

MATERIALKOMPOSITIONEN FÜR LITHIUMIONENBATTERIEN

Dissertation

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

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Lena K. Mathies
geb. am 25.11.1989 in Berlin

Gutachter:

PD Dr. H. S. Leipner
Prof. Dr. F. Kremer
Prof. Dr. M. Bron

Verteidigung am 15. Dezember 2021

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Halle, den 28. Januar 2022

LENA K. MATHIES

Abstract

Lithium ion batteries are an environmentally friendly alternative and show higher energy densities than traditional electrochemical energy storages. During the last decades different material classes and systems were considered for the use in lithium ion batteries to improve their efficiency and security.

In this work the structural and electrical properties of different polymer-based material compositions were investigated with regard to their application in lithium ion batteries. Thin films based on the non-coordinating copolymer P(VdF-HFP) were fabricated via doctor blade casting under controlled process and drying conditions and their properties were specifically modified through the addition of lithium salt and by embedding different solid state particles.

For the implementation as electrolyte layer the addition of lithium salt (LiTfSI) and lithium conducting particles ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) yielded conductivities of up to 10^{-4} S/cm, while the electron conductivity stayed at 10^{-10} S/cm. The transport mechanism was investigated. The improvement of the conductivity for lithium ions is explained by the formation of a salt channel network. Lithium ions are coordinated by oxygen atoms of the salt anions and move via hopping from one stabilized position to the next. The implementation of the ceramic particles leads to a chemical change in the copolymer branches and the formation of conjugated double bonds. These new coordination sites at the interface between particles and surrounding matrix form additional pathways for lithium ions within the copolymer based films.

For the application as cathode layers the electron conductivity was improved by the addition of carbon powder and the functionality of the embedded cathodic LiFePO_4 -particles was demonstrated. The combination of polymer-based electrolyte and cathode layer was assembled into a coin cell with lithium metal as anode. The prove of principle for the suitability of the combined

material systems for lithium ion batteries was achieved. The battery cell showed reversible charging and discharging with an efficiency of 99% for the first three cycles.

The individually modified functional electrolyte and cathode layers based on the same copolymer can be combined in a simple and cheap solvent casting process. In combination with the use of harmless solvents this is auspicious for the industrial manufacturing of these material compositions for the implementation in lithium ion batteries.

Kurzfassung

Lithiumionenbatterien sind eine umweltfreundliche Alternative und zeigen höhere Energiedichten als traditionelle elektrochemische Energiespeicher. In den letzten Jahrzehnten wurden unterschiedliche Materialklassen für den Einsatz in Lithiumionenbatterien betrachtet, um deren Effizienz und Sicherheit zu erhöhen.

Diese Arbeit untersucht die strukturellen und elektrischen Eigenschaften von unterschiedlichen polymerbasierten Materialkompositionen in Hinblick auf ihre Anwendung in Lithiumionenbatterien. Funktionale Schichten aus dem nicht-koordinierenden Copolymer P(VdF-HFP) wurden aus der Lösung mittels des Rakelverfahrens hergestellt und deren Eigenschaften durch die Zugabe von Lithiumsalz und Feststoffpartikeln gezielt modifiziert.

Für den Einsatz als Elektrolytschicht konnte die Gesamtleitfähigkeit der Schichten auf bis zu 10^{-4} S/cm gesteigert werden, bei einer niedrigen Elektronenleitfähigkeit von 10^{-10} S/cm. Die Copolymermatrix wurde durch die Zugabe von Lithiumsalz (LiTfSI) und die zusätzliche Einbettung lithiumleitfähiger Keramikpartikel ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) modifiziert und der Transportmechanismus der Lithiumionen untersucht. Die Steigerung der Leitfähigkeit für Lithiumionen wird durch die Bildung eines Netzwerkes aus Salzkanälen erklärt, in denen die Lithiumionen über die Koordination zu Sauerstoffatomen der Salz-anionen stabilisiert sind und sich über einen Hüpfmechanismus von einer zur nächsten Position bewegen. Die Zugabe der Partikel führt zu einer chemischen Veränderung der Copolymerketten und der Bildung von Bereichen mit konjugierten Doppelbindungen. Es entstehen weitere Koordinationsstellen für die Lithiumionen und zusätzliche Leitfähigkeitspfade an den Grenzflächen zwischen den Partikeln und der Copolymermatrix.

Für den Einsatz als Kathodenschichten wurde durch die zusätzliche Zugabe von Kohlenstoffpulver auch die Elektronenleitfähigkeit gesteigert. Die Funk-

tionalität der eingebetteten kathodischen LiFePO_4 -Partikel in der modifizierten Matrix wurde nachgewiesen. Die Kombination von polymerbasierten Elektrolyt- und Kathodenschichten wurde mit Lithiummetall in einer Knopfzelle zusammengebaut. Der Machbarkeitsnachweis für die Eignung der Materialsysteme für Lithiumionenbatterien konnte erbracht werden. Die Batteriezelle lässt sich reversibel laden und entladen und zeigt für die ersten drei Zyklen eine Effizienz von 99%.

Die individuell modifizierten funktionalen Elektrolyt- und Kathodenschichten basieren auf demselben Copolymer und können in einem einfachen und kostengünstigen Rakelprozess kombiniert werden. Zusammen mit der Nutzung von ungiftigen Lösemitteln ist das vielversprechend für die industrielle Herstellung der untersuchten Materialkompositionen für den Einsatz in Lithiumionenbatterien.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	iii
Abstract	v
Kurzfassung	vii
1 Einleitung	1
1.1 Funktionsweise von Lithiumionenbatterien	3
1.1.1 Anodenmaterialien	5
1.1.2 Elektrolytmaterialien	5
1.1.3 Kathodenmaterialien	7
1.2 Wissenschaftliche Fragestellung	8
2 Experimentelle Grundlagen	11
2.1 Verwendete Materialien	11
2.1.1 Copolymermatrix	11
2.1.2 Lithiumsalz	14
2.1.3 Lithiumleitende Keramik	14
2.1.4 Kathodenmaterial	16
2.1.5 Kohlenstoffpulver	18
2.1.6 Lösemittel	18
2.1.7 Flüssigelektrolyt für zykl voltammetrische Messungen .	19
2.2 Herstellung der untersuchten Schichten	20
2.2.1 Ansetzen der Lösungen und Suspensionen	20
2.2.2 Herstellung der Schichten in der Linearbeschichtungs- anlage	21
2.3 Charakterisierung der hergestellten Schichten	22
2.3.1 Strukturelle Untersuchungen	23
2.3.2 Elektrische Untersuchungen	27

2.3.3	Theoretische Berechnungen	36
3	Reine Copolymerschichten	39
3.1	Schichtherstellung mit unterschiedlichen Lösemitteln	40
3.2	Einfluss auf die Morphologie der Copolymerschichten	41
3.3	Einfluss auf die Struktur des Copolymers	43
3.3.1	Thermische Untersuchung der Copolymerschichten	47
3.4	Leitfähigkeit der Copolymerschichten	49
3.5	Zusammenfassung	49
4	Copolymerbasierte Elektrolytschichten: Modifizierung mittels Lithiumsalz	53
4.1	Morphologie der Schichten	54
4.1.1	Vollständiges Ausdampfen des Lösemittels und mögliche Wasserkontamination während der Schichtherstellung	55
4.2	Einfluss auf die Leitfähigkeit	57
4.3	Strukturelle Veränderung der Copolymermatrix	58
4.4	Leitfähigkeitsmechanismus	61
4.4.1	Abschätzung des Beitrags der Lithiumionen zur Gesamtleitfähigkeit	64
4.5	Mikroskopisches Bild des Leitfähigkeitsmechanismus, Molekulardynamik-Simulationen	67
4.6	Zusammenfassung	71
5	Copolymerbasierte Elektrolytschichten: Kompositschichten mit LLZO-Partikeln	73
5.1	Charakterisierung des synthetisierten LLZO	74
5.2	Einbettung der LLZO-Partikel in die Copolymermatrix	77
5.3	Einfluss auf die Leitfähigkeit	80
5.4	Strukturelle Veränderung der Copolymermatrix	81
5.5	Leitfähigkeitsmechanismus	82
5.6	Zusammenfassung	85
6	Copolymerbasierte Kathodenschichten	87
6.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials LiFePO_4	88

6.2	Modifizierung der Copolymermatrix	89
6.2.1	Elektrische Eigenschaften	90
6.2.2	Strukturelle Eigenschaften	91
6.3	Einbettung der LiFePO_4 -Partikel in die Copolymermatrix	92
6.4	Einfluss des Lösemittels	96
6.5	Einfluss der Messungen auf die Morphologie der Schichten und die Struktur der LiFePO_4 -Partikel	97
6.6	Aktivität der LiFePO_4 -Partikel in den Kompositschichten	99
6.7	Kombination von polymerbasierten Elektrolyt- und Kathoden- schichten	102
6.7.1	Charakterisierung einer ersten Testbatteriezelle	103
6.8	Zusammenfassung	105
7	Fazit	107
7.1	Zusammenfassung	107
7.2	Ausblick	109
	Anhang	127
	Danksagung	153
	Lebenslauf	155
	Publikationsliste	159

1 Einleitung

Die Klimakrise ist die größte globale Bedrohung, der die Menschheit je ausgesetzt war. Menschengemacht, durch das intensive Verbrennen von fossilen Brennstoffen, intensiv betriebener Landwirtschaft und Massentierhaltung, ist der Treibhausgasanteil in der Atmosphäre seit der Industrialisierung signifikant angestiegen, was zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt [1, 2]. Dass sich das Klima auf der Erde innerhalb der nächsten Jahre drastisch verändern wird, steht außer Frage. Noch haben wir es allerdings in der Hand, wie stark die durchschnittliche Temperatur auf der Erde steigen wird, welche unwideruflichen Kippunkte wir erreichen und welche drastischen Folgen wir noch abwehren.

Ein Schlüsselement zu einer nachhaltigeren Lebensweise ist die Gewinnung und Speicherung von Energie aus erneuerbaren Quellen, also die Nutzung von Solar- und Windenergie, statt der Energiegewinnung aus der Verbrennung von Kohle, Gas oder Erdöl [3]. Gerade in Bezug auf die Verkehrswende ergibt sich ein großes Potential zur Einsparung von schädlichen Emissionen durch den Einsatz von batteriebetriebenen Fahrzeugen, anstelle der herkömmlichen Verbrennermotoren [4]. Das gilt vor allem in Städten, in denen kürzere Distanzen zurückgelegt werden und die Infrastruktur zur Wiederaufladung zum Teil heute schon vorhanden ist [5]. Klimatechnisch ist dies natürlich nur sinnvoll, wenn der Ladestrom dazu aus erneuerbaren Energiequellen kommt.

Für Elektroautos mit einem möglichst geringen ökologischen Fußabdruck sind Lithiumionenakkumulatoren auf Grund ihrer hohen Leistungsfähigkeit bei vergleichsweise geringer Größe von Vorteil. Lithiumionenakkumulatoren bestehen aus unterschiedlichen funktionalen Schichten: der Anode, dem Elektrolytmaterial, sowie der Kathode. Gerade die Zusammensetzung der Kathode schlägt sich maßgeblich in der Energiedichte der Batterie nieder. Während

lange Zeit vor allem Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid verbaut wurde, geht der aktuelle Trend hin zu Lithiumeisenphosphat als funktionales Kathodenmaterial.

In der vorliegenden Doktorarbeit wurden verschiedene Materialkompositionen für den Einsatz als Elektrolyt- und Kathodenschichten in Lithiumionenbatterien untersucht. Es wurden polymerbasierte Schichten mit Additiven, wie Lithiumsalz und oxidischen Feststoffpartikeln hergestellt und ihre elektrischen, sowie strukturellen Eigenschaften analysiert. In polymerbasierten Hybridschichten wird versucht gewünschte Eigenschaften unterschiedlicher Materialien miteinander zu kombinieren, um Nachteile einzelner Materialklassen zu überwinden.

Grundlage für alle funktionalen Schichten bildet das Copolymer Polyvenylidenhexafluorpropylen. Für die Elektrolytschichten wird es mit Hilfe von Lithiumsalz und einer lithiumleitenden Keramik modifiziert, um hohe Leitfähigkeiten für die Lithiumionen zu erreichen. Für die Kathodenschichten wird durch die Zugabe von Kohlenstoff zusätzlich die Elektronenleitfähigkeit gesteigert. Aktive Lithiumeisenphosphatpartikel werden in die modifizierte Copolymermatrix eingebettet.

