwendung von Lithiumiodid als Redox-Mediator (RM) in Kombination mit zwei unterschiedlichen Kohlenstoffelektroden (*Ketjen Black* und Kohlenstoffnanoröhren (*Carbon Nanotubes*, CNT)).<sup>[21,133]</sup>

Während des Betriebs einer Li-O<sub>2</sub>-Batterie ergeben sich allerdings auch noch andere Herausforderungen. So gestaltet es sich in Hinblick auf die Verwendung der Umgebungsluft oft noch als schwierig, die restlichen in der Luft enthaltenen Komponenten, wie Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Wasser, vom Zellinneren fern zu halten. Dies wird z.B. durch die Verwendung von geeigneten Membranen versucht, deren Selektivität für Sauerstoff aber nicht immer ausreichend hoch ist.<sup>[19]</sup> Dadurch kann es auch an dieser Stelle zu parasitären Nebenreaktionen kommen, die sich negativ auf die Effizienz und Lebensdauer der Zelle auswirken.<sup>[139]</sup> Problematisch bei Verwendung von porösen Kohlenstoffelektroden ist auch das Zusetzen der Poren durch Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Feststoff, sodass in der Realität weniger Elektrodenoberfläche für die ORR zur Verfügung steht.<sup>[140]</sup> Die zugesetzten Poren führen zu einer Hinderung des Sauerstofftransportes innerhalb des Kathodenmaterials. Trotz des Einsatzes von Katalysatoren und RM kann dies die erreichbare Kapazität deutlich vermindern, da die Transportpfade innerhalb der Elektrode auch für diese Spezies unzugänglich sind, sodass das Bilden und Auflösen des Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht mehr unterstützt wird.<sup>[128,137]</sup>

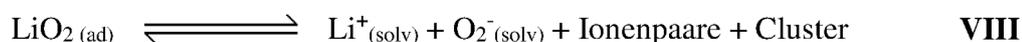
In dieser Dissertation wurden die Zellen lediglich entladen, sodass nachfolgend auf die unterschiedlichen Aspekte der Entladeproduktbildung eingegangen wird.

### 2.2.2 Konkurrierende Bildungsmechanismen des Hauptentladeprodukts $\text{Li}_2\text{O}_2$

Die Bildung der Entladeprodukte ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig. Wie bereits erwähnt, wurde als Hauptentladeprodukt in aprotischen Systemen zwar das Lithiumperoxid  $\text{Li}_2\text{O}_2$  identifiziert, es stellt jedoch längst nicht die einzige wichtige Spezies im Entladeprozess dar. Bei Betrachtung der gezeigten Reaktionsgleichungen **III** bis **VII** (Kapitel 2.2.1) wird deutlich, dass auch dem als Intermediat entstehenden Lithiumsuperoxid  $\text{LiO}_2$  eine wichtige Bedeutung zukommt.<sup>[141]</sup> Superoxidische Spezies zeigen je nach eingesetztem Kation unterschiedliche Stabilitäten und Lebensdauern. Das Lithiumsuperoxid ist in aprotischen Elektrolyten vergleichsweise chemisch instabil, sodass sich mehr oder weniger direkt der weitere Reduktionsschritt oder die Disproportionierung anschließen.<sup>[125]</sup> In welchem Maße das  $\text{LiO}_2$  gebildet wird und wie der Bildungsmechanismus zum  $\text{Li}_2\text{O}_2$  weiter verläuft, hängt z.B. wiederum stark vom eingesetzten Lösungsmittel,<sup>[125,129]</sup> vom Entladepotential bzw. der Stromdichte,<sup>[129,130,142]</sup> vom Anion des eingesetzten Lithiumsalzes<sup>[131,143]</sup> oder vom Wassergehalt des Elektrolyten<sup>[132,144]</sup> ab, worauf jeweils im weiteren Verlauf des Kapitels genauer eingegangen wird. Aber auch das verwendete Kathodenmaterial kann den Mechanismus beeinflussen.<sup>[145,146]</sup> Während des Entladevorgangs kann auf kohlenstoffbasierten Elektroden auch Lithiumcarbonat als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet werden.<sup>[146]</sup> Bei anderen Elektrodenmaterialien, wie z.B. Edelmetallen, an die der Sauerstoff während des Entladeprozesses leichter adsorbieren kann, wird zusätzlich vermehrt das Lithiumoxid  $\text{Li}_2\text{O}$  als Entladeprodukt beobachtet.<sup>[145]</sup>

In Bezug auf das Lösungsmittel ist die Donorzahl (*Donor Number*, DN) eine wichtige Kenngröße, um die Art der Entladeprodukte vorhersagen zu können.<sup>[125,147]</sup> Sie ist ein Maß für die Basizität des Lösungsmittels und hat damit Einfluss darauf, ob sich das  $\text{Li}_2\text{O}_2$  z.B. durch die elektrochemische Reduktion des Superoxids (Reaktionsgleichungen **III** bis **V**) über einen sogenannten Oberflächenprozess bildet. Dem gegenüber steht die Alternative der Bildung über den Pfad der Disproportionierung (Reaktionsgleichung **VII**) in einem Prozess aus der Lösung heraus (vgl. Abb. 2.23).<sup>[129]</sup> Ob bzw. in welchem Maße z.B. der Prozess aus der Lösung heraus und damit die Disproportionierung bevorzugt wird, kann grundsätzlich über die *hard and soft acids and bases*-Theorie (HSAB)<sup>[148]</sup> vorhergesagt werden. Nach der HSAB-Theorie muss zwischen harten und weichen LEWIS-Säuren und -Basen unterschieden werden. Lithiumionen  $\text{Li}^+$  sind sehr klein und besitzen daher eine hohe Ladungsdichte. Das macht sie zu harten LEWIS-Säuren, die entsprechend bevorzugt mit harten LEWIS-Basen Paare bilden. Die Superoxidionen  $\text{O}_2^-$  stellen jedoch im Vergleich eher weiche LEWIS-Basen dar, sodass sie nicht bedingungslos zur Paarbildung für die Lithiumkationen in Frage kommen.<sup>[125]</sup> Findet der Entladeprozess aber in einem Lösungsmittel mit hoher DN statt, werden die Lithiumkationen von den Lösungs-

mittelmolekülen besser komplexiert. Eine hohe DN des Lösungsmittels bedeutet eine größere Basizität, was die Paarbildung für die harten  $\text{Li}^+$ -Kationen erleichtert. Durch die Komplexierung des  $\text{Li}^+$  durch typischerweise vier Lösungsmittelmoleküle<sup>[149]</sup> wird dessen Acidität herabgesetzt, wodurch das weiche  $\text{O}_2^-$ -Ion zur Paarbildung eher in Frage kommt. Dies führt wiederum zu einer erhöhten Lebensdauer des gebildeten Superoxids in Lösung,<sup>[125,129]</sup> sodass nach diesem Szenario anschließend bevorzugt die Disproportionsreaktion aus der Lösung heraus stattfinden wird. Im Gegenzug dazu kann das Superoxid in einem Lösungsmittel mit geringer DN nicht gut solvatisiert und stabilisiert werden, sodass sich eine schnelle zweite Reduktion des  $\text{LiO}_2$  zu  $\text{Li}_2\text{O}_2$  über den Oberflächenprozess anschließen wird. Daher ergibt sich für die Solvatisierung des Lithiumsuperoxids  $\text{LiO}_2$  das in folgender Reaktionsgleichung **VIII** dargestellte Gleichgewicht zwischen adsorbiertem (ad) und solvatisiertem (solv) Zustand.<sup>[129]</sup>



Zusätzlich können sich weitere Spezies in Form von Ionenpaaren oder Clustern bilden.<sup>[141,150]</sup> Die Konkurrenz der beiden Pfade (Oberflächenprozess vs. Prozess aus der Lösung heraus) ist in Abbildung 2.23 nochmals gezeigt. Das Sternchen (\*) symbolisiert den adsorbierten Zustand.

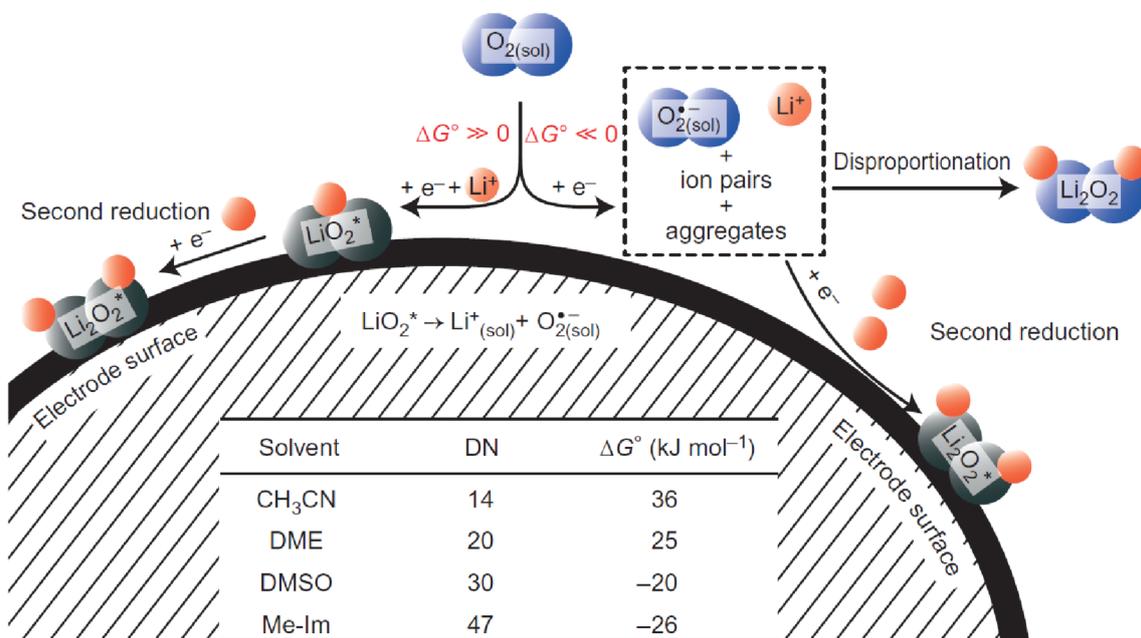


Abb. 2.23: Darstellung der Konkurrenz der  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Bildung über den Oberflächenprozess und über den Prozess aus der Lösung heraus.<sup>[129]</sup>

Für die vier Standardlösungsmittel Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), DME, DMSO und Me-Im sind ergänzend die DN angegeben. Für die zwei Lösungsmittel mit geringerer DN ist hier eher

die zweite Reduktion bevorzugt, erkennbar an dem positiven Wert der freien Standard-GIBBS-Energie  $\Delta G^\circ$ , wonach das Gleichgewicht in Abbildung 2.23 und in der Reaktionsgleichung **VIII** auf der linken Seite liegt. Die beiden Lösungsmittel mit höherer DN weisen eine negative freie Standard-GIBBS-Energie auf, sodass das Gleichgewicht demnach auf der rechten Seite liegt. Hier wird eher die Disproportionierung bevorzugt.

Da für den Oberflächenprozess ein zweites Elektron von der Elektrode auf das  $\text{LiO}_2$  übertragen werden muss, was durch die isolierenden Eigenschaften des Lithiumperoxids  $\text{Li}_2\text{O}_2$  quasi nur direkt an der freien Elektrodenoberfläche stattfinden kann, bilden sich hierbei bevorzugt kleine Partikel, die zu einer dünnen, homogenen Schicht im unteren Nanometerbereich zusammenwachsen. Dadurch ist die Elektrodenoberfläche allerdings recht schnell passiviert, was sich in geringen Kapazitäten äußert, erkennbar am Erreichen des *Sudden Death*.<sup>[23,121,132]</sup> Im Vergleich dazu hat das über die Disproportionierung gebildete  $\text{Li}_2\text{O}_2$  eher die Form von größeren, oft toroidalen Partikeln und die Zelle weist höhere Kapazitäten und geringere Überspannungen auf.<sup>[151]</sup> Diese Formen sind schematisch in Abbildung 2.24 gezeigt.

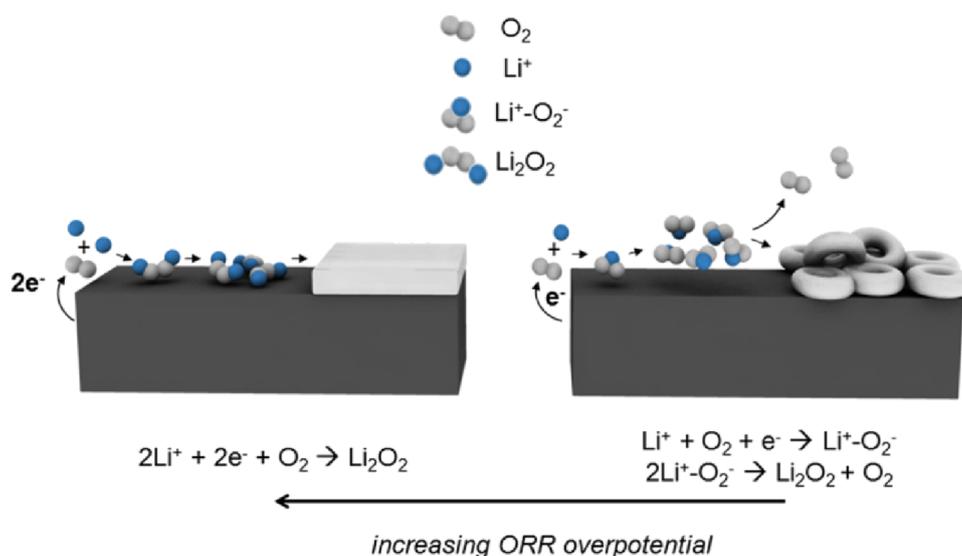


Abb. 2.24: Schematische Darstellung der Morphologie des Hauptladeprodukts  $\text{Li}_2\text{O}_2$  nach Bildung über den Oberflächenprozess (links) und über den Prozess aus der Lösung heraus (rechts).<sup>[152]</sup>

Vor allem für den Fall der Verwendung von Lösungsmitteln mit mittleren DN reicht die DN alleine jedoch nicht aus, um eine genaue Vorhersage über die Entstehung des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  treffen zu können. Hier werden in der Literatur sowohl der Oberflächenprozess, als auch die Disproportionierung beobachtet.<sup>[22,153]</sup> Dies gilt z.B. auch für das oben schon genannte und auch in dieser Dissertation verwendete DME.<sup>[24]</sup> Kommen solche Elektrolyte zum Einsatz, wird der Reaktionspfad von der eingesetzten Stromdichte bzw. Überspannung

bestimmt.<sup>[129,130,142]</sup> In Abbildung 2.25 ist beispielsweise eine Grafik gezeigt, die den Zusammenhang zwischen der DN des Lösungsmittels und dem Entladepotential darstellt. Dabei entspricht ein niedriges Entladepotential  $E(V)$  einer hohen kathodischen Überspannung in Bezug auf das Standardreduktionspotential des Sauerstoffes von 2,96 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .<sup>[130]</sup>

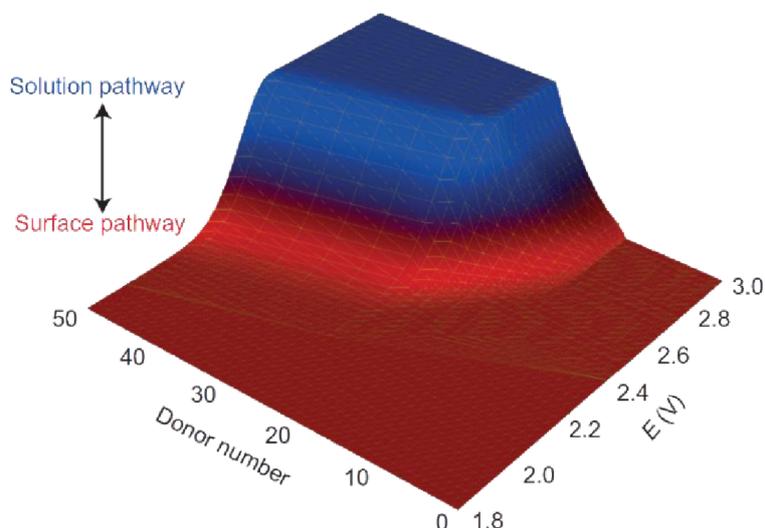


Abb. 2.25: Zusammenhang der DN eines Lösungsmittels mit dem Entladepotential  $E(V)$  zur Vorhersage der  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Bildung über den Oberflächenprozess oder den Prozess aus der Lösung heraus.<sup>[129]</sup>

Hier wird deutlich, dass gerade im Übergangsbereich sowohl die DN als auch die Überspannung schon bei kleinen Änderungen deutliche Auswirkungen auf den Mechanismus haben können. Bei gleichbleibender, mittlerer DN findet der Oberflächenprozess (rot) bevorzugt bei niedrigeren Entladepotentialen (größeren Überspannungen) statt. Dementsprechend wird der Oberflächenprozess auch bei gleichbleibendem, mittlerem Entladepotential und gleichzeitig niedriger DN bevorzugt.

Wie Abbildung 2.26 zeigt, hat die verwendete Stromdichte ebenfalls nach einem ähnlichen Prinzip Einfluss auf den Reaktionspfad, da Strom und Überspannung direkt miteinander zusammenhängen. Je niedriger die verwendete Stromdichte gewählt wird (entspricht niedriger Überspannung), desto eher ist die Disproportionierung aus der Lösung heraus der bevorzugte Reaktionspfad, da weniger Elektronen über die Elektrode auf das Superoxid übertragen werden. Hierbei ergibt sich das  $\text{Li}_2\text{O}_2$  als kristallines Produkt, wohingegen bei hohen Stromdichten durch die vermehrte Bildung vieler kleiner, initialer Keime über den Oberflächenprozess dünne, quasi-amorphe Schichten gebildet werden.<sup>[130,142]</sup>

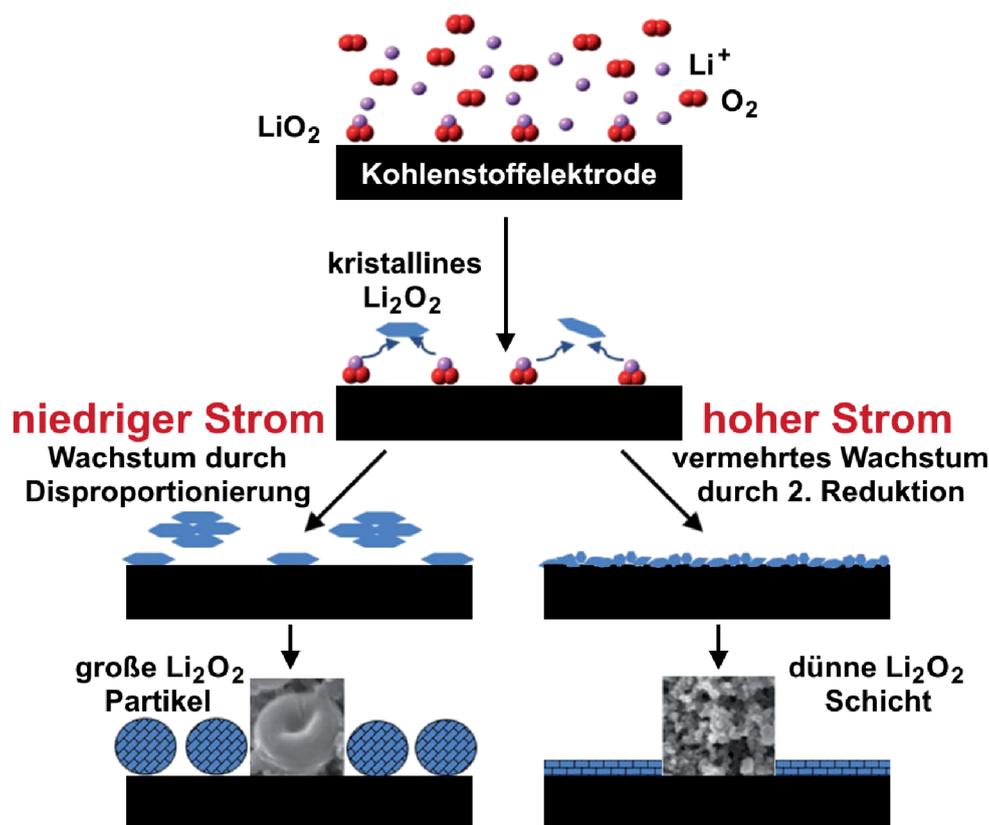


Abb. 2.26: Zusammenhang der gewählten Stromdichte mit den bevorzugten Reaktionspfaden zur Bildung des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  über den Oberflächenprozess oder aus der Lösung heraus. Entnommen aus [130], bearbeitet.

Zusätzlich können das Anion des gelösten Leitsalzes und der Wassergehalt des Elektrolyten eine entscheidende Rolle spielen.<sup>[131]</sup> In der Literatur finden sich Untersuchungen und Beschreibungen zu Experimenten mit aprotischen Lösungsmitteln, zu denen gezielt unterschiedliche, aber definierte Wasseranteile zugegeben wurden. Bei ansonsten konstant gehaltenen Entladeparametern wurde mit steigendem Wassergehalt eine Vergrößerung der Kapazität und Partikeldurchmesser,<sup>[132,144]</sup> aber auch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Entladeprodukte<sup>[137]</sup> festgestellt. Unter Anwesenheit von Wasser wird häufig ein Entlademechanismus über die Bildung des Lithiumhydroxids  $\text{LiOH}$  diskutiert.

Wird das Leitsalz verändert, genauer gesagt ein anderes Anion verwendet, hat die Assoziationsstärke des Anions ebenfalls Einfluss auf die Bildung der Entladeprodukte.<sup>[131,143]</sup> Neben der Solvatisierung des Lithiumkations durch das Lösungsmittel, kann dessen Acidität ebenfalls durch ein entsprechendes Anion, welches stark an das Lithiumkation bindet, herabgesetzt werden.<sup>[154]</sup> Dadurch werden superoxidische Spezies (Anionen oder Radikale) in der Lösung wiederum besser stabilisiert, und es wird eine Verschiebung vom Oberflächenprozess zum Bildungsprozess aus der Lösung heraus beobachtet. Die verschiedenen Einflüsse des Lösungsmittels, Anions und Wassergehalts im Elektrolyten auf

die Konkurrenz der Bildungsmechanismen und Morphologie sind in Abbildung 2.27 in einer Übersicht zusammengefasst. Wie oben erklärt, müssen dabei die Überspannung bzw. Stromdichte und das Elektrodenmaterial zusätzlich berücksichtigt werden.

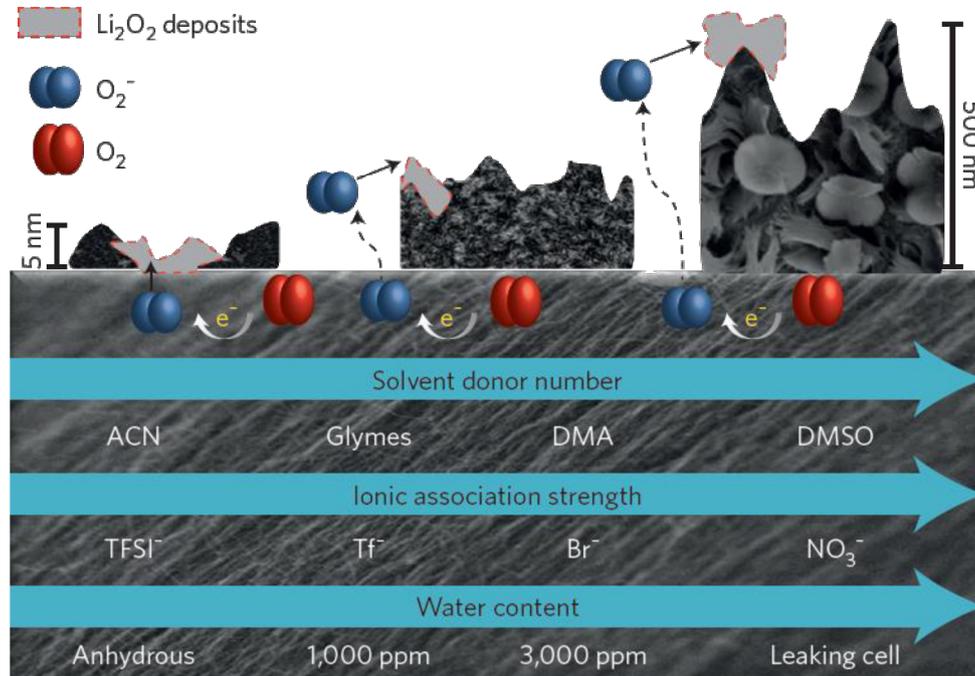


Abb. 2.27: Einfluss der Elektrolytzusammensetzung aus Lösungsmittel, Anion des Leitsalzes und Wassergehalt auf die Bildung bzw. Morphologie der Entladeprodukte.<sup>[143]</sup>

Die in dieser Dissertation gebauten Batteriezellen beinhalten DME als Lösungsmittel mit LiTFSI als Leitsalz, sodass durch die gewählten Entladebedingungen von hohen Überspannungen gezielt dünne Schichten über den Oberflächenprozess erzeugt werden konnten. Auf diese Weise ist es möglich, die Transportmechanismen innerhalb des Entladeprodukts  $\text{Li}_2\text{O}_2$  genauer zu charakterisieren. Grundlegende, in der Literatur oft kontrovers diskutierte Transportmechanismen werden im nachfolgenden Unterkapitel 2.2.3 vorgestellt.

### 2.2.3 Transportmechanismen der aktiven Spezies innerhalb der Zelle

Die konkurrierenden Prozesse von Dünnschichtbildung über den Oberflächenprozess und Partikelwachstum über den Prozess aus der Lösung setzen unterschiedliche Transportmechanismen der aktiven Spezies voraus. Diese Transportmechanismen beinhalten sowohl die Bewegung der Lithiumkationen und der verschiedenen Sauerstoffspezies als auch die der Elektronen. Verschiedene Theorien unterscheiden dabei zwischen einer Be-

wegung innerhalb des Volumens des Elektrolyten hin zu freien Stellen an der Elektrodenoberfläche<sup>[121,155]</sup> und einer Bewegung durch die feste Phase des bereits gebildeten Entladeprodukts.<sup>[22,135]</sup> Hierbei wird wiederum sowohl die Bewegung der Lithiumkationen und Sauerstoffspezies durch bereits gebildetes  $\text{Li}_2\text{O}_2$  hin zur inneren Grenzfläche Elektrode/ $\text{Li}_2\text{O}_2$  als auch die Bewegung von Elektronen hin zur äußeren Grenzfläche  $\text{Li}_2\text{O}_2$ /Elektrolyt diskutiert.<sup>[156]</sup> Die Bewegung des Lithiums und des Sauerstoffes durch das Entladeprodukt hin zur inneren Grenzfläche wird dabei allerdings als „exotischer“ Mechanismus bezeichnet, dessen genaue Transportprozesse noch nicht geklärt sind (vgl. auch Abb. 2.29 (e)).<sup>[155]</sup> Diese Bewegungsrichtungen sollen zur besseren Veranschaulichung stark vereinfacht in nachstehender Abbildung 2.28 nochmals dargestellt werden.

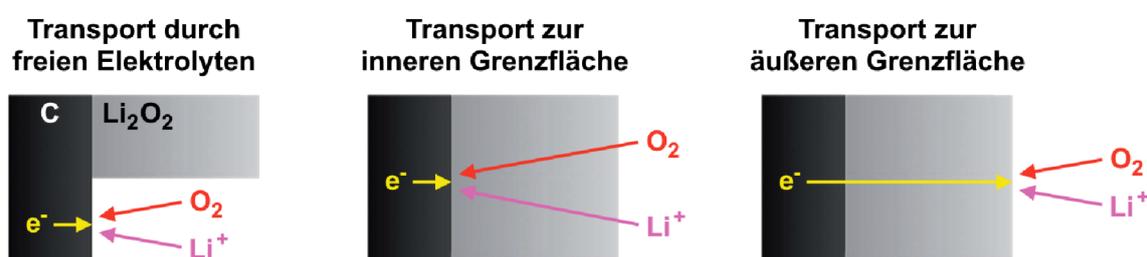


Abb. 2.28: Unterschiedliche Bewegungsrichtungen für die an der Entladereaktion beteiligten Lithiumkationen, Sauerstoffspezies und Elektronen. Der Transport kann im freien Elektrolytvolumen oder durch die feste Phase des Entladeprodukts  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zur inneren oder äußeren Grenzfläche hin stattfinden. In Anlehnung an Abb. 2.29,<sup>[155]</sup> bearbeitet.

Für die Bildung des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  über den Pfad der Disproportionierung ist anzunehmen, dass die erste Reduktion des Sauerstoffes an einer äußeren Grenzfläche stattfindet. Das entspricht einer Reduktion an der freien Elektrodenfläche oder an der Grenzfläche  $\text{Li}_2\text{O}_2$ /Elektrolyt. Die Wahrscheinlichkeit für eine Reduktion an der freien Elektrodenfläche ist jedoch deutlich höher, da das im ersten Reduktionsschritt gebildete Superoxid vor der Disproportionierung in Lösung geht und sich somit auf bereits gebildetem  $\text{Li}_2\text{O}_2$  abscheiden kann. Dadurch wird die Elektrodenfläche weniger stark bzw. langsamer passiviert und die Elektronen sind nicht gezwungen, sich entlang des beschwerlicheren Transportweges durch das elektronisch isolierende  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zu bewegen.

Für die Bildung der Dünnschicht, was einer sehr schnellen Passivierung der Elektrode entspricht, kommt jedoch sowohl die äußere, als auch die innere Grenzfläche als Ort für den Elektronenübertrag in Frage. Wo die Reduktion tatsächlich stattfindet und auf welchem Transportmechanismus sie beruht, wird in der Literatur teils sehr kontrovers diskutiert. So wird z.B. der Transport der Elektronen anhand erhöhter elektronischer Leitfähigkeiten in unterschiedlich kristallinen Bereichen im Entladeprodukt,<sup>[146,157]</sup> über Tunnel-

prozesse<sup>[22,23,158]</sup> oder entlang von verschiedenen Defekten wie Korngrenzen untersucht.<sup>[155]</sup> Dahingegen soll ein Massentransport der Lithiumkationen und des Sauerstoffs ebenfalls entlang von Defekten im Entladeprodukt<sup>[155]</sup> oder einfach innerhalb des freien Elektrolytvolumens<sup>[121]</sup> stattfinden können. Abbildung 2.29 fasst diese unterschiedlichen Transportprozesse zusammen.

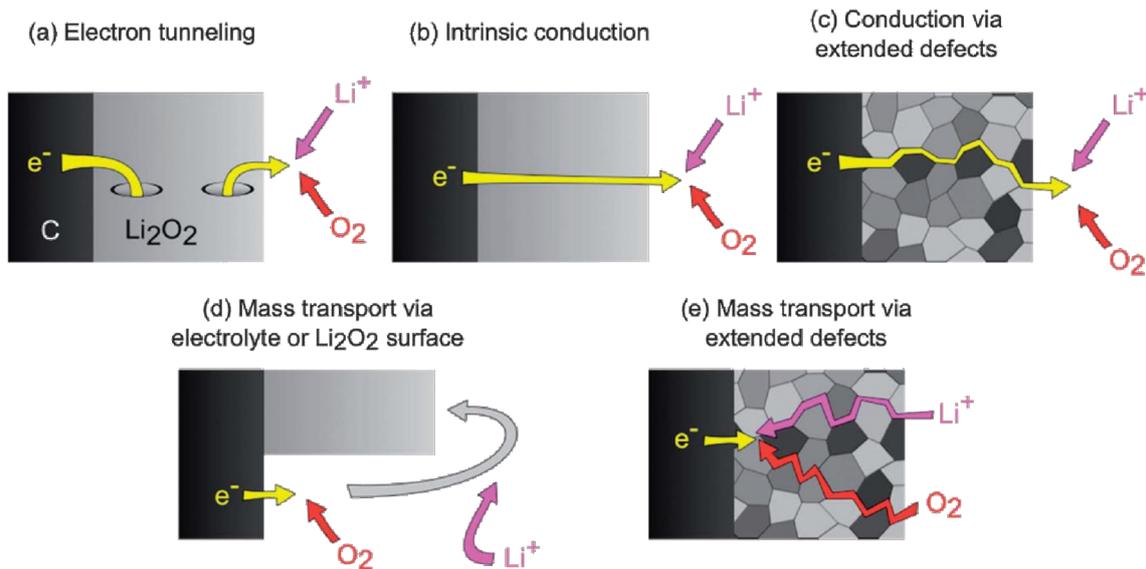


Abb. 2.29: Unterschiedliche Transportprozesse für die Elektronen bzw. Lithiumkationen und den Sauerstoff zur inneren oder äußeren Grenzfläche.<sup>[155]</sup>

Der Massentransport durch den Elektrolyten zu freien Stellen auf der Elektrodenoberfläche (Abb. 2.29 (d)) spielt während der Dünnschichtbildung in allen Modellen auf jeden Fall mindestens zu Beginn des Entladeprozesses eine wichtige Rolle. Hier stellt sich jedoch die grundsätzliche Frage, ob die  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht in ihrer Dicke nach einer ersten Bedeckung der Elektrodenoberfläche überhaupt noch signifikant weiter anwachsen kann. In der Literatur sind deutlich unterschiedliche Sichtweisen zu dieser Fragestellung zu finden. Während die einen von einer sehr dünnen, homogenen Schicht auf der Elektrode ausgehen, die nach vollständiger Bedeckung der Oberfläche noch weiter in der Dicke zunimmt (homogenes Wachstum, Abb. 2.29 (a)-(c)+(e)),<sup>[22,157,158]</sup> beschreiben andere in Abhängigkeit von der Elektrodenbeschaffenheit ein Modell zur Keimbildung mit Partikelwachstum.<sup>[121,159]</sup> Hiernach bilden sich bei entsprechenden Entladebedingungen viele kleine Keime, die solange an Größe zunehmen, bis sie zusammenwachsen (heterogenes Wachstum, Abb. 2.29 (d)). Abbildung 2.30 zeigt, dass an diesem Punkt kaum bis keine freie Fläche mehr vorhanden sein soll und die  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Bildung somit zum Erliegen kommt.

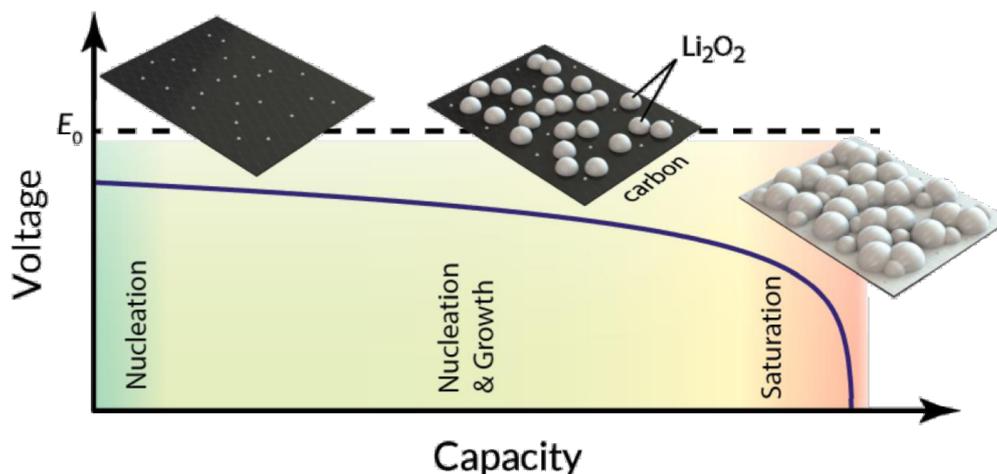


Abb. 2.30: Keimbildung und Partikelwachstum des Entladeprodukts  $\text{Li}_2\text{O}_2$  im Verlauf des Entladeprozesses. Sobald die Elektrodenfläche nahezu vollständig bedeckt ist, kommt die Bildung zum Erliegen (*Sudden Death* in der Entladekurve).<sup>[121]</sup>

Bei diesem Wachstumsmechanismus findet demnach kein Massen- oder Ladungstransport durch die  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht statt. Hier sind die Bildung des Entladeprodukts und die damit zusammenhängende Zellkapazität lediglich vom Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche abhängig. Die freie Fläche ist also limitierend.<sup>[121,151]</sup> Dem gegenüber stehen Bildungsprozesse, bei denen die Schichtdicke limitierend ist.<sup>[22,23,158]</sup> Hierbei werden nach der ersten Bedeckung der Elektrodenfläche die in Abbildung 2.29 gezeigten, unterschiedlichen Transportprozesse der beteiligten Spezies durch das Entladeprodukt diskutiert, die selbst wiederum durch verschiedene Faktoren limitiert werden. Neben dem eigentlichen Transportmechanismus steht auch die damit zusammenhängende Lokalisierung der  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Abscheidung im Fokus. Wie die Abbildungen 2.28 und 2.29 zeigen, wird hier unterschieden zwischen einem  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Wachstum von außen (äußere Grenzfläche  $\text{Li}_2\text{O}_2$ /Elektrolyt) und von innen (innere Grenzfläche Elektrode/ $\text{Li}_2\text{O}_2$ ).