Gliederung der Arbeit

Zunächst wird kurz die generelle Funktionsweise einer Lithiumionenbatterie erläutert, sowie auf die unterschiedlichen funktionalen Schichten eingegangen. Am Ende dieses Kapitels wird die wissenschaftliche Fragestellung, die dieser Arbeit zugrunde liegt erörtert (Abschnitt 1.2).

In Kapitel 2 werden die verwendeten Materialien vorgestellt (Abschnitt 2.1), die Herstellung der untersuchten Schichten beschrieben (Abschnitt 2.2), sowie die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden zusammengefasst (Abschnitt 2.3).

In den Kapiteln 3 bis 6 werden die wissenschaftlichen Ergebnisse und Erkenntnisse zusammengefasst und diskutiert. Kapitel 3 behandelt den Einfluss von unterschiedlichen Lösemitteln auf die Herstellung der Copolymer-schichten, die als Grundmatrix für die modifizierten Schichten dienen. In den Kapiteln 4 und 5 sind die Ergebnisse zu modifizierten copolymerbasierten

Schichten für den Einsatz als Elektrolytmaterial zusammengefasst. Kapitel 4 geht auf die Modifizierung der nicht-koordinierenden Copolymermatrix mit Lithiumsalz ein und in Kapitel 5 wird der Einfluss von eingebetteten lithiumleitenden Keramikpartikeln analysiert. Kapitel 6 enthält die Ergebnisse zu modifizierten Schichten für den Einsatz als Kathoden in Lithiumionenbatterien.

Kapitel 7 fasst die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick für mögliche weiterführende Untersuchungen.

1.1 Funktionsweise von Lithiumionenbatterien

Batterien basieren auf dem Prinzip der Umwandlung von elektrischer in chemische Energie zur Speicherung von Strom. Sie bestehen aus zwei Elektroden, die durch einen Separator elektrisch voneinander isoliert sind. In Lithiumionenbatterien wandern bei der Ladung der Batterie Lithiumionen durch den Elektrolyten von der positiven zur negativen Elektrode (siehe Abb. 1.1). Bei der Entladung wandern die Lithiumionen in entgegengesetzter Richtung während im äußeren Stromkreis Elektronen durch den Verbraucher fließen und ihn mit Strom versorgen. Im Folgenden werden die Begriffe Anode und Kathode verwendet, wobei Anode sich hierbei auf den negativen Pol während des Ladens bezieht und mit Kathode die positive Elektrode bestehend aus dem Interkalationsmaterial gemeint ist.

Lithium ist das drittleichteste Element, was Lithiumionenbatterien vor allem für tragbare Anwendungen, wie Smartphones, Laptops oder die Verwendung in Elektroautos interessant macht.

Die erste kommerzielle lithiumbasierte Ionentransferbatterie wurde von Sony 1991 auf den Markt gebracht [6] und basiert auf den Pionierarbeiten der Nobelpreisträger der Chemie 2019 J. B. Goodenough, M. S. Whittingham und A. Yoshino. Whittingham untersuchte in den 70er Jahren die reversible Ein- und Auslagerung von Lithium in Übergangsmetallsulfiden für den Einsatz als Kathodenmaterialien [7]. Darauf aufbauend entwickelte Goodenough eine Batteriezelle mit Lithiumcobaltoxid [8] als Kathodenmaterial mit einer Zellspannung von 4 V. Yoshino ersetzte die darin verwendete Lithiumanode durch Petrolkoks, womit die Lithiumdendritbildung verhindert werden konnte, was

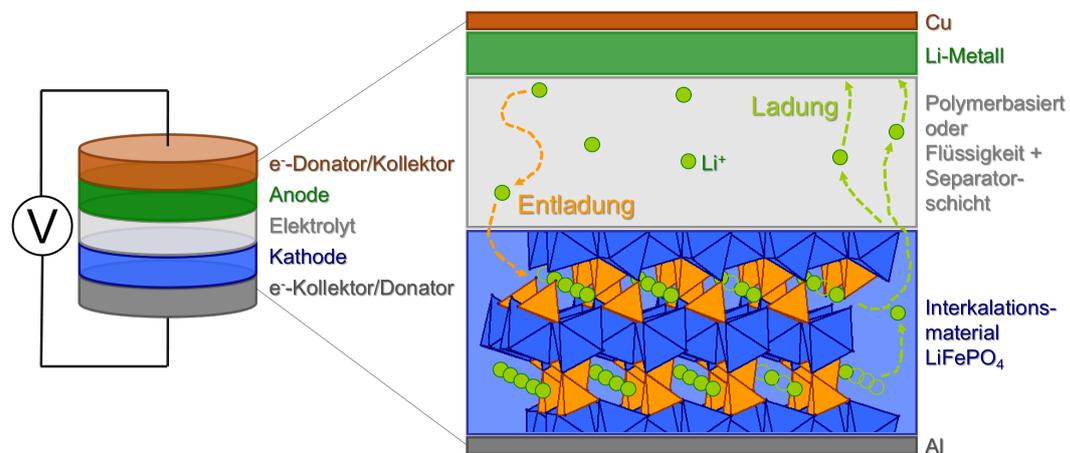


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Lithiumionenbatterie. Links: der Schichtaufbau der Batteriezelle: Zwischen der Anode und der Kathode bildet sich eine Leerlaufspannung. Die Elektroden sind durch die Elektrolytschicht voneinander isoliert. Rechts: Schema der Ladung und Entladung. In dieser Arbeit wurde Lithiummetall als Anoden- und LiFePO₄ als Kathodenmaterial verwendet, sowie polymerbasierte Elektrolytschichten, bzw. flüssige Elektrolytlösung mit einer zusätzlichen Separatorschicht zur Isolation.

zu deutlich längeren Lebensdauern der Batteriezellen führte [9]. Die Ionen-transferbatterie von Sony bestand aus einer Interkalationsanode aus Petrolkoks und einer LiCoO₂ Kathode, die durch eine Separatorschicht aus Polymer isoliert waren und zwischen denen eine dünne Schicht Flüssigelektrolyt den Transport der Lithiumionen ermöglichte. An diesem grundlegenden Prinzip hat sich bis heute wenig geändert.

Aktuelle Forschung setzt sich unter anderem damit auseinander die flüssige Elektrolytschicht durch Feststoffe [10] oder polymerbasierte Schichten [11, 12, 13] zu ersetzen, da das Auslaufen der meist stark brennbaren und gesundheitsschädlichen Flüssigkeiten ein Risiko darstellt. Außerdem werden kostengünstigere Alternativen zu CoO₂ als Kathodenmaterial untersucht und hier vor allem Cobalt durch Mangan und Nickel ersetzt [14]. Aktuell geht der Trend beim Kathodenmaterial zum kostengünstigen und umwelttechnisch unbedenklichen Lithiumeisenphosphat [15].

In den folgenden Abschnitten wird auf aktuelle Forschung zu den einzelnen funktionalen Schichten und den verwendeten Materialien weiter eingegangen.

1.1.1 Anodenmaterialien

Theoretisch ist Lithiummetall das sinnvollste Material für die Anode. Es bietet einen unendlichen Vorrat an Lithium und zeigt eine sehr hohe spezifische Kapazität von 3860 mAh/g, sowie ein niedriges chemisches Potential von $-3,04$ V [16]. Ein Problem ist allerdings die hohe Reaktivität von Lithium mit den Elektrolytlösungen, die zur Oxidation des Lithiums und zur Degeneration des Elektrolyten führt [17]. An der Grenzfläche bildet sich eine Zwischenschicht. Die Zusammensetzung, die von den Komponenten der Elektrolytlösung, aber auch von der Temperatur abhängt [18], beeinflusst die Lithiumablagerung während des Ladens und Entladens der Batterie. Die komplexe Chemie an der Grenzfläche, sowie die Bildung von Lithiumdendriten durch ungleichmäßige Masseanlagerung an der Anode führen zu kurzen Lebenszeiten und Sicherheitsproblemen. Wenn die Dendrite die Separatorschicht perforieren, kommt es zu einem Kurzschluss der Batterie. Durch modifiziertes Elektrodendesign, dünne Zwischenschichten oder durch die Anpassung des Elektrolytmaterials kann die Dendritbildung an der Lithiummetallanode reduziert werden [19, 20]. In vielen Lithiumionenbatterien sind kohlenstoffbasierte Interkalationsanoden verbaut [21, 22]. Vor allem poröse Materialien ermöglichen die Infiltration mit der Elektrolytlösung und somit einer großen Elektrodenoberfläche. Hohe Speicherkapazitäten für Lithiumionen zeigen auch Materialien mit ungeordneten Graphendomänen und einer Mischung aus sp^2 - und sp^3 -Hybridisierungen [22].

In dieser Arbeit wird reines Lithiummetall als Anode eingesetzt.

1.1.2 Elektrolytmaterialien

In den meisten herkömmlichen Lithiumionenbatterien wird Flüssigelektrolyt verwendet. Die lithiumhaltigen Lösungen zeigen sehr hohe Leitfähigkeiten von 10^{-3} S/cm [23, 24]. Bei Beschädigung der Batteriezelle kann es allerdings zum Auslaufen der hoch entzündlichen und gesundheitsschädlichen Flüssigkeiten kommen, was ein erhöhtes Risiko vor allem bei Unfällen von Elektroautos darstellt und auch die Entsorgung der Batterien problematisch macht.

Ein alternativer Ansatz sind Feststoffelektrolytmaterialien. Neben anderen Oxiden, ist die Keramik Lithiumlanthanzirkoniumoxid (LLZO, siehe auch

Abschnitt 2.1.3), die in der Garnetstruktur kristallisiert, ein vielversprechendes Material [25]. Ein Vorteil von Feststoffelektrolytschichten ist die deutlich reduzierte Dendritbildung an der Lithiumanode. Allerdings erreichen die meisten bisher untersuchten Materialien nur bei höheren Temperaturen ausreichende Leitfähigkeiten und die meist spröde Struktur der Schichten aus Keramiken ist anfällig für Brüche durch Erschütterungen.

Polymerbasierte Elektrolytschichten

Ein weiterer Ansatz sind polymerbasierte Schichten, die versuchen die Vorteile der flüssigen und der festen Materialien miteinander zu kombinieren [26, 27].

Polymerbasierte Schichten lassen sich aus Lösungen prozessieren. Ein Vorteil ist ihrer makroskopische Eigenstruktur, welche durch die Zugabe von Additiven, wie Feststoffpartikeln oder Lithiumsalzen modifiziert werden können [28] um die Eigenschaften zu erhalten, die für den Einsatz als Elektrolytschicht nötig sind.

Um die Eigenschaften von Polymerschichten zu modifizieren, gibt es drei grundlegende Ansätze [11]:

In **Polymerelektrolyten** wird ein anorganisches Lithiumsalz in einem organischen Polymer mit Elektronendonorguppen, die direkt mit den Lithiumionen wechselwirken, gelöst [29, 30, 31]. Die Li^+ werden über die Wechselwirkung mit den Elektronendonoren stabilisiert und können sich über einen Hüpfmechanismus durch die Polymermatrix bewegen. Das wird durch die Bewegung der Polymerketten und durch Fluktuationen des freien Volumens in der Polymermatrix erleichtert. In Polyethylenoxid(PEO)-basierten Systemen ist die Wechselwirkung zwischen den Lithiumionen und den Sauerstoffatomen des Polymers relativ stark und die Lithiumionen lokalisiert. Bewegung der Ionen ist vor allem bei höheren Temperaturen und nur in der amorphen Phase des Polymers möglich. Die Anionen sind meist weniger stark an die Polymermatrix koordiniert und tragen maßgeblich zur Leitfähigkeit bei. Durch weitere Modifikation der Polymermatrix wird versucht den Anteil der amorphen Phase zu erhöhen, die Wechselwirkung mit den Lithiumionen zu schwächen, bzw. eine stärkere Lokalisierung der Anionen zu erreichen [11].

In **Gelpolymeren** wird ein Lithiumsalz in Weichmachern, Lösemiteln oder in ionischen Flüssigkeiten gelöst und mit einer porösen Polymermatrix zu einer freistehenden Schicht kombiniert [32, 33]. Lithiumionen bewegen sich in den Lösungen aus zum Beispiel Karbonaten, Ethern oder ionischen Flüssigkeiten, während das poröse Polymer als eine Art formgebendes Gerüst genutzt wird.

In **Kompositmaterialien**, werden die Eigenschaften der Polymermatrix durch die Zugabe von Feststoffen, wie Keramiken oder Oxiden gezielt verändert. Hierbei wird zwischen passiver und aktiver Modifizierung differenziert. Ersteres liegt vor, wenn z.B. Al_2O_3 oder SiO_2 , in eine semikristalline Polymermatrix eingebettet werden und vor allem die Beschaffenheit der Polymermatrix verändern [34], also zum Beispiel den Anteil der kristallinen Phase reduzieren. Von einer aktiven Modifizierung wird gesprochen, wenn die Partikel intrinsische Eigenschaften, wie eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit mit sich bringen [35, 36], oder als Reaktant dienen. Hierbei sollen die Eigenschaften der Partikel mit denen der Polymermatrix kombiniert werden, um Kompositmaterialien mit gezielt modifizierten Eigenschaften für spezifische Anwendungen herzustellen.

In dieser Arbeit wurde ein kombinierter Ansatz gewählt. Für die Elektrolytschichten wird eine Copolymermatrix durch die Zugabe von Lithiumsalz modifiziert und zusätzlich wird der Einfluss der Zugabe von lithiumleitenden Keramikpartikeln untersucht.

1.1.3 Kathodenmaterialien

Die Interkalationskathode der ersten kommerziellen Lithiumionenbatterie bestand aus LiCoO_2 . Lithium kann aus der Cobaltoxid-Struktur reversibel ein- und ausgelagert werden und die Batterie so entladen bzw. geladen werden. Die ablaufende elektrochemische Reaktion in der Kathode definiert zusammen mit dem verwendeten Anoden- und Elektrolytmaterial das Potential und den Spannungsverlauf während der Ladezyklen der Batterie. Auf Grund der teuren Gewinnung und der Toxizität von Cobalt, wurde das Element in der Cobaltoxid-Schichtstruktur zunehmend durch Nickel und Mangan substituiert [37]. Sowohl LiNiO_2 , LiMnO_2 , sowie die Mischoxide ($\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$, NMC) verschiedener Zusammensetzung sind untersucht und teilweise in

kommerziellen Batterien verbaut worden [14]. Neben diesen Schichtstrukturen, wurden vor allem Spinellstrukturen, ausgehend von LiMn_2O_4 mit Substitution des Mangans durch Nickel und Olivinstrukturen, wie LiFePO_4 , als mögliche Kathodenmaterialien untersucht [38]. Als alternative Elemente für neue Materialien oder die Substitution einzelner Elemente werden vor allem Übergangsmetalle auf Grund ihrer variablen Valenzzustände und die leichten Elemente der ersten 4 Perioden in Betracht gezogen. Das Ziel ist eine reversible Ein- und Auslagerung des Lithium und möglichst hohe Energiedichten der Batterie. Außerdem spielt die Elektronegativität der Elemente eine entscheidende Rolle, da sie die Bindungsstärke zu den Liganden und damit die Eigenschaften des Materials definiert [37]. Seit Ende der 90er Jahre wird intensiv zu Eisenoxiden und -phosphaten als Kathodenmaterialien geforscht [14]. Vor allem die Entdeckung der elektrochemischen Eigenschaften der Olivinstruktur LiFePO_4 1997 durch Padhi *et al.* [39] eröffnete eine neue Perspektive für umweltfreundliche, kostengünstige und leichte Kathoden. LiFePO_4 zeigt auch bei mehreren 100 Zyklen keine signifikante Abnahme der kathodischen Aktivität [40] und ist bei Temperaturen bis zu 400°C auf Grund der starken Bindungen der Sauerstoffatome in den PO_4 -Tetraedern [15] stabil, siehe auch Abschnitt 2.1.4.

In der vorliegenden Arbeit wurde auch für die Kathodenschichten der Polymeransatz gewählt, um flexible und kathodisch aktive Schichten herzustellen. LiFePO_4 -Partikel wurden in eine modifizierte Polymermatrix eingebettet. Die Matrix muss hierbei für Elektronen und Lithiumionen leitfähig und die zugängliche Oberfläche der aktiven Partikel möglichst groß sein, um eine effiziente Ein- und Auslagerung des Lithiums aus der Kathodenschicht zu gewährleisten.

1.2 Wissenschaftliche Fragestellung

Das Thema meiner Doktorarbeit ist die Herstellung und Untersuchung von Materialsystemen mit potentieller Anwendung in Lithiumionenbatterien. Basierend auf dem Polymeransatz wurden stabile, freistehende und homogene Schichten in einem Rakelverfahren hergestellt und ihre strukturellen und elektrischen Eigenschaften anschließend analysiert. Abhängig vom forcierten

Einsatzgebiet als Elektrolyt- bzw. Kathodenschicht ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Eigenschaften der Schichten. Für die Anwendung als Elektrolytmaterial ist eine hohe Leitfähigkeit für Lithiumionen das Ziel, während in Bezug auf die Kathodenschichten zusätzlich eine hohe Elektronenleitfähigkeit, sowie Aktivität der eingebetteten Partikel erreicht werden soll.

Das Verständnis für die im Material provozierten Änderungen durch die Modifizierung ist von wissenschaftlicher Relevanz, um eine weitere Optimierung vornehmen zu können. Die Optimierung der Zusammensetzung der funktionalen Schichten und deren Kombination zu einer Batterie ist von Interesse für die tatsächliche Anwendung.

Das Copolymer (siehe Abschnitt 2.1.1 für mehr Details) wurde aufgrund seiner Temperaturstabilität, guten Löslichkeit in vielen Lösemitteln, sowie der niedrigen intrinsischen Elektronenleitfähigkeit ausgewählt. Die Modifizierung der Copolymermatrix mit Lithiumsalz ist vor allem deshalb wissenschaftlich interessant, weil das Copolymer ein nicht-koordinierendes Polymer ist, also keine direkten Elektronendonorguppen enthält, die mit Lithiumionen wechselwirken können. Während für koordinierende Polymere der Leitfähigkeitsmechanismus ausführlich untersucht wurde [30, 41, 42, 43], ist der Transport von Lithiumionen in nicht-koordinierenden Polymeren nicht eindeutig geklärt. Bei der Modifizierung des Copolymers mit Lithiumsalz liegt der Fokus auf der Erklärung, wie sich Lithiumleitfähigkeitspfade bilden können, wenn die Solvatisierung der Salzionen nicht durch funktionelle Gruppen im Polymer stabilisiert wird. Ziel ist die Vorstellung eines Leitfähigkeitsmechanismus für die Lithiumionen.

Bei der Einbettung der Partikel können intrinsische Eigenschaften der Partikel, wie eine hohe Leitfähigkeit oder Reaktivität, einen Einfluss auf die Eigenschaften der Hybridschicht haben. Außerdem können strukturelle Veränderungen in der Copolymermatrix für veränderte elektrische Eigenschaften sorgen. Bei der Modifizierung der Elektrolytschichten durch Zugabe von Feststoffpartikeln soll geklärt werden, welche Wechselwirkungen zwischen der Copolymermatrix und den Partikeln zu welchen Veränderungen im Material führen. Außerdem soll herausgefunden werden über welche Mechanismen sich die Lithiumionen durch das Material bewegen können und wie sich die veränderte Leitfähigkeit mit Hilfe von strukturellen Veränderungen im Ma-

terial erklären lassen kann.

In Bezug auf die Kathodenschichten ging es vor allem darum, unter Verwendung des gleichen Polymers, wie in den Elektrolytschichten eine Kathodenschicht herzustellen und deren Funktionalität zu zeigen. Hier ging es zunächst um die Herstellung und die dafür nötige Optimierung der Zusammensetzung und Prozessparameter.

Ziel der Arbeit war es, eine Batterie basierend auf einem Matrixmaterial herzustellen und dennoch eine individuelle Modifizierung der einzelnen funktionalen Schichten zu ermöglichen. In einem einfachen Prozess wurden die funktionalen Schichten in einer Linearbeschichtungsanlage kombiniert und mit Lithiummetall als Anode zu einer Batteriezelle zusammengebaut.

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Verwendete Materialien

In diesem Abschnitt werden die chemische Zusammensetzung, Struktur und charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Materialien zusammengefasst und die Vor- und Nachteile ihrer Verwendung für Lithiumionenbatterien beleuchtet. Für die Herstellung der Elektrolytschichten werden das Copolymer Polyvinylidenfluoridhexafluorpropylen (P(VdF-HFP)), das Lithiumsalz Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)imide (LiTfSI) und die Keramik Lithiumlanthanzirkoniumoxid ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) verwendet. In den Kathodenschichten wird zusätzlich Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) und Kohlenstoffpulver (*carbon black*, CB) eingesetzt.

2.1.1 Copolymermatrix

Für die Schichten wurde ein Copolymer aus Polyvinylidenfluorid ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, P(VdF)) und ca. 5 Gew.-% statistisch verteiltem Hexafluorpropylen ($-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$, P(HFP)) mit einer zahlenmittleren Molmasse $M_n \approx 130.000 \text{ g/mol}$ und einem durchschnittlichen Molekulargewicht $M_w \approx 400.000 \text{ g/mol}$ von Sigma Aldrich verwendet. Abbildung 2.1a zeigt die Struktur des Copolymers.

P(VdF) ist mechanisch und thermisch stabil, chemisch inert, stabil in kathodischen Umgebungen und hat eine geringe Elektronenleitfähigkeit [44]. Das Polymer kann in unterschiedlichen Phasen auskristallisieren. Die wichtigsten kristallinen Phasen sind die unpolare α -Phase (auch Form II) mit einer TGTG⁻ (*trans, gauche, trans, minus gauche*) Kettenkonformation und die polaren β - und γ -Phasen mit reiner trans und TTTGTTTG⁻ Kettenkonformation, die vor allem in älteren Publikationen als Form I und III bezeichnet werden [45]. Abbildung 2.1b zeigt die Strukturen der kristallinen Phasen. Die

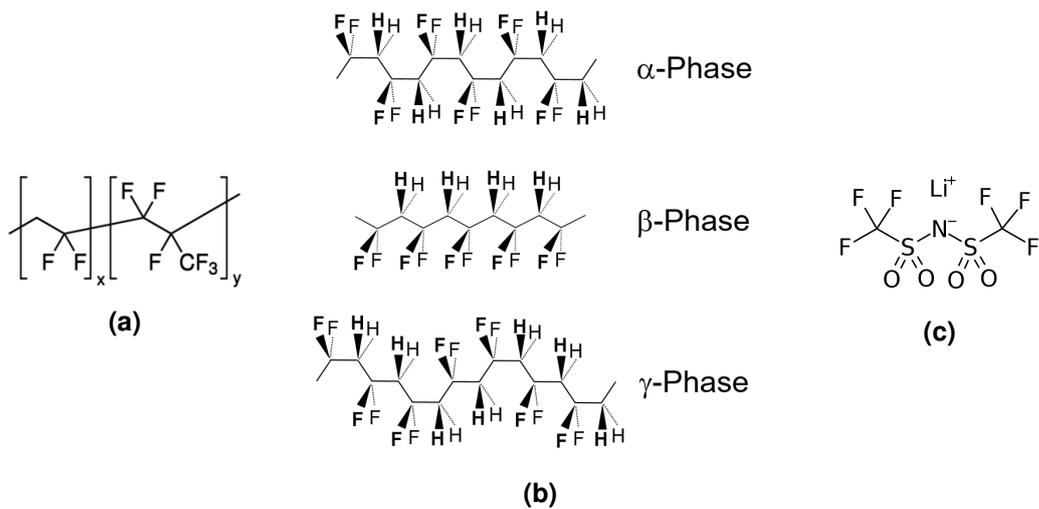


Abbildung 2.1: Strukturen (a) des Copolymer (P(VdF-HFP)) aus Polyvinylidenfluorid und Hexafluorpropylen ($-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}_x\text{-[CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)]}_y\text{-}$), (b) der drei wichtigsten kristallinen Phaen von P(VdF) und (c) von Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)imide ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiTfSI).