Wird z.B. der Elektronentransport durch die Schicht betrachtet (Abb. 2.29 (a)-(c), Wachstum von außen), ergibt sich die elektronische Leitfähigkeit bzw. der elektronische Widerstand der Schicht als limitierender Faktor.<sup>[142,146]</sup> Durch das Vorhandensein von unterschiedlich kristallinen Phasen innerhalb des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ergeben sich Bereiche mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten innerhalb der Schicht. Hoch kristallines  $\text{Li}_2\text{O}_2$  soll dabei ionische und elektronische Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-19}$  bis  $10^{-20} \text{ S cm}^{-1}$  besitzen.<sup>[155,157]</sup> Das nanokristalline  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , welches am wahrscheinlichsten in der Li-O<sub>2</sub>-Zelle vorliegt, besitzt mit  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  bereits eine deutlich höhere Gesamtleitfähigkeit. Dabei liegt die elektronische Leitfähigkeit mit  $9 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$  deutlich unter der ionischen und macht demnach nur einen kleinen Anteil an der gesamten elektrischen Leitfähigkeit aus.<sup>[146,160]</sup>

Amorphes  $\text{Li}_2\text{O}_2$  weist im Vergleich dazu mit  $2 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  die höchste ionische Leitfähigkeit als Hauptanteil auf.<sup>[157]</sup> Erhöhte Leitfähigkeiten bei immer geringerer Kristallinität bis hin zu amorphem  $\text{Li}_2\text{O}_2$  wurden durch eine Erhöhung der Defektanzahl begründet.<sup>[146]</sup> Dabei ergibt sich eine Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von *hole polarons* (positiv geladene Fehlstellen) und für die ionische Leitfähigkeit von Li-Fehlstellen (negativ geladene Fehlstellen).<sup>[156,161]</sup> So soll der Gesamtelektronentransport durch die Schicht anhand von höheren Leitfähigkeiten in weniger kristallinen Teilbereichen des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  erklärt werden. Innerhalb dieser Teilbereiche sind wiederum bei geringerer Kristallinität die vermehrt auftretenden Defekte für diese Erhöhung verantwortlich.

Die elektronische Leitfähigkeit wird aber teils auch auf das Tunneln der Elektronen entlang von Löchern durch die  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht zurückgeführt.<sup>[22,23]</sup> Demnach ist das Schichtwachstum abhängig vom Aufrechterhalten des Tunnelstroms und endet, wenn die Schicht hierfür zu dick wird. Solche Schichtdicken liegen nach Angaben in der Literatur um die 5 nm.<sup>[155]</sup>

Bei Betrachtung des Wachstumsprozesses an der inneren Grenzfläche (Abb. 2.29 (e)) wandern nicht die Elektronen durch die Schicht, sondern die Lithiumkationen und die Sauerstoffspezies. Hier wurden durch Sauerstoff-Isotopenexperimente Beobachtungen festgehalten, bei denen die Sauerstoffatome nach Bilden einer  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht von innen heraus durch ihr Isotop langsam ersetzt werden.<sup>[135]</sup> Zusätzlich wurde durch die Verwendung von Lithium-Isotopen ebenfalls ein Austausch der Lithiumkationen innerhalb der Schicht beobachtet.<sup>[162]</sup> Der Transportmechanismus, der dem zugrunde liegt, soll wie oben beschrieben ebenfalls entlang von Defekten und Fehlstellen ablaufen.

Um grundsätzlich zwischen homogenem und heterogenem Wachstum und damit zusammenhängend zwischen einem Wachstum an der äußeren oder inneren Grenzfläche unterscheiden zu können, ist demnach als erstes eine genaue Kenntnis über den freien Oberflächenanteil auf der Elektrode nötig. Erst unter dieser Voraussetzung können dichte Schichten tatsächlich identifiziert werden, an denen wiederum ein möglicher Transportprozess durch die Schicht untersucht werden kann. Hierzu wurde in der Literatur z.B. vermehrt der Ladungstransferwiderstand der Sauerstoffreduktion herangezogen, aus dessen exponentieller Zunahme Rückschlüsse auf die Dichtigkeit und den Transportmechanismen durch die Schicht gezogen wurden.<sup>[22,23,160]</sup> Das Vorhandensein einer nachweislich dichten Schicht war allerdings nicht immer zweifelsfrei gegeben. Wie diese Dissertation zeigt, kann aber mit einfachen Methoden durch den Einsatz von Redox-Sonden-Molekülen der dichte Charakter der Schicht und der Bedeckungsgrad genau identifiziert werden, worauf wiederum weitere Transportuntersuchungen aufbauen können.

### 3 Kumulativer Teil

Der kumulative Teil dieser Dissertation enthält jeweils eine kurze Einleitung mit folgender Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion des Eigenanteils der beiden während der Promotion entstandenen Veröffentlichungen. Diese Publikationen sind in englischsprachigen Fachzeitschriften erschienen, sodass die Inhalte zur Darstellung und Diskussion in der hier vorliegenden Dissertation übersetzt wurden. Darüber hinaus wurden manche Abbildungen aus Übersichtsgründen für einen besseren Lesefluss in ihrer Anordnung vereinzelt geändert. Die Originale der Publikation bzw. des Manuskripts, für welches der Veröffentlichungsprozess zum Zeitpunkt des Einreichens dieser Dissertation noch nicht abgeschlossen war, befinden sich im Anhang. Sie können für detailliertere Informationen herangezogen werden. Die Genehmigung für das Verwenden und Abdrucken der Publikationen im Rahmen dieser Arbeit wurde im Vorfeld eingeholt, das Recht zur Veröffentlichung liegt jedoch weiterhin bei den jeweiligen Verlagen.

Die hier zusammengefassten Ergebnisse entstammen aus den beiden folgenden Publikationen:

S. Pfeifer, F. Ackermann, F. Sälzer, M. Schönhoff, B. Roling, „Quantification of Cation-Cation, Anion-Anion and Cation-Anion Correlations in Li Salt / Glyme Mixtures by combining Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy with Diffusion and Electro-phoretic NMR”, submitted to *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**.

S. Müller, W. Zhou, A. Ramanayagam, B. Roling, „Electron and Molecule Transport across Thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Layers: How Can Dense Layers Be Distinguished from Porous Layers?”, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 6388-6394.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b12243

### **3.1 Quantifizierung von Kation-Kation-, Anion-Anion- und Kation-Anion-Korrelationen in Li-Salz / Glyme-Mischungen durch Kombination von Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie mit Diffusions- und Elektrophoretischer NMR**

---

---

Submitted to *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020.

#### **Quantification of Cation-Cation, Anion-Anion and Cation-Anion Correlations in Li Salt / Glyme Mixtures by combining Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy with Diffusion and Electrophoretic NMR**

S. Pfeifer, F. Ackermann, F. Sälzer, M. Schönhoff, B. Roling

---

---

#### **3.1.1 Einleitung zur Veröffentlichung**

In der im Folgenden zusammengefassten Publikation werden die interionischen Wechselwirkungen, welche besonders bei konzentrierten Elektrolyten innerhalb einer Lithiumionen-Batterie einen signifikanten Einfluss auf die übergeordneten Elektrolyteigenschaften zeigen, untersucht. Durch die gegenseitige Beeinflussung der Ionen untereinander werden diese in ihrer Bewegungsrichtung zum Teil stark eingeschränkt, was sich negativ auf den Ladungstransport innerhalb eines solchen Elektrolyten auswirken kann. Das Verständnis dieser als positive oder negative (Anti)korrelationen bezeichneten Wechselwirkungen ist daher ausschlaggebend für eine genaue Abstimmung der Elektrolyteigenschaften und seiner Zusammensetzung. Die (Anti)korrelationen können unter Zuhilfenahme des ONSAGER-Formalismus über Leitfähigkeitskoeffizienten als Anteil an der ionischen Leitfähigkeit beschrieben werden. Zu diesem Zweck werden in der Veröffentlichung zwei Quasi-ionische Flüssigkeiten (LiTFSI/G4 und LiFSI/G4) als konzentrierte Elektrolytsysteme inklusive einer Verdünnungsreihe mit zwei zusätzlichen LiFSI/G4-Konzentrationen betrachtet. Durch die Kombination der drei verschiedenen Methoden der Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie (*Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy*, VLF-IS), gepulsten Feldgradienten-Kernspinresonanz (*Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance*, PFG-NMR) und elektrophoretischen Kernspinresonanz (*electrophoretic Nuclear Magnetic Resonance*, eNMR) im Rahmen des ONSAGER-Formalismus werden die unterschiedlichen ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten für die genannten Elektrolytsysteme quantifiziert. Auf diese Weise kann zum einen der Einfluss

der Konzentration, zum anderen der Einfluss des eingesetzten Anions auf die verschiedenen Ionen-Korrelationen beobachtet werden.

Eine kleinteilige Aufspaltung der unterschiedlichen Korrelationsbeiträge ermöglicht die Erstellung einer Übersicht in Form eines anschaulichen Diagramms bezüglich der Auswirkungen der Korrelationen auf die unterschiedlichen, in der Publikation bestimmten Lithiumionen-Überführungszahlen  $t_+^u$  und  $t_+^{abc}$ . Durch eine genauere Betrachtung des Zusammenhangs der verschiedenen Korrelationen mit dem inversen HAVEN-Verhältnis  $H_R^{-1}$  kann in der Publikation zusätzlich gezeigt werden, dass ein oftmaliges Gleichsetzen von  $H_R^{-1}$  mit der Ionizität einen weit verbreiteten Irrtum darstellt, da die erhaltenen Ergebnisse im deutlichen Widerspruch zu Kontaktionenpaarbildungstheorien stehen.

Darüber hinaus wird mittels linearer Antworttheorie ein Zusammenhang der verschiedenen Leitfähigkeitskoeffizienten und Transportgrößen zu Fluktuationen des Massenschwerpunktes und Dipols vorgestellt. Es kann gezeigt werden, dass der Transport der Lithiumkationen unter anionenblockierenden Bedingungen in einer Batterie maßgeblich durch Massenschwerpunktsfluktuationen bestimmt wird, die daher in zukünftigen theoretischen Betrachtungen oder Modellierungen bewusster mit einbezogen werden müssen.

#### 3.1.2 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Zur Quantifizierung der ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten mussten zunächst einige Transportgrößen in separaten Experimenten bestimmt werden. Zu diesen Transportgrößen zählen zum einen die ionischen Leitfähigkeiten  $\sigma_{ion}$  der unterschiedlichen Elektrolytmischungen, welche in Leitfähigkeitsmessungen ermittelt und in Form eines ARRHENIUS-Plots in Abbildung 3.1 a) temperaturabhängig dargestellt werden. Die niedrigste Leitfähigkeit kann für die LiTFSI/G4 1:1-Mischung beobachtet werden, wohingegen die Leitfähigkeiten der LiFSI/G4 1:1-, 1:1,5- und 1:2-Mischungen darüber liegen und mit zunehmender Verdünnung ansteigen. Alle weiteren Experimente werden anschließend bei einer festen Temperatur von 30 °C durchgeführt.

Zum anderen werden die verschiedenen mobilitätsbasierten Lithiumionen-Überführungszahlen  $t_+^u$  und Lithiumionen-Überführungszahlen unter anionenblockierenden Bedingungen  $t_+^{abc}$  benötigt. Um  $t_+^{abc}$  für die unterschiedlichen Elektrolyte zu bestimmen, wurden abstandsabhängige VLF-IS-Messungen in symmetrischen Lithium|Elektrolyt|Lithium-Zellen vorgenommen, sodass durch den passenden Fit dieser Spektren, beispielhaft für die LiFSI/G4 1:1,5-Mischung in Abbildung 3.1 b) gezeigt, nach Gleichung [3.1] die  $t_+^{abc}$  berechnet werden kann.

$$t_+^{abc} = \frac{R_{bulk}}{R_{bulk} + R_{diff}} \quad [3.1]$$

$R_{bulk}$  beschreibt den aus dem Fit erhaltenen Elektrolytwiderstand und  $R_{diff}$  den erhaltenen Diffusionswiderstand. Die  $t_+^{abc}$  der LiTFSI/G4 1:1-Mischung liegt leicht über der der LiFSI/G4 1:1-Mischung, jedoch steigen die  $t_+^{abc}$  bei zunehmender Verdünnung des LiFSI/G4-Systems spürbar an (vgl. Abb. 3.3 a)).

Desweiteren sind in Abbildung 3.1 c) und d) die erwarteten linearen Abhängigkeiten des Diffusionswiderstandes vom Abstand der Elektroden  $d$  und der Zeitkonstanten  $\tau$  vom Abstandsquadrat der Elektroden  $d^2$  für die LiFSI/G4 1:1,5-Mischung gezeigt.

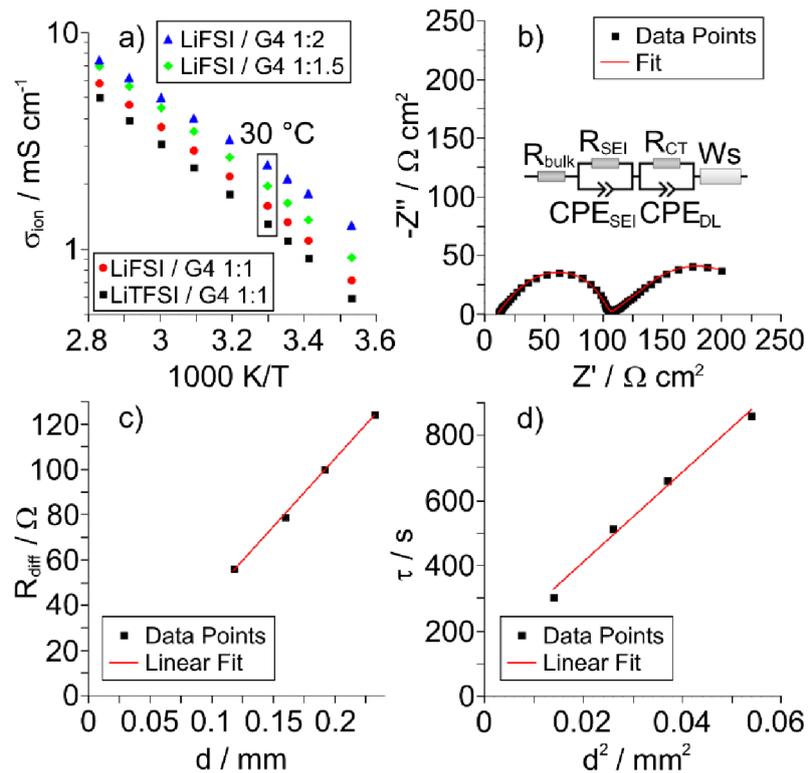


Abb. 3.1: a) ARRHENIUS-Plots der ermittelten Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Lithiumsalz/G4-Mischungen. b) Beispielhaftes Tieffrequenz-Impedanzspektrum für die LiFSI/G4 1:1,5-Mischung bei 30 °C mit zugehörigem Ersatzschaltbild und Fit. c) Diffusionswiderstand  $R_{diff}$  in Abhängigkeit des Elektrodenabstands  $d$  und d) Zeitkonstante  $\tau$  in Abhängigkeit des quadrierten Elektrodenabstands  $d^2$  für die LiFSI/G4 1:1,5-Mischung aus b).

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abbildung 3.1 d) kann der Salzdiffusionskoeffizient  $D_{Salz}$  bestimmt werden. Mit Hilfe des  $D_{Salz}$  wird im weiteren Verlauf wiederum der thermodynamische Faktor  $\Phi$  berechnet, der ebenfalls Teil der vollständigen Beschreibung der Transporteigenschaften eines Elektrolyten ist und in der *Supporting Information* (SI) angegeben wird.

Die mobilitätsbasierte Lithiumionen-Überföhrungszahl  $t_+^u$  wird aus den Mobilitäten  $u_i$  der unterschiedlichen Ionen durch eNMR-Experimenten bestimmt. Durch den in Abbildung 3.2 b) gezeigten linearen Zusammenhang der Phasenverschiebung  $\phi - \phi_0$  der  $^1\text{H}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Signale in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U$  können die Mobilitäten aus der Steigung des erhaltenen Fits im Laborreferenzrahmen (*laboratory reference frame*, LF) ermittelt werden.

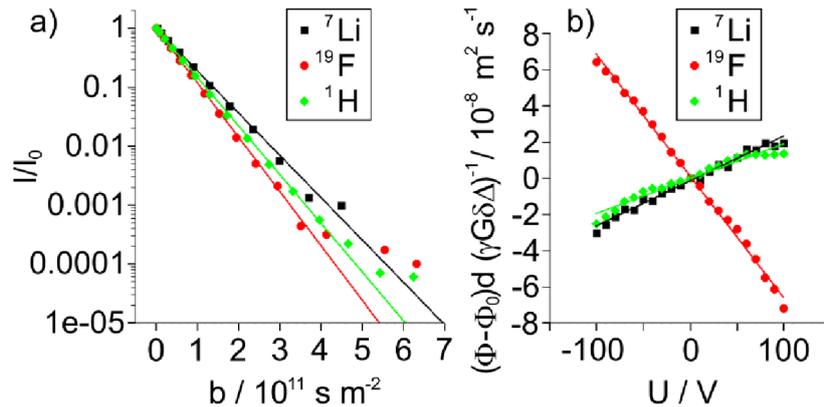


Abb. 3.2: a) Daten der PFG-NMR-Experimente der  $^1\text{H}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Signale und b) Daten der eNMR-Experimente der  $^1\text{H}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Signale für die LiFSI/G4 1:1,5-Mischung.

Da für die weitere Quantifizierung der ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten Impulserhaltung als Voraussetzung gilt, werden die erhaltenen Mobilitäten  $u_i^{LF}$  in einen Massenschwerpunktsreferenzrahmen (*center-of-mass reference frame*, CM) zu  $u_i^{CM}$  überführt und anschließend nach Gleichung [3.2] zur Berechnung der mobilitätsbasierten Lithiumionen-Überföhrungszahl genutzt.

$$t_+^u = \frac{u_+^{CM}}{u_+^{CM} - u_-^{CM}} \quad [3.2]$$

Diese zeigen deutlich höhere Werte als die  $t_+^{abc}$  und nehmen mit steigender Verdünnung ab. Die  $t_+^u$  der LiTFSI/G4 1:1-Mischung besitzt dabei den höchsten Wert (vgl. Abb. 3.3 a)).

Abbildung 3.2 a) zeigt die Daten der PFG-NMR für die gleiche Zusammensetzung von LiFSI/G4 1:1,5. Aus der Signalabschwächung  $I/I_0$  der PFG-NMR können über die Steigungen der Fits die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_i^*$  berechnet werden. Diese werden zur Bestimmung der Lithiumionen-Transportzahl  $t_+^{PFG}$  in Gleichung [3.3] und im weiteren Verlauf zur Bestimmung der *self-parts* der anionischen und kationischen Leitfähigkeitskoeffizienten im Rahmen der Aufspaltung der Ionen-Korrelationen benötigt.

$$t_+^{PFG} = \frac{D_+^*}{D_+^* + D_-^*} \quad [3.3]$$

Die Werte der  $t_+^{PFG}$  sind für alle LiFSI/G4-Mischungen höher als die der  $t_+^u$ , wenn auch die LiFSI/G4 1:1-Mischung sowohl für  $t_+^u$  als auch für  $t_+^{PFG}$  ähnliche Ergebnisse zeigt. Dennoch nehmen die  $t_+^{PFG}$  ebenfalls mit zunehmender Verdünnung ab. Für die LiTFSI/G4 1:1-Mischung weist die  $t_+^{PFG}$  einen niedrigeren Wert als  $t_+^u$  auf. Die unterschiedlichen Lithiumionen-Überföhrungs- bzw. Transportzahlen sind in Abbildung 3.3 a) gezeigt.

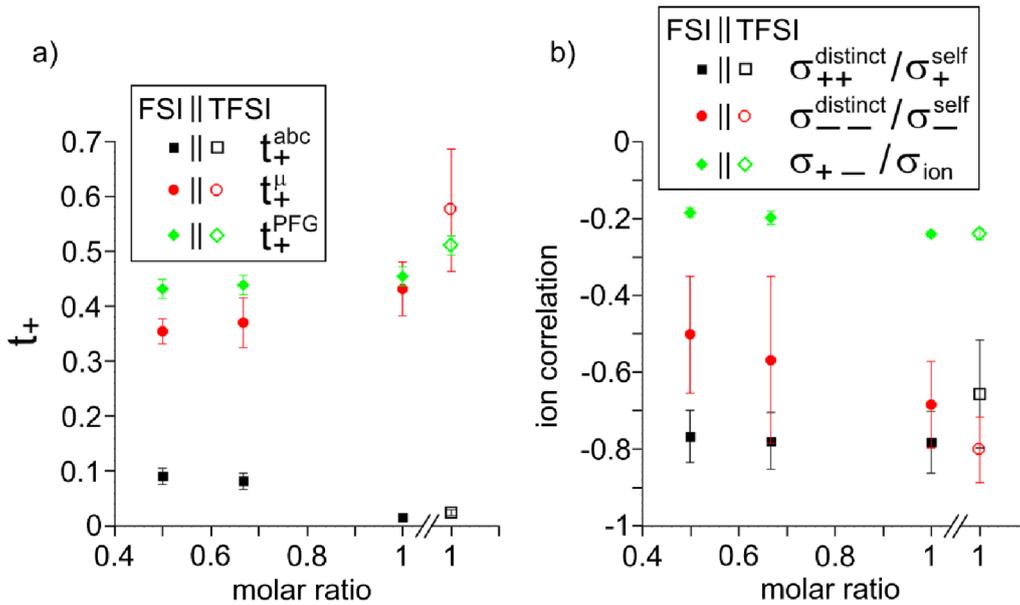


Abb. 3.3: a) Lithiumionen-Überföhrungszahlen  $t_+^{abc}$  und  $t_+^u$  und -Transportzahlen  $t_+^{PFG}$  und  $t_+^u$  und b) Ionen-Korrelationen in Form der Verhältnisse  $\sigma_{++}^{distinct}/\sigma_{++}^{self}$ ,  $\sigma_{--}^{distinct}/\sigma_{--}^{self}$  und  $\sigma_{+-}/\sigma_{ion}$  für die unterschiedlichen Lithiumsalz/G4-Mischungen.

Für die Interpretation und Diskussion der Lithiumionen-Überföhrungs- bzw. Transportzahlen relativ zueinander werden nun die in Abbildung 3.3 b) gezeigten Ionen-Korrelationen benötigt. Diese konnten durch die erstmalige Kombination der unterschiedlichen Messmethoden in dieser Publikation aus rein experimentellen Werten bestimmt werden. Durch Aufstellen und Lösen eines Gleichungssystems basierend auf der ionischen Leitfähigkeit und den beiden Lithiumionen-Überföhrungszahlen  $t_+^u$  und  $t_+^{abc}$  können die drei ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$  und  $\sigma_{+-}$  nach den Gleichungen [3.4] bis [3.6] berechnet werden.

$$\sigma_{++} = \sigma_{ion} \cdot \left( \frac{2 \cdot t_+^u \cdot t_+^{abc} - t_+^{abc} - (t_+^u)^2}{t_+^{abc} - 1} \right) \quad [3.4]$$

$$\sigma_{--} = \sigma_{ion} \cdot \frac{(t_+^u \cdot t_+^{abc} - t_+^{abc} + t_+^u - (t_+^u)^2)^2}{(1 - t_+^{abc})(t_+^{abc} - t_+^u)^2} \quad [3.5]$$

$$\sigma_{+-} = \sigma_{ion} \cdot \left( \frac{t_+^u \cdot t_+^{abc} - t_+^{abc} + t_+^u - (t_+^u)^2}{t_+^{abc} - 1} \right) \quad [3.6]$$

Die kationischen und anionischen Leitfähigkeitskoeffizienten setzen sich dabei jeweils additiv aus ihren *self*- und *distinct-parts* zusammen. Da die *self-parts*, wie bereits erwähnt, direkt aus den Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden können (vgl. Gl. [2.23] und [2.24] der theoretischen Grundlagen dieser Dissertation), sind somit ebenfalls die *distinct-parts* direkt aus den experimentellen Daten zugänglich (vgl. Gl. [2.21] und [2.22] der theoretischen Grundlagen dieser Dissertation).

Mit Hilfe der in Abbildung 3.3 b) gezeigten Verhältnisse der Ionen-Korrelationen können an dieser Stelle einige Schlussfolgerungen festgehalten werden. Durch das negative Vorzeichen der Kation-Kation- und Anion-Anion-Korrelation ( $\sigma_{++}^{distinct} / \sigma_+^{self}$  und  $\sigma_{--}^{distinct} / \sigma_-^{self}$ ) werden für alle Elektrolytmischungen die Beiträge der diffusiven Ionenbewegung zur ionischen Leitfähigkeit herabgesetzt. Somit handelt es sich in beiden Fällen um eine antikorrelierte Bewegung der Ionen. Die stärkere Antikorrelation wird dabei für das schwerere Ion beobachtet, nämlich für das TFSI-Anion im Falle der LiTFSI/G4-Mischung und für das  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  im Falle der LiFSI/G4-Mischungen. Daraus resultiert die Tatsache, dass die  $t_+^u$  im Falle des LiTFSI-Elektrolyten größer als  $t_+^{PFG}$  ist. Hier wird der anionische Beitrag stärker herabgesetzt als der kationische. Die sehr niedrige  $t_+^{abc}$  wird hingegen durch den Beitrag der Kation-Anion-Antikorrelation ( $\sigma_{+-} / \sigma_{ion}$ ) verursacht. Diese Antikorrelation wird hervorgerufen durch das Prinzip des Impulserhalts im System. Ein elementarer Sprung der  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$ -Komplexe findet auf kürzeren Zeitskalen statt als das G4-Molekül an das  $\text{Li}^+$  gebunden vorliegt. Daher kann kein Impulsübertrag zwischen den Ionen und ungebundenen G4-Molekülen stattfinden, sodass der Impuls der Ionen erhalten bleibt.

Abbildung 3.4 veranschaulicht die einzelnen Korrelationsbeiträge und deren Auswirkung auf die beiden Lithiumionen-Überföhrungszahlen  $t_+^u$  und  $t_+^{abc}$  und das inverse HAVEN-Verhältnis  $H_R^{-1}$  für die jeweilige 1:1 Lithiumsalz/G4-Mischung. Anhand der Aufspaltung der Leitfähigkeitskoeffizienten können die Zahlenwerte der einzelnen Korrelationen sukzessive in den Gleichungen [3.7] bis [3.9] eingeföhrt werden, was zu den in Abbildung 3.4 a) und b) gezeigten Diagrammen föhrt.

$$t_+^u = \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_{++}^{distinct} - \sigma_{+-}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self} + \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_{--}^{distinct} - 2\sigma_{+-}} \quad [3.7]$$

$$t_+^{abc} = \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_{++}^{distinct} - \frac{(\sigma_{+-})^2}{\sigma_-^{self} + \sigma_{--}^{distinct}}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self} + \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_{--}^{distinct} - 2\sigma_{+-}} \quad [3.8]$$

$$H_R^{-1} = 1 + \frac{\sigma_{++}^{distinct}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}} + \frac{\sigma_{--}^{distinct}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}} - 2 \cdot \frac{\sigma_{+-}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}} \quad [3.9]$$

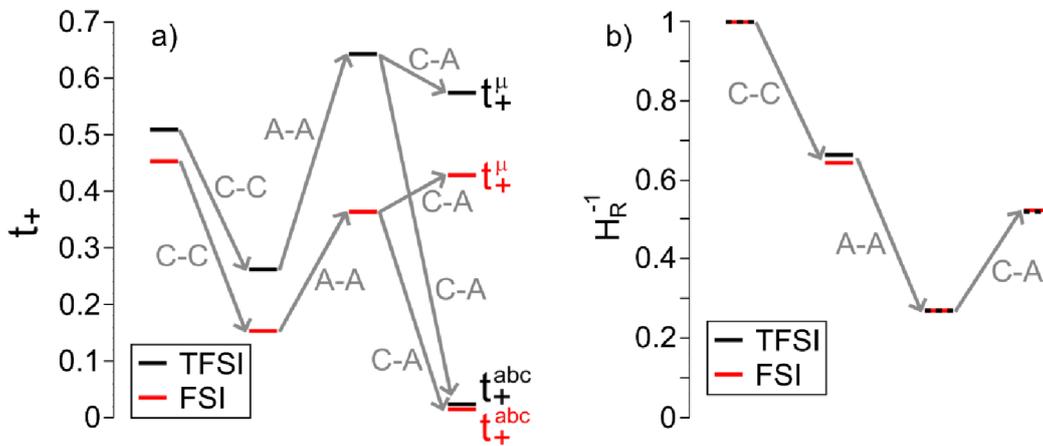


Abb. 3.4: Einfluss der Kation-Kation- (C-C), Anion-Anion- (A-A) und Kation-Anion- (C-A) Korrelationen auf a) die Lithiumionen-Überföhrungszahlen  $t_+^{abc}$  und  $t_+^u$  und b) das inverse HAVEN-Verhältnis  $H_R^{-1}$  für die Lithiumsalz/G4 1:1-Mischungen.

Besonders in Bezug auf die Kation-Anion-Korrelation können hier in Abbildung 3.4 a) einige Unterschiede festgehalten werden. Die mobilitätsbasierte Lithiumionen-Überföhrungszahl wird durch den Beitrag der  $\sigma_{+-}$ -Antikorrelation im Falle des TFSI-Elektrolyten herabgesetzt und im Falle des FSI-Elektrolyten erhöht. Dies zeigt erneut die Abhängigkeit dieser Überföhrungszahl vom Massenverhältnis der Anionen zu den Kationen, da sich nach Gleichung [3.7] für ausgeprägtere Kation-Kation-Antikorrelationen ein größerer relativer Beitrag der Kation-Anion-Korrelation, deren Absolutwerte für beide Elektrolyte nahezu identisch sind, ergibt. Für die Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen ist ebenfalls die Kation-Anion-Antikorrelation, wodurch die Kationenbewegung im Elektrolyten deutlich gehindert wird, für die starke Erniedrigung von  $t_+^{abc}$  in beiden Elektrolytsystemen verantwortlich.

Das in Abbildung 3.4 b) gezeigte inverse HAVEN-Verhältnis spiegelt deutlich wider, dass die ausgeprägten Kation-Kation- und Anion-Anion-Korrelationen für HAVEN-Verhältnisse größer 1 verantwortlich sind. Oftmals wird irrtümlicherweise angenommen, dass  $H_R > 1$  durch die Bildung von Kontaktionenpaaren hervorgerufen wird. Daher wird das inverse HAVEN-Verhältnis  $H_R^{-1}$  auch häufig als Ionizität bezeichnet. Allerdings würden sich Kontaktionenpaare in einer gemeinsamen Bewegung der Ionen in die gleiche Richtung und damit in positiven Kation-Anion-Korrelationen äußern, die hier aber keineswegs vorliegen.

Um die bis hier erhaltenen Ergebnisse und Beobachtungen sinnvoll interpretieren zu können, wurde im letzten Teil der Publikation mittels linearer Antworttheorie eine Beziehung der zuvor experimentell bestimmten Größen zu Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen hergeleitet. Diese Herleitung basiert auf den im theoretischen Teil dieser Dissertation vorgestellten Verschiebungsvektoren der Ionen und bezieht sowohl das Massenverhältnis der Anionen zu den Kationen ( $k = m_-/m_+$ ) als auch individuelle Beiträge der Anionen und Kationen zu Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen mit ein. Die exakten Herleitungen und Ergebnisse in Form von Gleichungen können im Original des Manuskripts im Anhang dieser Dissertation eingesehen werden. Erwähnenswert sind an dieser Stelle jedoch die im Folgenden aufgeführten Resultate.

Die verschiedenen ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten und deren in die *self*- und *distinct-parts* aufgespaltenen Terme zeigen alle eine vorhandene, aber unterschiedliche Abhängigkeit vom Massenverhältnis  $k$  und von den Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen. Die negativen Vorzeichen der *distinct-parts* und damit zusammenhängend die antikorrelierten Ionenbewegungen ergeben sich nur bei geringen Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen, wie es in Abbildung 3.5 a) und b) gezeigt ist. Dies resultiert aus der Tatsache, dass auftretende antikorrelierte Bewegungen gleichartiger Ionen weder eine große Verschiebung des Massenschwerpunktes zur Folge haben, noch einen großen Dipol erzeugen. Ähnliches ergibt sich für die Kation-Anion-Antikorrelation, deren negatives Vorzeichen nur dann existiert, wenn wie in Abbildung 3.5 c) die Massenschwerpunktsfluktuationen kleiner sind als die Dipolfluktuationen. Der gezeigte Dipol entsteht in diesem Fall nur, wenn sich der Massenschwerpunkt der Kationen in die entgegengesetzte Richtung zu dem der Anionen bewegt. Daraus resultiert jedoch eine nur sehr kleine bis ausbleibende Massenschwerpunktsverschiebung. Auf diese Weise werden Kation-Anion-Antikorrelationen besonders für Elektrolyte mit deutlich stärkeren Dipol- als Massenschwerpunktsfluktuationen dominierend.

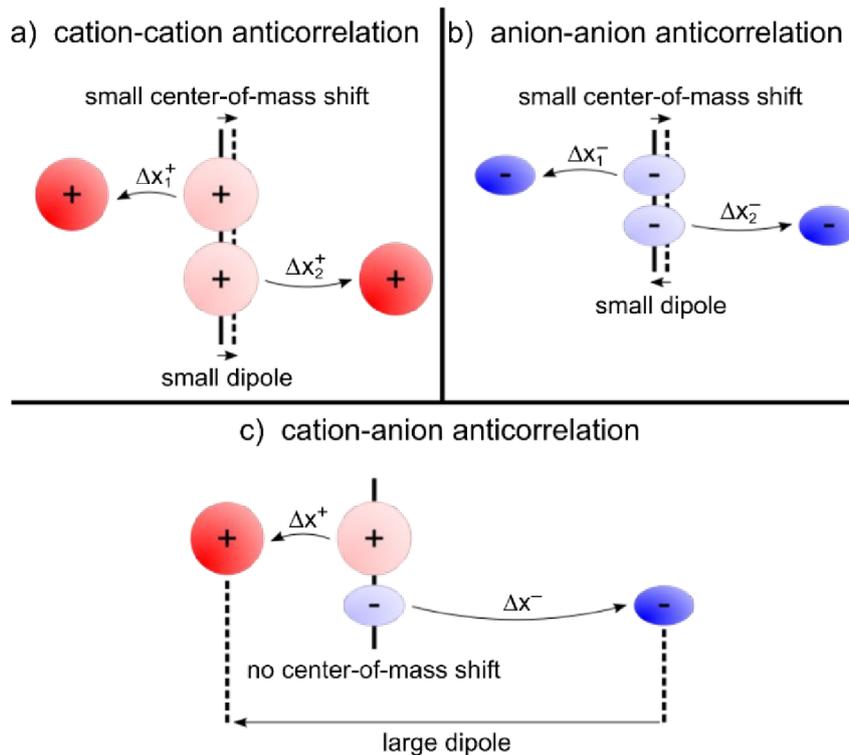


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der antikorrelierten Bewegung von a) und b) gleichartigen Ionen mit nur kleinem Dipol und kleiner Massenschwerpunktverschiebung und c) der Kation-Anion-Antikorrelation ohne Massenschwerpunktverschiebung, aber mit großem Dipol.

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich für die ionische Leitfähigkeit lediglich eine Abhängigkeit von Dipolfluktuationsen. Der Lithiumionentransport unter anionenblockierenden Bedingungen ergibt sich aus dem Produkt der ionischen Leitfähigkeit und der Lithiumionen-Überföhrungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen und wird unter der Voraussetzung, dass die Massenschwerpunktfluktuationsen deutlich kleiner sind als die Dipolfluktuationsen schlussendlich nur noch von Massenschwerpunktfluktuationsen bestimmt. Dem gegenüber steht die mobilitätsbasierte Lithiumionen-Überföhrungszahl, welche nach diesen theoretischen Betrachtungen selbst bei hohen Verdünnungen lediglich vom Massenverhältnis  $k$  der Ionen abhängt.