Polymerkette von P(VdF) zeigt aufgrund der alternierenden CF_2 - und CH_2 -Gruppen und dem starken Unterschied in der Elektronegativität zwischen H und F einen relativ hohen molekularen Dipol, der je nach Kettenkonformation und Stapelfolge in der Einheitszelle der kristallinen Phasen zu unterschiedlichen Eigenschaften führt. Die polare β - und γ -Phase sind elektrisch aktiv. Die β -Phase zeigt das höchste Dipolmoment pro Einheitszelle [46] und ferroelektrische Eigenschaften [47]. Die γ -Phase hat die höchste relative Permittivität von 9,8 [48]. Während die polaren Phasen bei Raumtemperatur thermisch bevorzugt sind, ist die α -Phase kinetisch favorisiert [49].

Das Copolymer Polyvinylidenfluoridhexafluorpropylen (P(VdF-HFP)) zeigt eine deutlich reduzierte Kristallinität und ist in vielen herkömmlichen Lösemitteln auch bei Raumtemperatur löslich [50], was die Prozessierbarkeit erleichtert. Bis zu einem HFP Gehalt von 25 Gew.-% können frei stehende Filme aus dem Copolymer erzeugt werden [51]. Die semikristalline Copolymermatrix besteht aus kristallinen Bereichen, die durch die P(VdF)-Monomere gebildet werden [52], während die HFP-Monomere mit der CF_3 -Gruppe die Abstände zwischen den Polymerketten vergrößern und den Anteil an amorpher Phase erhöhen.

P(VdF-HFP) hat eine breite Anwendbarkeit, die durch die Eigenschaftsva-

riation des Materials selbst und die verschiedenen Möglichkeiten der Verarbeitung ermöglicht wird. Das hydrophobe Copolymer, mit intrinsischen Eigenschaften wie hoher Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln, guter mechanischer, chemischer und thermischer Stabilität und geringer Elektronenleitfähigkeit [44], wird häufig für dünne Polymerschichten in Sensoren, Energiespeichern und in medizinischen Anwendungen eingesetzt [46]. Als Polymermatrix kann es je nach gewünschter Anwendung mit verschiedenen Additiven modifiziert werden [28].

Modifizierung der Copolymermatrix

Für den Einsatz als Elektrolytmaterial in Lithiumionenbatterien ist neben einer vernachlässigbar kleinen Elektronenleitfähigkeit, thermischer Stabilität, sowie chemischer Inertheit, eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit fundamental wichtig.

P(VdF-HFP) wird oft in Gelpolymerelektrolyten verwendet, in denen ionische Flüssigkeiten [53] oder lithiumhaltige Lösungen, z.B. basierend auf Propylencarbonat und/oder Diethylcarbonat [44], ein Gel in einer freistehenden, meist porösen, Polymermatrix bilden [26]. In dieser Arbeit soll P(VdF-HFP) durch die Zugabe von Lithiumsalz und Feststoffpartikeln modifiziert werden, um die gewünschten Eigenschaften für Elektrolyt- und Kathodenschichten zu erhalten. P(VdF-HFP) ist kein koordinierendes Polymer und es existieren keine funktionellen Gruppen die direkt mit Lithiumionen, die freien Ladungsträger in Lithiumionenbatterien, wechselwirken. Das ist ein entscheidender Unterschied zu den vielfach untersuchten Polyethylenoxid(PEO)-basierten Systemen, in denen die Lithiumkationen direkt durch die starke Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen (Elektronenpaardonoren) in der Polymerkette stabilisiert werden [41]. Wie sich ein System aus Lithiumsalz und einer nicht koordinierenden Polymermatrix, wie P(VdF-HFP), verhält und was auf molekularer Ebene in diesen Systemen durch Zugabe von Feststoffen oder der Steigerung der Salzkonzentration passiert, ist nicht vollständig verstanden. Um diese Systeme weiter zu entwickeln und für den Einsatz in elektrischen Bauteilen zu modifizieren und optimieren ist ein Verständnis der Modifizierung und des Leitfähigkeitsmechanismus der Lithiumionen essentiell.

2.1.2 Lithiumsalz

Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)imide (LiTfSI, Abb. 2.1c) ist ein Lithiumsalz [54] mit sehr guter Löslichkeit in vielen herkömmlichen Lösemitteln. Es ist chemisch und thermisch stabil und wird auf Grund des großen Anions mit seiner intensiven Ladungsdelokalisierung [55] in vielen Elektrolytlösungen und ionischen Flüssigkeiten eingesetzt [56]. LiTfSI von Alfa Aesar wurde in regelmäßigen Abständen unter Vakuum bei 120°C für mindestens 24 h getrocknet und ansonsten in einem Exsikkator gelagert, da es sehr hydrophil ist.

2.1.3 Lithiumleitende Keramik

Lithiumlanthanzirkoniumoxid ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) ist eine lithiumionenleitende Keramik. Ausgehend von anderen Oxiden in der Garnetstruktur, die auf Grund der Handhabung, sowie ihrer mechanischen, chemischen und electrochemischen Stabilität sehr vielversprechende Materialien für Lithiumionenbatterien sind, wurde 2007 von Murugan *et al.* [57] die Synthese von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ publiziert. LLZO ist ein dominant ionenleitendes Material mit hoher thermischer und chemischer Stabilität gegenüber potentiellen Elektrodenmaterialien.

LLZO kann in unterschiedlichen Modifikationen vorliegen, die unterschiedliche Eigenschaften zeigen. Die kubische Phase des Materials zeigt bei Raumtemperatur eine Ionenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-4} S/cm [57, 58], während die tetragonale Phase eine um zwei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit hat [59]. Die tetragonale Phase ist bei Raumtemperatur bevorzugt. Zur Synthese der kubischen Phase sind deutlich höhere Temperaturen nötig. Die Dotierung mit 0,2 – 0,24 Mol Aluminium stabilisiert die kubische Phase, durch das Besetzen von Lithiumleerstellen auf den $24d$ Positionen [60], dabei werden jeweils 3 Li^+ durch ein Al^{3+} ersetzt [61]. Auch durch Dotierung mit Tantal kann die kubische Struktur stabilisiert werden [62], hierbei werden Zirkoniumpositionen besetzt. Die kubische Struktur kristallisiert in der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ und besteht aus einem Netzwerk aus kantenverknüpften ZrO_6 - und LaO_8 -Polyedern. Lithium sitzt auf tetraedrischen bzw. oktaedrischen Positionen ($24d$, bzw. $96h$). Die kubische Struktur von LLZO ist in Abb.

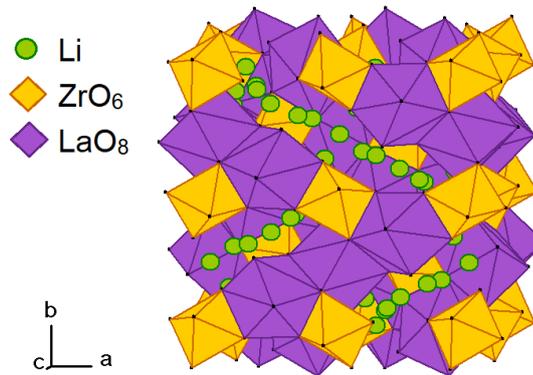


Abbildung 2.2: Struktur von kubischem LLZO, Raumgruppe $Ia\bar{3}d$. In einem Netzwerk aus kantenverknüpften ZrO_6 (gelb) und LaO_8 (lila) Polyedern, bilden die möglichen tetraedrischen ($24d$) bzw. oktaedrischen ($96h$) Lithiumpositionen (grün) Kanäle, in denen Lithium auch bei Raumtemperatur mobil ist.

2.2 dargestellt.

Herstellung von $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Die Keramik wurde von Robert Gorgas (NorcSi GmbH) in den Laboren des Arbeitskreises von Prof. Dr. Ebbinghaus (Festkörperchemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) synthetisiert. Die Herstellung erfolgte nach einer internen Festkörpersynthese, entwickelt von Sandra Wickert und Robert Gorgas.

Lanthanoxid wird vor der Einwaage bei 600°C getrocknet. Lithiumoxid, getrocknetes Lanthanoxid, Zirkoniumoxid, sowie γ -Aluminiumoxid werden im Verhältnis 6,325 zu 3 zu 2 zu 0,3 eingewogen, bei 400 rpm für 8 h in der Kugelmühle zusammen gemahlen und zu einer Tablette gepresst, die dann nach dem Temperaturprofil in Abb. 2.3a im Muffelofen zur Reaktion gebracht wird. Der Überschuss an Li_2CO_3 bei der Einwaage, sowie zusätzliches Li_2CO_3 während des Sintervorgangs minimieren den Ausdampfverlust an Lithium während der Synthese (siehe schematischer Anordnung für die Festkörpersynthese in Abb. 2.3b).

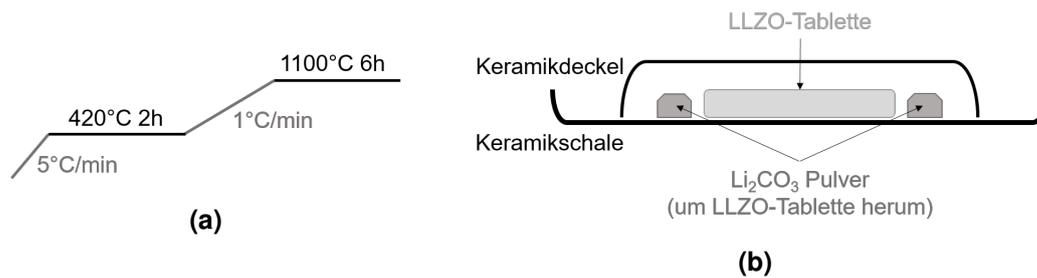


Abbildung 2.3: Herstellungsdetails von LLZO. **(a)** Heizprofil der Festkörpersynthese. **(b)** Anordnung für die Festkörpersynthese. Das Ausdampfen von Lithium aus der gepressten Tablette der Ausgangsmaterialien wird durch die Zugabe von Li₂CO₃ und das Abdecken mit einem Keramikdeckel während des Heizprozesses reduziert.

Die angestrebte Zielzusammensetzung nach der Einwaage ist Li_{6,1}Al_{0,3}La₃Zr₂O₁₂. Durch die Dotierung mit Aluminium wird die kubische Struktur stabilisiert, sodass bei Raumtemperatur lithiumleitende Partikel in die Suspensionen eingebracht und Kompositschichten hergestellt werden können. Die Charakterisierung des synthetisierten Materials erfolgte mittels Röntgenbeugung und einer Rietfeldverfeinerung, sowie Ramanmessungen und ist in Abschnitt 5.1 zusammengefasst.

2.1.4 Kathodenmaterial

Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) ist ein bekanntes Kathodenmaterial, das in vielen kommerziell erhältlichen Lithiumionenbatterien vor allem für elektrische Fahrzeuge Verwendung findet. Es ist relativ günstig, ungiftig und umweltfreundlicher [63] als alternative Materialien, wie Spinellstrukturen aus Cobalt, Nickel und Mangan. Ein besonderer Vorteil von LiFePO₄ ist das flache Spannungsprofil des Materials und die hohe theoretische Energiedichte [40], Nachteile sind die relativ niedrige Kapazität, die geringe Elektronenleitfähigkeit sowie geringe Lithiumionendiffusion bei Raumtemperatur [15, 14]. Nutzung bei erhöhten Temperaturen und unter kleinen Strömen oder zusätzliche Modifizierungen und Prozessschritte um diese Nachteile zu überwinden führen zu spezifischen Einsatzgebieten bzw. höheren Produktionskosten [40].

LiFePO₄ kristallisiert in der Olivinstruktur mit der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit Schichten aus FeO₆ Oktaedern, die in *a*-Richtung alternie-

rend mit Schichten aus PO_4 -Tetraedern und Lithiumionen vorliegen (siehe Abbildung 2.4a). Die FeO_6 -Oktaeder sind in der bc -Ebene eckenverknüpft. Die LiO_6 -Oktaeder bilden kantenverknüpfte Ketten in b -Richtung [63] innerhalb derer sich Lithium durch die Kristallstruktur bewegen kann [64]. Die PO_4 -Tetraeder teilen sich jeweils eine Kante mit einem FeO_6 und zwei Kanten mit einem LiO_6 -Oktaeder.

LiFePO_4 ist bis zu Temperaturen von 400°C stabil. Die Sauerstoffatome sind stark durch die Eisen- und Phosphoratome gebunden, sodass das Material auch bei der Ein- und Auslagerung von Lithium eine hohe Stabilität zeigt. Das führt zu einer guten Zyklenstabilität und erhöht die Sicherheit der Lithiumionenbatterien [40, 15]. Das Redoxpotential für $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in LiFePO_4 liegt bei 3,4 V gegenüber dem Potential von Lithium [14]. Die starken kovalenten Bindungen reduzieren allerdings auch die Lithiumionendiffusion und die Elektronenleitfähigkeit. Für den Einsatz als Kathodenmaterial werden deshalb Nanopartikel mit zusätzlichen Oberflächenbehandlungen verwendet, um einerseits die Diffusionswege zu verringern und andererseits die Elektronenleitfähigkeit zu erhöhen.

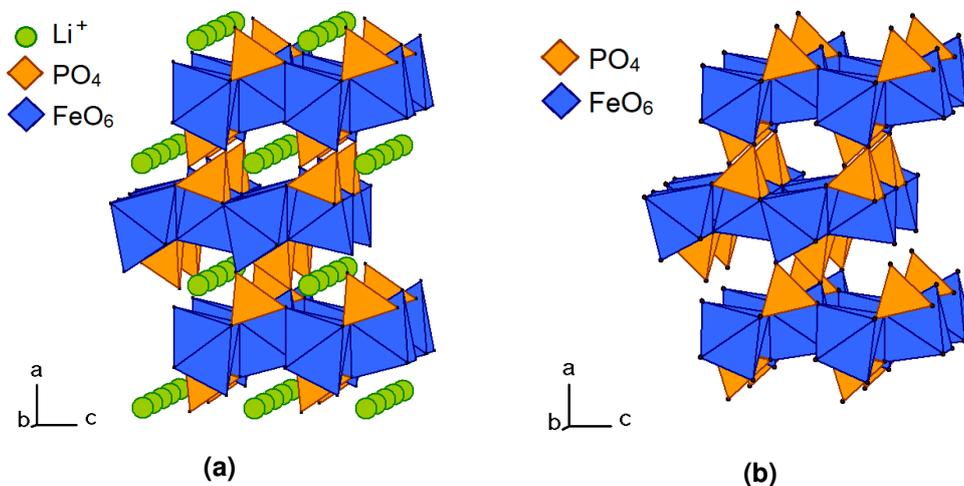


Abbildung 2.4: Strukturen von (a) LiFePO_4 und (b) FePO_4 mit der Raumgruppe $Pnma$. Phosphoratome besetzen tetraedrische $4c$ (orange), Eisenatome oktaedrische $4c$ Positionen (blau) und die Lithiumionen (grün) sitzen auf oktaedrischen $4a$ Positionen.

Bei der Lithiumauslagerung wandelt sich die Struktur zu FePO_4 [39], ohne dass das Olivingerüst sich stark ändert (siehe Abbildungen 2.4a und 2.4b). Die Grundstruktur der FeO_6 und PO_4 Polyeder bleibt bestehen, während sich

die Gitterparameter leicht verändern und das Zellvolumen um weniger als 7% reduziert wird [15]. Die Phasenumwandlung ist ein phasengrenzenkontrollierter, eindimensionaler Prozess [65]. Aktuell gibt es zwei Modelle zur Beschreibung des Prozesses. Im Kaskadenmodell wird angenommen, dass sich die Phasengrenzen bei der Lithiumein- bzw. -auslagerung sehr schnell durch die Partikel bewegen und es zu reinen LiFePO_4 - bzw. FePO_4 -Partikeln, aber keinen gemischten Strukturen innerhalb eines Partikels kommt [66]. Beim Modell der spinodalen Dekomposition in zwei nicht mischbare Phasen, FePO_4 und LiFePO_4 , wird angenommen, dass die Bewegung der Phasengrenzen relativ langsam abläuft, sodass sich mehrere Domänen und Phasengrenzen innerhalb eines Partikels ausbilden [64]. Der Prozess der Ein- und Auslagerung von Lithium in den LiFePO_4 -Partikeln hängt unter anderem von der Partikelgröße [67], der Synthese von LiFePO_4 , Verunreinigungen [68] und von Oberflächenbeschichtungen [69] ab.

Für die hergestellten Kathodenschichten wurde LiFePO_4 von ETC Battery verwendet und in eine funktionalisierte Copolymerschicht eingebettet. Die Struktur und Reinheit des Ausgangsmaterials wurde mittels Röntgenbeugung und einer Rietveldverfeinerung untersucht und ist in Abschnitt 6.1 zusammengefasst.

2.1.5 Kohlenstoffpulver

Für eine Steigerung der Elektronenleitfähigkeit wurden der Copolymermatrix der Kathodenschichten Kohlenstoffpulver (*carbon black*, $\text{CB} \geq 99,9\%$, Acetylen) von Alfa Aesar zugesetzt. Der Einfluss auf die elektrischen und strukturellen Eigenschaften ist in Abschnitt 6.2 zusammengefasst.

2.1.6 Lösemittel

Es wurden unterschiedliche Lösemittel für die Herstellung der polymerbasierten Schichten getestet. *N*-Methyl-2-pyrrolydon (NMP) von VWR Chemicals, Dimethylformamid (DMF) von Sigma-Aldrich, Methylethylketon (MEK) from VWR Chemicals und Aceton von Micro Chemicals wurden ohne weitere Behandlung verwendet. In Abbildung 2.5 sind die Strukturen der genutzten Lösemittel dargestellt. Wichtig für die Lösung des Copolymers P(VdF-HFP)

ist die Polarität des Lösemittels. Die verwendeten Lösemittel haben alle eine polare Carbonylgruppe (C=O Doppelbindung) mit zwei freien Elektronenpaaren am Sauerstoffatom. Die Polarität der Lösemittel steigt aufgrund der unterschiedlichen Nachbaratome zum Carbonylkohlenstoff in den Strukturen in folgender Reihenfolge: MEK < Aceton < DMF < NMP.

P(VdF-HFP) lässt sich in allen vier Lösemitteln lösen, wobei für die Lösung in MEK erhöhte Temperaturen nötig sind. Weitere wichtige Eigenschaften der Lösemittel, die für die Herstellung der Copolymerschichten von Bedeutung sind, finden sich in Abschnitt 3.1 in Tabelle 3.1. Die Herstellung reiner Copolymerschichten ist in diesem Abschnitt genauer untersucht und beschrieben.

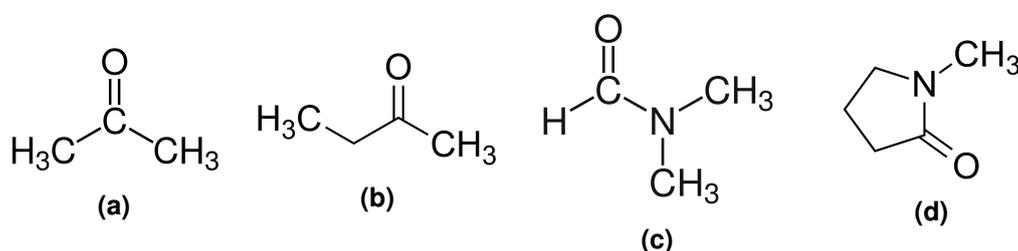


Abbildung 2.5: Strukturformeln der unterschiedlichen Lösemittel; (a) Aceton (b) MEK (c) DMF und (d) NMP.

Die Elektrolytschichten wurden überwiegend aus Acetonlösungen bzw. Acetonsuspensionen, die Kathodenschichten aus MEK-Suspensionen hergestellt. Für die Kombination der funktionalen Schichten wurde sowohl für die Kathoden-, als auch für die Elektrolytschichten MEK als Lösemittel genutzt. Auf die Nutzung der unterschiedlichen Lösemittel wird in den entsprechenden Kapiteln (Abschnitte 3.1 und 6.4) genauer eingegangen.

2.1.7 Flüssigelektrolyt für zykvoltammetrische Messungen

Für die Charakterisierungen der Kathodenschichten wurden zykvoltammetrische Messungen gemacht. Um die Funktionalität der Kathodenpartikel separat von Einflüssen der polymerbasierten Elektrolytschichten und deren Kontaktierung zu untersuchen, wurden die Messungen mit flüssiger Elektrolytlösung durchgeführt. Die Elektrolytlösung LP 40 von Merck KGaA besteht aus 1 M LiPF₆ in einer 1:1 Gewichtsmischung aus Ethylencarbonat (EC) und

Diethylcarbonat (DEC) und zeigt eine Leitfähigkeit von 10^{-3} S/cm bei 20 °C. Zusätzlich wurde ein microporöser Dreischicht-Separator aus Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen von Celgard (21, 5 μ m, Celgard C480) genutzt, um einen Kurzschluss zwischen Anode und Kathode zu verhindern und den Lithiumionenfluss zu erlauben.

2.2 Herstellung der untersuchten Schichten

In diesem Abschnitt wird die Schichtherstellung aus Lösung mittels des Rakelverfahrens in einer Linearbeschichtungsanlage vorgestellt.

2.2.1 Ansetzen der Lösungen und Suspensionen

Für die Herstellung der reinen Copolymerschichten wurden P(VdF-HFP) und das entsprechende Lösemittel (Aceton, MEK, DMF oder NMP) im Verhältnis 1:10 (1 mg Copolymer auf 10 ml Lösemittel) gemischt und bei Raumtemperatur (für die MEK-Lösungen bei 50°C) auf dem Magnetrührer über Nacht gerührt, bis das Copolymer vollständig gelöst war. Für die Modifizierung des Copolymers als Elektrolytschichten wurde hier zusätzlich der entsprechende Gehalt an LiTfSI zugegeben. Für die Elektrolytkompositschichten wurden die Feststoffpartikel der Keramik (LLZO) in die fertige Lösung aus Copolymer, Salz und Lösemittel gegeben und die Suspension für 4-12 h in einer Planetkugelmühle gemahlen. Der Gehalt an Feststoff, also Copolymer und Salz bzw. Copolymer, Salz und LLZO, zu Lösemittel lag bei 1:10.

Für die Kathodenschichten wurde LiTfSI und/oder CB, sowie LiFePO₄ in die Copolymerlösung gegeben und über Nacht gerührt, bis eine homogene Suspension vorlag. Das Verhältnis von Feststoff zu Lösemittel wurde auf 1:12 optimiert, um homogene Schichten zu erhalten.

Vor dem Herstellen der Schichten in der Linearbeschichtungsanlage wurden die Suspensionen auf dem Rüttler für 2 Minuten nochmal stark vermengt, um ein Sedimentieren oder Agglomerieren der schwereren Partikel zu verhindern. Um dadurch eingebrachte Luftblasen zu entfernen, ruhten die Suspensionen anschließend für einige Minuten im Ultraschallbad. Die MEK-Suspensionen wurden im Ultraschallbad auf ca. 50°C gehalten, um einem Aus-

kristallisieren des Polymers und einer Separation der Inhaltsstoffe entgegen wirken, da MEK die niedrigste Polarität der verwendeten Lösemittel zeigt und das Copolymer nur bei erhöhten Temperaturen löst.

2.2.2 Herstellung der Schichten in der Linearbeschichtungsanlage

Die Suspensionen wurden in einer Linearbeschichtungsanlage auf Aluminiumsubstrate aufgerakelt (Abb. 2.6). Die Suspension wird vor das Rakelmesser eingefüllt und mit einer konstanten Geschwindigkeit und einer definierten Rakelhöhe auf dem Substrat verstrichen. Die Linearbeschichtungsanlage ist mit einem heizbaren Prozesstisch (20-80°C), sowie zusätzlicher Trocknungsmethoden in Form einer Infrarot(IR)-Lampe und eines Konvektionstrockners ausgestattet. Die Intensität der IR-Lampe ist von 0-1000 W regelbar und die Temperatur des Konvektionstrockners lässt sich zwischen 20 und 60°C einstellen.