Die im Rahmen dieser Publikation bestimmten Massenschwerpunktfluktuationsen waren für alle Elektrolytmischungen deutlich kleiner als die Dipolfluktuationsen, zeigten jedoch einen stärkeren relativen Anstieg mit zunehmender Verdünnung, was für die Unabhängigkeit dieser beiden Fluktuationsen voneinander spricht. Aus dem Massenverhältnis  $k$ , welches, wie Gleichung [3.10] zeigt, um den Beitrag der Masse der G4-Moleküle  $m_{G4}$  multipliziert mit deren stöchiometrischem Faktor  $n$  erweitert wurde, kann ebendieser stöchiometrische Faktor der vorliegenden Mischungen bestimmt werden.

$$k = \frac{m_-}{m_+ + n \cdot m_{G4}} \quad [3.10]$$

Hierbei wurde deutlich, dass bei höheren Verdünnungen im Schnitt mehr als ein G4-Molekül an das Lithiumion gebunden ist. Dennoch liegen mit zunehmender Verdünnung ausreichend viele freie G4-Moleküle im Elektrolyten vor, erkennbar an den kleineren stöchiometrischen Faktoren im Vergleich zum theoretischen molaren Verhältnis. Daher wird der Impuls von Ionen vermehrt auf freie G4-Moleküle übertragen, wodurch die Kation-Anion-Antikorrelationen abgeschwächt, größere Massenschwerpunktsfluktuationen erlaubt und der Lithiumionentransport unter anionenblockierenden Bedingungen unterstützt werden.

### 3.1.3 Diskussion des Eigenanteils

Als Folgearbeit der bereits bestehenden Veröffentlichung von Dong *et al.*<sup>[26]</sup> wurden die impedanzspektroskopischen Tieffrequenzmessungen der verschiedenen Elektrolytmischungen von Herrn Dr. Sälzer in Zusammenarbeit mit mir in sich überschneidenden Projekten durchgeführt. Die Auswertung der für diese Dissertation schlussendlich verwendeten Daten lag jedoch ausschließlich in meiner Verantwortung und wurde somit alleine von mir vorgenommen. Die Lithiumionen-Überführungszahlen unter anionenblockierenden Bedingungen  $t_+^{abc}$  sowie die Salzdifusionskoeffizienten  $D_{Salz}$  wurden von mir ermittelt. Im Rahmen der Mehrfachbestimmung wurden die Messungen der ionischen Leitfähigkeiten  $\sigma_{ion}$  der einzelnen Elektrolytzusammensetzungen sowohl von Herrn Dr. Sälzer als auch von mir durchgeführt und ebenfalls von beiden ausgewertet. Des Weiteren habe ich den thermodynamischen Faktor  $\Phi$  und das HAVEN-Verhältnis  $H_R$  berechnet. Die Messungen der gepulsten Feldgradienten-Kernspinresonanz (PFG-NMR) und elektrophoretischen Kernspinresonanz (eNMR) wurden von Herrn Dr. Ackermann am Institut für Physikalische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt und zur Bestimmung der Lithiumionen-Transportzahl  $t_+^{PFG}$  aus den Selbstdifusionskoeffizienten  $D_i^*$  und der mobilitätsbasierten Lithiumionen-Überführungszahl  $t_+^u$  aus den Mobilitäten  $u_i$  ausgewertet. Die Umrechnung der Mobilitäten vom Laborreferenzrahmen in den Massenschwerpunktsreferenzrahmen wurde ebenfalls von Herrn Dr. Ackermann vorgenommen. Die entsprechenden Datensätze wurden mir für die weitere Auswertung und Verarbeitung zur Verfügung gestellt, sodass ich alle in der Veröffentlichung gezeigten Abbildungen und Auftragungen selbst erstellen konnte. Mit Hilfe dieser Daten habe ich über das zuvor von mir gelöste Gleichungssystem die Berechnungen der drei ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten sowie deren Aufspaltung in ihre *self*- und *distinct-parts* vornehmen können.

Die Beziehungen der untersuchten Transportgrößen und Leitfähigkeitskoeffizienten zu den Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen wurden von Herrn Prof. Dr. Roling hergeleitet und von mir ebenfalls in eigenen Rechnungen überprüft. Die in der Publikation angegebenen Werte der beiden unterschiedlichen Fluktuationen für die verschiedenen Elektrolytmischungen stammen aus meinen Berechnungen. In diesem Zusammenhang habe ich den ersten Entwurf der *Supporting Information* (SI) erstellt, der sowohl von Herrn Prof. Dr. Roling als auch von Herrn Dr. Ackermann und Frau Prof. Dr. Schönhoff auf durchzuführende Korrekturen kontrolliert und entsprechend zum Teil bearbeitet wurde.

Die Erstfassung des Manuskripts habe ebenfalls ich erstellt. Für die weitere Bearbeitung und durchzuführenden Korrekturen waren wiederum sowohl Herr Prof. Dr. Roling und ich als auch Herr Dr. Ackermann und Frau Prof. Dr. Schönhoff verantwortlich. Besonders die Verschriftlichung der Absätze zur PFG-NMR und eNMR lagen in der Verantwortung von Herrn Dr. Ackermann und Frau Prof. Dr. Schönhoff. Die finale Interpretation und Diskussion der Ergebnisse wurde neben den Beiträgen von Herrn Dr. Ackermann und mir ebenfalls maßgeblich von Herrn Prof. Dr. Roling und Frau Prof. Dr. Schönhoff begleitet.

## **3.2 Elektronen- und Molekültransport durch dünne Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schichten: Wie können dichte Schichten von porösen Schichten unterschieden werden?**

---

---

*The Journal of Physical Chemistry C*, **2019**, *123*, 6388-6394.

### **Electron and Molecule Transport across Thin Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Layers: How Can Dense Layers Be Distinguished from Porous Layers?**

S. Müller, W. Zhou, A. Ramanayagam, B. Roling

---

---

#### **3.2.1 Einleitung zur Veröffentlichung**

Im Rahmen dieser Publikation wird der Elektronentransport durch dünne, gleichmäßig dicht gewachsene Lithiumperoxidschichten innerhalb einer Lithium-Sauerstoff-Batterie untersucht. Durch die isolierenden Eigenschaften des Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ergibt sich der Elektronentransport innerhalb einer solchen dichten Schicht während des Ladens und Entladens als limitierender Faktor. Je nach Entladebedingung steht die Bildung gleichmäßiger dünner Schichten jedoch in Konkurrenz zur Bildung partikulärer Schichten, welche oftmals einen porösen Zustand und damit noch unbedeckte Elektrodenflächen aufweisen. In diesem porösen Zustand kann der Elektronentransport durch die Schicht nicht mehr als limitierend angesehen werden. Dies gilt in beiden Fällen (dicht vs. porös) insbesondere zu Beginn der Schichtbildung, wenn die anfängliche Keimbildung und das darauffolgende Wachstum des Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch nicht abgeschlossen sind und somit die zur Verfügung stehende Elektrodenfläche natürlich noch nicht vollständig bedeckt sein kann. Der dichte bzw. poröse Charakter einer solchen Schicht und die genaue Kenntniss über diesen Zustand sind somit essentiell für die Unterscheidung möglicher Ladungs- oder Massentransportmechanismen innerhalb einer Li-O<sub>2</sub>-Batterie bzw. dem Hauptentladeprodukt Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In der Veröffentlichung wird daher eine Methode aufgezeigt, mit der bei sehr dünnen Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schichten mit nur wenigen Nanometern Dicke zwischen einem dichten und einem porösen Zustand bzw. dem Übergang zwischen porös und dicht unterschieden werden kann. Es wird verdeutlicht, dass sich während der Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schichtbildung ein Bereich des heterogenen und ein Bereich des homogenen Schichtwachstums ergeben, für die von unterschiedlichen Limitierungen auszugehen ist, sodass erst ab einem bestimmten Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche der Elektronentransport durch die Schicht limitierend wird. Der

in der Literatur als Nachweis für den dichten Charakter der Schicht häufig verwendete Ladungstransferwiderstand ( $R_{CT}$ ) des Sauerstoffes reicht für diese genaue Unterscheidung von porös zu dicht jedoch nicht aus. Zur Bestimmung des Bedeckungsgrades bzw. der noch freien Elektrodenfläche und zur Festlegung, wo der Übergang zwischen porösen und dichten Schichten liegt, wird das Verhältnis der  $R_{CT}$  des Sauerstoffes und des eingesetzten Redox-Moleküls Cobaltocenium/Cobaltocen ( $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$ ) betrachtet. Hierdurch konnten wiederum drei Transportregime festgelegt werden, die abhängig vom Entladefortschritt und vom Bedeckungsgrad die unterschiedlichen Limitierungsbereiche für das heterogene und homogene Wachstum voneinander abgrenzen.

### 3.2.2 Zusammenfassung der Veröffentlichung

Um entsprechende Untersuchungen an einer  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht durchführen zu können, wurden zuerst mehrere Li- $\text{O}_2$ -Zellen gebaut. Diese bestanden aus einer polierten Glaskohlenstoffkathode (*Glassy Carbon*, GC), einer jeweils aus Lithiummetall bestehenden Anode und Referenzelektrode und einem Elektrolyten aus einer 0,1 molaren Lösung aus Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) in 1,2-Dimethoxyethan (DME). Der Elektrolyt wurde mit Sauerstoff gesättigt und anschließend in die luftdicht zusammgebauten Zellen gegeben. Diese Zellen wurden mit einer hohen Überspannung von -850 mV unterschiedlich lange potentiostatisch entladen, um so unterschiedliche  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichten in verschiedenen Entladestadien zu erzeugen. Diese Bedingungen wurden gewählt, da sowohl die planare Elektrodenoberfläche des GC,<sup>[130,163]</sup> als auch die hohe Überspannung zusammen mit der geringen DN des Lösungsmittels bevorzugt zu einer Dünnschichtbildung neigen.<sup>[129]</sup> Die Schichtdicken  $d$  wurden anhand der detektierten Ladung  $Q$  nach folgender Gleichung [3.11] abgeschätzt.

$$d = \frac{Q \cdot M}{e \cdot A \cdot \rho \cdot z \cdot N_A} \quad [3.11]$$

Dabei beschreibt  $M$  die molare Masse des  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $e$  stellt die Elementarladung dar,  $A$  steht für die aktive Elektrodenfläche,  $\rho$  beschreibt die Dichte des  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $z$  die Anzahl übertragener Elektronen und  $N_A$  die AVOGADRO-Konstante.

Während des Entladeprozesses wurden in Intervallen von 1 h zur Verfolgung des Ladungstransferwiderstandes  $R_{CT}$  der Sauerstoffreduktion elektrochemische Impedanzspektroskopiemessungen (EIS) durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der berechneten Schichtdicke und die zugehörigen Impedanzspektren mit ausgewertetem  $R_{CT}$  sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

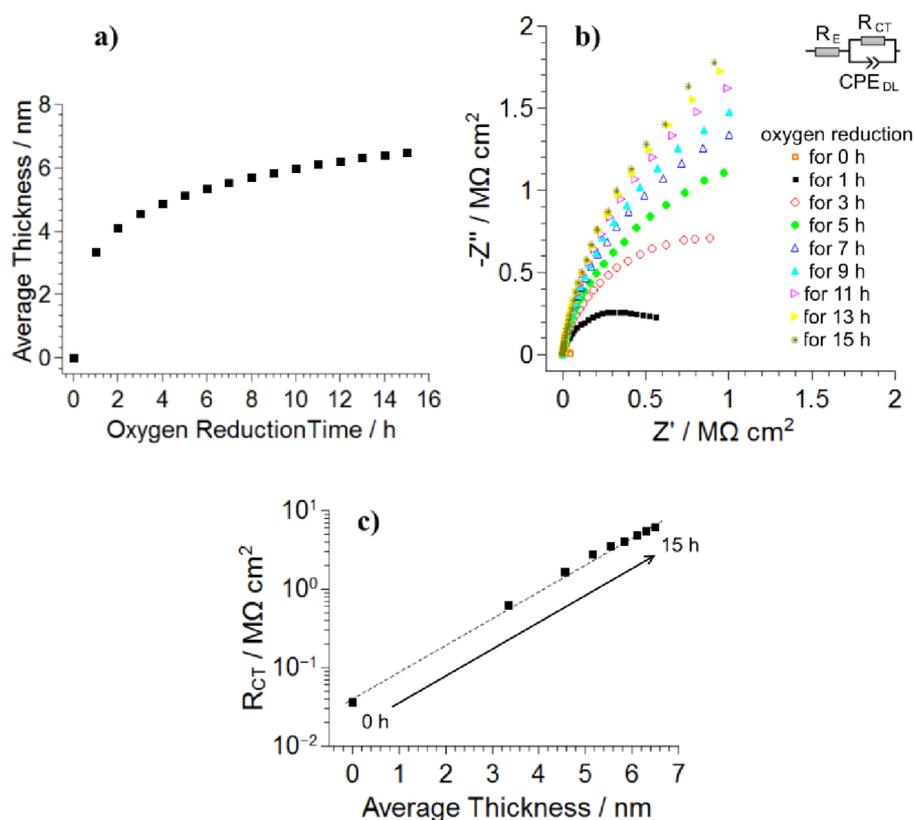


Abb. 3.1: a) Zeitlicher Anstieg der durchschnittlichen  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichtdicke. b) EIS-Messungen der Sauerstoffreduktion zwischen 0 und 15 h Entladen. c) Ladungstransferwiderstand der Sauerstoffreduktion nach Anfitzen des in b) gezeigten Schaltkreises in Abhängigkeit der Entladedauer. Die gestrichelte Linie ist eine Hilfe für das Auge.<sup>[24]</sup>

Hier muss festgehalten werden, dass die Wachstumsrate der Schicht mit zunehmender Zeit immer kleiner wird. Die durchschnittliche Schichtdicke bei unterschiedlichen Proben beträgt nach 15 h Entladen ca. 6,5 nm. Die EIS-Daten zeigen, dass der  $R_{CT}$  im  $M\Omega \text{ cm}^2$ -Bereich liegt und über die gesamte hier dargestellte Entladezeit von der Sauerstoffreduktion dominiert wird. Die logarithmische Auftragung in Abb. 3.1 c) bestätigt, dass die Zunahme im Ladungstransferwiderstand in guter Näherung einen exponentiellen Verlauf zeigt, wie es auch in der Literatur beobachtet wird.<sup>[22,23,160]</sup>

Ein Vergleich der erhaltenen Schichten mittels rasterkraft- (AFM) und elektronenmikroskopischer (SEM) Untersuchungen gibt weitere Einblicke in ihre Beschaffenheit und Morphologie. Hierbei sind besonders die Proben mit kurzen Entladedauern von Interesse, da zu Beginn die Sauerstoffreduktion zur  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Bildung ihren größten Anteil hat und noch am meisten freie Elektrodenfläche vorhanden ist. Abbildung 3.2 zeigt AFM-Topographieaufnahmen dreier unterschiedlicher Schichten, deren Entladedauer zwischen 1 und 3 h liegt. Auf den Elektrodenoberflächen wurde jeweils ein Kratzfenster erzeugt, bei dem das Entladeprodukt bis auf die blanke Elektrodenoberfläche entfernt wurde. Nach

Erstellen eines Höhenprofils kann die mittels Gleichung [3.1] abgeschätzte Schichtdicke, angezeigt durch die lila Linien in den Höhenprofilen, mit den über die AFM-Messung gewonnenen Höhenprofilen verglichen werden.

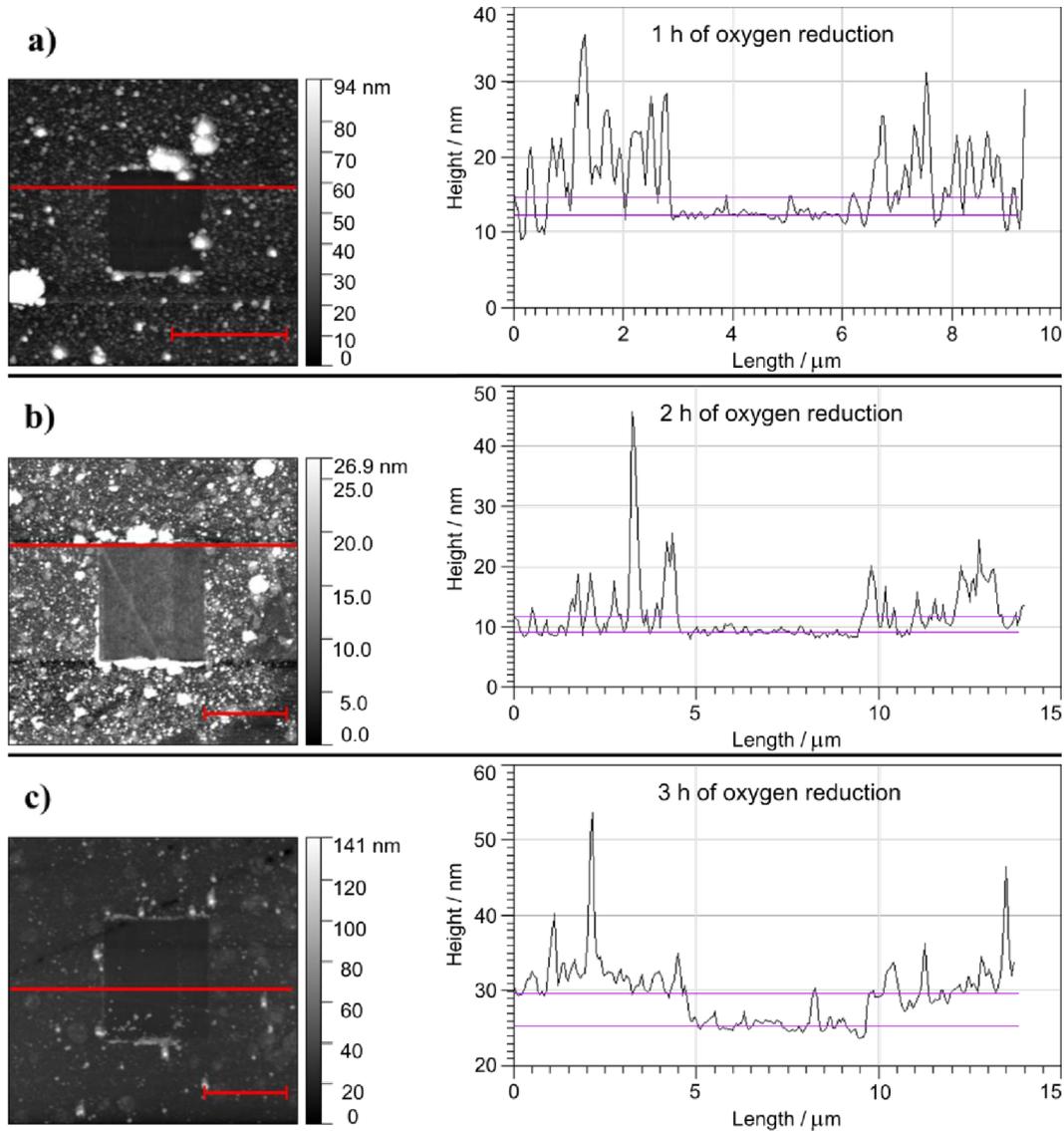


Abb. 3.2: AFM-Topographieaufnahmen mit Kratzfenster und zugehörigem Höhenprofil nach 1 bis 3 h Entladen. Die lila Linien geben die nach Gl. [3.1] abgeschätzte Schichtdicke an. Topographiemaßstab =  $4 \mu\text{m}$ .<sup>[24]</sup>

Es wird deutlich, dass nach 1 und 2 h Entladen noch freie Flächen auf der Elektrode ausgemacht werden können. Erst ab einer Entladedauer von 3 h wird die GC-Oberfläche außerhalb des Kratzfensters nicht mehr durch die AFM-Spitze erreicht, was auf eine vollständige Bedeckung der Elektrodenoberfläche hinweist. Diese Probe zeigt auch die ebenmäßigste Schicht und stimmt am besten mit den lila Linien der aus der Ladung abgeschätzten Schichtdicke überein.

Die in Abbildung 3.3 gezeigten SEM-Aufnahmen von 1 bis 3 h entladenen Proben ergänzen dieses Bild. Während nach 1 und 2 h, durch die dunkleren Bereiche angedeutet, noch freie Flächen auf der Elektrode zu erkennen sind, ist die Oberfläche nach 3 h Entladen sehr einheitlich und ohne erkennbar freie Bereiche.

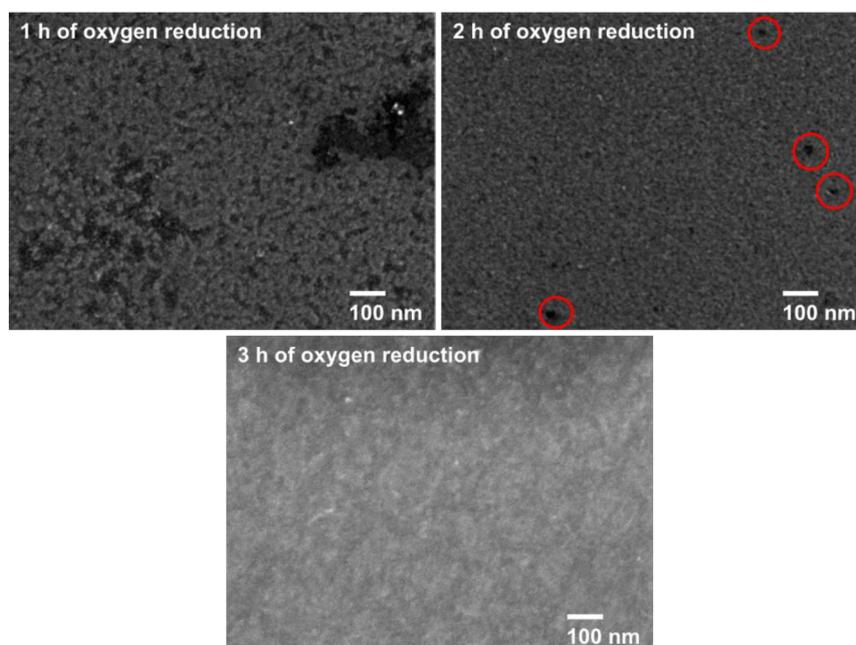


Abb. 3.3: SEM-Aufnahmen nach 1 bis 3 h Entladen. Die dunklen, teilweise durch rote Kreise hervorgehobenen Bereiche deuten auf noch freie Elektrodenfläche hin.<sup>[24]</sup>

Diese Erkenntnisse erschweren jedoch die Interpretation des zuvor beobachteten, exponentiell ansteigenden  $R_{CT}$  der Sauerstoffreduktion. In der Literatur wurde dieser Anstieg verwendet, um den Elektronentransportmechanismus durch dichte  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichten zu beschreiben.<sup>[22,160]</sup> Dabei wird der exponentielle Anstieg als Nachweis für dichte Schichten angewendet. Die in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass dieser exponentielle Anstieg über die gesamte Entladedauer zu beobachten ist, unabhängig davon, ob die Schicht dicht ist oder nicht. Daher ist es unerlässlich, zuerst mittels einer einfachen Methode die dichte Natur der gebildeten Schicht zu bestätigen, bevor weitere Transportprozesse diskutiert werden können. Eine solche Methode wird in der hier vorgestellten Publikation gegeben.

Wird der Ladungstransferwiderstand der Sauerstoffreduktion genauer betrachtet, ergibt sich ein Anstieg des Widerstandes um einen Faktor von rund 50 von  $36 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  auf der blanken GC-Elektrode zu ca.  $1,7 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  nach 3 h Entladen. Wird dies nach dem Modell des rein heterogenen Schichtwachstums auf die Elektrodenfläche übertragen, bedeutet

dies eine Reduktion der freien Elektrodenoberfläche von 100 auf 2%. Dies impliziert jedoch, dass nach 3 h immer noch ein gewisser Anteil an freier Oberfläche vorhanden sein müsste, der über die bildgebenden Methoden des AFM und SEM nicht sichtbar gemacht werden konnte. Um diesen möglichen Anteil an freier Fläche genauer quantifizieren zu können, ist die Kontrolle durch ein System notwendig, das deutlich kleinere Ladungstransferwiderstände an der freien Elektrodenfläche aufweist. Zu diesem Zweck kann das Redox-Molekül  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  verwendet werden. Abbildung 3.4 zeigt cyclovoltammetrische (CV) und impedanzspektroskopische Messungen des  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  an einer blanken GC-Elektrode und an Elektroden nach 1 bis 3 h und 15 h Entladen.

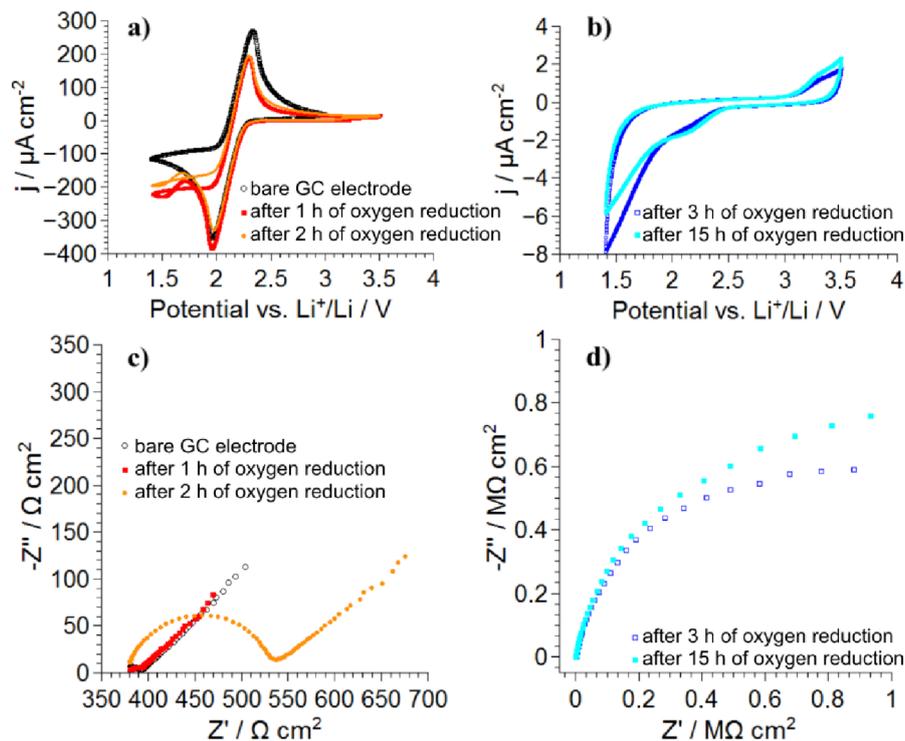


Abb. 3.4: Cyclovoltammogramme und Impedanzspektren des Redox-Paares  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  an der blanken Elektrode und zu unterschiedlichen Entladezeiten von 1 bis 3 h und 15 h.<sup>[24]</sup>

Durch Betrachtung der Daten wird deutlich, dass die Reduktion des Cobaltoceniums nach der ersten Stunde Entladen im Vergleich zur blanken Elektrodenfläche nahezu ohne zusätzliche Hinderung ablaufen kann. Auch nach 2 h Entladen ist der Einfluss der  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht vergleichsweise gering. Erst ab der dritten Stunde zeigt sich eine starke Veränderung im Stromfluss (CV) und im Widerstand (EIS), die bis zum Ende des Entladens nach 15 h anhält. Würde nun ein rein heterogenes Wachstum betrachtet, müsste die zuvor beschriebene Reduktion der freien Elektrodenfläche von 100 auf 2% einen Anstieg im  $R_{CT}$  des  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  von 10-20  $\Omega \text{ cm}^2$  auf der blanken Elektrodenfläche auf maximal 1  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$  mit sich bringen. Die genauere Auswertung des  $R_{CT}$  aus Abbildung 3.4 zeigt

jedoch nach 3 h einen plötzlichen Anstieg auf 1-2 M $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Damit liegt der Ladungstransferwiderstand im gleichen Bereich wie der des Sauerstoffes, was auf eine deutlich geringere, restliche freie Elektrodenoberfläche hindeutet. Hier ergibt sich für die freie Fläche lediglich noch eine Größenordnung von 10<sup>-5</sup>. Zusätzlich kann durch das Auftragen des Verhältnisses der  $R_{CT}$  des Co(Cp)<sub>2</sub><sup>+</sup>/Co(Cp)<sub>2</sub> und des Sauerstoffes (Abb. 3.5) geschlossen werden, dass auch der Mechanismus der Reduktionsreaktionen identisch sein muss und durch den Elektronentransport durch die Schicht limitiert wird. Dies ist erkennbar an einem Verhältnis von nahezu 1 ab einer Entladedauer von 3 h und entspricht ab diesem Zeitpunkt dem homogenen Wachstum. Im Vergleich zu in der Literatur durchgeführten Experimenten<sup>[22]</sup> zeigt sich somit ab dem Übergang zu einer dichten Schicht ein deutlicher Unterschied im Ladungstransferwiderstand des Cobaltoceniums, obwohl die exponentielle Zunahme im  $R_{CT}$  des Sauerstoffes über das gesamte Experiment beobachtet werden konnte.

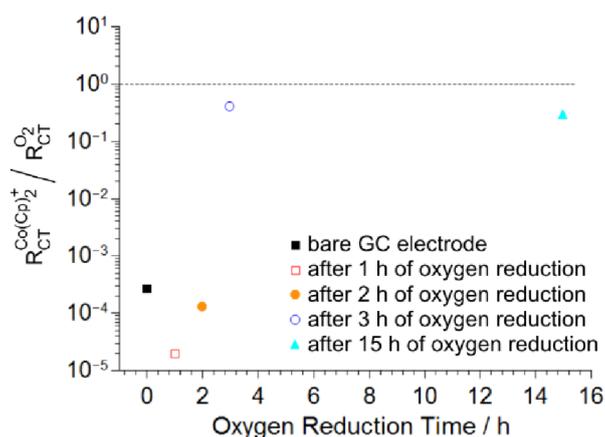


Abb. 3.5: Verhältnis der Ladungstransferwiderstände des Co(Cp)<sub>2</sub><sup>+</sup>/Co(Cp)<sub>2</sub> zu den Ladungstransferwiderständen des Sauerstoffes in Abhängigkeit der Entladezeit.<sup>[24]</sup>

Aus diesen Erkenntnissen lassen sich nun die in Abbildung 3.6 dargestellten drei Transportregime festlegen, welche die Transportprozesse in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades voneinander trennen.

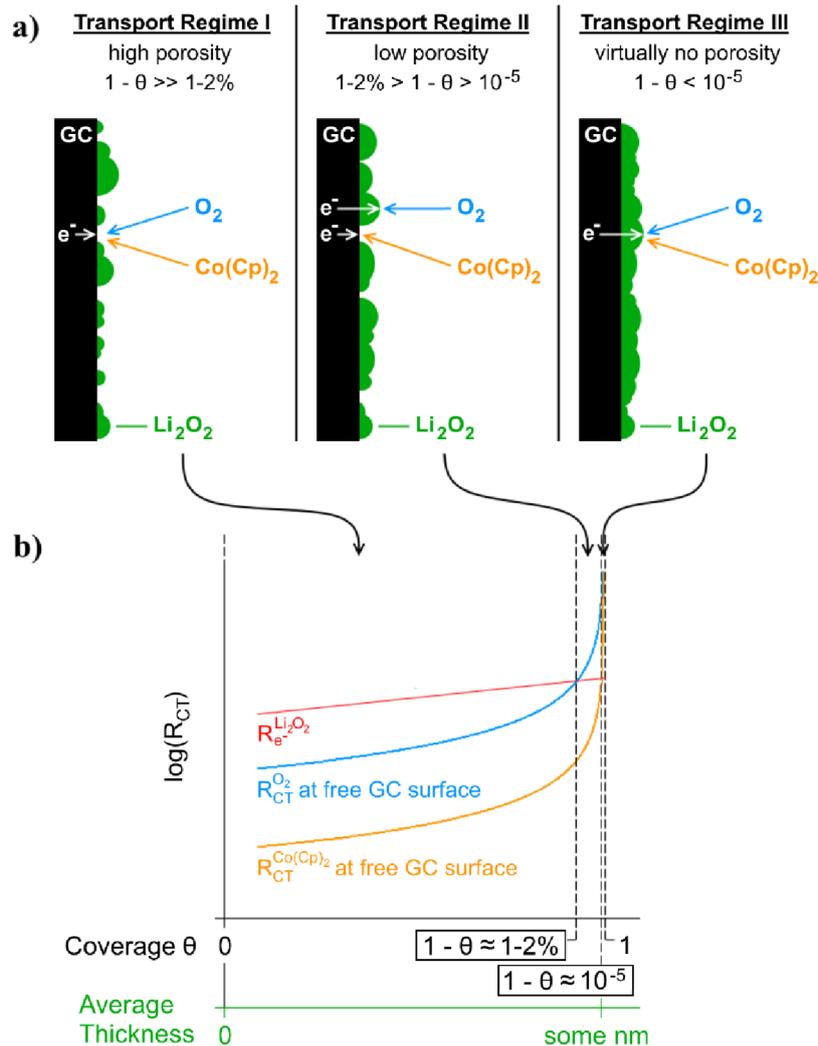


Abb. 3.6: Einteilung der beiden konkurrierenden Reduktionspfade sowohl des Sauerstoffs, als auch des Cobaltoceniums in drei Transportregime in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades der Elektrodenoberfläche.<sup>[24]</sup>

Das Transportregime I stellt den Zustand zu Beginn des Entladeprozesses dar. Hier ist noch ausreichend freie Elektrodenfläche vorhanden, sodass sowohl die Sauerstoffreduktion, als auch die Reduktion des Cobaltoceniums an der freien Elektrodenfläche stattfinden können. Dabei liegt der  $R_{CT}$  des Sauerstoffes an der freien Oberfläche allerdings bereits deutlich über dem des  $Co(Cp)_2^+/Co(Cp)_2$ . Der Transportwiderstand der Elektronen in der  $Li_2O_2$ -Schicht spielt hier noch keine große Rolle.

Innerhalb des Transportregimes II ist nur noch wenig freie Fläche vorhanden. Der Ladungstransferwiderstand des Sauerstoffes ist soweit angestiegen, dass er nun von der Größenordnung her identisch zum Transportwiderstand der Elektronen in der  $Li_2O_2$ -Schicht ist und diesen auch übersteigt. Hier kann nicht mehr direkt unterschieden werden, ob bzw. wann der Wechsel zwischen der Reduktion des Sauerstoffes an noch freien Elektroden-

flächen oder auf der Oberfläche des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  stattfindet. Die Widerstände sind sich zu ähnlich, sodass beide Szenarien in Frage kommen. In diesem Bereich würde sich nach dem heterogenen Wachstum aus den Daten der Sauerstoffreduktion eine Restfläche von 1-2% ergeben. Der  $R_{CT}$  der Cobaltoceniumreduktion liegt hingegen am Übergang von Regime I zu Regime II noch unter dem der Elektronen in der Schicht und erreicht erst beim Übergang zwischen Regime II und Regime III schlagartig dessen Größenordnung. Durch die unterschiedlichen Absolutwerte der Widerstände kann hier davon ausgegangen werden, dass die Cobaltoceniumreduktion innerhalb des Regimes II noch an freien Elektrodenflächen stattfindet, die dann am Ende noch bei ca.  $10^{-5}$  liegen. Hier ist also an dem Übergangspunkt zu Regime III eine deutlichere Unterscheidung zwischen dem Wechsel von heterogenem zu homogenem Wachstum möglich.

Im Transportregime III ist keine detektierbare Porosität und damit keine frei zugängliche Elektrodenfläche mehr vorhanden, sodass beide Ladungstransferwiderstände des Sauerstoffes und des  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  vom Durchgang der Elektronen durch die gebildete  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht dominiert werden. Hier findet nur noch homogenes Wachstum statt, das aufgrund der isolierenden Eigenschaften des  $\text{Li}_2\text{O}_2$  jedoch sehr geringe Wachstumsraten aufweist (s. Abb. 3.1 zum Zeitpunkt  $> 3$  h).

Diese Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt, dass keine verlässlichen Diskussionen über mögliche Transportprozesse innerhalb dichter  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichten angestellt werden können, wenn alleine der Ladungstransferwiderstand der Sauerstoffreduktion als Nachweis für dichte Schichten herangezogen wird. Ein zusätzlicher Nachweis, z.B. mittels eines Redox-Moleküls, ist daher unerlässlich, bevor weitere Untersuchungen durchgeführt werden können. Solange der  $R_{CT}$  der Reduktion des Redox-Moleküls nicht ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie der Ladungstransferwiderstand der Sauerstoffreduktion liegt, kann nicht von einer dichten Schicht ausgegangen werden. Diese Erkenntnis widerspricht teilweise in der Literatur diskutierten Ergebnissen<sup>[22]</sup> und führt dazu, dass manche Interpretationen möglicherweise nochmals überdacht werden müssen.

#### 3.2.3 Diskussion des Eigenanteils

Vorangegangene Experimente zur Auslotung der genauen Entladebedingungen für die Dünnschichtbildung nach 15 h inklusive erste Einsätze des Redox-Moleküls  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  wurden von mir vorgenommen. Die anschließenden Entladeexperimente mit unterschiedlichen Entladedauern und Quantifizierung des Entladeprodukts  $\text{Li}_2\text{O}_2$  anhand der Schichtdickenberechnung wurden sowohl von mir, als auch von Herrn Zhou und Frau Ramanayagam als Teil ihrer sechswöchigen Vertiefungspraktika unter meiner Aufsicht und Anleitung durchgeführt. Miteinhergehend wurden von mir, Herrn

Zhou und Frau Ramanayagam die Impedanzspektren zur Bestimmung des  $R_{CT}$  der Sauerstoffreduktion während der Entladeprozesse aufgenommen. Dies diente unter anderem der Mehrfachbestimmung und Reproduktion der Schichtdicken. Die AFM-Aufnahmen wurden mit Hilfestellung von Herrn Dr. Stephan Bradler nach meinen Vorgaben zusammen mit Herrn Zhou durchgeführt. Die SEM-Aufnahmen wurden ebenfalls unter meiner Anleitung zusammen mit Frau Ramanayagam durchgeführt. Sowohl ich, als auch Herr Zhou und Frau Ramanayagam haben durch Kontrollexperimente mit dem Redox-Molekül  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  die Durchlässigkeit der  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht überprüft. Die anschließende Theorie des Modells der drei Transportregime wurde von Herrn Prof. Dr. Roling gemeinsam mit mir erarbeitet. Herr Prof. Dr. Roling hatte als Ideengeber und Diskussionspartner einen entsprechenden Anteil an allen experimentellen und theoretischen Arbeitsschritten. Die Zusammenstellung der Ergebnisse und erste Formulierung des Manuskripts einschließlich der gezeigten Abbildungen wurde von mir vorgenommen, wobei die anschließenden Korrekturen sowohl von Herrn Prof. Dr. Roling als auch von mir durchgeführt wurden.

## 4 Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wurde allgemein der Ladungs- bzw. Massentransport in zwei unterschiedlichen Batteriesystemen untersucht. Der Fokus lag dabei auf der Bewegung von Ionen in konzentrierten Flüssigelektrolyten einer Lithiumionen-Batterie und von Elektronen in der Festphase des Entladeprodukts  $\text{Li}_2\text{O}_2$  einer Lithium-Sauerstoff-Batterie. Im Falle der Lithiumionen-Batterie wurden die Auswirkungen von Ionen-Korrelationen auf die Bewegungsrichtungen der Ionen und die entsprechenden Transportgrößen quantifiziert und diskutiert. Für die Lithium-Sauerstoff-Batterie lag das Hauptaugenmerk auf der genauen Identifizierung der Transportlimitierung der Elektronen bei der Sauerstoffreduktion während der  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Dünnschichtbildung.

Der erste Teil dieser Dissertation befasst sich mit den vorherrschenden Ionen-Korrelationen der Kationen und Anionen in Lithiumsalz/Glyme-Mischungen in unterschiedlichen Verhältnissen und mit unterschiedlichen Anionen als Elektrolyt für Lithiumionen-Batterien. Das Verständnis dieser Korrelationen ist essentiell, um den Ladungstransport in Form von Ionenbewegungen innerhalb der Batterie genauer beschreiben und optimieren zu können. Durch die erstmalige Kombination der drei eigenständigen Methoden der Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie (VLF-IS), gepulsten Feldgradienten-Kernspinresonanz (PFG-NMR) und elektrophoretischen Kernspinresonanz (eNMR) war es möglich, die jeweils zugehörige Lithiumionen-Überführungszahl bzw. -Transportzahl zu bestimmen, über welche wiederum die einzelnen ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten und deren Aufspaltung in ihre *self*- und *distinct-parts* mittels rein experimenteller Daten quantifiziert werden konnten. In diesem Rahmen wurde mit Hilfe der linearen Antworttheorie eine Herleitung vorgestellt, die den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Korrelationen sowie Transportgrößen und Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen der Ionen zur weiterführenden Beschreibung des Lithiumionentransportes unter anionenblockierenden Bedingungen innerhalb einer Batteriezelle herstellt.

Die vorgestellte Publikation zeigt einen Vergleich der verschiedenen Lithiumionen-Überführungszahlen  $t_+^u$  ermittelt aus den Mobilitäten der Ionen und unter anionenblockierenden Bedingungen  $t_+^{abc}$  für die unterschiedlichen Elektrolytmischungen LiTFSI/G4 1:1 und LiFSI/G4 1:1, 1:1,5 und 1:2 und setzt diese in Relation zur Lithiumionen-Transportzahl  $t_+^{PFG}$ , welche unter Gleichgewichtsbedingungen aus den bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen  $D_i^*$  berechnet wurde. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die  $t_+^{abc}$  durchweg die kleinsten Werte lieferte. Für die LiFSI/G4-Mischungen zeigten sich die höchsten Werte für die  $t_+^{PFG}$ , im Falle der LiTFSI/G4 1:1-Mischung lag die  $t_+^u$  jedoch über der  $t_+^{PFG}$ . Eine nachvollziehbare Erklärung für diese Beobachtung konnte

durch die Betrachtung der ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$  und  $\sigma_{+-}$  gegeben werden. Diese werden in der Publikation erstmals durch Lösen eines zuvor aufgestellten Gleichungssystems aus der ionischen Leitfähigkeit, der mobilitätsbasierten Lithiumionen-Überführungszahl und der Lithiumionen-Überführungszahl unter anionenblockierenden Bedingungen berechnet. Eine weitere Aufspaltung von  $\sigma_{++}$  und  $\sigma_{--}$  in ihre *self*- und *distinct-parts* machte eine exakte Betrachtung der Auswirkung der verschiedenen Korrelationseinflüsse möglich. Durch diese Quantifizierung der Leitfähigkeitskoeffizienten und der einzelnen Korrelationsbeiträge konnte die Abhängigkeit der oben genannten Überführungszahlen und Transportzahlen der Lithiumionen von der Verdünnung und vom Massenverhältnis der Anionen zu den Kationen diskutiert werden. In diesem Zusammenhang wird in der Veröffentlichung ein Übersichtsdiagramm der Korrelationseinflüsse auf die unterschiedlichen Überführungszahlen und auf das inverse HAVEN-Verhältnis  $H_R^{-1}$  gegeben. Besonders bei Betrachtung des inversen HAVEN-Verhältnisses wird deutlich, dass der in der Literatur oft verwendete Begriff der Ionizität für  $H_R^{-1}$ , der auf den Kation-Anion-Korrelationen beruht, die physikalischen Vorgänge in solchen Elektrolyten nicht sachgemäß wiedergibt. Vielmehr wird die Größe des HAVEN-Verhältnisses ( $H_R > 1$ ) hier von den Kation-Kation- und Anion-Anion-Antikorrelationen bestimmt. Zur weiteren Erklärung der festgehaltenen Beobachtungen wird mittels der linearen Antworttheorie ein Zusammenhang hergeleitet, der die Abhängigkeit der einzelnen Transportgrößen und Korrelationen von Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen zeigt. Hier ergibt sich für die ionische Leitfähigkeit nur eine Abhängigkeit von Dipolfluktuationen, wohingegen die mobilitätsbasierte Lithiumionen-Überführungszahl rein vom Massenverhältnis der Anionen zu den Kationen abhängt und der Lithiumionentransport unter anionenblockierenden Bedingungen innerhalb einer Batterie für die Annahme deutlich kleinerer Massenschwerpunkts- als Dipolfluktuationen ausschließlich von den Massenschwerpunktsfluktuationen dominiert wird. Daher muss in zukünftigen theoretischen Betrachtungen zusätzlich ein besonderes Augenmerk auf entsprechende Massenschwerpunktsfluktuationen gelegt werden.

Die im zweiten Teil dieser Dissertation diskutierten Ergebnisse stammen aus dem Feld der Lithium-Sauerstoff-Batterie. Hierbei lag der Fokus auf einer genaueren Identifizierung, ab wann der Elektronentransport durch die Schicht limitierend wird, sodass darauf aufbauend Diskussionen über Transportmechanismen möglich werden. Dabei spielt der Übergang von heterogenem zu homogenem Wachstum dünner  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichten eine entscheidende Rolle, der in dieser Dissertation anhand von Redox-Sonden-Experimenten genauer festgelegt werden konnte.

Im Rahmen der vorgestellten Publikation wurden in einer aprotischen Li-O<sub>2</sub>-Zelle mittels potentiostatischer Entladeexperimente gezielt dünne  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichten in unterschiedlichen Entladestadien erzeugt. Hierfür wurde die Entladezeit zwischen 1 und 15 h variiert

und aus der geflossenen Ladung eine Schichtdicke abgeschätzt, die nach 15 h im einstelligen Nanometerbereich lag. Während des Schichtwachstums wurde die literaturbekannte exponentielle Zunahme des Ladungstransferwiderstandes  $R_{CT}$  der Sauerstoffreduktion anhand von impedanzspektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Diese exponentielle Zunahme des  $R_{CT}$  der Sauerstoffreduktion galt in der Literatur bislang als Nachweis für Transportlimitierungen in dichten Schichten, woraufhin verschiedene Transportprozesse und -mechanismen durch die  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schichten diskutiert wurden. Um den dichten Charakter der in dieser Arbeit erzeugten Schichten genauer betrachten zu können, wurden die bildgebenden Methoden der Elektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) angewandt. Die SEM-Aufnahmen zeigten ab einer Entladedauer von 3 h eine homogene und vollständig bedeckte Fläche ohne sichtbare freie Stellen. Auf den Proben nach 1 und 2 h Entladezeit konnten im Vergleich dazu deutliche Bereiche mit freier Elektrodenfläche ausgemacht werden. Ein ähnliches Bild ergab sich bei den AFM-Aufnahmen. Hier konnte durch die feine AFM-Spitze nach einer Entladezeit von 1 und 2 h im Höhenprofil eine eher raue Schicht detektiert werden, die kleine Löcher aufwies und so die im SEM beobachteten freien Elektrodenflächen bestätigte. Nach 3 h Entladezeit zeigte sich auch hier die ebenmäßigste Schicht, bei der die AFM-Spitze die Elektrodenfläche nicht mehr erreichen konnte, sodass ebenfalls der dichte Charakter der Schicht nach 3 h Entladen bestätigt wurde. Zusätzlich konnten durch Kratzexperimente mittels AFM die Schichtdicken auf mechanische Weise überprüft werden, die mit den aus der Ladung abgeschätzten Schichtdicken übereinstimmten.

Mit diesem Wissen wurden anschließend Redox-Sonden-Experimente mit dem Redox-Paar Cobaltocenium/Cobaltocen ( $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$ ) durchgeführt. Es wurden sowohl cyclovoltammetrische (CV) als auch impedanzspektroskopische (EIS) Untersuchungen vorgenommen. Es zeigte sich, dass im Vergleich zu Referenzmessungen an blanken Elektroden ohne  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Schicht nach 1 und 2 h Entladen im CV sehr wenig bis keine zusätzliche Hemmung für die Reduktion und Oxidation beobachtet werden konnte. Auch die Ladungstransferwiderstände der  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+$ -Reduktion zeigten vergleichsweise niedrige Werte, die mehrere Größenordnungen unter denen der Sauerstoffreduktion lagen. Bei den Proben mit 3 bis 15 h Entladezeit wurde jedoch eine sehr starke Hemmung im CV beobachtet und der  $R_{CT}$  des Cobaltoceniums stieg schlagartig an, sodass er in der gleichen Größenordnung wie der des Sauerstoffes lag. Dies ist ein weiterer Nachweis dafür, dass die Schicht nach 3 h Entladen dicht war und die Elektronen ab diesem Zeitpunkt des Experiments sowohl für die Cobaltocenium- als auch für die Sauerstoffreduktion den gleichen Transportpfad durch die Schicht nehmen mussten. Durch einen genaueren Vergleich der erhaltenen Werte der unterschiedlichen  $R_{CT}$  konnten daraufhin abhängig vom Bedeckungsgrad der Elektrodenfläche drei Transportregime festgelegt werden, die das heterogene und homogene Wachstum voneinander abgrenzen bzw. deren Übergang genauer identifizieren. Bei Betrachtung des Ladungstransferwiderstandes des Sauerstoffes allein

ist ein solcher Übergang nicht erkennbar. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass der  $R_{CT}$  der Sauerstoffreduktion keine Aussage über den dichten Charakter der Schicht zulässt. Dadurch wurden in der Literatur möglicherweise Transportmechanismen nach dem homogenen Wachstum diskutiert, obwohl der Bereich des heterogenen Wachstums noch nicht verlassen wurde.

## 5 Summary

In the present work, the charge and mass transport within two different battery systems are discussed. The main focus lies on ionic movements within concentrated liquid electrolytes for lithium-ion batteries and on the movement of electrons within the solid phase of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  as discharge product in lithium-oxygen batteries, respectively. In the case of lithium-ion batteries, the influence of ion correlations on their direction of movement and on the resulting transport properties was quantified and discussed. For the lithium-oxygen batteries, the main focus was the proper identification of electron transport limitations during oxygen reduction for the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  thin-layer formation.

The first part of this thesis addresses the predominant correlations of cations and anions within lithium salt/glyme mixtures in varying molar ratios and with different anions as electrolytes for lithium-ion batteries. The understanding of those correlations is crucial for describing and optimizing charge transport processes in form of ion movements within the battery. For the first time, the three independent methods of Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy (VLF-IS), Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance (PFG-NMR), and electrophoretic Nuclear Magnetic Resonance (eNMR) were combined in order to obtain the different lithium ion transference and transport numbers for quantification of the ONSAGER conductivity coefficients and their self- and distinct parts solely by using experimental data. Furthermore, linear response theory expressions were derived, showing the relation between the different correlations as well as transport quantities and center-of-mass and dipole fluctuations for further description of the lithium ion transport under anion-blocking conditions within a battery.

The discussed publication compares the different lithium ion transference numbers  $t_+^u$  obtained by the ion mobilities and under anion-blocking conditions  $t_+^{abc}$  for the different electrolyte mixtures of LiTFSI/G4 1:1 and LiFSI/G4 1:1, 1:1.5, and 1:2 and puts them into relation to the lithium ion transport number  $t_+^{PFG}$  calculated by self-diffusion coefficients  $D_i^*$  in equilibrium. The  $t_+^{abc}$  showed the lowest values for all mixtures. For the LiFSI/G4 mixtures, the highest values were observed for the  $t_+^{PFG}$ , whereas for the LiTFSI/G4 1:1 mixture, the  $t_+^u$  was higher than  $t_+^{PFG}$ . A conclusive explanation for such behaviour is given in the publication by taking the ONSAGER conductivity coefficients  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$ , and  $\sigma_{+-}$  into account. For the first time, those were calculated by solving a linear system of equations using the ionic conductivity, the mobility-based lithium ion transference number, and the lithium ion transference number under anion-blocking conditions. Further splitting of  $\sigma_{++}$  and  $\sigma_{--}$  into their self- and distinct-parts allowed an accurate examination of the different correlation contributions' impact. By quantifying the

conductivity coefficients and the individual correlation contributions the dependence of the mentioned lithium ion transference and transport numbers on the dilution and on the mass ratio of the anions to the cations could be discussed. In this context, the publication gives a diagramm as overview for the correlations' influence on the different transference numbers and on the inverse HAVEN ratio  $H_R^{-1}$ . Especially for the inverse HAVEN ratio it can be concluded that the concept of the ionicity, which is often used in literature for  $H_R^{-1}$  based on cation-anion correlations, does not describe the physical processes correctly within such electrolytes. The HAVEN ratio  $H_R > 1$  is rather governed by cation-cation and anion-anion anticorrelations. For further explanation of the observed results, a relation for the dependence of the transport properties and correlations on center-of-mass and dipole fluctuations is derived in the framework of linear response theory expressions. For the ionic conductivity solely a dependence on dipole fluctuations is found, whereas the mobility-based lithium ion transference number is only dependent on the mass ratio of the anions to the cations. With the assumption of significantly lower center-of-mass compared to dipole fluctuations the lithium ion transport under anion-blocking conditions within a battery is exclusively dominated by center-of-mass fluctuations. Thus, in future theoretical approaches special attention must be payed on center-of-mass fluctuations.

The discussed results within the second part of this thesis are part of the field of lithium-oxygen batteries. The focus lies on a detailed identification of the changing limitations for the electron transport through the layers for further discussing transport mechanisms. In this context, the transition of laterally heterogeneous to homogeneous growth of thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers plays an important role, which is identified by redox probe experiments in this thesis.

In the presented publication, thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers at different depths of discharge were formed in aprotic Li- $\text{O}_2$  battery cells by potentiostatic discharge experiments. The time of discharge varied between 1 and 15 h. The estimated layer thickness after 15 h of discharge was found to be in a single-digit nanometer range. During layer formation, the literature known exponential increase of the charge-transfer resistance  $R_{CT}$  of the oxygen reduction was observed by electrochemical impedance spectroscopy. This exponential increase was used in literature as proof for transport limitations in dense layers, thus discussing different transport mechanisms through  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers. For a more detailed insight on the dense character of the layers obtained in this work, the imaging methods of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) were applied. The SEM images showed a homogeneous and completely covered surface without free areas after 3 h of discharge. In comparison, after 1 and 2 h of discharge, significant amounts of free surface areas could be detected. Similar results were found for the AFM images. After 1 and 2 h of discharge, the sharp AFM tip detected a rough layer with small holes shown in the height profiles, confirming the free surface areas observed by SEM.

The smoothest layer was again found after 3 h of discharge where the AFM tip was not able to reach the electrode surface anymore, thus confirming the dense character of the layer after 3 h of discharge. In addition, AFM scratching experiments resulted in mechanically verified layer thicknesses matching the layer thicknesses estimated using the charge flow.

With this knowledge, redox probe experiments using the redox couple cobaltocenium/cobaltocene ( $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$ ) were performed in form of Cyclic Voltammetry (CV) as well as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) experiments. Compared to reference measurements on bare electrodes without  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers, there was just few or no additional inhibition for reduction and oxidation observed in the CVs after 1 and 2 h of discharge. The  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+$  reduction showed small charge-transfer resistances with several orders of magnitude lower values compared to the oxygen reduction, as well. However, after 3 to 15 h of discharge, a significant inhibition within the CVs was observed and the  $R_{CT}$  of cobaltocenium raised immediately thus resulting in values exhibiting the same order of magnitude as the oxygen reduction. This gives again proof for the layers' dense character after 3 h of discharge and for the electrons at that point being forced to choose the same transport path for cobaltocenium and oxygen reduction through the layer. Based on a closer comparison of the obtained charge-transfer resistances, three transport regimes could be identified in dependence on the electrode surface coverage, defining the transition between the heterogeneous and homogeneous growth. The  $R_{CT}$  of the oxygen reduction alone does not give any hint for such transition. In this way it was shown that solely with the charge-transfer resistance of the oxygen reduction, no assumption on the dense character of the layer can be made. Thus, it is possible that in literature transport mechanisms within the frame of the homogeneous growth were discussed although the heterogeneous growth was not completed.

## 6 Ausblick

In Bezug auf die im ersten Teil dieser Dissertation untersuchten Lithiumsalz/Glyme-Systeme wurde bereits eine Vorgehensweise zur vollständigen Quantifizierung der Ionenkorrelationen und Transportparameter gegeben. Hierbei wurden zwei Lithiumsalze und drei Verdünnungen getestet. Dieser Datensatz kann durch Einsatz weiterer Lithiumsalze in unterschiedlichen Verdünnungen, wie z.B. das Lithiumtetrafluoroborat ( $\text{LiBF}_4$ ), vergrößert werden, um den Trend und damit die Verlässlichkeit der beobachteten Konzentrations- und relativen Massenabhängigkeit der Anionen zu den Kationen klarer ausarbeiten zu können. Im Rahmen der hier durchgeführten tieffrequenz-impedanzspektroskopischen Experimente wurde allerdings bereits beobachtet, dass Verdünnungen, die über das Lithiumsalz/G4 1:2-Verhältnis hinaus gehen, einige Schwierigkeiten in der praktischen Anwendung zeigen. Besonders die Stabilität der sich auf der Lithiumelektrode ausbildenden Interphase (*solid electrolyte interphase*, SEI) ist bei hohen Verdünnungen nicht mehr gewährleistet. An dieser Stelle können jedoch Additive eingesetzt werden, welche die Stabilisierung der Grenzfläche unterstützen.<sup>[164]</sup> Fluorethylencarbonat (FEC) hat sich dabei in ersten, parallel durchgeführten Experimenten, die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit allerdings nicht verschriftlicht wurden, als vielversprechend herausgestellt. Da die zuzugebende Menge an FEC für die gewünschte Stabilisierung jedoch gerade bei großen Verdünnungen recht hoch sein muss, kann an dieser Stelle kaum noch von Additivmengen gesprochen werden. Eine Alternative stellt eine Vorstabilisierung der Grenzfläche in einem FEC-basierten Elektrolyten dar, woraufhin ein Elektrolyttausch zum glymebasierten Elektrolyten mit anschließender Tieffrequenzmessung erfolgen kann. Dies wurde ebenfalls erfolgreich getestet und zeigte bereits höhere Lithiumionen-Überführungszahlen unter anionenblockierenden Bedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter diskutiert wurden.

In diesem Zusammenhang lohnt sich ebenfalls eine Charakterisierung weiterer carbonatbasierter Elektrolyte, wie sie auch bereits in Lithiumionen-Batterien zum Einsatz kommen. Besonders für das FEC in den oben angesprochenen Experimenten haben sich bereits deutlich kleinere und sehr stabile Grenzflächenwiderstände im Vergleich zu den Glyme-Elektrolyten gezeigt.

Durch weitere theoretische Betrachtungen und Simulationen könnten die in dieser Dissertation festgehaltenen experimentellen Ergebnisse zusätzlich unterstützt werden. Hier bietet sich beispielsweise die Molekulardynamik an, um die Beziehungen der ONSAGER-Leitfähigkeitskoeffizienten und Transportgrößen zu den Massenschwerpunkts- und Dipolfluktuationen zu verifizieren und weiter auszubauen.

Damit einhergehend wäre weiterführend auch eine Ausweitung des hier angewendeten ONSAGER-Formalismus auf ein Dreionenmodell denkbar. Da sich in diesem Fall allerdings nicht drei, sondern sechs ONSAGER-Koeffizienten ergeben, werden ebenfalls entsprechend viele Messgrößen zur Quantifizierung benötigt. An dieser Stelle wäre als Beispiel die Möglichkeit zu nennen, den thermodynamischen Faktor in Konzentrationszell-experimenten separat zu bestimmen.<sup>[119]</sup>

Im zweiten Teil dieser Dissertation wurde das System der Lithium-Sauerstoff-Batterie untersucht. Hier zeigen sich allerdings noch einige Herausforderungen, die es zu meistern gilt, bevor an einen kommerziellen Einsatz dieses Batteriesystems gedacht werden kann. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit erzeugten Dünnschichten wird der Entladeprozess oftmals gezielt über die Partikelbildung vorangetrieben, da auf diese Weise deutlich höhere theoretische Kapazitäten erreicht werden können.<sup>[151]</sup> Hierzu werden unter anderem statt planare vermehrt poröse Kohlenstoffelektroden eingesetzt. Die Verwendung solcher porösen Elektroden in Verbindung mit einer Partikelbildung resultiert jedoch häufig in einem Zusetzen der Poren, sodass die Transportwege innerhalb der Elektrode versperrt werden.<sup>[140]</sup> Auch der mögliche Einsatz von Redoxmediatoren, die zur Verringerung der Überspannungen den Elektronenübertrag zwischen Elektrode und Entladeprodukt erleichtern sollen, wird durch solche versperrten Transportpfade gehindert.<sup>[21,128]</sup> Daher kann die Wahl des richtigen Elektrodenmaterials von besonderer Bedeutung sein, um möglichst hohe Flächen, aber dennoch ausreichend Platz zwischen entstehenden Partikeln zu gewährleisten, um diese Flächen auch nutzen zu können.

Zusätzlich zeigen die Elektrolyte, die bevorzugt eine Partikelbildung vorantreiben, teils große Instabilitäten gegenüber den verschiedenen während des Ladens und Entladens entstehenden Sauerstoffspezies,<sup>[165]</sup> wohingegen die Elektrolyte zur Dünnschichtbildung deutlich höhere Stabilitäten aufweisen.<sup>[166,167]</sup> Auch das Lithiummetall, durch dessen Einsatz zwar eine deutlich höhere gravimetrische Energiedichte im Vergleich zu anderen Elektrodenmaterialien erzielt wird, wirkt stark reduktiv und zersetzt den Elektrolyten.<sup>[44,53]</sup>

Daher gilt es im Bereich der Lithium-Sauerstoff-Batterie Elektrolyte zu finden, die den Bedingungen in der Zelle gerecht werden und hohe Stabilitäten aufweisen. In diesem Rahmen könnten sich Kombinationen von Materialien (z.B. Elektrolyte) und Entladebedingungen am Übergang zwischen Dünnschicht- und Partikelbildung anbieten, die zu einer Mischung der Prozesse führen. Im besten Fall würde sich dadurch sowohl das Zusetzen der Poren, als auch das Zersetzen des Elektrolyten verringern. Außerdem muss bei Verwendung von Lithiummetall als Elektrode ebenfalls die Problematik des Dendritenwachstums bedacht werden, welche durch eine stabile SEI vermindert werden kann.

Die in dieser Arbeit gezeigte Vorgehensweise zur Unterscheidung zwischen einem homogenen und heterogenen Wachstumsszenario ermöglicht verlässlichere Rückschlüsse

auf den Bedeckungsgrad der Elektrodenfläche. Diese Erkenntnisse können in zukünftige, theoretische Betrachtungen, Simulationen und Modellierungen verschiedener Zelldesigns bzw. Entlademechanismen mit einbezogen werden. Dadurch wird eine genauere Vorhersage über die ablaufenden Prozesse und deren Auswirkungen möglich. In vielen Simulationen spielen bereits sowohl die Partikel- als auch die Dünnschichtbildung und deren Zusammenspiel eine Rolle bei der Beschreibung der Li-O<sub>2</sub>-Zellen.<sup>[168]</sup>

Es ist außerdem denkbar, die hier gezeigten Methoden ebenfalls auf andere Dünnschichtuntersuchungen anzuwenden, um Bedeckungsgrade und Transportlimitierungen verlässlicher diskutieren zu können.

Eine der gesamten Diskussion übergeordnete Herausforderung im Bereich der Li-O<sub>2</sub>-Batterien liegt bislang weiterhin in der für den kommerziellen Betrieb angestrebten Verwendung der Umgebungsluft. Auf der Laborebene werden diese Batterien mit reinem Sauerstoff betrieben. Um die Verwendung der Umgebungsluft realisieren zu können, ist eine Änderung im Zelldesign nötig. Es werden z.B. Membranen oder Filter benötigt, welche die anderen schädlichen Bestandteile der Luft vom Zellinneren fernhalten. Ansonsten kann es zu parasitären Nebenreaktionen kommen, die einen weiteren Betrieb der Zelle verhindern. Durch die Einführung solcher Bauteile sinken aber wiederum die gravimetrische und volumetrische Energiedichte.

Wenn dieses Problem für eine einzelne Zelle gelöst ist, besteht eine weitere Herausforderung für die Anwendung z.B. in der Stapelung von mehreren Zellen, wie es für Lithiumionen-Batterien bereits üblich ist. Vorher ist ein sinnvoller Einsatz außerhalb des Labors tendenziell nicht möglich.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] BMWi - Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Unsere Energiewende: sicher, sauber, bezahlbar*, <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Dossier/energiewende.html>, **13.02.2020**.
- [2] BEE - Bundesverband Erneuerbare Energien e.V., *Bundestagswahlbroschüre: 100 Prozent EE*, **2017**.
- [3] BMWi - Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Die Energie der Zukunft: Zweiter Fortschrittsbericht zur Energiewende, Berichtsjahr 2017*, **2019**.
- [4] IPCC - Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen, *Sonderbericht: 1,5 °C Globale Erwärmung*, **2018**.
- [5] W. Steffen, J. Rockström, K. Richardson, T. M. Lenton, C. Folke, D. Liverman, C. P. Summerhayes, A. D. Barnosky, S. E. Cornell, M. Crucifix, J. F. Donges, I. Fetzer, S. J. Lade, M. Scheffer, R. Winkelmann, H. J. Schellnhuber, *PNAS*, **2018**, *115*, 8252–8259.
- [6] Deutsche Energie-Agentur GmbH, *Ergebnispapier: Der Beitrag von Pumpspeicherwerken zur Netzstabilität und zur Versorgungssicherheit*, **2015**.
- [7] Verbraucherzentrale Nordrhein-Westfalen, *Batteriespeicher - die Sonne in die Verlängerung schicken?*, <https://www.verbraucherzentrale.nrw/wissen/energie/batteriespeicher-die-sonne-in-die-verlaengerung-schicken-24589>, **13.02.2020**.
- [8] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4245–4269.
- [9] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono, Y. Qi, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 2942–2964.
- [10] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1800561 1–24.
- [11] W. Mei, H. Chen, J. Sun, Q. Wang, *Sustain. Energy Fuels*, **2019**, *3*, 148–165.
- [12] K. Xu, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11503–11618.
- [13] Gilbert N. Lewis, Frederick G. Keyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1913**, *35*, 340–344.
- [14] The Nobel Prize, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>, **26.02.2020**.
- [15] X. Wu, K. Pan, M. Jia, Y. Ren, H. He, L. Zhang, S. Zhang, *Green Energy Environ.*, **2019**, *4*, 360–374.
- [16] P. B. Balbuena, *AIP Conf. Proc. 1597*, **2014**, *82*, 82–97.
- [17] S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, D. Golberg, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 11631–11663.
- [18] K. M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, 1–5.

- 
- [19] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 2193–2203.
- [20] J. Lu, L. Li, J.-B. Park, Y.-K. Sun, F. Wu, K. Amine, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 5611–5640.
- [21] Q. Dong, D. Wang, *MRS Commun.*, **2018**, *8*, 372–386.
- [22] K. B. Knudsen, A. C. Luntz, S. H. Jensen, T. Vegge, J. Hjelm, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 28292–28299.
- [23] V. Viswanathan, K. S. Thygesen, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov, G. Girishkumar, B. D. McCloskey, A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*, 214704 1–10.
- [24] S. Müller, W. Zhou, A. Ramanayagam, B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 6388–6394.
- [25] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chem. unserer Zeit*, **1999**, *6*, 320–332.
- [26] D. Dong, F. Sälzer, B. Roling, D. Bedrov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 29174–29183.
- [27] F. Sälzer, L. Pateras Pescara, F. Franke, C. Müller, J. Winkler, M. Schwalm, B. Roling, *Batteries Supercaps*, **2020**, *3*, 117–125.
- [28] F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A714–A721.
- [29] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Auflage, CRC Press, **2005**.
- [30] A. Ulvestad, *arXiv.org e-Print archive*, **2018**, arXiv:1803.04317.
- [31] M. Winter, *Z. Phys. Chem.*, **2009**, *223*, 1395–1406.
- [32] Y. Nishi, *J. Power Sources*, **2001**, *100*, 101–106.
- [33] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2018**, *89*, 292–308.
- [34] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, J. Tübke, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1401986 1–11.
- [35] K. Xu, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4303–4417.
- [36] N. Kaiser, *Dissertation*, **2018**, Philipps-Universität Marburg.
- [37] J.-M. Doux, Y. Yang, D. H. S. Tan, H. Nguyen, E. A. Wu, X. Wang, A. Banerjee, Y. S. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 5049–5055.
- [38] H. D. Abruña, Y. Kiya, J. C. Henderson, *Phys. Today*, **2008**, *61*, 43–47.
- [39] M. S. Islam, C. A. J. Fisher, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 185–204.
- [40] Batterieforum Deutschland, *Elektrode*, <https://www.batterieforum-deutschland.de/infoportal/lexikon/elektrode/>, **17.05.2020**.
- [41] G. E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A5019–A5025.
-

- [42] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today*, **2015**, *18*, 252–264.
- [43] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4271–4301.
- [44] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725–763.
- [45] J. Yan, J. Zhang, Y.-C. Su, X.-G. Zhang, B.-J. Xia, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 1785–1794.
- [46] M. Noel, R. Santhanam, *J. Power Sources*, **1998**, *72*, 53–65.
- [47] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, *Inorganics*, **2014**, *2*, 132–154.
- [48] D. Guyomard, J.-M. Tarascon, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 408–412.
- [49] J. Maier, *Angew. Chem.*, **2013**, *125*, 5100–5131.
- [50] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources*, **1995**, *54*, 228–231.
- [51] S. Kranz, T. Kranz, T. Graubner, Y. Yusim, L. Hellweg, B. Roling, *Batteries Supercaps*, **2019**, *2*, 1026–1036.
- [52] S. J. An, J. Li, Z. Du, C. Daniel, D. L. Wood, *J. Power Sources*, **2017**, *342*, 846–852.
- [53] H. Bültner, F. Peters, J. Schwenzel, G. Wittstock, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A7024–A7036.
- [54] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*, 2047–2051.
- [55] D. Aurbach, *J. Power Sources*, **2000**, *89*, 206–218.
- [56] R. Yazami, Y. F. Reynier, *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*, 1217–1223.
- [57] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kaszlejna, K. Nechev, R. J. Staniewicz, *J. Power Sources*, **2001**, *97–98*, 13–21.
- [58] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, 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.
- [59] I. Laresgoiti, S. Käbitz, M. Ecker, D. U. Sauer, *J. Power Sources*, **2015**, *300*, 112–122.
- [60] T. Kranz, S. Kranz, V. Miß, J. Schepp, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A3777–A3784.
- [61] S. Kranz, T. Kranz, A. G. Jaegermann, B. Roling, *J. Power Sources*, **2019**, *418*, 138–146.
- [62] T. Yoshida, M. Kahashi, 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*, 6332–6341.
- [64] X. Yu, A. Manthiram, *Energy Environ. Sci.*, **2018**, *11*, 527–543.

- 
- [65] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D. L. Wood, *Carbon*, **2016**, *105*, 52–76.
- [66] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, L208–L210.
- [67] E. Peled, S. Menkin, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A1703–A1719.
- [68] A. M. Andersson, K. Edström, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, A1100–A1109.
- [69] V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky, *Solid State Ion.*, **2004**, *170*, 83–91.
- [70] E. Peled, D. Golodnitsky, A. Ulus, V. Yufit, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 391–395.
- [71] 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.
- [72] T. Hou, G. Yang, N. N. Rajput, J. Self, S.-W. Park, J. Nanda, K. A. Persson, *Nano Energy*, **2019**, *64*, 103881 1–13.
- [73] M. D. Bhatt, C. O'Dwyer, *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, *618*, 208–213.
- [74] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **2006**, *162*, 1379–1394.
- [75] 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.
- [76] Y. Ugata, M. L. Thomas, T. Mandai, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 9759–9768.
- [77] A. Basile, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 11794 1–11.
- [78] T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 8761–8772.
- [79] Y. Yamada, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A2406–A2423.
- [80] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 587–603.
- [81] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, *Green Energy Environ.*, **2016**, *1*, 18–42.
- [82] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 12985–12990.
- [83] Z. Lei, B. Chen, Y.-M. Koo, D. R. MacFarlane, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 6633–6635.
- [84] A. P. Abbott, K. J. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 4265–4279.
- [85] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 5567–5580.
- [86] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 232–250.
- [87] J. Huang, A. F. Hollenkamp, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 21840–21847.
-

- [88] H. Every, A. G. Bishop, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 1279–1284.
- [89] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 621–629.
- [90] H. Yoon, P. C. Howlett, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A1629–A1637.
- [91] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 4583–4588.
- [92] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 11323–11331.
- [93] C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, **2012**, *154*, 9–27.
- [94] T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 753–755.
- [95] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13121–13129.
- [96] 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.
- [97] H. K. Kashyap, H. V. R. Annapureddy, F. O. Raineri, C. J. Margulis, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 13212–13221.
- [98] N. M. Vargas-Barbosa, B. Roling, *ChemElectroChem*, **2020**, *7*, 367–385.
- [99] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 6. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [100] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **1997**.
- [101] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- [102] R. Kniep, G. Kreiner, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 4765–4776.
- [103] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R. M. Gschwind, H. D. Wiemhöfer, H. J. Gores, *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, 3926–3933.
- [104] 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**, *42*, 39–56.
- [105] M. Gouverneur, F. Schmidt, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 7470–7478.
- [106] M. Gouverneur, J. Kopp, L. van Wüllen, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 30680–30686.