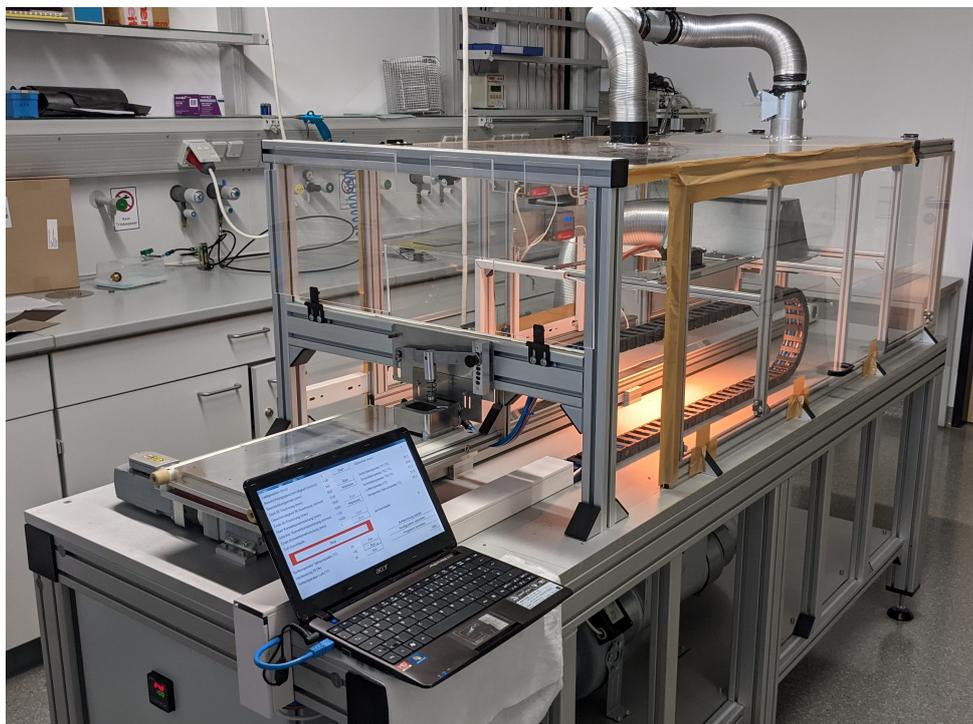


Abbildung 2.6: Foto der Linearbeschichtungsanlage.

Nach dem Aufrakeln werden die noch flüssigen Filme unter der IR-Lampe

erhitzt. Durch den warmen und konstanten Luftstrom des Konvektionstrockners werden ausdampfende Lösemittelmoleküle abgetragen. Die Schichten wurden, nachdem sie optisch trocken wirkten, noch eine Weile weiter unter gleichbleibenden Bedingungen getrocknet, um das Lösemittel vollständig zu verdampfen. Die Herstellungsparameter wurden für unterschiedliche Lösemittel an Hand von deren Eigenschaften und einigen Testschichten angepasst. Die Details zu den Variationen der Herstellungsparameter sind in Abschnitt 3.1 beschrieben.

Für die Schichten wurde ein Rakelmesser mit einer Breite von 5 cm und einer Höhe von 100 μm genutzt. Die resultierenden Schichten haben eine Dicke von 6-7 μm . Die Schichtdickenmessung erfolgt mittels Mikrometerschraube und ist mit einem Fehler von ca. 1 μm behaftet. Die Untersuchung zu den unterschiedlichen Lösemitteln für die Herstellung reiner Copolymerschichten wurden an ca. 6 μm dicken Einzelschichten gemacht. Für die Elektrolytschichten wurden 2-3 Schichten übereinandergerakelt und Schichten mit einer Dicke von ca. 18-20 μm untersucht. Für die Charakterisierungen der Kathodenschichten wurden Einzel- und Doppelschichten hergestellt. Außerdem wurden kombinierte Schichten aus Kathoden- und Elektrolytschichten untersucht.

2.3 Charakterisierung der hergestellten Schichten

An den copolymerbasierten Schichten wurden unterschiedliche Untersuchungen vorgenommen, um die strukturellen und elektrischen Eigenschaften zu analysieren. Im folgenden Abschnitt werden die angewendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt, ihr grundlegendes Funktionsprinzip, die Messprozeduren, sowie die Auswertung kurz beschrieben. Für die strukturellen Untersuchungen wurden röntgendiffraktometrische (XRD) Messungen, Raman-spektroskopie und thermische Untersuchungen (DSC), sowie licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Die elektrischen Eigenschaften wurden mittels Impedanzspektroskopie, DC-Polarisationsmessungen und kombinierten Messverfahren aus AC- und DC-Messungen (Bruce-Vincent-Messungen), untersucht. An den Kathodenschichten wurden zykl voltammetrische

(CV) Messungen durchgeführt.

Zusätzlich wurden im Zuge dieser Arbeit Molekyldynamik(MD)-Simulationen ausgewertet. Die Grundlagen der Simulationen, sowie deren Auswertung werden kurz vorgestellt.

2.3.1 Strukturelle Untersuchungen

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine Methode zur Strukturanalyse von kristallinen Materialien. Röntgenstrahlen werden an kristallinen Strukturen in Abhängigkeit der Position und Art der Atome im Kristallgitter gebeugt und erzeugen ein charakteristisches Beugungsbild (Diffraktogramm). Die Simulation des Diffraktogramms ermöglicht es Rückschlüsse auf die untersuchte Kristallstruktur und vorhandene Nebenphasen zu ziehen. Hierfür wird eine Rietveldverfeinerung der zu erwartenden Strukturen gemacht, um das gemessene Diffraktogramm mit allen Reflexen zu beschreiben. In Rietveldverfeinerungen werden die Gitterparameter der Einheitszelle der Kristallstruktur(en), Atompositionen, Auslenkparameter, Besetzungen der einzelnen Atompositionen sowie geräte-, bzw. messaufbauspezifische Parameter so lange angepasst, bis das gemessene Diffraktogramm möglichst genau beschrieben werden kann.

XRD-Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ebbinghaus von Andy Bivour und Toni Buttlar (Festkörperchemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) an einem STOE-Multipurpose Diffractometer-System des Typs STADI MP mit MYTHEN1K-Detektor gemacht. Proben wurden in Transmission mit Molybdänstrahlung ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) mit einer Schrittweite von $2\Theta = 0,01^\circ$ bei Raumtemperatur gemessen.

Mittels XRD und Rietfeldverfeinerung wurde die kristalline Struktur der Feststoffpartikel (LLZO und LiFePO_4) analysiert. Die Messungen der Copolymer-schichten lässt Rückschlüsse auf die kristallinen Phasen von P(VdF) zu. Messungen an den copolymerbasierten Kompositschichten zeigen, ob sich die Struktur der Partikel und/oder der Copolymermatrix durch die Schichtherstellung ändert.

Ramanspektroskopie

Der Ramaneffekt basiert auf der indirekten Schwingungsanregung von Molekülen über die Elektronenhülle durch monochromatisches Licht [70]. Wenn die Schwingung mit einer Änderung der Polarisierung, α (Deformation der Elektronenhülle), einhergeht, ist sie Raman-aktiv. Der im Molekül induzierte Dipolmoment, μ , steht in einer linearen Beziehung zur Feldstärke, E , der Lichtwelle ($\mu(t) = \alpha E(t)$). Die Valenzelektronen werden durch die Wechselwirkung mit dem Licht in einen virtuellen Schwingungszustand versetzt und relaxieren anschließend. Die Relaxation kann in Form eines emittierten Photons unveränderter Frequenz (Rayleigh-Streuung) stattfinden, was keine weiteren Auswirkungen auf den Schwingungszustand hat und einem elastischen Stoß an der Elektronenhülle entspricht. Das Molekül befindet sich anschließend wieder im Grundzustand. Die Rayleigh-Linie wird in den Ramanmessungen herausgefiltert.

Verbleibt ein Teil der Energie im Molekül, d.h. wird ein Photon mit niedrigerer Frequenz emittiert, entspricht das einem inelastischen Stoß (Stokes-Streuung). Die verbleibende Energie regt eine Schwingung im Molekül an. Der Frequenzunterschied (Ramanshift) zwischen aufgenommener und emittierter Frequenz gibt Hinweise auf die im Molekül angeregte Schwingung und ihre molekulare Umgebung und wird im Ramanspektrum aufgetragen. Werden Moleküle, die sich bereits in einem angeregten Schwingungszustand befinden, angeregt, kommt es zur Anti-Stokes-Streuung und es wird bei der Relaxation in den Grundzustand ein Photon mit höherer Energie emittiert. Der Shift entspricht der Summe von Erreger- und Molekülschwingungsfrequenz und führt zu einem Ramanshift in negativer Richtung. Nur ein sehr kleiner Teil (Quantenausbeute von 10^{-8}) des eingestrahlten Lichts trägt zur interessierenden Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuung (Ramanstreuung) bei, sodass Laserstrahlung für die Anregung genutzt wird, um ausreichende Signale erhalten zu können.

Die Ramanmessungen wurden an einem Dilor LabRam Raman Mikroskop mit einem 632,8 nm HeNe-laser (30 mW) und einem Objektiv mit 100-facher Vergrößerung durchgeführt. Messzeiten von 20 – 100 s sichern eine ausreichende Signalintensität. Spektren, die miteinander verglichen werden, sind bei identischen Messparametern gemessen worden. Wenn nicht anders be-

schrieben, wurden mindestens drei Messungen an unterschiedlichen Stellen der Schicht gemittelt.

Mittels Raman wurden die kristallinen Phasen der Copolymermatrix, sowie deren Veränderung unter Zugabe von LiTfSI oder Feststoffpartikeln analysiert. Die Messungen liefern Hinweise darauf, wie das Salz in der Copolymermatrix vorliegt. Die verwendeten Feststoffe zeigen ebenfalls charakteristische Ramanbanden.

Licht- und Elektronenmikroskopie

Proben wurden in einem Lichtmikroskop (Leica DM RXE & Zeiss Auflichtmikroskop Axio Imager) in unterschiedlichen Modi (Hellfeld, Dunkelfeld, Durchlicht) betrachtet. Hier sind erste morphologische Betrachtungen der hergestellten Schichten möglich und es wurde vor allem beurteilt, ob die Herstellung zu homogenen Schichten geführt hat. Nachdem die Schichtherstellung optimiert war, wurden die Schichten mittels Elektronenmikroskopie detaillierter untersucht.

In einem Rasterelektronenmikroskop werden Elektronen im Vakuum beschleunigt und auf die Probenoberfläche geschossen. Die Wechselwirkung mit dem Material, bzw. die Streuung der Primärelektronen führt zu unterschiedlichen austretenden Elektronen und Strahlen, die in dem abgerasterten Bereich mit unterschiedlichen Detektoren detektiert werden. Sekundärelektronen (SE) entstehen durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Material. Sie stammen aus oberflächennahen Schichten (wenige nm) und zeigen einen starken Topographiekontrast, sie werden genutzt um die Oberflächenstruktur des Materials abzubilden. Rückstreuelektronen (RSE) sind gestreute Primärelektronen, haben eine deutlich höhere Energie, als die Sekundärelektronen und stammen daher auch aus tieferen Probenschichten. Ihre Energie hängt von der mittleren Ordnungszahl des Materials ab, je schwerer das Material, desto stärker die Rückstreuung, sodass Abbildungen mit starkem Materialkontrast erzeugt werden können. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, wenn ein Primärelektron ein Elektron aus der Atomhülle eines Atoms der Probe schlägt, das dann unter Freiwerden eines Röntgenquants von einem höherenergetischen Elektron aufgefüllt wird. Die detektierte Röntgenstrahlung (energiedispersive Röntgenspektroskopie, EDX) ist elements-

pezifisch und ermöglicht die Untersuchung der Elementzusammensetzung der Probe auf kleinen Flächen. Mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB), kann Material gezielt abgetragen werden und so ein Querschnitt der Schicht hergestellt werden, der dann elektronenmikroskopisch untersucht werden kann.

Elektronenmikroskopieaufnahmen mit SE und RSE wurden an einem XL30 Environmental scanning electron microscope (ESEM) FEG gemacht. An einem Zeiss Gemini 500 mit EDX (Oxford Ultim Max & Oxford Extreme) wurde neben den SE- und RSE-Abbildungen auch EDX gemacht. An einem FEI Versa 3D (Rasterelektronenmikroskop kombiniert mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB)) wurden mit einem Galliumionenstrahl Querschnitte erzeugt, Schichtdicken ermittelt, sowie EDX an kombinierten Schichten gemessen und deren Materialzusammensetzung analysiert. Die Messungen wurden von Diplomphysiker Frank Syrowatka (Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) durchgeführt.