- 
- [107] F. Schmidt, M. Schönhoff, *J. Phys. Chem. B*, **2020**, *124*, 1245–1252.
- [108] M. Brinkkötter, G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, M. Schönhoff, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 4278–4281.
- [109] P. G. Bruce, C. A. Vincent, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *225*, 1–17.
- [110] M. M. Hiller, M. Joost, H. J. Gores, S. Passerini, H.-D. Wiemhöfer, *Electrochim. Acta*, **2013**, *114*, 21–29.
- [111] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **1931**, *38*, 2265–2279.
- [112] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **1931**, *37*, 405–426.
- [113] B. Roling, C. Martiny, S. Brückner, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 214203 1–9.
- [114] R. Kubo, *Rep. Prog. Phys.*, **1966**, *29*, 255–284.
- [115] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1957**, *12*, 570–586.
- [116] H. Mehrer, *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [117] G. E. Murch, J. C. Dyre, *CRC Cr. Rev. Sol. State*, **1989**, *15*, 345–365.
- [118] S. A. Akbar, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*, 2851–2856.
- [119] K. Shigenobu, K. Dokko, M. Watanabe, K. Ueno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, 15214–15221.
- [120] The Nobel Prize, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1968/onsager/lecture/>, **15.06.2020**.
- [121] S. Lau, L. A. Archer, *Nano Lett.*, **2015**, *15*, 5995–6002.
- [122] J. Wang, Y. Li, X. Sun, *Nano Energy*, **2013**, *2*, 443–467.
- [123] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 886–893.
- [124] D. Zhai, H.-H. Wang, J. Yang, K. C. Lau, K. Li, K. Amine, L. A. Curtiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 15364–15372.
- [125] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 9178–9186.
- [126] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5039–5046.
- [127] F. Li, S. Wu, D. Li, T. Zhang, P. He, A. Yamada, H. Zhou, *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 7843 1–7.
- [128] Y. Zhu, F. T. Goh, Q. Wang, *Nano Materials Science*, **2019**, *1*, 173–183.
- [129] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S. A. Freunberger, P. C. Ashok, B. B. Praveen, K. Dholakia, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 1091–1099.
-

- [130] B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghbi, L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 1772–1778.
- [131] L. Wang, Y. Zhang, Z. Liu, L. Guo, Z. Peng, *Green Energy Environ.*, **2017**, *2*, 186–203.
- [132] K. U. Schwenke, M. Metzger, T. Restle, M. Piana, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A573–A584.
- [133] H.-D. Lim, H. Song, J. Kim, H. Gwon, Y. Bae, K.-Y. Park, J. Hong, H. Kim, T. Kim, Y. H. Kim, X. Lepró, R. Ovalle-Robles, R. H. Baughman, K. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3926–3931.
- [134] J. Yang, D. Zhai, H.-H. Wang, K. C. Lau, J. A. Schlueter, P. Du, D. J. Myers, Y.-K. Sun, L. A. Curtiss, K. Amine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 3764–3771.
- [135] J. Wang, Y. Zhang, L. Guo, E. Wang, Z. Peng, *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 5287–5291.
- [136] B. G. Kim, H.-J. Kim, S. Back, K. W. Nam, Y. Jung, Y.-K. Han, J. W. Choi, *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 4225 1–9.
- [137] T. Liu, M. Leskes, W. Yu, A. J. Moore, L. Zhou, P. M. Bayley, G. Kim, C. P. Grey, *Science*, **2015**, *350*, 530–533.
- [138] B. J. Bergner, A. Schürmann, K. Peppeler, A. Garsuch, J. Janek, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 15054–15064.
- [139] U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, N. A. Hamid, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2017**, *77*, 1114–1129.
- [140] T. K. Zakharchenko, M. V. Avdeev, A. V. Sergeev, A. V. Chertovich, O. I. Ivankov, V. I. Petrenko, Y. Shao-Horn, L. V. Yashina, D. M. Itkis, *Nanoscale*, **2019**, *11*, 6838–6845.
- [141] U. Das, K. C. Lau, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 813–819.
- [142] Z. Lyu, Y. Zhou, W. Dai, X. Cui, M. Lai, L. Wang, F. Huo, W. Huang, Z. Hu, W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 6046–6072.
- [143] D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, P. G. Bruce, *Nat. Energy*, **2016**, *1*, 1–11.
- [144] N. B. Aetukuri, B. D. McCloskey, J. M. García, L. E. Krupp, V. Viswanathan, A. C. Luntz, *Nat. Chem.*, **2015**, *7*, 50–56.
- [145] Y.-C. Lu, B. M. Gallant, D. G. Kwabi, J. R. Harding, R. R. Mitchell, M. S. Whittingham, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 750–768.
- [146] A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. A. Freunberger, M. Wilkening, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 2739–2752.
- [147] Y. Wang, N.-C. Lai, Y.-R. Lu, Y. Zhou, C.-L. Dong, Y.-C. Lu, *Joule*, **2018**, *2*, 2364–2380.
- [148] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533–3539.

- 
- [149] E. Pasgreta, R. Puchta, M. Galle, N. van Eikema Hommes, A. Zahl, R. van Eldik, *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 1315–1320.
- [150] V. S. Bryantsev, *Theor. Chem. Acc.*, **2012**, *131*, 1250 1–11.
- [151] R. R. Mitchell, B. M. Gallant, Y. Shao-Horn, C. V. Thompson, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 1060–1064.
- [152] D. G. Kwabi, M. Tułodziecki, N. Pour, D. M. Itkis, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, *7*, 1204–1212.
- [153] Z. Li, S. Ganapathy, Y. Xu, J. R. Heringa, Q. Zhu, W. Chen, M. Wagemaker, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 1577–1586.
- [154] D. Sharon, D. Hirsberg, M. Afri, F. Chesneau, R. Lavi, A. A. Frimer, Y.-K. Sun, D. Aurbach, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 16590–16600.
- [155] M. D. Radin, D. J. Siegel, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2370–2379.
- [156] O. Gerbig, R. Merkle, J. Maier, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 3129–3133.
- [157] F. Tian, M. D. Radin, D. J. Siegel, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 2952–2959.
- [158] A. C. Luntz, V. Viswanathan, J. Voss, J. B. Varley, J. K. Nørskov, R. Scheffler, A. Speidel, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, *4*, 3494–3499.
- [159] B. M. Gallant, D. G. Kwabi, R. R. Mitchell, J. Zhou, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2518–2528.
- [160] N. Kaiser, S. Bradler, C. König, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, A744–A749.
- [161] S. P. Ong, Y. Mo, G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **2012**, *85*, 081105 1–4.
- [162] P. Lu, S. J. Harris, *Electrochem. Commun.*, **2011**, *13*, 1035–1037.
- [163] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, G. Girishkumar, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 23897–23905.
- [164] J. Heine, P. Hilbig, X. Qi, P. Niehoff, M. Winter, P. Bieker, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*, A1094–A1101.
- [165] H.-D. Lim, B. Lee, Y. Bae, H. Park, Y. Ko, H. Kim, J. Kim, K. Kang, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 2873–2888.
- [166] A. Khetan, A. Luntz, V. Viswanathan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*, 1254–1259.
- [167] D. Sharon, D. Hirshberg, M. Afri, A. A. Frimer, D. Aurbach, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3269–3272.
- [168] P. Tan, W. Kong, Z. Shao, M. Liu, M. Ni, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2017**, *62*, 155–189.
-

## 8 Anhang der Veröffentlichungen

Der Anhang dieser Dissertation umfasst die beiden Veröffentlichungen mit zugehöriger *Supporting Information*, sofern vorhanden, die während der Promotionszeit entstanden sind und den oben zusammengefassten Ergebnissen zugrunde liegen. Für die Publikation, deren Veröffentlichungsprozess zum Zeitpunkt des Einreichens dieser Dissertation noch nicht abgeschlossen war, ist das Manuskript beigelegt. Die Genehmigungen zur Verwendung und zum Abdrucken im Rahmen dieser Arbeit liegen vor.

### **Quantifizierung von Kation-Kation-, Anion-Anion- und Kation-Anion-Korrelationen in Li-Salz / Glyme-Mischungen durch Kombination von Tieffrequenz-Impedanzspektroskopie mit Diffusions- und Elektrophoretischer NMR**

Reproduced from Ref. S. Pfeifer, F. Ackermann, F. Sälzer, M. Schönhoff, B. Roling, “Quantification of Cation-Cation, Anion-Anion and Cation-Anion Correlations in Li Salt / Glyme Mixtures by combining Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy with Diffusion and Electrophoretic NMR”, submitted to *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020** with permission from the PCCP Owner Societies.

### **Elektronen- und Molekültransport durch dünne Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Schichten: Wie können dichte Schichten von porösen Schichten unterschieden werden?**

Reprinted with permission from S. Müller, W. Zhou, A. Ramanayagam, B. Roling, Electron and Molecule Transport across Thin Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Layers: How Can Dense Layers Be Distinguished from Porous Layers?, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 6388–6394. Copyright 2019 American Chemical Society.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b12243



PCCP

ARTICLE

## Quantification of Cation-Cation, Anion-Anion and Cation-Anion Correlations in Li Salt / Glyme Mixtures by combining Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy with Diffusion and Electrophoretic NMR†

Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Sandra Pfeifer,<sup>a</sup> Florian Ackermann,<sup>b</sup> Fabian Sälzer,<sup>a</sup> Monika Schönhoff\*<sup>b</sup> and Bernhard Roling\*<sup>a</sup>

Directional correlations between the movements of cations and anions exert a strong influence on the charge and mass transport properties of concentrated battery electrolytes. Here, we combine, for the first time, very-low-frequency impedance spectroscopy on symmetrical Li|electrolyte|Li cells with diffusion and electrophoretic NMR in order to quantify cation-cation, anion-anion and cation-anion correlations in Li salt / tetraglyme (G4) mixtures with Li salt to G4 ratios between 1:1 and 1:2. We find that all correlations are negative, with like-ion anticorrelations (cation-cation and anion-anion) being generally stronger than cation-anion anticorrelations. In addition, we observe that like-ion anticorrelations are stronger for the heavier type of ion and that all anticorrelations become weaker with decreasing Li salt to G4 ratio. These findings are in contrast to ion pair formation theories, which imply positive cation-anion correlations. We analyze in detail the influence of anticorrelations on Li<sup>+</sup> transference numbers and on the Haven ratio. In order to rationalize our results, we derive linear response theory expressions for all ion correlations. These expressions show that the Li<sup>+</sup> ion transport under anion-blocking conditions in a battery is governed by equilibrium center-of-mass fluctuations in the electrolytes. This suggests that in future electrolyte theories and computer simulations, more attention should be paid to equilibrium center-of-mass fluctuations.

### Introduction

The liquid electrolytes used in state-of-the-art lithium-ion batteries are based on volatile organic carbonates. Due to their volatility, the electrolytes are flammable, leading to serious safety concerns. Consequently, there is strong interest in using alternative classes of electrolytes with low vapor pressure, such as electrolytes based on ionic liquids (ILs).<sup>1</sup> ILs can be separated into four groups, namely aprotic, protic, inorganic and solvate (or chelate) ILs.<sup>2</sup> For battery applications, most studies have focused on aprotic and solvate ILs. In the case of aprotic ILs, lithium salts have to be added in order to generate Li<sup>+</sup> ion conductivity. However, the addition of lithium salts often leads to high viscosities and to low Li<sup>+</sup> transport numbers.<sup>3,4</sup> Furthermore, lithium transference numbers are often low and have even been reported to exhibit a negative sign.<sup>5–7</sup> This was found in electrophoretic NMR (eNMR) studies and attributed to a vehicular transport mechanism of lithium in negatively charged lithium-anion clusters.

On the other hand, lower viscosities and higher Li<sup>+</sup> transport numbers have been achieved for solvate ionic liquids (SILs), which consist of equimolar mixtures of a lithium salt with glymes. The glyme molecules form strong complexes with the Li<sup>+</sup> ions.<sup>8,9</sup> Examples are

equimolar mixtures of triglyme (G3) or tetraglyme (G4) with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)<sup>10,11</sup> or lithium bis(fluoro-sulfonyl)imide (LiFSI).<sup>4,12</sup> These mixtures exhibit ionic conductivities in the range of 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> and Li<sup>+</sup> transport numbers, derived from the diffusion coefficients of the ions, around 0.5.<sup>4,13</sup> Recent eNMR measurements showed virtually identical mobilities of Li<sup>+</sup> ions and G4 molecules, pointing to the migration of complex [Li(G4)]<sup>+</sup> cations instead of single Li<sup>+</sup> ions.<sup>14</sup> SILs are thus prototypic highly concentrated electrolytes with properties similar to conventional ionic liquids.<sup>8</sup> Thus they also exhibit strong interionic interactions, which lead to strongly correlated movements of the ions.<sup>13–16</sup> This implies directional correlations between the movements of distinct cations, between the movements of distinct anions, and also between the movements of cations and anions. Correlations can be positive, if distinct ions move preferentially into the same direction, or negative, if distinct ions move preferentially into opposite directions.<sup>17</sup> These ion correlations exert a strong influence on the transport properties of the electrolytes in batteries. One important implication of ion correlations is that diffusion-based Li<sup>+</sup> transport numbers measured by pulsed-field gradient NMR (PFG-NMR)<sup>4</sup> are distinct from mobility-based Li<sup>+</sup> transference numbers measured by electrophoretic NMR (eNMR)<sup>5,6</sup> and also distinct from Li<sup>+</sup> transference numbers under anion-blocking conditions measured by potentiostatic polarization or very-low-frequency impedance spectroscopy (VLF-IS).<sup>15,18</sup> By independently employing either eNMR or VLF-IS, we have recently demonstrated the role of ion correlations. For example, we have shown that the application of SILs

<sup>a</sup> Department of Chemistry and Center of Materials Science (WZMW), University of Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, D-35032 Marburg, Germany. E-mail: roling@staff.uni-marburg.de

<sup>b</sup> Institute of Physical Chemistry, University of Münster, Corrensstraße 30, D-48149 Münster, Germany. E-mail: schonhoff@uni-muenster.de

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: Plots of PFG-NMR and eNMR data for the different LiFSI / G4 mixtures, plot of the thermodynamic factor for the LiTFSI / G4 and LiFSI / G4 1:1 mixtures, and derivations of linear response theory expressions. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

in lithium-ion batteries suffers from very low  $\text{Li}^+$  transference numbers under anion-blocking conditions caused by anticorrelated movements of cations and anions.<sup>13,15</sup> The large role of cation-anion anticorrelations is also shown by the decrease of the Haven ratio with increasing Li salt to glyme ratio. Interestingly, when comparing Li salt / G4 mixtures containing either lithium bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) or lithium tetra-fluoroborate ( $\text{LiBF}_4$ ), anticorrelations between the complex cation and the anion are most dominant at high salt concentrations. This fact clearly points at a dominant role of momentum conservation.<sup>14</sup> MD simulations predicted that the addition of glyme to SILs weakens the cation-anion anticorrelations leading to higher  $\text{Li}^+$  transference numbers under anion-blocking conditions.<sup>15</sup> So far, while techniques such as VLF-IS and eNMR have been helpful to qualitatively elucidate the role of ion correlations, either of them separately does not deliver sufficient information for a full description of ion correlations, for example in the framework of Onsager coefficients.

In this framework, the ionic conductivity of a binary electrolyte containing a monovalent salt can be written as:

$$\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{+}^{\text{self}} + \sigma_{++}^{\text{distinct}} + \sigma_{-}^{\text{self}} + \sigma_{--}^{\text{distinct}} - 2\sigma_{+-} \quad [1]$$

The self-parts  $\sigma_{+}^{\text{self}}$  and  $\sigma_{-}^{\text{self}}$  are related to the self-diffusion coefficients of cations,  $D_{+}^*$ , and anions,  $D_{-}^*$ , respectively:

$$\sigma_{+}^{\text{self}} = \frac{c_{\text{salt}} F^2}{RT} D_{+}^* \quad [2]$$

$$\sigma_{-}^{\text{self}} = \frac{c_{\text{salt}} F^2}{RT} D_{-}^* \quad [3]$$

Here,  $c_{\text{salt}}$  denotes the salt concentration, while  $F$ ,  $R$  and  $T$  are the Faraday constant, the ideal gas constant and the temperature, respectively. The transport coefficients  $\sigma_{++}^{\text{distinct}}$ ,  $\sigma_{--}^{\text{distinct}}$  and  $\sigma_{+-}$  account for cation-cation, anion-anion, and cation-anion correlations.<sup>17</sup> For a complete description of the ion transport properties of a binary electrolyte, the five transport coefficients on the right-hand side of Eq. [1] and the thermodynamic factor  $\frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{\text{salt}})}$ , with  $a_{\pm}$  denoting the cations' and anions' mean activity, are needed. Consequently, six measurable quantities are required in order to derive the five coefficients and the thermodynamic factor. In this way, information about cation-cation, anion-anion and cation-anion correlations and their impact on the transport properties can be obtained. To our knowledge, there is only a single example in the literature with such a complete experimental information.<sup>16</sup>

In this paper, we combine, for the first time, very-low-frequency impedance spectroscopy on symmetrical Li|electrolyte|Li cells with pulsed-field gradient NMR and electrophoretic NMR, and we show that this is a powerful combination for the quantification of the ion transport coefficients in Eq. [1], fully based on experimental data. We use the ion correlations in SILs and in diluted Li salt / glyme mixtures as a showcase to demonstrate the potential of this methodological combination. Complete experimental information is obtained for LiFSI / glyme mixtures with molar ratios of 1:1, 1:1.5, and 1:2 in VLF-

IS, PFG-NMR and eNMR, while using our previous VLF-IS results for the LiFSI / G4 1:1 mixture.<sup>13</sup> In addition, for comparison, we use previously published eNMR and VLF-IS data of a LiTFSI / G4 1:1 mixture.<sup>14,18</sup> In this way, we analyse both the influence of salt concentration and anion type on the ion correlations. We discuss the impact of different correlations (cation-cation, anion-anion, and cation-anion) on the  $\text{Li}^+$  transference number under anion-blocking conditions, on the mobility-based  $\text{Li}^+$  transference number, and on the Haven ratio. In order to rationalize the experimental findings, we derive and discuss linear theory expressions for a binary electrolyte with dipole fluctuations and center-of-mass fluctuations.

## Experimental Section

### Electrolyte Preparation

The chemical structures of the different electrolytes studied in this work are shown in Fig. 1. They were prepared in an argon inert gas atmosphere with water and oxygen content below 1 ppm. The electrolyte compositions listed in Tab. 1 were prepared by solving lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) (Fluorochem. Ltd, battery grade) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) (Sigma-Aldrich, 99.95% trace metals basis), respectively, in tetraglyme (G4) (Sigma-Aldrich, >99%) while stirring overnight, until a homogeneous mixture was obtained. Prior to use, the G4 was flushed with dry argon, degassed carefully in vacuum and dried over molecular sieve (3 Å) for at least 24 h.

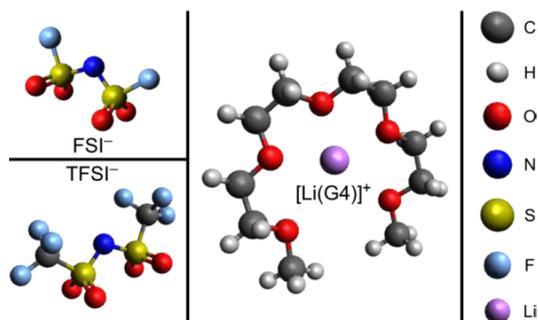


Fig. 1 Chemical structures of the different electrolytes studied in this work.

Table 1 Composition of the different electrolytes studied in this work.

LiFSI / G4	ratio	$x_{G4}$	$x_{\text{salt}}$	$c_{\text{salt}} / \text{mol l}^{-1}$
1 : 1	1	0.50	0.50	3.23
1 : 1.5	0.667	0.60	0.40	2.38
1 : 2	0.5	0.67	0.33	1.72
LiTFSI / G4				
1 : 1	1	0.50	0.50	2.75

### Total Ionic Conductivity

Ionic conductivity measurements were carried out using a closed TSC70 liquid sample cell with a Microcell HC cell stand (rhd instruments). The cell consists of a PEEK crucible, which was filled with 70  $\mu\text{l}$  of the electrolyte, and of two polished platinum

electrodes. The impedance measurements were conducted in a frequency range from 100 kHz to 1 Hz with an ac voltage of 10 mV<sub>rms</sub> by means of an Alpha-A impedance analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a ZG2 interface. The temperature was varied from 10 °C to 80 °C by means of an Eurotherm 2416 temperature controller (accuracy ±0.1 K). The cell constant of the liquid sample cell was determined using a 0.1 mol l<sup>-1</sup> KCl standard solution (HANNA instruments). The software RelaxIS (rhd instruments) was used for fitting the impedance spectra with an equivalent circuit consisting of a resistance in series with a constant phase element (CPE). The resistance describes the bulk ion transport in the electrolyte, while the CPE accounts for electrode polarization.

#### Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy

In order to study Li<sup>+</sup> ion transport under anion-blocking conditions, very-low-frequency impedance spectroscopic (VLF-IS) measurements on symmetrical Li|electrolyte|Li cells<sup>18</sup> were carried out. The distance between the two parallel lithium electrodes with 12 mm diameter was varied between 100 μm and 350 μm. The cells were assembled in a glovebox under inert gas atmosphere and were subsequently closed airtight. Then the cells were connected to an Alpha-A impedance analyzer (Novocontrol Technologies) equipped with a ZG2 interface and a Quatro Cryosystem.

Before carrying out the very-low-frequency impedance measurements, the stability of the Li|electrolyte interface was monitored by continuous impedance measurements at 30 °C in a frequency range from 1 MHz to 0.1 Hz over several hours. After achieving a stable interfacial impedance, the very-low-frequency impedance measurements were carried out at 30 °C in a frequency range from 1 MHz to 100 μHz using an ac voltage of 2 mV<sub>rms</sub>. The measurements were done at different distances between the Li electrodes. The software RelaxIS (rhd instruments) was used for the fitting of the impedance data.

#### Diffusion NMR and Electrophoretic NMR

All NMR investigations were performed on a 400 MHz AVANCE III HD NMR spectrometer (Bruker) equipped a gradient probe head (Bruker, Diff50), providing a maximum gradient strength of 30 T/m. Selective radiofrequency inserts for <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li and <sup>19</sup>F were used with 5 mm sample tubes. A power source designated for eNMR experiments was employed to provide electric field pulses (P&L Scientific, Sweden). An in-house designed eNMR probe<sup>19</sup> was equipped with palladium wire electrodes at a distance of 22 mm. For each measurement 19 mm long gas chromatography capillaries (fused silica capillary tubing, Polymicro Technologies, ID = 250 μm, OD = 350 μm), dried at 100 °C under high vacuum overnight, were placed between the electrodes before filling the probe with the liquid sample under argon atmosphere. These serve to prevent convection during the experiment.

Diffusion experiments were conducted at 30 °C using a stimulated echo pulse sequence with magnetic field gradient pulses.<sup>20</sup> The observation time Δ was 100 ms, and the applied gradient duration δ was set depending on the observed nucleus (1 ms for <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F, and 3 ms for <sup>7</sup>Li). The gradient pulse strength was increased, until the

observed NMR signal was attenuated by at least two orders of magnitude. The self-diffusion coefficients of G4, Li<sup>+</sup>, and FSI<sup>-</sup> were determined from <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, and <sup>19</sup>F PFG-NMR measurements via the Stejskal-Tanner equation,<sup>20,21</sup> with the gyromagnetic ratio γ, the applied magnetic field gradient pulse strength G, the magnetic field gradient pulse duration δ, the observation time Δ, and the self-diffusion coefficient D<sub>i</sub><sup>\*</sup>, see Eq. [4].

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\gamma^2 G^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \cdot D_i^* = -b D_i^* \quad [4]$$

The eNMR experiments were conducted at 30 °C using a double stimulated echo pulse sequence in combination with two electric field pulses of opposite polarity and four magnetic field gradient pulses.<sup>22</sup> The voltage was incremented from 0 to 100 V, and the magnetic field gradient strength set to a constant value depending on the investigated sample and nucleus. The observation time Δ was 100 ms. The gradient duration δ was set depending on the observed nucleus (1 ms for <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F, 3 ms for <sup>7</sup>Li). eNMR spectra were recorded at distinct voltages and the phase shifts analyzed via spectral deconvolution using single or multiple phase-sensitive Lorentz profiles, as described earlier.<sup>5</sup> The electrophoretic mobility was extracted from a linear fit of the resulting phase angles against the voltage.

## Results and Discussion

### Total Ionic Conductivities, Li<sup>+</sup> Transference Numbers under Anion-blocking Conditions and Salt Diffusion Coefficients

In Fig. 2a, we show an Arrhenius plot of the total ionic conductivity σ<sub>ion</sub> of all samples. The ionic conductivity is lowest for the LiFSI / G4 1:1 mixture and slightly higher for the LiFSI / G4 1:1 mixture. With increasing G4 content of the LiFSI / G4 mixtures, the total ionic conductivity increases.

In Fig. 2b, very-low-frequency (VLF) impedance spectra of a LiFSI / G4 1:1.5 mixture between two Li electrodes with a distance of 192 μm are shown. The equivalent circuit for fitting is shown in the inset. The circuit consists of a bulk resistance R<sub>bulk</sub> caused by the total ionic conductivity of the electrolyte, in series with two R-CPE elements accounting for the Li|electrolyte interface (impedance of solid electrolyte interphase and charge transfer impedance), in series with a Warburg-short (Ws) element describing the formation of salt diffusion layers and the stationary Li<sup>+</sup> current under anion-blocking conditions. The Warburg-short impedance is given by:

$$\hat{Z}_{Ws}(\omega) = R_{diff} \cdot \frac{\tanh[(j\omega\tau)^\alpha]}{(j\omega\tau)^\alpha} \quad [5]$$

Here, R<sub>diff</sub> denotes a diffusion resistance, ω the angular frequency, j the imaginary unit, τ a characteristic time for establishing stationary salt diffusion profiles across the electrolyte, and α is a characteristic exponent. τ can be written as:

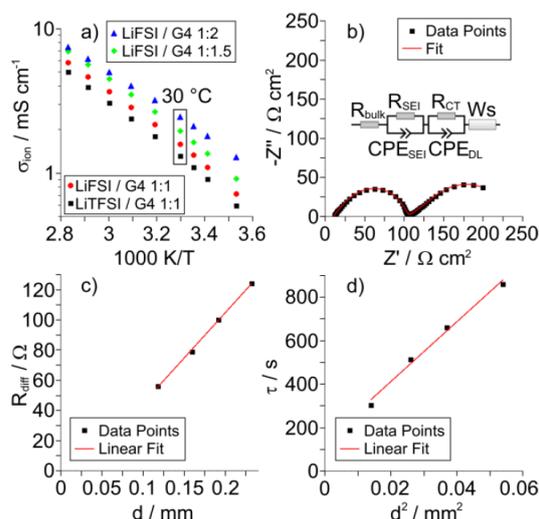
$$\tau = \frac{d^2}{4 \cdot D_{salt}} \quad [6]$$

with  $D_{salt}$  and  $d$  denoting the salt diffusion coefficient and the distance between the Li electrodes. In Fig. 2c and d, we plot  $R_{diff}$  versus  $d$  and  $\tau$  versus  $d^2$ , respectively. The plots verify the expected linear dependence of  $R_{diff}$  on  $d$  and the expected quadratic dependence of  $\tau$  on  $d$ , respectively. From the slope of the data in Fig. 2d, the salt diffusion coefficient  $D_{salt}$  is obtained.

The  $\text{Li}^+$  transference number under anion-blocking conditions is given by:<sup>13</sup>

$$t_+^{abc} = \frac{R_{bulk}}{R_{bulk} + R_{diff}} \quad [7]$$

In Tab. 2, we summarize the results obtained for the total ionic conductivity  $\sigma_{ion}$ , the  $\text{Li}^+$  transference number under anion-blocking conditions  $t_+^{abc}$  and the salt diffusion coefficient  $D_{salt}$  of all mixtures. The data for LiTFSI / G4 1:1 were taken from Ref. <sup>18</sup> and the data for LiFSI / G4 1:1 from Ref. <sup>13</sup>, respectively.



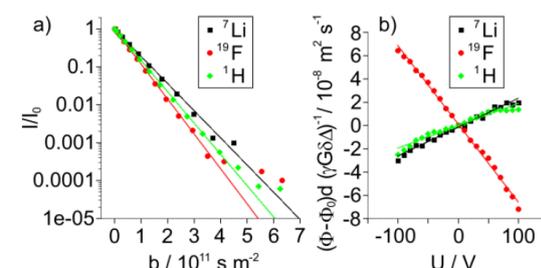
**Fig. 2** a) Arrhenius plots for the different Li salt / G4 mixtures. b) Very-low-frequency impedance spectrum and fit for the LiFSI / G4 1:1.5 mixture at 30 °C and at an electrode distance  $d$  of 0.192 mm. The inset shows the equivalent circuit used for fitting. c) Diffusion resistance  $R_{diff}$  vs. electrode distance  $d$  and d) Time constant  $\tau$  vs. squared electrode distance  $d^2$  for the LiFSI / G4 1:1.5 mixture shown in b).

**Table 2** Ionic conductivities  $\sigma_{ion}$ , lithium ion transference numbers under anion-blocking conditions  $t_+^{abc}$  and salt diffusion coefficients  $D_{salt}$  obtained at 30 °C for the different Li salt / G4 mixtures.

LiFSI / G4	$\sigma_{ion} / \text{mS cm}^{-1}$	$t_+^{abc}$	$D_{salt} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
1:1 <sup>13</sup>	1.58	$0.015 \pm 0.003$	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$
1:1.5	1.95	$0.082 \pm 0.015$	$(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$
1:2	2.45	$0.091 \pm 0.015$	$(4.4 \pm 3.1) \cdot 10^{-7}$
LiTFSI / G4			
1:1 <sup>18</sup>	1.31	$0.025 \pm 0.005$	$(7.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-8}$

### $\text{Li}^+$ Transport Numbers and Mobility-based $\text{Li}^+$ Transference Numbers

The self-diffusion coefficients of G4,  $\text{Li}^+$ , and FSI<sup>-</sup> were determined from  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ , and  $^{19}\text{F}$  PFG-NMR measurements. The signal attenuation  $I/I_0$  for each NMR nucleus of LiFSI / G4 1:1.5 as an exemplary sample is shown in Fig. 3a in dependence of  $b$ . In this depiction, the slope is a direct representation of the self-diffusion coefficient  $D_i^*$ , which is evaluated according to Eq. [4]. As expected, we observe a monoexponential decay of the investigated NMR signals with increasing  $b$  values. This behavior indicates the fast exchange averaging of the diffusion coefficient over all ion-clusters/-aggregates during the observation time of 100 ms. In the case of LiFSI / G4 1:1 mixture,  $^7\text{Li}$  and  $^1\text{H}$  exhibit the same slope (see Fig. S1 in ESI), and therefore the same diffusion coefficient. In the past, this behavior was attributed to the formation of a complex  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  solvate cation, and is the main characteristic of solvate ionic liquids.<sup>4,8,23</sup> With decreasing lithium to glyme ratio, G4 diffuses faster than  $\text{Li}^+$ , as indicated by a steeper slope for  $^1\text{H}$ , see Fig. 3a.



**Fig. 3** a) Signal attenuation  $I/I_0$  observed in  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  PFG-NMR experiments and b) Voltage  $U$  dependent reduced phase shift values  $(\phi - \phi_0) d \gamma^{-1} G^{-1} \delta^{-1} \Delta^{-1}$  observed via  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  eNMR for the LiFSI / G4 1:1.5 mixture.

The electrophoretic mobilities  $\mu_i$  were determined from the voltage-dependent phase shift  $\phi - \phi_0$  observed via  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  eNMR, as shown in the example in Fig. 3b. According to Eq. [8], the signal phase shift is linearly depending on the applied voltage  $U$  divided by the electrode distance  $d$ , the gyromagnetic ratio  $\gamma$ , the applied magnetic field gradient pulse strength  $G$ , its duration  $\delta$ , the observation time  $\Delta$  and the mobility  $\mu_{LF}$ .<sup>24,25</sup>

$$\phi - \phi_0 = \gamma G \delta \Delta \mu_{LF} \cdot \frac{U}{d} \quad [8]$$

In order to compare eNMR measurements conducted on distinct nuclei using different experimental parameters, reduced phase shift values  $(\phi - \phi_0) d \gamma^{-1} G^{-1} \delta^{-1} \Delta^{-1}$  are depicted in Fig. 3b for a measurement series for an exemplary LiFSI / G4 1:1.5 mixture. In this depiction, the slope represents the mobility  $\mu_{LF}$  of the observed nucleus in the laboratory reference frame (LF). As expected, the depicted eNMR results exhibit a phase shift linearly depending on the applied voltage. While the scattering of the phase shift is rather low for  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$ , it is somewhat larger for  $^7\text{Li}$ , due to the lower signal-

to-noise ratio of  $^7\text{Li}$  spectra, resulting from a lower value of  $\gamma$  compared to  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$ .

The opposite sign of the slopes of the  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  phase shifts signifies their migration in opposite directions as a consequence of the opposite sign of charge of  $\text{Li}^+$  and  $\text{FSI}^-$ . Despite G4 lacking an own nominal charge, the observed  $^1\text{H}$  phase shift values exhibit the same slope, and therefore mobility, as  $^7\text{Li}$  for the  $\text{LiFSI} / \text{G4}$  1:1 mixture (see Fig. S2 in ESI). This observation shows the migration of a complex cation  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  in an electric field, similar to the previously studied SIL systems  $\text{Li}(\text{G4})\text{TFSI}$  and  $\text{Li}(\text{G4})\text{BF}_4$ ,<sup>5,14</sup> underlining the ionic liquid-like character of  $\text{Li}(\text{G4})\text{FSI}$ . All resulting mobility values obtained from  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  eNMR measurements on the  $\text{LiFSI} / \text{G4}$  samples are given in Fig. 4 as open symbols. The overall trend is here a reduction of the modulus of mobility with increasing salt concentration due to a viscosity increase. With decreasing lithium salt to glyme ratio, the fast exchange averaging over free glyme molecules exhibiting no nominal charge and glyme molecules bound to lithium leads to an average mobility of G4, which is lower than that of lithium, compare open squares and diamonds in Fig. 4.

Mobilities  $\mu_{\text{LF}}$  extracted from eNMR are based on drift velocities determined from the particles' displacements in space in the laboratory reference frame (LF). Concerning momentum transfer the measurement cell is an open system, which allows momentum transfer from the liquid to the electrodes, therefore a conservation of total momentum in the liquid is not ascertained.<sup>26</sup> The center-of-mass of an electrolyte may drift during the short electric field pulses. The theoretical framework, which we apply in this work, however, requires momentum conservation of all molecular species in the cell, thus a suitable frame of reference needs to be chosen. We relate to an earlier discussion of reference frames in eNMR experiments on concentrated electrolytes, where the center-of-mass frame (CM) was suggested as an internal reference frame with the benefit of ensuring momentum conservation and thus allowing comparison to simulations or other theoretical approaches which presume momentum conservation.<sup>26</sup> Therefore, in the present work, mobilities were transferred to the center-of-mass reference frame (CM) according to Eqs. [9a] and [9b] by summing over all molecular species  $i$  in the electrolyte with  $c_i$  as the molar concentration, the molar mass  $M_i$ , the respective mobility  $\mu_i^{\text{LF}}$  obtained from eNMR experiments, and the electrolyte density  $\rho$ . The mobilities in the center-of-mass reference frame  $\mu_i^{\text{CM}}$  are depicted as full symbols in

Fig. 4. They differ slightly from the lab frame values, implying a slight center-of-mass drift in the lab frame, while the qualitative behavior of the different species and their concentration dependence remains the same. Similar to the diffusion data, the mobilities reflect the viscosity influence upon enhancing salt concentration, and the merging of Li and glyme mobilities due to complex cation formation.

$$\mu_{\text{mass center}} = \frac{\sum_i \mu_i^{\text{LF}} c_i M_i}{\sum_i c_i M_i} = \frac{\sum_i \mu_i^{\text{LF}} c_i M_i}{\rho} \quad [9a]$$

$$\mu_i^{\text{CM}} = \mu_i^{\text{LF}} - \mu_{\text{mass center}} \quad [9b]$$

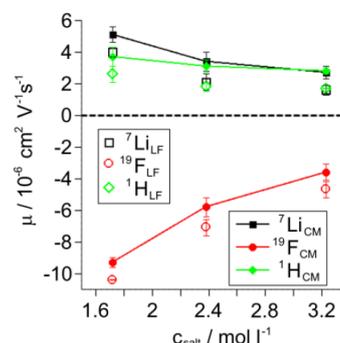


Fig. 4 Electrophoretic mobilities  $\mu$  obtained from  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ , and  $^{19}\text{F}$  eNMR measurements in the laboratory (LF, open symbols) and center-of-mass (CM, filled symbols) reference frames. Salt concentrations correspond to  $\text{LiFSI} / \text{G4}$  molar ratios of 1:2, 1:1.5, and 1:1 (from left to right).

The mobilities  $\mu_i^{\text{CM}}$  and mobility-based lithium ion transference numbers  $t_+^{\mu}$  in the center-of-mass reference frame (see Eq. [10]) as well as self-diffusion coefficients  $D_i^*$  and diffusion-based lithium ion transport numbers  $t_+^{\text{PFG}}$  (see Eq. [11]) for the different electrolyte compositions compared in this work are summarized in Tab. 3 and 4.

$$t_+^{\mu} = \frac{\mu_+^{\text{CM}}}{\mu_+^{\text{CM}} - \mu_-^{\text{CM}}} \quad [10]$$

$$t_+^{\text{PFG}} = \frac{D_+^*}{D_+^* + D_-^*} \quad [11]$$

Table 3 Center-of-mass frame based mobilities  $\mu_i^{\text{CM}}$  and mobility-based  $\text{Li}^+$  transference numbers  $t_+^{\mu}$  obtained at 30 °C for the different electrolyte mixtures.

$\text{LiFSI} / \text{G4}$	$\mu_+^{\text{CM}} / \text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$	$\mu_-^{\text{CM}} / \text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$	$\mu_{\text{G4}}^{\text{CM}} / \text{cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$	$t_+^{\mu}$
1:1	$(2.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$(-3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(2.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	$0.43 \pm 0.05$
1:1.5	$(3.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(-5.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$(3.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	$0.37 \pm 0.05$
1:2	$(5.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	$(-9.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$0.36 \pm 0.02$
<b>LiTFSI / G4</b>				
1:1 <sup>14</sup>	$(3.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$(-2.4 \pm 1.0) \cdot 10^{-6}$	$(3.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	$0.58 \pm 0.11$

**Table 4** Self-diffusion coefficients  $D_i^*$  and diffusion-based Li<sup>+</sup> transport numbers  $t_+^{DFG}$  obtained at 30 °C for the different electrolytes.

LiFSI / G4	$D_+^* / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$D_-^* / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$t_+^{DFG}$
1:1	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$0.46 \pm 0.02$
1:1.5	$(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(2.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$0.44 \pm 0.02$
1:2	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$0.43 \pm 0.02$
LiTFSI / G4			
1:1 <sup>14</sup>	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-7}$	$0.51 \pm 0.02$

**Calculation of Transport Coefficients from the Experimental Data**

In a first step, we split the ionic conductivity into three Onsager coefficients:<sup>17,18</sup>

$$\sigma_{ion} = \sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-} \quad [12]$$

In the framework of the Onsager formalism, the Li<sup>+</sup> transference number under anion-blocking conditions and the mobility-based Li<sup>+</sup> transference number are given by:<sup>17,18</sup>

$$t_+^{abc} = \frac{\sigma_{++} - \frac{(\sigma_{+-})^2}{\sigma_{--}}}{\sigma_{ion}} \quad [13]$$

$$t_+^{\mu} = \frac{\sigma_{++} - \sigma_{+-}}{\sigma_{ion}} \quad [14]$$

Solving Eqs. [12] to [14] for the Onsager coefficients results in:

$$\sigma_{++} = \sigma_{ion} \cdot \left( \frac{2 \cdot t_+^{\mu} \cdot t_+^{abc} - t_+^{abc} - (t_+^{\mu})^2}{t_+^{abc} - 1} \right) \quad [15]$$

$$\sigma_{--} = \sigma_{ion} \cdot \frac{(t_+^{\mu} \cdot t_+^{abc} - t_+^{abc} + t_+^{\mu} - (t_+^{\mu})^2)^2}{(1 - t_+^{abc}) \cdot (t_+^{abc} - t_+^{\mu})^2} \quad [16]$$

$$\sigma_{+-} = \sigma_{ion} \cdot \left( \frac{t_+^{\mu} \cdot t_+^{abc} - t_+^{abc} + t_+^{\mu} - (t_+^{\mu})^2}{t_+^{abc} - 1} \right) \quad [17]$$

Furthermore, the salt diffusion coefficient can be written as:<sup>17</sup>

$$D_{salt} = \left[ \frac{\sigma_{++} \cdot \sigma_{--} - \sigma_{+-}^2}{\sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-}} \right] \frac{2RT}{c_{salt} \cdot F^2} \Phi = t_+^{abc} \cdot \sigma_{--} \cdot \frac{2RT}{c_{salt} F^2} \Phi \quad [18]$$

Thus, the thermodynamic factor  $\Phi = \frac{d \ln(a_{\pm})}{d \ln(c_{salt})}$  is given by:

$$\Phi = \frac{c_{salt} \cdot F^2 \cdot D_{salt}}{2RT \cdot t_+^{abc} \cdot \sigma_{--}} \quad [19]$$

Finally, we split the Onsager coefficients  $\sigma_{++}$  and  $\sigma_{--}$  into their self- and distinct-parts:

$$\sigma_{++} = \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_{++}^{self} \quad [20]$$

$$\sigma_{--} = \sigma_{--}^{distinct} + \sigma_{--}^{self} \quad [21]$$

with the self-parts obtained from Eqs. [2] and [3].

The obtained results are summarized in Tab. 5 and 6 and are illustrated in Fig. 5. We start by comparing the diffusion-based Li<sup>+</sup> transport numbers and the mobility-based Li<sup>+</sup> transference numbers (Fig. 5a). In the case of LiTFSI / G4 1:1, we find  $t_+^{\mu} > t_+^{DFG}$ , while for LiFSI / G4 1:1, we observe  $t_+^{\mu} \lesssim t_+^{DFG}$ . In Fig. 5b, the strength of the cation-cation and anion-anion correlations is illustrated by plotting the distinct-parts of  $\sigma_{++}$  and  $\sigma_{--}$  normalized by their self-part. In the case of LiTFSI / G4 1:1, the cation dynamics is characterized by cation-cation anticorrelations with a ratio of  $\sigma_{++}^{distinct} / \sigma_{++}^{self} = -0.66$ , see open black square. This number implies that cation-cation anticorrelations reduce the contribution of diffusive cationic displacements to the ionic conductivity by 66%. The anion dynamics shows even stronger anticorrelations with a ratio of  $\sigma_{--}^{distinct} / \sigma_{--}^{self} = -0.80$ , see open red circle. The stronger anion-anion anticorrelations reduce the anionic contribution to the conductivity and lead to  $t_+^{\mu} > t_+^{DFG}$ . In contrast, in the case of LiFSI / G4 1:1, the cation-cation anticorrelations are slightly stronger ( $\sigma_{++}^{distinct} / \sigma_{++}^{self} = -0.78$ ) than the anion-anion anticorrelations ( $\sigma_{--}^{distinct} / \sigma_{--}^{self} = -0.68$ ). This leads to  $t_+^{\mu} \lesssim t_+^{DFG}$ . It is thus evident that like-ion anticorrelations are responsible for the deviations of transference numbers from transport numbers. In this context, it should be noted that the molar mass of FSI anions ( $M = 178 \text{ g mol}^{-1}$ ) is lower than the molar mass of [Li(G4)]<sup>+</sup> complex cations ( $M = 229 \text{ g mol}^{-1}$ ), while the molar mass of TFSI anions ( $M = 280 \text{ g mol}^{-1}$ ) is higher. Consequently, our results suggest that the respective heavier ion type shows stronger anticorrelations.

The same is true for the more dilute (1:1.5 and 1:2) LiFSI / G4 mixtures, where  $t_+^{\mu} < t_+^{DFG}$  is valid for both concentrations. Thus, in all FSI-containing mixtures, due to cation-cation anticorrelations being stronger than anion-anion anticorrelations, the cationic contribution to the conductivity is lower than expected from the diffusion coefficients. While the cation-cation anticorrelation is similar for all investigated LiFSI / G4 mixtures, both anion-anion and cation-anion anticorrelations decrease with decreasing LiFSI / G4 ratio.

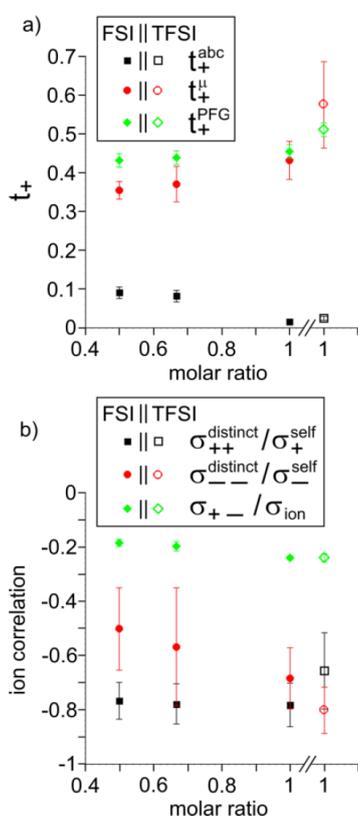
We note that we have also calculated the thermodynamic factor from Eq. [19]. The obtained values are given in Fig. S3.

**Table 5** Onsager conductivity coefficients  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$  and  $\sigma_{+-}$  obtained at 30 °C for the different electrolyte mixtures.

LiFSI / G4	$\sigma_{++} / \text{mS cm}^{-1}$	$\sigma_{--} / \text{mS cm}^{-1}$	$\sigma_{+-} / \text{mS cm}^{-1}$
1:1	$0.30 \pm 0.07$	$0.52 \pm 0.16$	$-0.38 \pm 0.01$
1:1.5	$0.34 \pm 0.06$	$0.84 \pm 0.41$	$-0.39 \pm 0.04$
1:2	$0.40 \pm 0.04$	$1.14 \pm 0.32$	$-0.45 \pm 0.03$
LiTFSI / G4			
1:1	$0.44 \pm 0.16$	$0.24 \pm 0.07$	$-0.31 \pm 0.02$

**Table 6** Self and distinct parts of the Onsager conductivity coefficients  $\sigma_+^{self}$ ,  $\sigma_-^{self}$ ,  $\sigma_{++}^{distinct}$  and  $\sigma_{--}^{distinct}$ , obtained at 30 °C for the different electrolyte mixtures.

LiFSI / G4	$\sigma_+^{self} / \text{mS cm}^{-1}$	$\sigma_-^{self} / \text{mS cm}^{-1}$	$\sigma_{++}^{distinct} / \text{mS cm}^{-1}$	$\sigma_{--}^{distinct} / \text{mS cm}^{-1}$
1:1	$1.37 \pm 0.07$	$1.65 \pm 0.08$	$-1.07 \pm 0.10$	$-1.13 \pm 0.18$
1:1.5	$1.52 \pm 0.08$	$1.95 \pm 0.10$	$-1.19 \pm 0.10$	$-1.11 \pm 0.42$
1:2	$1.74 \pm 0.09$	$2.29 \pm 0.11$	$-1.33 \pm 0.10$	$-1.15 \pm 0.34$
LiTFSI / G4				
1:1	$1.28 \pm 0.06$	$1.23 \pm 0.06$	$-0.84 \pm 0.18$	$-0.99 \pm 0.09$

**Fig. 5** a) Lithium ion transference numbers  $t_+^{abc}$  and  $t_+^{\mu}$  as well as transport numbers  $t_+^{PFG}$  and b) ion correlations manifesting in the ratios  $\sigma_{++}^{distinct}/\sigma_+^{self}$ ,  $\sigma_{--}^{distinct}/\sigma_-^{self}$  and  $\sigma_{+-}/\sigma_{ion}$  for the different electrolyte mixtures, see text for further explanation.

The  $\text{Li}^+$  transference numbers under anion-blocking conditions  $t_+^{abc}$  are much lower than  $t_+^{\mu}$  and  $t_+^{PFG}$ , see black squares in Fig. 5a. For the 1:1 mixtures, the very small numbers obtained previously, i.e.  $t_+^{abc} = 0.025$  for LiTFSI / G4<sup>18</sup> and  $t_+^{abc} = 0.015$  for LiFSI / G4<sup>13</sup>, are caused by cation-anion anticorrelations due to ion momentum

conservation. Since the exchange of the G4 molecules between  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  complexes is slower than the elementary displacement steps of the ions, there is virtually no momentum exchange between G4 molecules and ions, so that ion momentum conservation plays an important role.<sup>15,18</sup> Ion momentum conservation implies that under anion-blocking conditions in a battery, the cation momentum becomes very small.

With decreasing ratio of LiFSI / G4, the strength of the cation-anion anticorrelations, manifesting in the ratio  $\sigma_{+-}/\sigma_{ion}$ , decreases, namely from -0.24 for the 1:1 mixture to -0.19 for the 1:2 mixture, see Fig. 5b. According to Eq. [13], this leads to a considerably larger  $\text{Li}^+$  transference number under anion-blocking conditions for the 1:2 mixture ( $t_+^{abc} = 0.091$ ).

In Fig. 6a, we illustrate the influence of cation-cation, anion-anion, and cation-anion correlations on the two transference numbers  $t_+^{\mu}$  and  $t_+^{abc}$  of the two 1:1 mixtures. These illustrations are based on rewriting Eqs. [13] and [14] as:

$$t_+^{\mu} = \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_{++}^{distinct} - \sigma_{+-}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self} + \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_{--}^{distinct} - 2\sigma_{+-}} \quad [22]$$

$$t_+^{abc} = \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_{++}^{distinct} - \frac{(\sigma_{+-})^2}{\sigma_-^{self} + \sigma_{--}^{distinct}}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self} + \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_{--}^{distinct} - 2\sigma_{+-}} \quad [23]$$

In the absence of ion correlations ( $\sigma_{++}^{distinct} = 0$ ,  $\sigma_{--}^{distinct} = 0$ ,  $\sigma_{+-} = 0$ ), both transference numbers are identical to the transport number  $t_+^{PFG}$ . In the illustration in Fig. 6a, we start from  $t_+^{PFG}$  and then consecutively insert the non-zero values for  $\sigma_{++}^{distinct}$ ,  $\sigma_{--}^{distinct}$  and  $\sigma_{+-}$  into Eqs. [22] and [23]. The plot illustrates the implications of the different strength of the anticorrelations in the two electrolytes for  $t_+^{\mu}$  and  $t_+^{abc}$ . While the cation-cation anticorrelations reduce  $t_+^{\mu}$ , the anion-anion anticorrelations have the opposite effect. The influence of the cation-anion anticorrelations on  $t_+^{\mu}$  depends on the mass ratio of the  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  cation to the anion. The cation-anion anticorrelations enhance the conductivity contribution of the heavier ion more strongly than the contribution of the lighter ion.

Consequently,  $t_+^\mu$  is enhanced in the FSI system, while it is reduced in the TFSI system.

The most important ion correlation for  $t_+^{abc}$  is the cation-anion anticorrelation. This anticorrelation decreases  $t_+^{abc}$  severely, since the strong cation-anion correlations imply that under anion-blocking conditions, the cation current is strongly hindered. Thus, the large difference between  $t_+^{abc}$  and  $t_+^\mu$  for the 1:1 mixtures is clearly a consequence of the cation-anion anticorrelation.

Next we discuss the influence of the ion correlations on the Haven ratio  $H_R$ , which is defined as:

$$H_R = \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}}{\sigma_{ion}} \quad [24]$$

$$= \frac{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self} + \sigma_{++}^{distinct} + \sigma_{--}^{distinct} - 2\sigma_{+-}}$$

The calculated values for  $H_R$  of the different electrolyte mixtures are summarized in Tab. 7.

Table 7 Haven ratios  $H_R$  for the different electrolyte mixtures.

LiFSI / G4	$H_R$
1:1	1.9
1:1.5	1.8
1:2	1.6
LiTFSI / G4	$H_R$
1:1	1.9

The inverse Haven ratio  $H_R^{-1}$

$$1 + \frac{\sigma_{++}^{distinct}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}} + \frac{\sigma_{--}^{distinct}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}} - 2 \cdot \frac{\sigma_{+-}}{\sigma_+^{self} + \sigma_-^{self}} \quad [25]$$

is sometimes termed as "ionicity". In the absence of ion correlations, the inverse Haven ratio would be unity. As illustrated in Fig. 6b, the cation-cation and anion-anion anticorrelations lower the inverse Haven ratio, while the cation-anion anticorrelations increase the inverse Haven ratio. Overall, the influence of the like-ion anticorrelations (cation-cation and anion-anion) dominates, so that the inverse Haven ratio is  $< 1$  and the Haven ratio is  $> 1$ . This shows clearly that the term "ionicity" for the inverse Haven ratio does not properly describe the physical origin of  $H_R > 1$ . The origin is by no means related to the formation of ion pairs, which would manifest in positive cation-anion correlations (movements of the cations and anions bound in pairs into the same direction). This analysis clearly demonstrates the dominating relevance of anticorrelation contributions. These occur between all types of ions and depend strongly on the relative mass of cationic and anionic species. Thus, the molecular picture of ion correlations is far less than anticipated influenced by Coulombic and dispersive interactions and potential pair formation, but rather by momentum exchange between the ions.

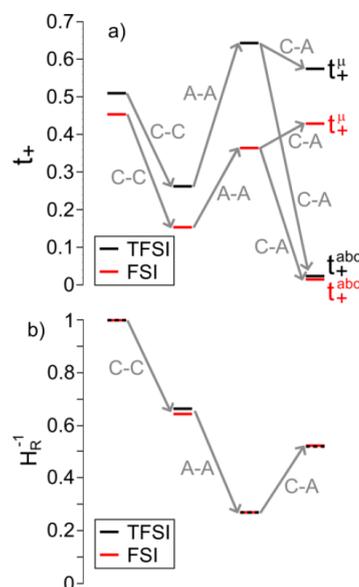


Fig. 6 Influence of the cation-cation (C-C), anion-anion (A-A) and cation-anion correlations on a) the two transference numbers  $t_+^{abc}$  and  $t_+^\mu$  (Eqs. [22] and [23]) and b) the inverse Haven ratio  $H_R^{-1}$  (Eq. [25]) for the two Li salt / G4 1:1 mixtures.

#### Relation to Center-of-Mass and Dipole Fluctuations by Linear Response Theory

In order to rationalize our results for the cation-cation, anion-anion, and cation-anion correlations, we start with a general linear response theory expression for the ionic conductivity of an isotropic liquid electrolyte:<sup>17</sup>

$$\sigma_{ion} = \frac{e^2}{6Vk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N z_i \cdot \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \right\rangle \quad [26]$$

Here,  $N$  is the total number of ions in the electrolyte,  $z_i$  is the charge number of ion  $i$ , and  $V$  is the sample volume.  $k_B$  and  $T$  denote Boltzmann's constant and the temperature, respectively. The brackets  $\langle \dots \rangle$  stand for the ensemble average. The ion displacement vectors  $\Delta \vec{R}_i(t)$  refer to the self-diffusive displacements in thermal equilibrium in the absence of an electric field.  $\Delta \vec{R}_i(t)$  consists of three components in  $x$ ,  $y$ , and  $z$  direction:

$$\Delta \vec{R}_i(t) = \begin{pmatrix} \Delta x_i(t) \\ \Delta y_i(t) \\ \Delta z_i(t) \end{pmatrix} \quad [27]$$

For isotropic materials, we can write:

$$\left\langle \left( \sum_{i=1}^N z_i \cdot \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \right\rangle = 3 \cdot \left\langle \left( \sum_{i=1}^N z_i \cdot \Delta x_i(t) \right)^2 \right\rangle \quad [28]$$

and we can express the ionic conductivity via the ionic displacements in x direction:

$$\sigma_{ion} = \frac{e^2}{2Vk_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N z_i \cdot \Delta x_i(t) \right)^2 \right\rangle \quad [29]$$

We assume that the ion dynamics is diffusive, i.e.  $\left\langle \left( \sum_{i=1}^N z_i \cdot \Delta x_i(t) \right)^2 \right\rangle \propto t$ . In this case, we can rewrite Eq. [29] as:

$$\sigma_{ion} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N z_i \cdot \Delta x_i(\Delta t) \right)^2 \right\rangle \quad [30]$$

with  $\Delta x_i(\Delta t)$  denoting the ionic displacements during a time interval  $\Delta t$ .

Now we consider a 1:1 electrolyte with ionic charge numbers  $z_+ = 1$  and  $z_- = -1$  and with identical numbers of cations and anions,  $N_+ = N_- = N/2$ . We note that the ions might be single ions or complex ions, such as  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$ . From the displacements of the cations,  $\Delta x_i^+$ , and of the anions,  $\Delta x_i^-$ , during a time interval  $\Delta t$ , the Onsager coefficients  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$ , and  $\sigma_{+-}$  can be calculated:

$$\sigma_{++} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^+ \right)^2 \right\rangle \quad [31a]$$

$$\sigma_{--} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^- \right)^2 \right\rangle \quad [31b]$$

$$\sigma_{+-} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^+ \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^- \right) \right\rangle \quad [31c]$$

The Onsager coefficients  $\sigma_{++}$  and  $\sigma_{--}$  can be splitted into self- and distinct-parts:

$$\sigma_{++} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left[ \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^{N/2} (\Delta x_i^+)^2 \right\rangle}_{\text{self-part}, \sigma_+^{\text{self}}} + \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{ii \neq i} \Delta x_i^+ \cdot \Delta x_{ii}^+ \right\rangle}_{\text{distinct-part}, \sigma_{++}^{\text{distinct}}} \right] \quad [32a]$$

$$\sigma_{--} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left[ \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^{N/2} (\Delta x_i^-)^2 \right\rangle}_{\text{self-part}, \sigma_-^{\text{self}}} + \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{ii \neq i} \Delta x_i^- \cdot \Delta x_{ii}^- \right\rangle}_{\text{distinct-part}, \sigma_{--}^{\text{distinct}}} \right] \quad [32b]$$

The ionic displacements during the time interval  $\Delta t$  lead to a center-of-mass fluctuation and to a dipole fluctuation, which can be expressed as:

$$\frac{1}{1+k} \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^+ + \frac{k}{1+k} \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^- = A \cdot x_0 \cdot \sqrt{N} \quad [33a]$$

$$\sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^+ - \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^- = B \cdot x_0 \cdot \sqrt{N} \quad [33b]$$

Here,  $k = \frac{m_-}{m_+}$  denotes the mass ratio of the ions.  $A$  and  $B$  characterize center-of-mass and dipole fluctuations in the electrolyte, respectively, and exhibit ensemble averages,  $\langle A \rangle = 0$  and  $\langle B \rangle = 0$ , and variances  $\langle A^2 \rangle$  and  $\langle B^2 \rangle$ . These variances are limited by intermolecular forces, which prevent the formation of large local center-of-mass and large local dipole fluctuations.  $x_0$  is a characteristic length scale, which is explained below, and the  $\sqrt{N}$  factor accounts for the dependence of fluctuations on the number of particles in a system.

Now we express the ionic displacement as follows:

$$\Delta x_i^+ = x_0 \cdot (g_i + a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B) \quad [34a]$$

$$\Delta x_i^- = x_0 \cdot (g_i + a_i^- \cdot A + b_i^- \cdot B) \quad [34b]$$

with  $g_i$  denoting a displacement distribution function with zero particle mean,  $\overline{g_i} = 0$ , and variance  $\overline{(g_i)^2} = 1$ . Eqs. [34a] and [34b] imply that the characteristic length scale  $x_0$  is identical to the root mean square displacement of both types of ions in the absence of center-of-mass and dipole fluctuations. The quantities  $a_i^\pm$  and  $b_i^\pm$  characterize the individual contributions of cations and anions to the center-of-mass and to the dipole fluctuation, respectively. Inserting Eqs. [34a] and [34b] into [33a] and [33b] results in (see ESI for details):

$$\sum_{i=1}^{N/2} a_i^+ = \sum_{i=1}^{N/2} a_i^- = \sqrt{N} \quad [35a]$$

$$\sum_{i=1}^{N/2} b_i^+ = \frac{k}{1+k} \cdot \sqrt{N} \quad [35b]$$

$$\sum_{i=1}^{N/2} b_i^- = -\frac{1}{1+k} \cdot \sqrt{N} \quad [35c]$$

Now, we insert Eqs. [34a-b] and [35a-c] into [31a-c], and [32a-b] in order to obtain expressions for the different transport coefficients (see ESI for details):

$$\sigma_+^{self} = \sigma_0 \cdot \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle a_i^+ \rangle^2}{N} \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle b_i^+ \rangle^2}{N} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36a]$$

$$\sigma_{++} = \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36b]$$

$$\sigma_{++}^{distinct} = \sigma_0 \cdot \left[ -1 + \left( 2 - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle a_i^+ \rangle^2}{N} \right) \langle A^2 \rangle + \left( 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle b_i^+ \rangle^2}{N} \right) \langle B^2 \rangle \right] \quad [36c]$$

$$\sigma_-^{self} = \sigma_0 \cdot \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle a_i^- \rangle^2}{N} \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle b_i^- \rangle^2}{N} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36d]$$

$$\sigma_{--} = \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36e]$$

$$\sigma_{--}^{distinct} = \sigma_0 \cdot \left[ -1 + \left( 2 - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle a_i^- \rangle^2}{N} \right) \langle A^2 \rangle + \left( 2 \frac{1}{(1+k)^2} - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle b_i^- \rangle^2}{N} \right) \langle B^2 \rangle \right] \quad [36f]$$

$$\sigma_{+-} = \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle - 2 \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36g]$$

$$\sigma_{ion} = \sigma_0 \cdot 2 \cdot \langle B^2 \rangle \quad [36h]$$

with  $\sigma_0 = \frac{N_v \cdot e^2 \cdot \langle x_0 \rangle^2}{2 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta t}$ . Here,  $N_v = \frac{N/2}{V}$  denotes the number density of each type of ion.

The cationic and anionic contributions to the ionic conductivity can then be expressed as (see ESI for details):

$$t_+^{\mu} \cdot \sigma_{ion} = \sigma_{++} - \sigma_{+-} = \sigma_0 \cdot 2 \cdot \frac{k}{1+k} \cdot \langle B^2 \rangle \quad [37a]$$

$$(1 - t_+^{\mu}) \cdot \sigma_{ion} = \sigma_{--} - \sigma_{+-} = \sigma_0 \cdot 2 \cdot \frac{1}{1+k} \cdot \langle B^2 \rangle \quad [37b]$$

The cation transport coefficient under anion-blocking conditions,  $t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion}$ , can be written as:

$$t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} = \sigma_0 \cdot 2 \cdot \left[ \langle A^2 \rangle + \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle - \frac{\left( \langle A^2 \rangle - \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right)^2}{\langle A^2 \rangle + \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle} \right] \quad [38]$$

If center-of-mass fluctuations are much weaker than dipole fluctuations, such that  $\langle A^2 \rangle \ll \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle$  and  $\langle A^2 \rangle \ll \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle$ ,

the cation transport coefficient under anion-blocking conditions can be approximated by (see ESI for details):

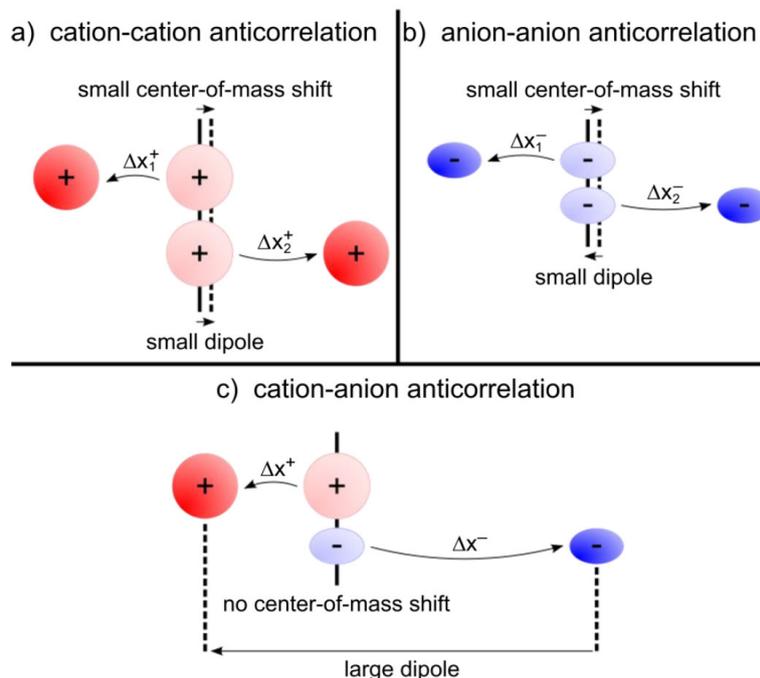
$$t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} \approx \sigma_0 \cdot 2 \cdot (1+k)^2 \cdot \langle A^2 \rangle \quad [39]$$

Finally, we calculate the ratio of the distinct-parts of  $\sigma_{++}$  and  $\sigma_{--}$  to their self-parts in order to interpret the data in Fig. 5b in terms of fluctuations. If the fluctuation terms in the self-parts and in the distinct-parts are much smaller than unity, i.e.  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle a_i^+ \rangle^2}{N/2} \cdot \langle A^2 \rangle \ll 1$ ,  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle b_i^+ \rangle^2}{N/2} \langle B^2 \rangle \ll 1$ ,  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle a_i^- \rangle^2}{N/2} \cdot \langle A^2 \rangle \ll 1$ , and  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} \langle b_i^- \rangle^2}{N/2} \langle B^2 \rangle \ll 1$ , the ratios can be approximated by (see ESI for details):

$$\frac{\sigma_{++}^{distinct}}{\sigma_+^{self}} \approx -1 + 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \quad [40a]$$

$$\frac{\sigma_{--}^{distinct}}{\sigma_-^{self}} \approx -1 + 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \quad [40b]$$

From Eqs. [36]-[40], we draw the following conclusions: (i) While the self- and distinct-parts  $\sigma_+^{self}$ ,  $\sigma_{++}^{distinct}$ ,  $\sigma_-^{self}$ , and  $\sigma_{--}^{distinct}$  depend on the distribution function of the prefactors  $a_i$  and  $b_i$ , the Onsager coefficients  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$ , and  $\sigma_{+-}$  are independent of this distribution function (Eqs. [36a-g]). (ii) In the case of weak center-of-mass and dipole fluctuations, such that  $2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle < 1$  (Eq. [40a]) and  $2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle < 1$  (Eq. [40b]), the distinct-parts  $\sigma_{++}^{distinct}$  and  $\sigma_{--}^{distinct}$  are negative, i.e. cation-cation and anion-anion anticorrelations prevail. The physical reason is that anticorrelated displacements of the same type of ions create neither a large dipole nor a large center-of-mass shift. This is illustrated schematically in Fig. 7a and b. (iii) According to Eq. [36g], the Onsager coefficient  $\sigma_{+-}$  is negative, if the center-of-mass fluctuations are weaker than the dipole fluctuations, such that  $\langle A^2 \rangle < \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle$ . The reason is that a dipole fluctuation without a center-of-mass fluctuation is only possible, if the center-of-mass of the cations moves into the opposite direction as the center-of-mass of the anions, as illustrated schematically in Fig. 7c. (iv) While the Onsager coefficients  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{--}$  and  $\sigma_{+-}$  depend on the mass ratio  $k$  as well as on the center-of-mass and dipole fluctuations  $\langle A^2 \rangle$  and  $\langle B^2 \rangle$ , the ionic conductivity  $\sigma_{ion}$  (Eq. [36h]) depends exclusively on the dipole fluctuations  $\langle B^2 \rangle$ . (v) If center-of-mass fluctuations are absent, i.e.  $\langle A^2 \rangle = 0$  in Eqs. [36b], [36e], and [36g], the Onsager coefficients exhibit the following mass dependence:  $\sigma_{++} \propto \frac{(m_-)^2}{(m_+ + m_-)^2}$ ;  $\sigma_{--} \propto \frac{(m_+)^2}{(m_+ + m_-)^2}$ ; and  $\sigma_{+-} \propto \frac{m_+ \cdot m_-}{(m_+ + m_-)^2}$ , in agreement with the results obtained by Kashyap et al.<sup>27</sup> (vi) The mobility-based cation transference number, according to Eqs. [37a] and [37b], exhibits the following mass dependence:  $t_+^{\mu} \propto \frac{m_-}{m_+ + m_-}$ , which does not depend on the center-of-mass fluctuations  $\langle A^2 \rangle$ . While the relation  $t_+^{\mu} \propto \frac{m_-}{m_+ + m_-}$  is trivial in solvent-free systems, since it follows from ion momentum conservation, our derivation implies



**Fig. 7** a) and b) Illustration of anticorrelated displacements of the same type of ion, yielding negative contributions to  $\sigma_{++}^{distinct}$  and  $\sigma_{--}^{distinct}$ , respectively. These anticorrelated displacements create neither a large dipole nor a large center-of-mass shift. c) Illustration of anticorrelated cation-anion displacements, resulting in a negative contribution to  $\sigma_{+-}$ . These displacements create a large dipole, but not necessarily a center-of-mass shift. Thus, cation-anion anticorrelations prevail in electrolytes, in which dipole fluctuations are much stronger than center-of-mass fluctuations.

that even in case of diluted systems containing free solvent molecules,  $t_+^{\mu}$  does not depend on center-of-mass fluctuations. (vii) Following Eq. [39], the center-of-mass fluctuations  $\langle A^2 \rangle$  govern the cation transport under anion-blocking conditions. In the absence of center-of-mass fluctuations,  $t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} = 0$ . For  $\langle A^2 \rangle > 0$  it follows that  $t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} > 0$ .

Now, we use these equations to derive values for the mass ratio  $k$  and for fluctuation parameters  $\langle A^2 \rangle$  and  $\langle B^2 \rangle$ , presented in Tab. 8. The mass ratio  $k$  can be directly determined from the mobility-based transference number  $t_+^{\mu}$ , see Eqs. [36h] and [37a].

$$k = \frac{t_+^{\mu}}{1 - t_+^{\mu}} \quad [41]$$

We note that with this experimental determination of the mass ratio  $k$ , no assumption about the nature or stoichiometry of the ions, in particular of the complex cations, needs to be made. For a known value of  $k$ , then a combination of either Eq. [40a] or Eq. [40b] with equation

$$t_+^{abc} \approx (1 + k)^2 \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle} \quad [42]$$

can be used to determine  $\langle A^2 \rangle$  and  $\langle B^2 \rangle$ . The choice of Eq. [40a] or Eq. [40b] depends on whether the approximations  $\left( \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{N/2} \cdot \langle A^2 \rangle \ll 1 \right)$  and  $\left( \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{N/2} \langle B^2 \rangle \ll 1 \right)$  or the approximations  $\left( \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{N/2} \cdot \langle A^2 \rangle \ll 1 \right)$  and  $\left( \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{N/2} \langle B^2 \rangle \ll 1 \right)$  are better fulfilled, which is the case for the ion type with the stronger like-ion anticorrelations, namely the cations in the case of FSI-containing mixtures and the anions in the case of TFSI-containing mixtures. The obtained values for  $\langle A^2 \rangle$ ,  $\langle B^2 \rangle$ , and  $k$  are given in Tab. 8. The  $\langle A^2 \rangle$  values obtained for the 1:1 mixtures are very small compared to  $\langle B^2 \rangle$  implying that center-of-mass fluctuations of the ions are much weaker than their dipole fluctuations. This implies quite strict ion momentum conservation due to the slow exchange of the G4 molecules between  $[\text{Li}(\text{G4})]^+$  complexes in comparison to the elementary displacement steps of the ions, as discussed above. With increasing dilution of the Li salt (1:1.5 and 1:2 mixtures), the center-of-mass fluctuations of the ions increase significantly, since excess G4 molecules exist, which are not strongly bound to  $\text{Li}^+$  ions. These excess G4 molecules are able to exchange momentum with the ions, so that ion momentum conservation is much less strictly fulfilled.

**Table 8** Center-of-mass and dipole fluctuations ( $\langle A^2 \rangle$  and  $\langle B^2 \rangle$ ) as well as ion mass ratio  $k$  and stoichiometric factor  $n$  for the different electrolytes.

LiFSI / G4	$\langle A^2 \rangle$	$\langle B^2 \rangle$	$k$	Stoichiometric factor $n$
1:1	0.003 ± 0.0015	0.57 ± 0.25	0.76 ± 0.15	1.0 ± 0.3
1:1.5	0.021 ± 0.010	0.65 ± 0.25	0.59 ± 0.11	1.3 ± 0.4
1:2	0.027 ± 0.008	0.71 ± 0.22	0.55 ± 0.055	1.4 ± 0.2
LiTFSI / G4				
1:1	0.002 ± 0.001	0.54 ± 0.28	1.4 ± 0.62	0.90 ± 0.25

For all electrolytes, dipole fluctuations ( $\langle B^2 \rangle$ ) are significantly larger than center-of-mass fluctuations ( $\langle A^2 \rangle$ ), and the dipole fluctuations show only a slight relative increase with increasing dilution, see Tab. 8. This suggests that the microscopic mechanisms limiting the equilibrium center-of-mass and dipole fluctuations in these electrolytes are distinct and should be considered separately in computer simulations of electrolytes. In particular, the mechanisms limiting center-of-mass fluctuations have not been analysed in detail, but are highly relevant, since  $\text{Li}^+$  transport under anion-blocking conditions is governed by center-of-mass fluctuations, see Eq. [39]. For the interpretation of the obtained  $k$  values, we assume that the  $\text{Li}^+$  ions form complex cations  $[\text{Li}(\text{G4})_n]^+$ , with  $n$  denoting the average number of G4 molecules bound to a single  $\text{Li}^+$  ion. Under this assumption, the mass ratio  $k$  is given by:

$$k = \frac{m_-}{m_{\text{Li}^+} + n \cdot m_{\text{G4}}} \quad [43]$$

The obtained values for  $n$  are also given in Tab. 8. As expected, for the 1:1 mixtures,  $n$  is close to unity within the experimental error. However, with increasing dilution,  $n$  becomes significantly larger than unity, suggesting that, on average, more than one G4 molecule is bound to a  $\text{Li}^+$  ion. Evidence for this is also directly seen from the similar mobilities of  $\text{Li}^+$  and G4 in the sample with Li salt / G4 of 1:2 in Figure 4. If only one G4 molecule was bound to a  $\text{Li}^+$  ion, a mobility of  $\mu_{\text{G4}} = 1/2 \mu_{\text{Li}}$  would be expected, since the G4 mobility results as a fast exchange average of the bound and the free glyme molecules. Instead, the experimental value of  $\mu_{\text{G4}}$  is clearly larger than  $1/2 \mu_{\text{Li}}$ . However, since  $n$  is lower than the molar mixing ratio G4 / Li salt, a significant amount of free G4 molecules exist in the 1:1.5 and 1:2 mixtures, which are not strongly bound to  $\text{Li}^+$  ions. This is consistent with the large center-of-mass fluctuations of the ionic species observed in these mixtures.