SE-Abbildungen liefern einen Eindruck der Oberflächenbeschaffenheit der (modifizierten) Copolymerschichten. Hierzu wurden die Copolymerschichten mit einer dünnen Chromschicht besputtert, um eine leitende Oberfläche zu erhalten und zu verhindern, dass sich das Copolymer während der Messung unter dem Elektronenstrahl auflädt. An den Kompositschichten wurden vor allem die Partikelverteilungen und die Größen der eingebetteten Partikel untersucht. Hierzu wurden SE- und RSE-Abbildungen betrachtet. Außerdem wurden Partikel- und Elementverteilungen an Querschnitten analysiert. An der Kombination aus einer Elektrolyt- und einer Kathodenschicht wurden elektronenmikroskopische Abbildungen gemacht, sowie EDX gemessen.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie ist ein Messverfahren zur Charakterisierung von Oberflächen. Mit einer feinen Nadel wird die Oberfläche abgerastert. Die Verbiegung der Messspitze wird gemessen und darüber die Kräfte zwischen den Atomen der Oberfläche und der Spitze berechnet.

Rasterkraftaufnahmen von reinen Copolymerschichten wurden an einem Bruker Nanoscope Dimension 3000 und einer Silizium-NCL-Spitze (Nanosensors) mit einem Spitzenradius von < 10 nm mit Höhen- und Phasenkon-

trast gemacht. Verschiedene Rasterbereiche mit einer Größe von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ wurden untersucht und eine repräsentative Messung im Detail ausgewertet. Die Messungen wurden von Tino Band (Funktionale oxidische Grenzflächen, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) durchgeführt.

Differenzkalorimetrische Messungen (DSC)

Bei der Differenzkalorimetrie wird eine Probe zyklisch aufgeheizt und abgekühlt und die abgegebene bzw. aufgenommene Wärmemenge detektiert. Kristallisations- und Schmelzprozesse, sowie Phasenumwandlungen können dann im Thermogramm, in dem die gemessene spezifische Wärmemenge über die Temperatur aufgetragen ist, abgelesen werden. Die aus unterschiedlichen Lösemitteln hergestellten reinen Copolymerschichten wurden thermisch untersucht und ihre Schmelzenthalpien durch die Integration der Schmelzpeaks bestimmt.

Thermische Untersuchungen wurden an einem Differential Scanning Calorimeter Perkin Elmer Model DSC7 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thurn-Albrecht (Experimentelle Polymerphysik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) gemacht. 13 – 15 mg der Copolymerfolien wurden in kleine Stücke geschnitten und in Aluminiumpfännchen in zwei Heizzyklen zwischen -80 und 200 °C mit einer Temperaturrampe von 10 K/min analysiert. Die Messungen wurden von Dr. Albrecht Petzold and Katrin Herfurt (Experimentelle Polymerphysik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) durchgeführt.

2.3.2 Elektrische Untersuchungen

Für die elektrischen Untersuchungen wurden aus den gerakelten Schichten runde Probenstücke mit einem Durchmesser von 11-12 mm ausgestanzt und in Swagelokzellen eingebaut (Abb. 2.7). Die Zellen haben zwei Edelstahlelektrodenstempel mit einem Durchmesser von 10 mm, die die Probe zusammendrücken. Die Zellen können durch Kunststoffdichtungen luftdicht verschlossen werden, sodass z.B. Lithiummetall als Elektrode und andere luftempfindliche Komponenten in inerter Atmosphäre eingebaut werden können, um anschließend vermessen zu werden. Durch das feste Zudrehen der Zelle wird der Druck auf die Schichten definiert und die Zelle dicht verschlos-

sen. Der Druck auf die gemessenen Schichten kann variieren, was Einfluss auf die Messung hat. Vor allem für Kompositschichten mit Partikeln und sehr dünnen Schichten wurde beobachtet, dass ein zu festes Zudrehen zum Zerreißen der Schicht führen kann. Für die Ermittlung der Leitfähigkeiten ist der Elektrodendurchmesser, sowie die Schichtdicke relevant. Ersteres kann durch schlechte Kontaktierung in der Swagelokzelle leicht beeinflusst werden. Die Messung der Schichtdicke mittels Mikrometerschraube hat einen Fehler von $\pm 1 \mu\text{m}$. Messungen unterschiedlicher Proben der selben Zusammensetzungen zeigen Schwankungen der ermittelten Leitfähigkeiten, die größer sind, als die ermittelten Messfehler. In den Darstellungen der ermittelten Leitfähigkeiten aus Impedanz- und DC-Polarisationsmessungen sind die Abweichungen über die unterschiedlichen Messungen dargestellt.

Die elektrischen Messungen wurden in den Laboren von Prof. Dr. Bron an einem Metrohm Autolab PGSTAT128N bzw. PGSTAT302N Potentiostat und Autolab-Nova-Software durchgeführt. Für die Impedanz- und Bruce-Vincentmessungen waren die Potentiostaten mit zusätzlichem Impedanzmodul ausgestattet.

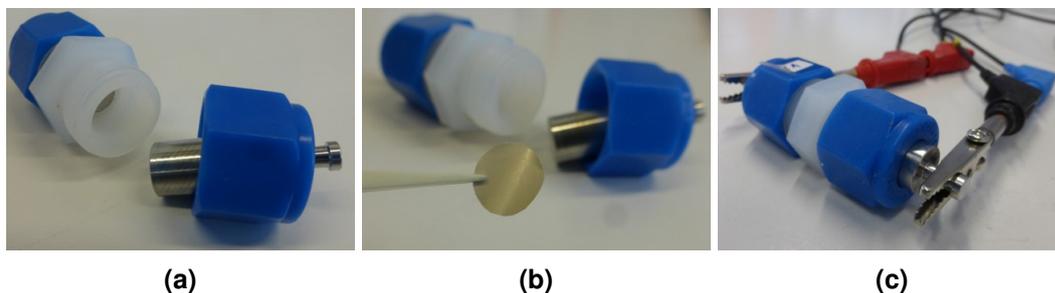


Abbildung 2.7: Swagelokzellen (SLZ) für die elektrischen Messungen. (a) SLZ mit Edelstahlelektroden, (b) ausgestanzte Elektrolytschicht vor Einbau in SLZ (c) Anschluss der SLZ über Krokodilklemmen an den Potentiostaten.

Impedanzspektroskopie

Bei der Impedanzspektroskopie wird die Probe zwischen zwei blockierenden Edelstahlelektroden einer harmonischen Wechselspannung, $U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$, ausgesetzt und der resultierende Wechselstrom, $I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi)$, mit seiner Phasenverschiebung, φ , gemessen. Mit der komplexen Darstellung der Spannung, $U^* = U_0 \cdot e^{i\omega t}$, und des Stroms, $I^* = I_0 \cdot e^{i(\omega t - \varphi)}$, ergibt sich die

komplexe Impedanz nach dem hier analog geltenden ohmschen Gesetz zu

$$Z^* = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\varphi} = Z_0 \cdot e^{i\varphi} \quad (2.1)$$

mit dem Scheinwiderstand Z_0 . Nach der eulerschen Formel kann die Impedanz als differenzierter Real- und Imaginärteil geschrieben werden:

$$Z^* = Z_0 \cos(\varphi) + i Z_0 \sin(\varphi) = Z' + i Z'' \quad (2.2)$$

Die Frequenz der angelegten Wechselspannung wurde im Bereich von 10^6 und 10^{-2} Hz variiert. Die Spannungsamplitude, U_0 , lag, wenn nicht anders beschrieben, bei 100 mV. Die Impedanzdaten wurden nach dem Ansatz der dielektrischen Spektroskopie mit Hilfe von frequenzabhängigen Plots ausgewertet. Der Schwerpunkt liegt auf Relaxationsphänomenen, die von der angelegten Frequenz abhängen [71]. Für die Auswertung wird neben der komplexen Impedanz auch die damit verbundene Permittivität und Leitfähigkeit im gemessenen Frequenzbereich berücksichtigt.

Unter einer Wechselspannung zwischen zwei ionenblockierenden Elektroden, bildet die Probe einen Parallelplattenkondensator mit der Fläche A und der Dicke l . Die komplexe Kapazität ist gegeben durch

$$C^* = \varepsilon^* C_0 = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{A}{l} \quad (2.3)$$

Während $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist, ist die komplexe Dielektrizitätskonstante ε^* mit der Impedanz Z^* im linearen Bereich durch

$$Z^* = Z' + i Z'' = \frac{1}{C^*} = \frac{1}{i\omega C_0 \varepsilon^*} \quad (2.4)$$

definiert, mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$. Der Real- und Imaginärteil der Permittivität ist dann gegeben durch

$$\varepsilon' = \frac{l}{A\omega\varepsilon_0} \cdot \frac{Z''}{|Z|^2} \quad (2.5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{l}{A\omega\varepsilon_0} \cdot \frac{Z'}{|Z|^2} \quad (2.6)$$

Die Permittivität steht in enger Beziehung zur komplexen Leitfähigkeit, entsprechend der folgenden Korrelation

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$$

und die Aufspaltung in Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit führt zu

$$\sigma' = \frac{l}{A} \frac{Z'}{|Z|^2} \quad (2.7)$$

$$\sigma'' = \frac{l}{A} \frac{Z''}{|Z|^2} \quad (2.8)$$

Die Impedanzdaten wurden gemäß der detaillierten Beschreibung von Chan *et al.* analysiert [72, 73, 74].

Wichtigste Größe ist die DC-Leitfähigkeit, die aus der doppellogarithmischen Darstellung vom realen Anteil der Leitfähigkeit über der Frequenz ermittelt wird. Zur Erklärung der Auswertung der Impedanzdaten, sind in Abb. 2.8 die Daten für eine Probe mit 10 Gew.-% Salz dargestellt und werden im folgenden beispielhaft ausgewertet. Eine Auswertung der Impedanzmessungen von Proben mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen im Vergleich ist zur Veranschaulichung im Anhang dargestellt.

Abb. 2.8a zeigt Real- und Imaginärteil der Impedanz, Z' und Z'' , gegen die angelegte Frequenz in einer doppelt logarithmischen Darstellung. Z' stellt den ohmschen Widerstandsanteil der Impedanz dar. Z' erreicht einen konstanten Wert bei niedrigen Frequenzen und Z'' ein Maximum nahe dem Kreuzungspunkt von Z' und Z'' . Bei höheren Frequenzen ist $Z'' > Z'$, und Z'' zeigt einen monotonen Anstieg. Das lokale Maximum in Z'' (f_{max} , in Abb. 2.8a mit Stern markiert) resultiert aus einem Relaxationsprozess. Das lokale Minimum in Z'' (f_{min} in Abb. 2.8a durch einen Stern gekennzeichnet) mit $f_{min} < f_{max}$ zeigt

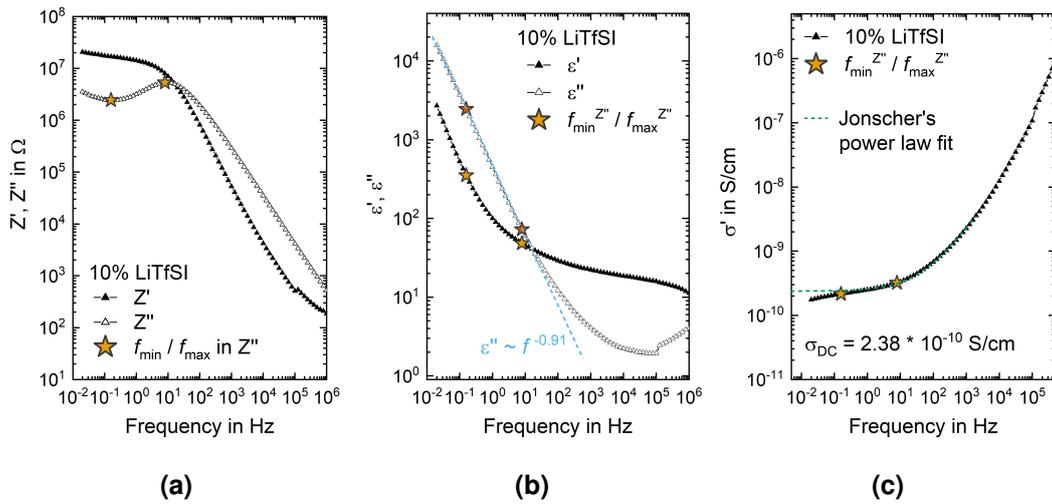


Abbildung 2.8: Frequenzabhängige Darstellungen der Impedanzmessungen für eine Schicht mit 10 Gew.-% LiTfSI. Ausgefüllte Symbole stellen den Real-, leere den Imaginärteil der komplexen Größen dar. **(a)** Gemessener Real- (Z') und Imaginärteil (Z'') der Impedanz. **(b)** Real- (ϵ') und Imaginärteil (ϵ'') der komplexen Permittivität nach Gl. 2.5 und 2.6 und **(c)** Realteil der komplexen Leitfähigkeit (σ'), berechnet nach Gl. 2.7 mit Fit nach Jonscher's Gesetz (Gl. 2.9) zur Ermittlung von σ_{DC} .

den Beginn der Bildung einer Doppelschicht an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche und die damit verbundene Polarisierung der Elektroden an. Durch die Ausbildung der Doppelschicht steigen Z' und Z'' monoton an für Frequenzen $< f_{min}$.