## Conclusions

We have combined, for the first time, very-low-frequency impedance spectroscopy on symmetrical Li|electrolyte|Li cells with diffusion and electrophoretic NMR in order to obtain quantitative information about ion correlations in Li salt / G4 mixtures with molar ratios between 1:1 and 1:2. Our results show that cation-cation, anion-anion, and cation-anion movements are anticorrelated. The anticorrelations are particularly strong in the 1:1 mixture and decrease with decreasing molar ratio of Li salt to G4. Like-ion anticorrelations are generally stronger than cation-anion anticorrelations and are particularly strong for the heavier type of

ion. We have analyzed in detail the influence of these ion correlations on two types of  $\text{Li}^+$  transference numbers, namely the mobility-based  $\text{Li}^+$  transference numbers and the  $\text{Li}^+$  transference numbers under anion-blocking conditions, and on the Haven ratio. Our results are at variance with ion pair formation and ionicity concepts, which imply positive cation-anion correlations. We conclude that in these systems, momentum conservation and the resulting ion anticorrelations are far more important than ion pair formation. In order to rationalize our findings, we have derived linear response theory expressions for all correlations and for the resulting charge and mass transport coefficients of the electrolytes. These expressions show that the  $\text{Li}^+$  ion transport under anion-blocking conditions in a battery is governed by equilibrium center-of-mass fluctuations in the electrolytes. Therefore, we suggest that in future computer simulations of battery electrolytes, not only dipole fluctuations should be considered, which govern the overall ionic conductivity, but that particular attention should be paid to the analysis of center-of-mass fluctuations.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

Financial support of this work by the Federal State of Hesse is gratefully acknowledged. Furthermore, we thank Albemarle (Rockwood Lithium GmbH) for providing the lithium foil.

## Notes and references

- S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2006, **35**, 1475.
- C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, 2012, **154**, 9-27.
- A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *J. Power Sources*, 2009, **194**, 601.
- K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 11323.
- F. Schmidt, A. Pugliese, C. C. Santini, F. Castiglione, M. Schönhoff, *Magn. Reson. Chem.*, 2020, **58**, 271.
- M. Gouverneur, F. Schmidt, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 7470.
- M. Brinkkötter, G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, M. Schönhoff, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 4278.
- K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13121.

Journal Name

ARTICLE

- 9 T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 753.
- 10 T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A209–A215.
- 11 T. Murphy, S. K. Callear, N. Yepuri, K. Shimizu, M. Watanabe, J. N. Canongia Lopes, T. Darwish, G. G. Warr, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 17224.
- 12 S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, A769–A774.
- 13 F. Sälzer, L. Pateras Pescara, F. Franke, C. Müller, J. Winkler, M. Schwalm, B. Roling, *Batteries Supercaps*, 2020, **3**, 117.
- 14 F. Schmidt, M. Schönhoff, *J. Phys. Chem. B*, 2020, **124**, 1245.
- 15 D. Dong, F. Sälzer, B. Roling, D. Bedrov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 29174.
- 16 K. Shigenobu, K. Dokko, M. Watanabe, K. Ueno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 15214.
- 17 N. M. Vargas-Barbosa, B. Roling, *ChemElectroChem*, 2020, **7**, 367.
- 18 F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, A714–A721.
- 19 M. Gouverneur, J. Kopp, L. van Wüllen, M. Schönhoff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 30680.
- 20 J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 2523.
- 21 E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 288.
- 22 E. Pettersson, I. Furó, P. Stilbs, *Concept. Magn. Reson. A*, 2004, **22A**, 61.
- 23 K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 18384.
- 24 M. Holz, C. Müller, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 141.
- 25 M. Holz, C. Müller, A. M. Wachter, *J. Magn. Reson.*, 1986, **69**, 108.
- 26 M. Schönhoff, C. Cramer, F. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 30046.
- 27 H. K. Kashyap, H. V. R. Annapureddy, F. O. Raineri, C. J. Margulis, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 13212.

## Supplementary Information

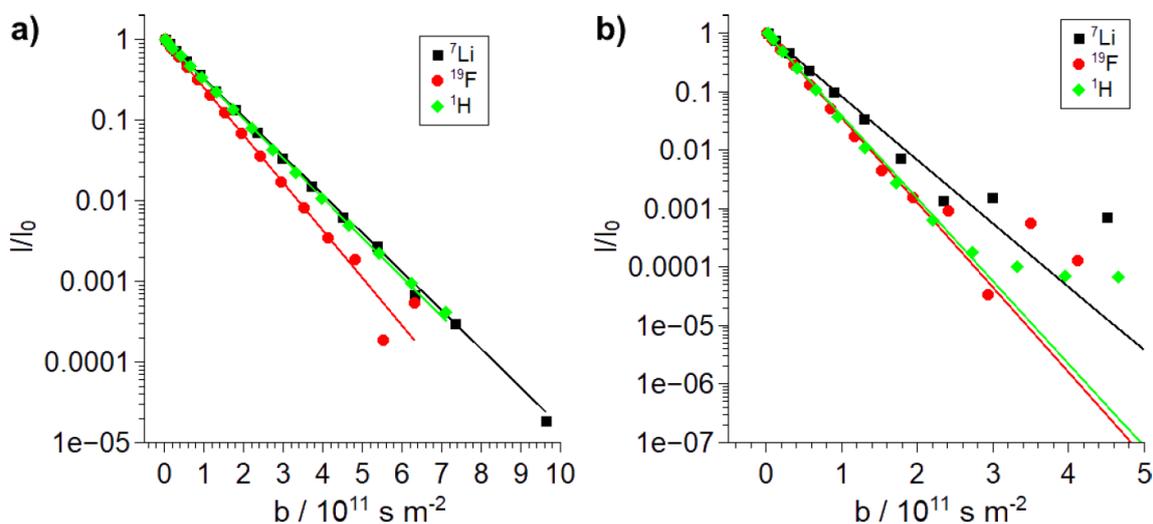
**Quantification of Cation-Cation, Anion-Anion and Cation-Anion Correlations in Li Salt / Glyme Mixtures by combining Very-low-frequency Impedance Spectroscopy with Diffusion and Electrophoretic NMR**Sandra Pfeifer<sup>a</sup>, Florian Ackermann<sup>b</sup>, Fabian Sälzer<sup>a</sup>, Monika Schönhoff<sup>\*b</sup> and Bernhard Roling<sup>\*a</sup><sup>a</sup>Department of Chemistry and Center of Materials Science (WZMW), University of Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, D-35032 Marburg, Germany. E-mail: roling@staff.uni-marburg.de<sup>b</sup>Institute of Physical Chemistry, University of Muenster, Corrensstr. 30, D-48149 Münster, Germany. E-mail: schonhoff@uni-muenster.de**Experimental Data of Diffusion NMR and Electrophoretic NMR for the different LiFSI / G4 mixtures**

Figure S1: Signal attenuation  $I/I_0$  observed in  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  PFG-NMR experiments a) for the LiFSI / G4 1:1 mixture and b) for the LiFSI / G4 1:2 mixture.

The data of the  $^7\text{Li}$  and  $^1\text{H}$  signal exhibit the same slope for the LiFSI / G4 1:1 mixture (Fig. S1a), whereas the slopes differ for the LiFSI / G4 1:2 mixture (Fig. S1b). Thus, the self-diffusion coefficients of  $^7\text{Li}$  and  $^1\text{H}$  for the LiFSI / G4 1:1 are identical. For the LiFSI / G4 1:2 mixture the

G4 diffusion coefficient is a fast exchange average of G4 coordinated to Li, and free G4, thus it differs from the diffusion coefficient of the  $\text{Li}^+$  ion.

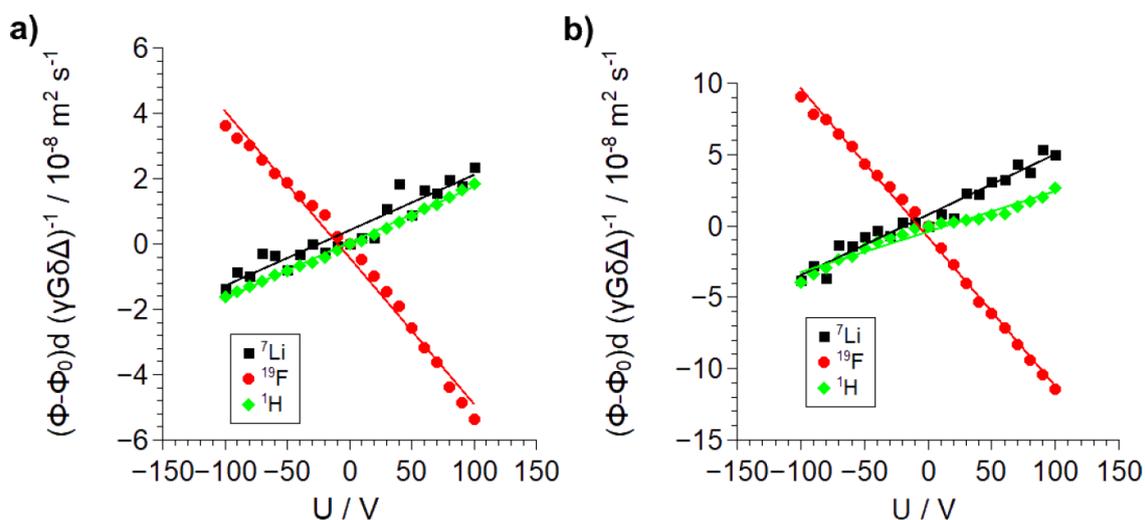


Figure S2: Voltage  $U$  dependent reduced phase shift values  $(\phi - \phi_0)d\gamma^{-1}G^{-1}\delta^{-1}\Delta^{-1}$  observed via  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  eNMR a) for the LiFSI / G4 1:1 mixture and b) for the LiFSI / G4 1:2 mixture.

The observed  $^1\text{H}$  phase shift values and their slope describe the G4 movement, exhibiting the same slope and mobility as  $^7\text{Li}$  for the LiFSI / G4 1:1 mixture (Fig. S2a). This is in agreement with the observation of identical diffusion coefficients. For the LiFSI / G4 1:2 mixture (Fig. S2b) a deviation for the slopes can be observed, which is again a consequence of the fast exchange average giving the G4 mobility.

### Thermodynamic factor for the LiTFSI / G4 1:1 mixture and different LiFSI / G4 mixtures

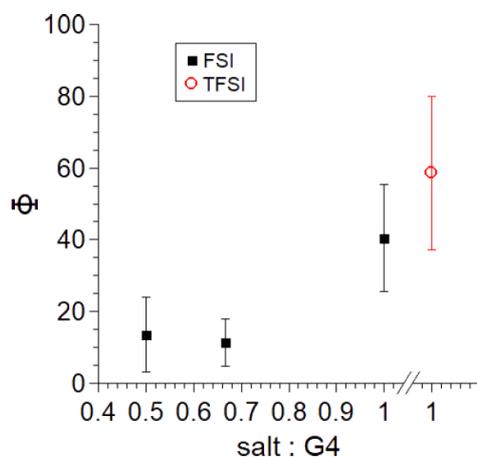


Figure S3: Thermodynamic factors for the different electrolyte mixtures.

**Derivation of Eqs. [35a-c]**

We start with Eqs. [33a], [33b], [34a], and [34b]:

$$\frac{1}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (\Delta x_i^+) \right] + \frac{k}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (\Delta x_i^-) \right] = A \cdot x_0 \cdot \sqrt{N} \quad [33a]$$

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\Delta x_i^+) - \sum_{i=1}^{N/2} (\Delta x_i^-) = B \cdot x_0 \cdot \sqrt{N} \quad [33b]$$

$$\Delta x_i^+ = x_0 \cdot (g_i + a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B) \quad [34a]$$

$$\Delta x_i^- = x_0 \cdot (g_i + a_i^- \cdot A + b_i^- \cdot B) \quad [34b]$$

First, Eqs. [34a] and [34b] are inserted into Eq. [33a] resulting in:

$$\begin{aligned} \frac{1}{1+k} \sum_{i=1}^{N/2} [x_0 \cdot (g_i + a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B)] + \frac{k}{1+k} \sum_{i=1}^{N/2} [x_0 \cdot (g_i + a_i^- \cdot A + b_i^- \cdot B)] \\ = A \cdot x_0 \cdot \sqrt{N} \end{aligned} \quad [S1]$$

Since  $g_i$  denotes a displacement distribution function with mean  $\bar{g}_i = 0$  (averaged over all ions), Eq. [S1] can be rewritten as:

$$\frac{1}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+ \cdot A) + \sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+ \cdot B) \right] + \frac{k}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^- \cdot A) + \sum_{i=1}^{N/2} (b_i^- \cdot B) \right] = A \cdot \sqrt{N} \quad [S2]$$

From Eq. [S2] it follows that:

$$\frac{1}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+) \right] + \frac{k}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-) \right] = 0 \quad [S3]$$

$$\frac{1}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+) \right] + \frac{k}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-) \right] = \sqrt{N} \quad [S4]$$

Next, we insert Eqs. [34a] and [34b] into Eq. [33b]:

$$\sum_{i=1}^{N/2} [x_0 \cdot (g_i + a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B)] - \sum_{i=1}^{N/2} [x_0 \cdot (g_i + a_i^- \cdot A + b_i^- \cdot B)] = B \cdot x_0 \cdot \sqrt{N} \quad [S5]$$

With  $\overline{g_i} = 0$ , Eq. [S5] can be rewritten as:

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+ \cdot \mathbf{A}) + \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+ \cdot \mathbf{B}) - \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^- \cdot \mathbf{A}) - \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^- \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot \sqrt{N} \quad [\text{S6}]$$

From Eq. [S6], it follows that:

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+) - \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^-) = \mathbf{0} \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+) = \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^-) \quad [\text{S7}]$$

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+) - \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^-) = \sqrt{N} \quad [\text{S8}]$$

Now, insertion of Eq. [S7] into Eq. [S4] leads to:

$$\frac{1}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+) \right] + \frac{k}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+) \right] = \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+) = \sqrt{N} \quad [\text{S9}]$$

The same is valid for  $\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^-)$ , thus Eq. [35a] can be written as:

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+) = \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^-) = \sqrt{N} \quad [\text{35a}]$$

Next, we rewrite Eq. [S8] as:

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^-) = \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+) - \sqrt{N} \quad [\text{S10}]$$

and we insert Eq. [S10] into Eq. [S3]:

$$\frac{1}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+) \right] + \frac{k}{1+k} \left[ \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+) - \sqrt{N} \right] = \mathbf{0} \quad [\text{S11}]$$

From Eq. [S11], we obtain Eq. [35b]:

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+) = \frac{k}{1+k} \cdot \sqrt{N} \quad [\text{35b}]$$

Finally, Eq. [35b] is inserted into Eq. [S10] leading to Eq. [35c].

$$\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^-) = \frac{k}{1+k} \cdot \sqrt{N} - \sqrt{N} = -\frac{1}{1+k} \cdot \sqrt{N} \quad [35c]$$

### Derivation of $\sigma_+^{self}$ – Eq. [36a]

We start with inserting Eq. [34a] into Eq. [S12]:

$$\Delta \mathbf{x}_i^+ = \mathbf{x}_0 \cdot (\mathbf{g}_i + \mathbf{a}_i^+ \cdot \mathbf{A} + \mathbf{b}_i^+ \cdot \mathbf{B}) \quad [34a]$$

$$\sigma_+^{self} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} (\Delta \mathbf{x}_i^+)^2 \right\rangle = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} [\mathbf{x}_0 \cdot (\mathbf{g}_i + \mathbf{a}_i^+ \cdot \mathbf{A} + \mathbf{b}_i^+ \cdot \mathbf{B})]^2 \right\rangle \quad [S12]$$

Here, the brackets  $\langle \dots \rangle$  denote the ensemble average. In the following, we assume that center-of-mass and dipole fluctuations are uncorrelated, implying that  $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \cdot \langle B \rangle = 0$ . With  $\overline{g_i} = 0$ ,  $\langle A \rangle = 0$  and  $\langle B \rangle = 0$ , it follows that:

$$\sigma_+^{self} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} (g_i)^2 + \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+ \cdot \mathbf{A})^2 + \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+ \cdot \mathbf{B})^2 \right\rangle \quad [S13]$$

With  $\overline{(g_i)^2} = 1$  and thus the sum  $\sum_{i=1}^{N/2} (g_i)^2$  being identical to  $N/2$ , Eq. [S13] can be written as:

$$\sigma_+^{self} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left[ \frac{N}{2} + \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+)^2 \cdot \langle A^2 \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+)^2 \cdot \langle B^2 \rangle \right] \quad [S14]$$

With the number density  $N_v = \frac{N/2}{V}$  and the prefactor  $\sigma_0 = \frac{N_v \cdot e^2 \cdot (x_0)^2}{2 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta t}$ , we finally obtain Eq. [36a]:

$$\sigma_+^{self} = \sigma_0 \cdot \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{a}_i^+)^2}{N} \cdot \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (\mathbf{b}_i^+)^2}{N} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36a]$$

**Derivation of  $\sigma_{++}$  – Eq. [36b]**

We start with inserting Eq. [34a] into Eq. [31a], giving [S15].

$$\Delta x_i^+ = x_0 \cdot (g_i + a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B) \quad [34a]$$

$$\sigma_{++} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^+ \right)^2 \right\rangle \quad [31a]$$

$$\sigma_{++} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} [x_0 \cdot (g_i + a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B)] \right)^2 \right\rangle \quad [S15]$$

Since  $\overline{g_i} = 0$ , the sum  $[\sum_{i=1}^{N/2} g_i]^2$  cancels, and Eq. [S16] is obtained.

$$\sigma_{++} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+ \cdot A) + \sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+ \cdot B) \right)^2 \right\rangle \quad [S16]$$

With Eqs. [35a] and [35b], this results in:

$$\sigma_{++} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left\langle \left( \sqrt{N} \cdot A + \frac{k}{1+k} \cdot \sqrt{N} \cdot B \right)^2 \right\rangle \quad [S17]$$

With  $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \cdot \langle B \rangle = 0$ , this leads to Eq. [36b]:

$$\sigma_{++} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left( N \langle A^2 \rangle + N \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) = \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36b]$$

**Derivation of  $\sigma_{++}^{distinct}$  – Eq. [36c]**

We start with

$$\sigma_{++}^{distinct} = \sigma_{++} - \sigma_{+}^{self} \quad [S18]$$

derived from Eq. [20] and insert Eqs. [36a] and [36b]:

$$\sigma_{++}^{distinct} = \sigma_0 \cdot \left[ \begin{array}{c} 2\langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle - \\ \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \cdot \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle \right) \end{array} \right] \quad [S19]$$

After resorting the terms, Eq. [36c] is obtained.

$$\sigma_{++}^{distinct} = \sigma_0 \cdot \left[ \begin{array}{c} -1 + \left( 2 - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle A^2 \rangle + \\ \left( 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle B^2 \rangle \end{array} \right] \quad [36c]$$

**Derivation of  $\sigma_{-}^{self}$  – Eq. [36d]**

Analogous to the derivation of  $\sigma_{+}^{self}$ , insertion of

$$\Delta x_i^- = x_0 \cdot (g_i + a_i^- \cdot A + b_i^- \cdot B) \quad [34b]$$

Into

$$\sigma_{-}^{self} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \sum_{i=1}^{N/2} (\Delta x_i^-)^2 \right\rangle \quad [S20]$$

gives Eq. [36d]:

$$\sigma_{-}^{self} = \sigma_0 \cdot \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \cdot \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36d]$$

**Derivation of  $\sigma_{--}$  – Eq. [36e]**

Insertion of Eqs. [34b], [35a] and [35c] into

$$\sigma_{--} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^- \right)^2 \right\rangle \quad [31b]$$

results in Eq. [36e]:

$$\sigma_{--} = \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36e]$$

**Derivation of  $\sigma_{--}^{distinct}$  – Eq. [36f]**

Insertion of Eqs. [36d] and [36e] into

$$\sigma_{--}^{distinct} = \sigma_{--} - \sigma_{--}^{self} \quad [S21]$$

derived from Eq. [21] and resorting the terms results in Eq. [36f]:

$$\sigma_{--}^{distinct} = \sigma_0 \cdot \left[ \begin{aligned} & -1 + \left( 2 - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle A^2 \rangle + \\ & \left( 2 \frac{1}{(1+k)^2} - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle B^2 \rangle \end{aligned} \right] \quad [36f]$$

**Derivation of  $\sigma_{+-}$  – Eq. [36g]**

Insertion of Eqs. [34a] and [34b] into Eq. [31c]

$$\sigma_{+-} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^+ \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^{N/2} \Delta x_i^- \right) \right\rangle \quad [31c]$$

gives:

$$\sigma_{+-} = \frac{e^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} [x_0 \cdot (g_i + a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B)] \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^{N/2} [x_0 \cdot (g_i + a_i^- \cdot A + b_i^- \cdot B)] \right) \right\rangle \quad [S22]$$

With  $\overline{g_i} = 0$ , this transforms into:

$$\sigma_{+-} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left\langle \left( \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+ \cdot A + b_i^+ \cdot B) \right) \cdot \left( \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^- \cdot A + b_i^- \cdot B) \right) \right\rangle \quad [S23]$$

With  $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \cdot \langle B \rangle = 0$ , this simplifies to:

$$\sigma_{+-} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left[ \left( \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+) \cdot \sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-) \right) \langle A^2 \rangle + \left( \sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+) \cdot \sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-) \right) \langle B^2 \rangle \right] \quad [S24]$$

Insertion of Eqs. [35a]-[35c] results in [36g]:

$$\sigma_{+-} = \frac{e^2 \cdot (x_0)^2}{2Vk_B T \Delta t} \cdot \left( N \langle A^2 \rangle - N \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) = \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle - 2 \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \quad [36g]$$

#### Derivation of $\sigma_{ion}$ – Eq. [36h]

Insertion of Eqs. [36b], [36e], and [36g] into Eq. [12]

$$\sigma_{ion} = \sigma_{++} + \sigma_{--} - 2\sigma_{+-} \quad [12]$$

results in:

$$\sigma_{ion} = \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) + \sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) - 2\sigma_0 \cdot \left( 2 \langle A^2 \rangle - 2 \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \quad [S25]$$

This simplifies to Eq. [36h]:

$$\sigma_{ion} = \sigma_0 \cdot 2 \cdot \langle B^2 \rangle \quad [36h]$$

**Derivation of  $t_+^\mu \cdot \sigma_{ion}$  – Eq. [37a]**

We start with

$$t_+^\mu \cdot \sigma_{ion} = \sigma_{++} - \sigma_{+-} \quad [S26]$$

derived from Eq. [14] and insert Eqs. [36b] and [36g]:

$$\begin{aligned} t_+^\mu \cdot \sigma_{ion} &= \sigma_0 \cdot \left( 2\langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) - \sigma_0 \cdot \left( 2\langle A^2 \rangle - 2 \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \\ &= \sigma_0 \cdot 2 \cdot \frac{k}{1+k} \cdot \langle B^2 \rangle \end{aligned} \quad [37a]$$

**Derivation of  $(1 - t_+^\mu) \cdot \sigma_{ion}$  – Eq. [37b]**

We start with

$$(1 - t_+^\mu) \cdot \sigma_{ion} = \sigma_{--} - \sigma_{+-} \quad [S27]$$

and insert Eqs. [36e] and [36g]:

$$\begin{aligned} (1 - t_+^\mu) \cdot \sigma_{ion} &= \\ \sigma_0 \cdot \left( 2\langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) &- \sigma_0 \cdot \left( 2\langle A^2 \rangle - 2 \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right) \\ &= \sigma_0 \cdot 2 \cdot \frac{1}{1+k} \cdot \langle B^2 \rangle \end{aligned} \quad [37b]$$

**Derivation of  $t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion}$  – Eq. [39]**

We start with

$$t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} = \sigma_{++} - \frac{(\sigma_{+-})^2}{\sigma_{--}} \quad [S28]$$

derived from Eq. [13] and insert Eqs. [36b], [36e], and [36g]:

$$t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} = \sigma_0 \cdot 2 \cdot \left[ \langle A^2 \rangle + \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle - \frac{\left( \langle A^2 \rangle - \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right)^2}{\langle A^2 \rangle + \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle} \right] \quad [38]$$

In the case of  $\langle A^2 \rangle \ll \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle$ , the term  $\langle A^2 \rangle^2$  from the expansion of  $\left( \langle A^2 \rangle - \frac{k}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \right)^2$  can be neglected, resulting in:

$$t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} \approx \sigma_0 \cdot 2 \cdot \left[ \langle A^2 \rangle + \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle + \frac{\frac{2k}{(1+k)^2} \langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle - \frac{k^2}{(1+k)^4} \langle B^2 \rangle^2}{\langle A^2 \rangle + \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle} \right] \quad [\text{S29}]$$

In the right-hand term, the terms  $-\frac{k^2}{(1+k)^4} \langle B^2 \rangle^2$  and  $\frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle$  are factored out in the numerator and in the denominator, respectively:

$$t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} \approx \sigma_0 \cdot 2 \cdot \left[ \frac{\langle A^2 \rangle + \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle + \left(1 - \frac{2(1+k)^2}{k} \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}\right) \left(-\frac{k^2}{(1+k)^4} \langle B^2 \rangle^2\right)}{\left(1 + (1+k)^2 \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}\right) \cdot \left(\frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle\right)} \right] \quad [\text{S30}]$$

$$= \sigma_0 \cdot 2 \cdot \left[ \langle A^2 \rangle + \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle + \frac{\left(1 - \frac{2(1+k)^2}{k} \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}\right)}{\left(1 + (1+k)^2 \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}\right)} \cdot \left(-\frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle\right) \right]$$

Since  $\langle A^2 \rangle \ll \langle B^2 \rangle$ , we apply the approximation  $\frac{1-x_1}{1+x_2} \approx 1 - x_1 - x_2$ :

$$\begin{aligned} t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} &\approx \\ \sigma_0 \cdot 2 \cdot &\left[ \frac{\langle A^2 \rangle + \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle + \left(1 - \frac{2(1+k)^2}{k} \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle} - (1+k)^2 \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}\right) \cdot \left(-\frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle\right)}{\left(1 + (1+k)^2 \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}\right)} \right] \quad [\text{S31}] \\ &= \sigma_0 \cdot 2 \cdot \left[ \frac{\langle A^2 \rangle + \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle - \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle + \frac{2k^2(1+k)^2}{k(1+k)^2} \cdot \frac{\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle} + \frac{k^2(1+k)^2}{(1+k)^2} \cdot \frac{\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}}{\left(1 + (1+k)^2 \cdot \frac{\langle A^2 \rangle}{\langle B^2 \rangle}\right)} \right] \\ &= \sigma_0 \cdot 2 \cdot [\langle A^2 \rangle + 2k\langle A^2 \rangle + k^2\langle A^2 \rangle] \end{aligned}$$

Thus, we finally obtain Eq. [39]:

$$t_+^{abc} \cdot \sigma_{ion} \approx \sigma_0 \cdot 2 \cdot (1+k)^2 \cdot \langle A^2 \rangle \quad [\text{39}]$$

Derivation of  $\frac{\sigma_{++}^{distinct}}{\sigma_{+}^{self}}$  – Eq. [40a]

We divide Eq. [36c] by Eq. [36a]:

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma_{++}^{distinct}}{\sigma_{+}^{self}} &= \\
 \sigma_0 \cdot \left[ -1 + \left( 2 - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle A^2 \rangle + \left( 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle B^2 \rangle \right] \\
 &\frac{\sigma_0 \cdot \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \cdot \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle \right)}{\hspace{10em}} \tag{S32} \\
 &= \frac{-1 + 2 \langle A^2 \rangle - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle}{1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \cdot \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle}
 \end{aligned}$$

Now we assume that the fluctuations are small so that  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^+)^2}{N/2} \cdot \langle A^2 \rangle \ll 1$  and  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^+)^2}{N/2} \langle B^2 \rangle \ll 1$ . In this case, we can apply the approximation  $\frac{1}{1+x} \approx 1 - x$ , resulting in Eq. [40a]:

$$\frac{\sigma_{++}^{distinct}}{\sigma_{+}^{self}} \approx -1 + 2 \langle A^2 \rangle + 2 \frac{k^2}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \tag{40a}$$

Derivation of  $\frac{\sigma_{-}^{distinct}}{\sigma_{-}^{self}}$  – Eq. [40b]

We divide Eq. [36f] by Eq. [36d]:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{-}^{distinct}}{\sigma_{-}^{self}} &= \\ \sigma_0 \cdot \left[ -1 + \left( 2 - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle A^2 \rangle + \left( 2 \frac{1}{(1+k)^2} - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \right) \langle B^2 \rangle \right] & \\ \sigma_0 \cdot \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \cdot \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle \right) & \quad [S33] \\ = \frac{-1 + 2\langle A^2 \rangle - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle - \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle}{1 + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \cdot \langle A^2 \rangle + \frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{\frac{N}{2}} \langle B^2 \rangle} & \end{aligned}$$

Again we assume that the fluctuations are small so that  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} (a_i^-)^2}{N/2} \cdot \langle A^2 \rangle \ll 1$  and  $\frac{\sum_{i=1}^{N/2} (b_i^-)^2}{N/2} \langle B^2 \rangle \ll 1$ . In this case, the approximation  $\frac{1}{1+x} \approx 1 - x$  results in Eq. [40b]:

$$\frac{\sigma_{-}^{distinct}}{\sigma_{-}^{self}} \approx -1 + 2\langle A^2 \rangle + 2 \frac{1}{(1+k)^2} \langle B^2 \rangle \quad [40b]$$

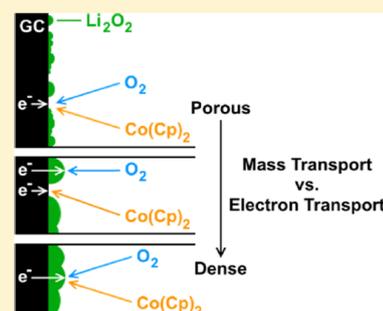
## Electron and Molecule Transport across Thin $\text{Li}_2\text{O}_2$ Layers: How Can Dense Layers Be Distinguished from Porous Layers?

Sandra Müller,\* Wenjian Zhou, Asvitha Ramanayagam, and Bernhard Roling\*<sup>✉</sup>

Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

**ABSTRACT:** In  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries, charge and mass transport across the discharge product  $\text{Li}_2\text{O}_2$  plays an important role for the kinetics. In general, it is distinguished between laterally homogeneous transport across dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers and heterogeneous transport across porous layers. However, in many studies, the dense or porous nature was not verified. Here, we use a combination of scanning electron microscopy, atomic force microscopy-based scratching experiments, and electrochemical measurements on thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers to demonstrate a simple method for verifying the dense nature of a layer. We show that dense layers with a fraction of the free electrode surface below  $10^{-5}$  exhibit virtually the same charge-transfer resistance for oxygen reduction and for the redox reaction of  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox probe molecules, indicating that both charge-transfer resistances are determined by electron transport across the dense layers. In contrast, if this fraction exceeds  $10^{-5}$ , the charge-transfer resistance of the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox reaction is much lower than that of the oxygen reduction. Our results lead

to the conclusion that measuring the charge-transfer resistance of the oxygen reduction alone is not sufficient for characterizing charge-transport limitations, but additional information about the dense/porous nature of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer is indispensable.



### INTRODUCTION

In the last decade,  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries have attracted considerable interest as a potential future battery system for electric vehicles. The theoretical energy density of  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries is about 10 times higher than that of state-of-the-art  $\text{Li}$ -ion batteries and is comparable to that of gasoline.<sup>1</sup> However, in practice,  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries suffer from severe capacity fading already after a few charge/discharge cycles. One reason for this capacity fading is the low electronic conductivity of the discharge product  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .<sup>2</sup> The growth mechanism of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  during discharge depends strongly on the electrolyte solvent, on the water content of the electrolyte, and on the discharge overpotential.<sup>1,3–8</sup> Electrolytes based on aprotic solvents with low Gutmann donor numbers (DNs), such as acetonitrile (DN = 14.1) and 1,2-dimethoxyethane (DME, DN = 20.0),<sup>5</sup> were extensively tested in  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries, as they exhibit a relatively high stability against the reactive oxygen species formed during charge and discharge.<sup>9,10</sup> However, these solvents lead to a surface-mediated growth of  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , resulting in thin, highly resistive layers.<sup>11</sup> These layers strongly passivate the cathode surface, resulting in an abrupt increase of the discharge overpotential (“sudden death”). On the other hand, high DN solvents, such as 1-methylimidazole (Me-IM, DN = 47) and dimethyl sulfoxide (DMSO, DN = 30),<sup>12</sup> lead to a solution-mediated growth of large  $\text{Li}_2\text{O}_2$  particles, resulting in high discharge capacities, at least at low and moderate current densities. However, Lim et al.<sup>12</sup> point out that high DN solvents are not always the best choice to improve cell performance, as they show low stability against nucleophilic attacks. In order to improve the charge/discharge kinetics in general, Lim et al. propose the application of redox mediators,

but as an alternative also the growth of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers with increased numbers of ionic and electronic defects.

Many research groups focus on modeling and simulation techniques in order to predict the morphology of the discharge product, the resulting overpotentials, and the overall cell performance.<sup>13–20</sup> Bao et al.<sup>13</sup> present a multiscale 3D modeling framework for describing the discharge performance of  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries. At high discharge current densities, the model predicts  $\text{Li}_2\text{O}_2$  thin-layer growth, even in the case of the high DN solvent DMSO. Grübl et al.<sup>14</sup> use a dynamic one-dimensional model for describing thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer formation on a porous carbon electrode in a diglyme-based electrolyte. Despite thin-layer formation, a high discharge capacity is achievable. For the modeling of the electrochemical processes, the fraction of the free electrode surface plays an important role. Blanquer et al.<sup>15</sup> use a kinetic Monte Carlo approach to show that in porous electrodes, there is a competition between surface-mediated thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer formation and solution-mediated pore clogging by large  $\text{Li}_2\text{O}_2$  particles. Yin et al.<sup>16</sup> present a multiscale model for  $\text{Li}_2\text{O}_2$  nucleation and growth. In their model, the active surface area of the cathode (not covered by  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) plays an important role as well as the electron transport across small  $\text{Li}_2\text{O}_2$  particles. Galote et al.<sup>17</sup> discuss the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  formation on top of Pt nanoparticles as a catalyst in graphitized carbon. As the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  is formed via surface-mediated growth, the fraction of the free surface area plays an important role for the kinetics. In a recent review of advances

Received: December 20, 2018

Revised: February 22, 2019

Published: February 28, 2019

in modeling and simulation of Li–O<sub>2</sub> batteries, Tan et al.<sup>18</sup> state that more basic research is needed on Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation via both solution processes and thin-layer formation. They emphasize the necessity of providing accurate and reliable experimental input parameters for modeling the processes in Li–O<sub>2</sub> batteries. From all these works, it can be concluded that thin-layer growth plays an important role in many Li–O<sub>2</sub> cells, in particular at high current densities, and that the fraction of the free electrode surface is an important parameter for modeling the charge/discharge kinetics.