In Abbildung 2.8b sind Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität gegen die Frequenz aufgetragen, wobei ϵ' die Fähigkeit des Materials, Energie zu speichern, und ϵ'' den dielektrischen Verlust darstellt. Der Energieverlust in den Polymerfilmen kann auf Dipolmigration, den Fluss geladener Teilchen oder die Umwandlung in thermische Energie, wie z.B. Molekülschwingungen, zurückgeführt werden. Im Frequenzbereich $f_{min}^{Z''} < f < f_{max}^{Z''}$ zeigt ϵ'' einen linearen Verlauf in der doppellogarithmischen Darstellung und $\epsilon'' \propto \omega^{-n}$, wobei $n = 1$ für Prozesse mit idealer Debye-Relaxation gilt und eine leichte Abweichung von 1 ($n < 1$), auf eine leichte Abweichungen von der idealen Debye-Relaxation hindeutet.

Der Realteil der komplexen Leitfähigkeit, σ' , ist ein Maß für den Fluss der Ladungen, während σ'' die Speicherung der Ladung widerspiegelt. Stellt man den Realteil der Leitfähigkeit σ' gegen die Frequenz f in einem doppelt logarithmischen Plot dar (Abb. 2.8c), kann die sogenannte DC-Leitfähigkeit,

σ_{DC} , der Proben extrahiert werden. Mit $\sigma' \propto \varepsilon''\omega$ und $\varepsilon'' \propto \omega^{-n}$, ergibt sich $\sigma' \propto \omega^{1-n}$. Mit $n < 1$, aber nahe 1 ist $\sigma' \approx$ konstant im Frequenzbereich $f_{\text{min}}^{Z''} < f < f_{\text{max}}^{Z''}$. Aufgrund der Abweichung von der Debye-Relaxation zeigt die Leitfähigkeit immer noch eine geringe Frequenzabhängigkeit. Durch die Extrapolation auf kleinere Frequenzen kann $\sigma'(0) = \sigma_{\text{DC}}$ ermittelt werden. Hierzu werden die Messwerte nach Jonschers Gesetz gefittet. Jonscher stellte fest, dass die frequenzabhängige Leitfähigkeit für sehr unterschiedliche Materialklassen im Bereich von mittleren bis hohen Frequenzen mit der Potenzrelation

$$\sigma = \sigma_{\text{DC}} + A\omega^n \quad (2.9)$$

beschrieben werden können [75, 76, 77]. Hier gibt σ_{DC} die extrapolierte Leitfähigkeit für kleine Frequenzen ohne Elektrodenpolarisation wieder. Die extrahierte Leitfähigkeit ist die Gesamtleitfähigkeit der Probe einschließlich aller Ladungsträger, die sich innerhalb der Copolymerfolie bewegen.

Temperaturabhängige Impedanzmessungen

An zwei Proben wurden zusätzliche temperaturabhängige Impedanzmessungen gemacht. Die Proben wurden zwischen Messingelektroden mit einem Durchmesser von 10 mm in einem Temperaturintervall von 150-450 K und einem Frequenzbereich von $10^6 - 10^{-2}$ Hz an einem hoch auflösenden α -Analyzer von Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG vermessen. Ein Quatro Temperaturregulierer stellt hierbei eine Temperaturkonstanz von ≤ 1 K her. Die Messungen wurden von Dr. Arthur Markus Anton (Universität Leipzig, Peter Debye Institut für Physik der weichen Materie und Universität von Sheffield, Physik und Astronomie) in den Laboren des Arbeitskreises von Prof. Dr. Friedrich Kremer (Universität Leipzig, Peter Debye Institut für Physik der weichen Materie) durchgeführt.

DC-Polarisationsmessungen

Zur Ermittlung der Elektronenleitfähigkeit wurden Polarisationsmessungen unter konstanten Spannungen, U , durchgeführt. Wenn nicht anders notiert,

wurden Spannungen von 500 mV an eine Probe zwischen zwei blockierenden Edelmetallelektroden angelegt und der Strom über die Zeit gemessen. Aus dem konstanten Stromwert, I , nach einiger Zeit kann bei bekannter Proben-
dicke, l , und Probenfläche, A , nach folgender Gleichung die Elektronenleitfähigkeit der Probe ermittelt werden.

$$\sigma_{e^-} = \frac{l}{A \cdot R} = \frac{l \cdot I}{A \cdot U}$$

Bruce-Vincent-Messungen

Mit Hilfe der Bruce-Vincent-Messung können die ionischen Überföhrungszahlen in Polymer-Salz-Systemen bestimmt werden [78]. Hierbei werden AC- und DC- Methoden kombiniert. Überföhrungszahlen sind ein Maß für den Beitrag bestimmter Ladungsträger zum Gesamtstrom in einem Elektrolytmaterial. Für Elektrolytmaterialien in Lithiumionenbatterien sind die Überföhrungszahlen für Lithiumionen, t_{Li^+} , von Interesse. Der Anfangs- und der stationäre Widerstand, R_0 und R_s , der Zelle werden aus Impedanzmessungen ermittelt, während ein DC-Polarisationsexperiment den Anfangs- und den stationären Strom, I_0 und I_s , liefert. Es wird angenommen, dass das Salz in isolierten Ionen gelöst ist, die durch Wechselwirkungen mit den umgebenden Medien (z.B. Polymerketten, Lösungsmittel) stabilisiert werden. Für kleine Polarisationen ($\Delta V = 10$ mV) und unter Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den Ionen sind I_0 und I_s wie folgt definiert [78]

$$I_0 = \frac{\Delta V}{R_1^0 + R_2} = \frac{\Delta V}{R_1^0 + k/\sigma}$$

und

$$I_s = \frac{\Delta V}{R_1^s + k/(t_{\text{Li}^+} \cdot \sigma)}$$

wobei ΔV das angelegte Potential ist, R_1 der Widerstand der Passivierungsschicht, die sich bei der Polarisation an der Elektrode bildet, R_2 und σ der Widerstand und die Gleichstromleitfähigkeit des Elektrolyten, k die Zellkonstante und t_{Li^+} die Überföhrungszahl für Kationen, hier Lithiumionen. Die

Kombination der beiden Gleichungen führt zu

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s \cdot (\Delta V - I_0 R_1^0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_1^s)}$$

Die Proben wurden zwischen Lithiummetallelektroden in einer SLZ vermessen. Die Zellen wurde in einer mit Stickstoff gefüllten Handschuhbox zusammengebaut, wobei der Sauerstoffgehalt unter 1 ppm lag. An der luftdicht verschlossenen Zelle wurden Impedanzmessungen (10^6 - 10^{-2} Hz, 10 mV Amplitude) vor und nach der DC-Polarisation mit einem Potential von 10 mV durchgeführt.

Zyklovoltammetrische Messungen (CV)

Zyklische Voltammetrie ist ein Messverfahren mit dem Elektrodenprozesse untersucht werden können. Für die Messungen werden die hergestellten Kathodenschichten mit flüssiger Elektrolytlösung, einer Separatorschicht und Lithiumfolie als Anode in Swagelokzellen zusammengebaut. Als Elektronenkollektoren dienen Kupfer und Aluminium auf der Anoden- bzw. Kathodenseite (siehe schematische Darstellung einer Batterie in Abb. 1.1). Die Zellen werden an einen Potentiostaten angeschlossen. Referenz- und Gegenelektrode liegen an der anodischen Seite (Lithiummetall) an, während über die Arbeitselektrode der durch die elektrochemische Reaktion an der Kathode entstehende Stromfluss gemessen wird. An die Zelle wird eine Dreiecksspannung zwischen 2,5 und 4,5 V mit einer festgelegten Vorschubgeschwindigkeit angelegt. Die genutzten Vorschubgeschwindigkeiten (zwischen 0,1 und 10 mV/s) sind in den einzelnen grafischen Darstellungen der Messungen notiert. Die Messungen zeigen vor allem am Anfang leicht unterschiedliche Verläufe bei den ersten Zyklen (siehe hierzu repräsentative Darstellung im Anhang, Abb. 2). Dargestellt sind deshalb jeweils die Zyklen bei denen keine signifikanten Änderungen mehr beobachtet wurden.

Ist die Kathodenschicht mit den LiFePO_4 -Partikeln elektrochemisch aktiv, kommt es bei ausreichend hoher Spannung zur Oxidation bzw. Reduktion, d.h. zur Aus- bzw. Einlagerung von Lithium. Durch das zyklische Durchfahren der Spannung und das Messen des Stromflusses in der Zelle können beide Prozesse detektiert werden. Wird das Potential der Redoxreaktion, E_0 , er-

reicht, startet die Oxidation und ein zunehmender Strom (faradaischer Strom), der zunächst steil ansteigt, kann gemessen werden. Durch zunehmende Reaktion bildet sich eine Verarmungszone an der Partikeloberfläche, sodass der Stofftransport limitiert ist. Der Strom fällt langsam ab, bis nur noch kapazitive Ströme fließen, es bildet sich ein Peak. Wird nun die Spannung wieder reduziert und ist die Reaktion reversibel, setzt bei $E < E_0$ die Reduktion ein, mit einem Anstieg des Stroms in negativer Richtung. Ein zweiter, negativer Peak zeigt sich im Strom-Spannungs-Diagramm. Die Peaks sind gegenüber dem Standardpotential verschoben. Das Normalpotential der elektrolytischen Reaktion liegt zwischen Oxidations- und Reduktionspeak ($E_0 = \frac{E_{\text{Ox}} + E_{\text{Red}}}{2}$) und gibt Hinweise auf die reagierende Spezies. Für LiFePO_4 liegt E_0 für die Reaktion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bei 3,4 V gegen Li/Li^+ [14]. Die ablaufende elektrochemische Redoxreaktion ist $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, LiFePO_4 wird zu FePO_4 oxidiert. Die Auslagerung von Lithium aus den LiFePO_4 -Partikeln resultiert in einem Lithiumion, das zur Anode (Lithiumfolie) wandert und einem Elektron, das über den äußeren Stromkreis fließt. Die Aus- und Einlagerung von Lithium ist reversibel [39].

Zur Charakterisierung der Kathodenschichten wurden der gemessene Strom über die angelegte Spannung grafisch dargestellt, die Peakpositionen und -intensitäten, deren Abstand und die Peakform betrachtet.

Kombinationen aus Kathoden- und Elektrolytschicht wurden mit Lithiumfolie als Anode in einer Swagelokzelle zusammengebaut. Zur Optimierung des Kontaktes zwischen der Lithiumfolie und der Elektrolytschicht, wurde die Grenzfläche mit flüssiger Elektrolytlösung angefeuchtet. Auch an diesen Zellen wurden zykelvoltammetrische Messungen durchgeführt.

Batteriecharakterisierung

Eine erste Testbatteriezelle aus einer Kombination aus P(VdF-HFP)-basierter Elektrolyt- und Kathodenschicht in einer Knopfzelle mit Lithiummetall als Anode wurde bei Raumtemperatur charakterisiert. Die Batteriezelle wurde zunächst bei einem Strom von $\pm 0,005$ mA formiert. Bei der anschließenden mehrmaligen Ladung und Entladung bei Strömen von $\pm 0,05$ mA bzw. $+0,1$ und $-0,05$ mA, wurde die resultierende Zellspannung gemessen. Aus den ermittelten Daten wurden die Kapazität und die Effizienz berechnet. Der Zu-

sammenbau der Batteriezelle, die Messung und Auswertung der Daten wurden in den Laboren der NorcSi GmbH von Robert Gorgas durchgeführt und sind in Abschnitt 6.7.1 gezeigt.

2.3.3 Theoretische Berechnungen

Im Zuge einer Kooperation haben Dr. Diddo Diddens