The growth mechanism of thin Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers and the resulting sudden death was discussed controversially in the literature.<sup>21–34</sup> In particular, it was debated whether the growth is laterally homogeneous or heterogeneous. In the homogeneous scenario, it is assumed that dense layers form right at the beginning of the discharge process, so that electron transport is determined by the thickness of the layer,<sup>22,23</sup> and oxygen reduction takes place at the Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/electrolyte interface.<sup>22,24,25</sup> The electron transport within the Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers was described by different models, in particular by tunneling models,<sup>23,24</sup> by polaron hopping models,<sup>25–27</sup> by nonlinear electron-transport models,<sup>28</sup> and by coupled Li<sup>+</sup> vacancy/hole transport models.<sup>25</sup> In contrast, in the heterogeneous scenario, small nanoparticle seeds form on the cathode surface and keep growing until they coalesce.<sup>30</sup> Before coalescence, the transport of oxygen and Li<sup>+</sup> ions to the cathode surface is determined by the fraction of the free cathode surface between the nanoparticles. Consequently, oxygen reduction takes place at the interface between the free cathode surface and the electrolyte.<sup>11,30</sup>

In order to differentiate between the homogeneous and the heterogeneous scenario, a number of different experiments were carried out. The charge-transfer resistance of the oxygen reduction was measured as a function of the average thickness of the Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layer, the latter being determined either from the charge flow or from the dielectric capacitance of the layer.<sup>22,24,28</sup> In several studies, an exponential increase of the charge-transfer resistance with the average layer thickness was observed, which was taken as an indication for a homogeneous growth and for electron transport limited by tunneling or nonlinear transport.<sup>22,24,28</sup> On the other hand, the Archer group presented a nucleation and growth model for heterogeneously growing Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers, in which the fraction of the free electrode surface not covered by Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plays an important role.<sup>30</sup> Knudsen et al.<sup>24</sup> used cobaltocenium (Co(Cp)<sub>2</sub><sup>+</sup>) redox probe molecules for investigating the electron transport across thin Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers after the sudden death. They observed a small increase of the charge-transfer resistance of the redox molecules upon Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layer formation; however, the charge-transfer resistance was still much lower than the charge-transfer resistance for O<sub>2</sub> reduction. Here, the question arises as to whether the formed Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers were dense, as the slow electron transport in dense layers is likely to determine both charge-transfer resistances, so that they should exhibit similar values.

In order to learn more about the dense or porous nature of thin Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers and the implications for electron and molecule transport across these layers, we grew Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers via potentiostatic oxygen reduction experiments over different periods of time. The charge-transfer resistance for the O<sub>2</sub> reduction was determined in situ via electrochemical impedance spectroscopy. Subsequently, the electrolyte was exchanged for a Co(Cp)<sub>2</sub><sup>+</sup>-containing electrolyte, and the

charge-transfer resistance of the Co(Cp)<sub>2</sub><sup>+</sup>/Co(Cp)<sub>2</sub> redox molecules was measured by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy. Furthermore, the Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers were characterized ex situ by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM)-based scratching experiments. Our results show that the measurement of the charge-transfer resistance for the O<sub>2</sub> reduction alone does not provide sufficient information for distinguishing between the homogeneous and the heterogeneous scenario. The reason is that both scenarios lead to similar values for the charge-transfer resistance. However, the ratio of the charge-transfer resistance of Co(Cp)<sub>2</sub><sup>+</sup>/Co(Cp)<sub>2</sub> to the charge-transfer resistance of O<sub>2</sub> turns out to be a very sensitive probe for the dense/porous nature of the layers. This implies that reliable information about electron transport in dense Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layers, which are needed for differentiating between different electron-transport models, can only be obtained after assuring the dense nature of the layers, for example, based on the charge-transfer resistance ratio.

## EXPERIMENTAL SECTION

The Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> growth experiments and the redox probe experiments were carried out in a TSC surface cell (RHD Instruments) in a three-electrode configuration. The working electrode was a glassy carbon (GC) plate (SIGRADUR G, HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH), which was polished with 1 μm and 0.25 μm diamond paste (Kemet International Ltd.). The active surface of the GC electrode was 0.28 cm<sup>2</sup>, limited by an FFKM (perfluoroelastomer) O-ring. Lithium foils acted as the counter and reference electrodes, respectively. The electrolyte was a 0.1 M solution of lithium bis(trifluoromethane)sulfonylimide (LiTFSI, Sigma-Aldrich, 99.95%) in DME (Sigma-Aldrich, anhydrous, 99.5%, inhibitor-free, c(H<sub>2</sub>O) ≤ 30 ppm). The electrolyte was saturated with oxygen (>99.999%) for 20 min under argon atmosphere in an external vial and then transferred into the cell, which was finally closed airtight under argon atmosphere. The electrolyte for the redox probe experiments contained no oxygen, but instead 0.01 M bis(cyclopentadienyl)cobalt(III) hexafluorophosphate (Co(Cp)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, Sigma-Aldrich, 98%).

The oxygen reduction and the Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation were carried out at 298 K using a protocol by Kaiser et al.<sup>28</sup> A cathodic overpotential of –850 mV was applied to the working electrode over time periods of up to 15 h using the potentiostat Multi Autolab Cabinet M101 (Metrohm GmbH and Co. KG). During oxygen reduction, electrochemical impedance spectra (EIS) were taken at intervals of 1 h. The frequency range extended from 100 kHz to 0.01 Hz, and the root mean square (rms) ac amplitude was set to 10 mV. The software RelaxIS 3 (RHD Instruments) was used to fit the data.

For the AFM experiments, the cell was transferred into the glovebox and disassembled. The GC electrode was carefully rinsed with DME and mounted on the environmental scanner of a Cypher atomic force microscope (Asylum Research) inside the glovebox. Then, the scanner was closed airtight, removed from the glovebox, and integrated into the AFM. The AFM tip was a diamond-coated silicon tip (AD-E-2.8, Adama Innovations Ltd.). For the AFM topography measurements, the tapping mode was used in a 15 × 15 μm<sup>2</sup> or 10 × 10 μm<sup>2</sup> scan range. The scratching experiments for removing the Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> layer in a 5 × 5 μm<sup>2</sup> or 3 × 3 μm<sup>2</sup> window were carried out by applying a force of 400 nN and by moving the tip forth and back in contact mode. This force is sufficient for scratching the

$\text{Li}_2\text{O}_2$  layer, but too small for scratching the GC.<sup>28</sup> The average thickness of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer was determined from the topographic height profiles. These profiles provided also information about the homogeneity of the layers.

The SEM images were taken by a JSM-7500F (Jeol) electron microscope with a secondary electron detector and a magnification of 100k. The accelerating voltage was set to 5 or 2 kV, and the emission current to 10  $\mu\text{A}$ . The GC electrodes with the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers on top were transported to the SEM under inert atmosphere conditions and quickly transferred into the vacuum chamber.

For the redox probe experiments, the cells were transferred into the glovebox. As the combination of oxygen and  $\text{Co}(\text{Cp})_2^{0/+}$  results in an oxygen-bridged cobaltocene adduct,<sup>35</sup> the oxygen-saturated electrolyte had to be removed first. The major part of the electrolyte was poured out, and the remaining  $\text{O}_2$ -containing droplets were allowed to evaporate before the fresh electrolyte containing  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+$  was filled in. Afterwards, the cell was closed airtight again. Then, CV and electrochemical impedance measurements were carried out. The CVs were taken with a scan rate of 10 mV/s in a potential range of 1.4–3.5 V versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . The EIS measurements were carried out at the half-wave potential of  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  (2.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). The frequency range extended from 100 kHz to 0.01 Hz, and the rms ac amplitude was set to 10 mV.

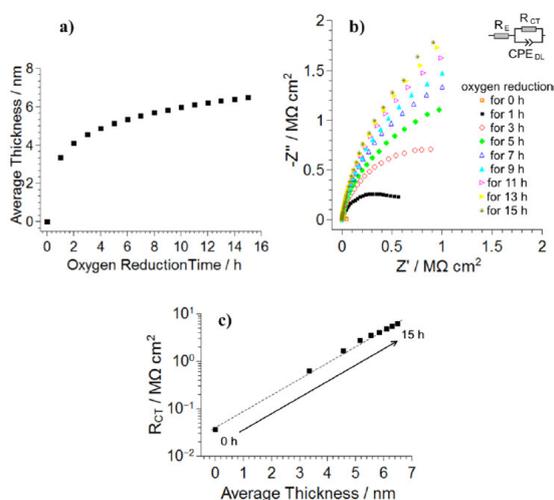
## RESULTS AND DISCUSSION

During the potentiostatic oxygen reduction at  $-850$  mV overpotential, the time-dependent current was measured, and the charge flow  $Q$  was calculated via integration. The average thickness of the grown  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers,  $d$ , was then calculated from the charge flow by using the Faraday law

$$d = \frac{Q \cdot M}{e \cdot A \cdot \rho \cdot z \cdot N_A} \quad (1)$$

$M$  is the molecular mass of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (45.88 g/mol),  $e$  is the elementary charge,  $A$  denotes the active electrode area (0.28  $\text{cm}^2$ ),  $\rho$  represents the density of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (2.36  $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $z$  is the number of transferred electrons (here: 2) and  $N_A$  is the Avogadro constant.

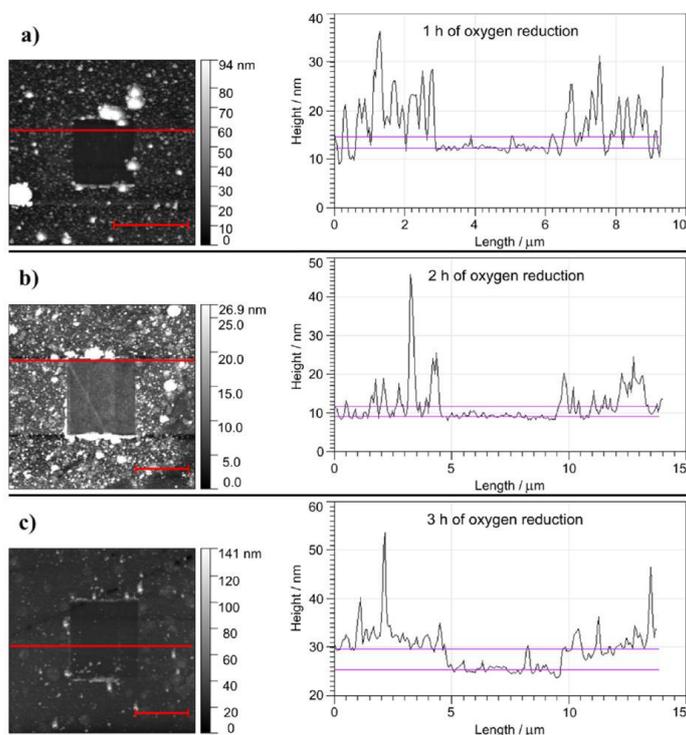
Figure 1a shows an example for the time-dependent increase of the average  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer thickness. The growth rate decreases with increasing growth time. After 15 h, an average layer thickness of 6.5 nm is observed. EIS obtained during oxygen reduction in time intervals of 1 h are shown in Figure 1b. For reasons of clarity, only every second spectrum is plotted. All spectra are governed by the charge-transfer resistance of the oxygen reduction. The inset shows the equivalent circuit, which was used for fitting the spectra. The resistor  $R_E$  represents the electrolyte resistance, whereas the resistor  $R_{CT}$  and the constant phase element  $\text{CPE}_{DL}$  represent the charge-transfer resistance and the nonideal double-layer capacitance, respectively. Double-layer capacitances  $C_{DL}$  were calculated from the fit parameter by using the Brug formula<sup>36</sup> and were found to be in the typical range of some  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , confirming the identification of the semicircle as the charge-transfer semicircle. The charge-transfer resistance  $R_{CT}$  exhibits values of the order of  $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$  and increases with increasing oxygen reduction time. Precise values for  $R_{CT}$  could be obtained, if the maximum of the semicircle was detectable in the frequency range of the experiments, which was the case in the first 4 h. Although the maximum of the charge-transfer semicircles after



**Figure 1.** (a) Average thickness of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  thin layers grown on a GC electrode by oxygen reduction at an overpotential of  $-850$  mV. The average thickness was calculated from the charge flow via eq 1. (b) Impedance spectra obtained during oxygen reduction over a time period of 15 h. The spectra were fitted to the equivalent circuit shown in the inset. (c) Plot of the charge-transfer resistance of the oxygen reduction vs the average thickness of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers. The dashed line is a guide to the eye. The error limits are smaller than the symbol size.

5–15 h of discharge was not observable, the charge-transfer resistances were estimated as follows: as the CPE exponent obtained from the fits of the charge-transfer semicircles after 0–4 h was constant, the same CPE exponent was used as a fixed value in the fit of the charge-transfer semicircle after 5–15 h. In Figure 1c we plot the charge-transfer resistance versus the average thickness of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer. As seen from the figure,  $R_{CT}$  increases, to a good approximation, exponentially with the layer thickness, as was also observed in other studies.<sup>22,28,37</sup>

Next, we compare the average layer thickness obtained from the charge flow to the results of the AFM scratching experiments. On the left-hand side of Figure 2, we show topographic images of scratching windows in  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers, which had been grown for 1, 2, and 3 h, respectively. Line profiles across the scratching windows are shown on the right-hand side. Inside the scratching windows, the surface is very flat, indicating that the GC surface has been reached. Consequently, the GC surface inside the scratching window can be used as a reference line for analyzing the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer outside the scratching window. The two purple lines indicate the average thickness of the respective  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer as obtained from the charge flow. The line profile of the height obtained after 1 h of oxygen reduction (Figure 2a) shows that the layer is quite rough and that its average thickness is larger than the average thickness obtained from the charge flow. The reason for this may be the precipitation of some Li salt from the electrolyte despite the rinsing of the electrode with DME. Furthermore, it is evident that there are spots on the surface with hardly any  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , so that an electrolyte should have direct contact to the GC electrode. After 2 h, the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer has become smoother, but there are still spots on the surface with hardly any  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (Figure 2b). After 3 h of oxygen reduction, the average thickness obtained from the line profiles is closer



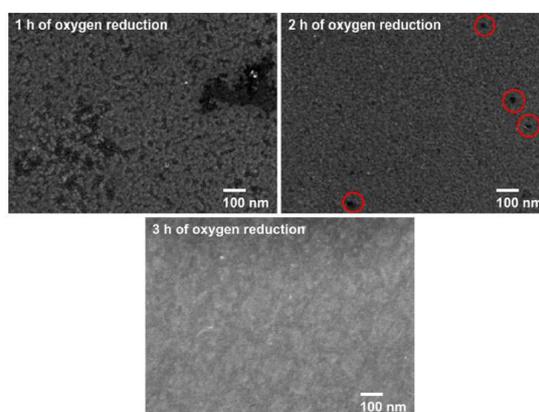
**Figure 2.** AFM topography images after the scratching experiments (left-hand side) and line profile of the height (right-hand side) of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer after (a) 1 h of oxygen reduction, (b) 2 h of oxygen reduction, and (c) 3 h of oxygen reduction. The purple lines in the height profiles indicate the average layer thickness calculated from the charge flow (eq 1). Topography images scale bar = 4  $\mu\text{m}$ .

to that obtained from the charge flow, and, in addition, a  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer exists at any point of the surface. This indicates that the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer is dense so that an electrolyte would have no contact to the GC electrode.

These findings are corroborated by SEM images of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer surface after 1, 2 and 3 h of oxygen reduction, respectively, as shown in Figure 3. After 1 h of oxygen reduction, a major part of the surface is covered by  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (light regions); however, on a considerable fraction of the surface, the bare GC electrode is visible (dark regions). After 2 h of oxygen reduction, the fraction of the free GC surface is much lower, but is still detectable (marked by red circles). In addition, the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer surface has become smoother. After 3 h of oxygen reduction, no dark GC spots are detectable anymore, and the surface appears homogeneous and smooth.

These results give a strong indication that the high cathodic overpotential of  $-850$  mV and the chosen electrolyte system eventually lead to a hard and dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  thin layer on GC electrodes. This is in good agreement with a study by Johnson et al.,<sup>11</sup> who showed that a low solvent DN and a high cathodic overpotential favor the surface growth of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and thus the formation of dense layers.

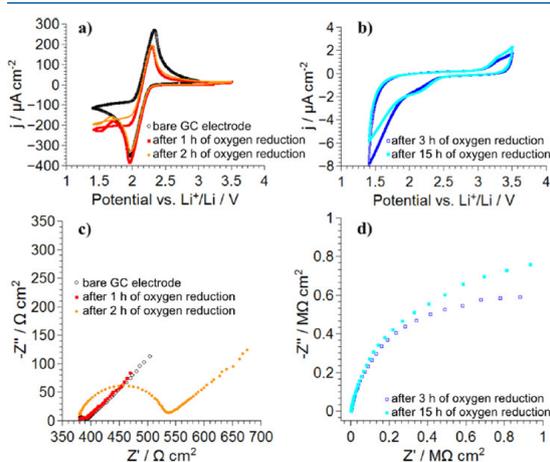
However, in the first 2 h of oxygen reduction, the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer was clearly not dense. Therefore, it is remarkable that the charge-transfer resistance for oxygen reduction increases exponentially with the average layer thickness. From this, we conclude that such an exponential behavior cannot be taken as a proof for a dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer. In fact,  $R_{\text{CT}}$  increases from about  $36 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  at the bare GC electrode to about  $1.7 \text{ M}\Omega$



**Figure 3.** SEM images of different samples after 1, 2 and 3 h of oxygen reduction. The dark areas indicate the free surface areas on the GC electrode not covered by  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . The red circles highlight the small fraction of remaining dark spots after 2 h of oxygen reduction. After 3 h of oxygen reduction, no free GC surface area is detectable.

$\text{cm}^2$  after 3 h of oxygen reduction, that is, by a factor of about 50. In a heterogeneous scenario, this would imply a reduction of the free GC surface from 100 to 2%. Thus, from the  $R_{\text{CT}}$  results alone, it is conceivable that there is still a tiny fraction of the free GC surface left after 3 h of oxygen reduction, although it is not detected by AFM and SEM.

In order to investigate the amount of free GC surface in more detail, redox experiments with  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox molecules were carried out. The charge-transfer resistance of the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox couple on bare GC electrodes is of the order of  $10\text{--}20\ \Omega\ \text{cm}^2$ , that is, much lower than that of the oxygen reduction reaction. Thus, a reduction of the free GC electrode surface from 100 to 2% in a heterogeneous scenario should lead to an increase of the charge-transfer resistance of the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox couple to about  $1\ \text{k}\Omega\ \text{cm}^2$ . In contrast, in a homogeneous scenario, the slow electron transport across the dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer should determine both the charge-transfer resistance for the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox couple and the charge-transfer resistance for the oxygen reduction, so that both charge-transfer resistances should exhibit similar values. In Figure 4,

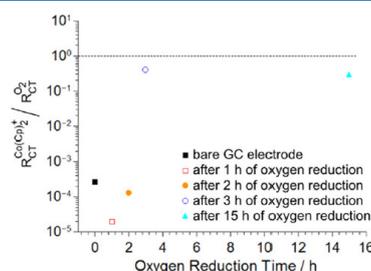


**Figure 4.** Cyclic voltammograms (scan rate  $10\ \text{mV/s}$ ) and impedance spectra (taken at the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  half-wave potential) in a  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+$ -containing electrolyte obtained for a bare GC electrode and after different oxygen reduction times. (a) Cyclic voltammograms for a bare GC electrode and after 1 and 2 h of oxygen reduction. (b) Cyclic voltammograms after 3 and 15 h of oxygen reduction. (c) Impedance spectra for a bare GC electrode and after 1 and 2 h of oxygen reduction. (d) Impedance spectra after 3 and 15 h of oxygen reduction.

we show cyclic voltammograms and impedance spectra, the latter taken at the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  half-wave potential, obtained for a bare GC electrode and after different oxygen reduction times. In the case of the bare GC electrode, the typical fast redox reaction of  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  is seen in the cyclic voltammogram (Figure 4a), and the charge-transfer semicircle in the impedance spectrum is in the range of  $10\ \Omega\ \text{cm}^2$  (Figure 4c). After 1 and 2 h of oxygen reduction, the cyclic voltammograms are similar to that of the bare GC electrode, however with slightly reduced peak currents, indicating a slightly smaller effective diffusion coefficient of the redox molecules. In the impedance spectra, the charge-transfer resistance after 1 h of oxygen reduction is similar to that of the bare GC electrodes, but increases by about 1 order of magnitude after 2 h of oxygen reduction. This indicates a reduction of the free GC surface by about a factor of 10. After 3 h and also after 15 h of oxygen reduction, the CVs have changed completely, showing no reversible redox peaks anymore (Figure 4b). The charge-transfer resistance for the

$\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox reaction has increased to  $1\text{--}2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}^2$ , that is, to values similar to that of the oxygen reduction reaction. This gives a strong indication that the fraction of the free electrode surface has become very small.

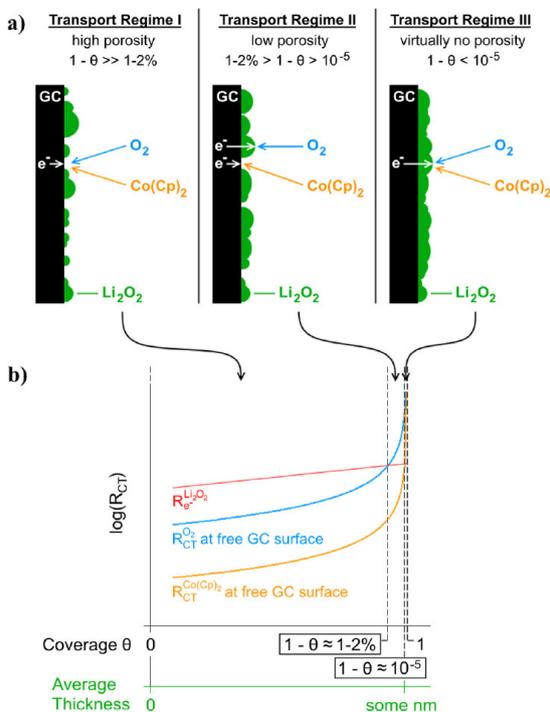
In Figure 5, we plot the ratio of the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  charge-transfer resistance to the oxygen reduction charge-



**Figure 5.** Ratio of the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  charge-transfer resistance to the oxygen reduction charge-transfer resistance plotted vs the oxygen reduction time. The error limits are smaller than the symbol size.

transfer resistance versus the oxygen reduction time. For the bare GC electrodes and after 1 and 2 h of oxygen reduction, the ratio is in the range of  $10^{-5}$  to  $3 \times 10^{-4}$ , indicating a significant amount of porosity in the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers, so that both the redox reaction of  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  and the oxygen reduction take place at the free electrode surface. After 3 h of oxygen reduction, the ratio jumps up to almost unity, strongly indicating the formation of a dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer, with electron transport across this layer determining both charge-transfer resistances. After 15 h of oxygen reduction, the ratio is still close to unity.

Next, we estimate at what fraction of the free electrode surface we expect the transition from electrochemistry at the free electrode surface to electron transport across the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer. In Figure 6, we illustrate three transport regimes: *Regime I*: here the porosity of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer is so high that both the oxygen reduction and  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox process take place at the free GC surface. When  $\theta$  denotes the fraction of the electrode surface covered by  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , both charge-transfer resistances at the free GC surface should scale with  $1/(1-\theta)$ . However, the absolute values of the  $\text{O}_2$  charge-transfer resistances are much higher than those of the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  charge-transfer resistances ( $36\ \text{k}\Omega\ \text{cm}^2$  vs  $10\text{--}20\ \Omega\ \text{cm}^2$  for  $\theta = 0$ ). *Regime II*: when  $1-\theta$  falls below  $1\text{--}2\%$ , the oxygen reduction charge-transfer resistance at the free GC surface exceeds the resistance for the electron transport across the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer, the latter being in the range of some  $\text{M}\Omega\ \text{cm}^2$ . In this case, electron transport across the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer becomes limiting for the oxygen reduction reaction. However, the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  charge-transfer resistance is still lower than the electronic resistance of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer, so that the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox reaction still takes place at the free electrode surface. *Regime III*: when  $1-\theta$  falls below about  $10^{-5}$ , both charge-transfer resistances at the free GC surface exceed the electronic resistance of the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer. In this case, electron transport across the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer becomes limiting for both oxygen reduction and  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox reaction. Only in this regime do we expect similar values for both charge-transfer resistances as observed in our experiments after at least 3 h of oxygen reduction. This gives a strong



**Figure 6.** Schematic illustration of two parallel pathways for the oxygen reduction and for the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox reaction, namely, at the free electrode surface or at the  $\text{Li}_2\text{O}_2$ /electrolyte interface, the latter being limited by electron transport across the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer. This leads to three transport regimes, depending on the fraction of the free electrode surface,  $1 - \theta$ , see explanations in the text.

indication that, in our experiments, the fraction of free electrode surface after at least 3 h of oxygen reduction was indeed below  $10^{-5}$ .

Furthermore, our results suggest that not all  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers investigated in the literature for studying the thickness-dependent electron transport were dense layers. For instance, in the study by Knudsen et al.,<sup>24</sup> the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  charge-transfer resistance for a sample after sudden death was in the range of  $100 \Omega \text{ cm}^2$ , indicating a large fraction of the free GC surface,  $1 - \theta \approx 0.1\text{--}0.2$ . In this study, a cathodic overpotential of only about  $-300 \text{ mV}$  ( $2.7 \text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) was applied, for which the formation of a dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer is much less likely than at higher cathodic overpotentials. The transport across such porous layers has to be described in the framework of heterogeneous scenarios, and the transport data cannot provide any basis for modeling electron transport across dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers. Thus, reliable thickness-dependent electron-transport data for  $\text{Li}_2\text{O}_2$  can only be obtained after carefully checking the dense nature of the layer, for example, by the methods used in this work.

## CONCLUSIONS

In this study, thin  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers were formed on flat GC electrodes using a low-DN electrolyte and a high cathodic overpotential. The layers were characterized by a combination of SEM, AFM-based scratching experiments, and electro-

chemical measurements. The SEM and AFM showed that after 1 and 2 h of oxygen reduction, free GC surface is detectable, that is, the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers are not dense. After 3 h and longer, free GC surface is not observable anymore by SEM and AFM. Despite this transition from porous to dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers, the charge-transfer resistance for oxygen reduction increases, to a good approximation, exponentially with the average layer thickness, which in the literature was taken as an indicator for electron-transport limitations in dense layers. By comparing the charge-transfer resistance for oxygen reduction and for  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox probe molecules, we found that the ratio of these charge-transfer resistances depends strongly on the dense or porous nature of the layer. In the layers, which appear dense in the SEM and AFM images, both charge-transfer resistances are virtually identical. This is plausible, as in dense  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layers, both charge-transfer resistances should be determined by electron transport across the dense layer.

By considering the two parallel pathways for the oxygen reduction and for the  $\text{Co}(\text{Cp})_2^+/\text{Co}(\text{Cp})_2$  redox reaction, namely, at the free electrode surface or at the  $\text{Li}_2\text{O}_2$ /electrolyte interface, the latter being limited by electron transport across the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer, we identified three transport regimes depending on the fraction of free electrode surface,  $1 - \theta$ . Only in regime III with  $1 - \theta < 10^{-5}$  are both charge-transfer resistances expected to exhibit similar values. From this, we conclude that in our experiments, the condition  $1 - \theta < 10^{-5}$  was fulfilled after 3 h of oxygen reduction.

We note that the determination of the charge-transfer resistance ratio is a simple method for verifying the dense/porous nature of a  $\text{Li}_2\text{O}_2$  layer, which is an essential prerequisite for characterizing and describing charge and mass transport across such layers.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: [sandra.mueller@chemie.uni-marburg.de](mailto:sandra.mueller@chemie.uni-marburg.de) (S.M.).

\*E-mail: [roling@staff.uni-marburg.de](mailto:roling@staff.uni-marburg.de). Phone: +49-(0)6421-28-22310 (B.R.).

### ORCID

Bernhard Roling: 0000-0001-7383-1495

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

Financial support of this work by the Federal State of Hesse is gratefully acknowledged. Furthermore, we thank Albemarle (Rockwood Lithium GmbH) for providing the lithium foil.

## REFERENCES

- (1) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193–2203.
- (2) Dunst, A.; Epp, V.; Hanzu, I.; Freunberger, S. A.; Wilkening, M. Short-Range Li Diffusion vs. Long-Range Ionic Conduction in Nanocrystalline Lithium Peroxide  $\text{Li}_2\text{O}_2$  - the Discharge Product in Lithium-Air Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2739–2752.
- (3) Adams, B. D.; Radtke, C.; Black, R.; Trudeau, M. L.; Zaghbi, K.; Nazar, L. F. Current Density Dependence of Peroxide Formation in the Li-O<sub>2</sub> Battery and its Effect on Charge. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1772–1778.
- (4) Horstmann, B.; Gallant, B.; Mitchell, R.; Bessler, W. G.; Shao-Horn, Y.; Bazant, M. Z. Rate-Dependent Morphology of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Growth in Li-O<sub>2</sub> Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4217–4222.

- (5) Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9178–9186.
- (6) Li, F.; Wu, S.; Li, D.; Zhang, T.; He, P.; Yamada, A.; Zhou, H. The Water Catalysis at Oxygen Cathodes of Lithium–Oxygen Cells. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7843.
- (7) Liu, C.; Ye, S. In Situ Atomic Force Microscopy (AFM) Study of Oxygen Reduction Reaction on a Gold Electrode Surface in a Dimethyl Sulfoxide (DMSO)-Based Electrolyte Solution. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25246–25255.
- (8) Schwenke, K. U.; Herranz, J.; Gasteiger, H. A.; Piana, M.; Gasteiger, H. A. The Influence of Water and Protons on  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Crystal Growth in Aprotic Li–O<sub>2</sub> Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A905–A914.
- (9) Khetan, A.; Luntz, A.; Viswanathan, V. Trade-Offs in Capacity and Rechargeability in Nonaqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries: Solution-Driven Growth versus Nucleophilic Stability. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1254–1259.
- (10) Sharon, D.; Hirshberg, D.; Afri, M.; Frimer, A. A.; Aurbach, D. The Importance of Solvent Selection in Li–O<sub>2</sub> Cells. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3269–3272.
- (11) Johnson, L.; Li, C.; Liu, Z.; Chen, Y.; Freunberger, S. A.; Ashok, P. C.; Praveen, B. B.; Dholakia, K.; Tarascon, J.-M.; Bruce, P. G. The Role of  $\text{Li}_2\text{O}$  Solubility in O<sub>2</sub> Reduction in Aprotic Solvents and its Consequences for Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1091–1099.
- (12) Lim, H.-D.; Lee, B.; Bae, Y.; Park, H.; Ko, Y.; Kim, H.; Kim, J.; Kang, K. Reaction Chemistry in Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2873–2888.
- (13) Bao, J.; Xu, W.; Bhattacharya, P.; Stewart, M.; Zhang, J.-G.; Pan, W. Discharge Performance of Li–O<sub>2</sub> Batteries Using a Multiscale Modeling Approach. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 14851–14860.
- (14) Grübl, D.; Bergner, B.; Schröder, D.; Janek, J.; Bessler, W. G. Multistep Reaction Mechanisms in Nonaqueous Lithium–Oxygen Batteries with Redox Mediator: A Model-Based Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 24623–24636.
- (15) Blanquer, G.; Yin, Y.; Quiroga, M. A.; Franco, A. A. Modeling Investigation of the Local Electrochemistry in Lithium–O<sub>2</sub> Batteries: A Kinetic Monte Carlo Approach. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A329–A337.
- (16) Yin, Y.; Torayev, A.; Gaya, C.; Mammery, Y.; Franco, A. A. Linking the Performances of Li–O<sub>2</sub> Batteries to Discharge Rate and Electrode and Electrolyte Properties through the Nucleation Mechanism of  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19577–19585.
- (17) Galote, N. A.; Ulissi, U.; Passerini, S.; Huguenin, F. Role of Platinum Nanoparticles in the Kinetic Mechanism of Oxygen Reduction Reaction in Nonaqueous Solvents. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 15826–15834.
- (18) Tan, P.; Kong, W.; Shao, Z.; Liu, M.; Ni, M. Advances in Modeling and Simulation of Li–Air Batteries. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *62*, 155–189.
- (19) Ren, Y. X.; Zhao, T. S.; Tan, P.; Wei, Z. H.; Zhou, X. L. Modeling of an Aprotic Li–O<sub>2</sub> Battery Incorporating Multiple-Step Reactions. *Appl. Energy* **2017**, *187*, 706–716.
- (20) Huang, J.; Tong, B. Probing the Reaction Interface in Li–O<sub>2</sub> Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy: Dual Roles of  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11418–11421.
- (21) Tian, F.; Radin, M. D.; Siegel, D. J. Enhanced Charge Transport in Amorphous  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2952–2959.
- (22) Viswanathan, V.; Thygesen, K. S.; Hummelshøj, J. S.; Nørskov, J. K.; Girishkumar, G.; McCloskey, B. D.; Luntz, A. C. Electrical Conductivity in  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and its Role in Determining Capacity Limitations in Non-Aqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214704.
- (23) Luntz, A. C.; Viswanathan, V.; Voss, J.; Varley, J. B.; Nørskov, J. K.; Scheffler, R.; Speidel, A. Tunneling and Polaron Charge Transport through  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in Li–O<sub>2</sub> Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3494–3499.
- (24) Knudsen, K. B.; Luntz, A. C.; Jensen, S. H.; Vegge, T.; Hjelm, J. Redox Probing Study of the Potential Dependence of Charge Transport Through  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 28292–28299.
- (25) Radin, M. D.; Siegel, D. J. Charge Transport in Lithium Peroxide: Relevance for Rechargeable Metal–Air Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2370–2379.
- (26) Garcia-Lastra, J. M.; Myrdal, J. S. G.; Christensen, R.; Thygesen, K. S.; Vegge, T. DFT+U Study of Polaronic Conduction in  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : Implications for Li–Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5568–5577.
- (27) Ong, S. P.; Mo, Y.; Ceder, G. Low Hole Polaron Migration Barrier in Lithium Peroxide. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 081105.
- (28) Kaiser, N.; Bradler, S.; König, C.; Roling, B. In Situ Investigation of Mixed Ionic and Electronic Transport across Dense Lithium Peroxide Films. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A744–A749.
- (29) Geng, W. T.; He, B. L.; Ohno, T. Grain Boundary Induced Conductivity in  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25222–25228.
- (30) Lau, S.; Archer, L. A. Nucleation and Growth of Lithium Peroxide in the Li–O<sub>2</sub> Battery. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5995–6002.
- (31) Wang, J.; Zhang, Y.; Guo, L.; Wang, E.; Peng, Z. Identifying Reactive Sites and Transport Limitations of Oxygen Reactions in Aprotic Lithium–O<sub>2</sub> Batteries at the Stage of Sudden Death. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5287–5291.
- (32) Gittleston, F. S.; Yao, K. P. C.; Kwabi, D. G.; Sayed, S. Y.; Ryu, W.-H.; Shao-Horn, Y.; Taylor, A. D. Raman Spectroscopy in Lithium–Oxygen Battery Systems. *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1446–1457.
- (33) Galloway, T. A.; Cabo-Fernandez, L.; Aldous, I. M.; Braga, F.; Hardwick, L. J. Shell Isolated Nanoparticles for Enhanced Raman Spectroscopy Studies in Lithium–Oxygen Cells. *Faraday Discuss.* **2017**, *205*, 469–490.
- (34) Hummelshøj, J. S.; Blomqvist, J.; Datta, S.; Vegge, T.; Rossmeisl, J.; Thygesen, K. S.; Luntz, A. C.; Jacobsen, K. W.; Nørskov, J. K. Communications: Elementary Oxygen Electrode Reactions in the Aprotic Li–Air Battery. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 071101.
- (35) Kojima, H.; Takahashi, S.; Hagihara, N. An Oxygen Adduct of Cobaltocene. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 230–231.
- (36) Brug, G. J.; van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *176*, 275–295.
- (37) Højberg, J.; McCloskey, B. D.; Hjelm, J.; Vegge, T.; Johansen, K.; Norby, P.; Luntz, A. C. An Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of the Overpotentials in Li–O<sub>2</sub> Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 4039–4047.

## 9 Wissenschaftlicher Werdegang

<b>Name</b>	<b>Sandra Pfeifer, geb. Müller</b>
<b>Geburtsdatum</b>	<b>01.10.1991</b>
<b>Geburtsort</b>	<b>Braunfels</b>
<b>seit 03/2017</b>	<b>Promotion</b> Philipps-Universität Marburg Betreuung durch Prof. Dr. Bernhard Roling Fachbereich Chemie, Physikalische Chemie <i>Ladungs- und Massentransport in lithiumbasierten Batterien: Korrelierte Ionenbewegung und Elektronentransportmecha- nismen</i>
<b>10/2014 – 02/2017</b>	<b>Masterstudium Chemie</b> Philipps-Universität Marburg Abschlussarbeit bei Prof. Dr. Bernhard Roling Physikalische Chemie <i>Untersuchung des <math>\text{Li}_2\text{O}_2</math>-Schichtwachstums in <math>\text{LiO}_2</math>-Batterien mittels Li-Isotopenexperimenten</i>
<b>10/2011 – 09/2014</b>	<b>Bachelorstudium Chemie</b> Philipps-Universität Marburg Abschlussarbeit bei Prof. Dr. Bernhard Roling Physikalische Chemie <i>Einfluss von <math>\text{ZrO}_2</math>-Beschichtungen auf das Verhalten von <math>\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4</math>-Dünnschichtkathoden</i>
<b>08/2002 – 06/2011</b>	<b>Schulbildung</b> Gymnasium Philippinum Weilburg Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife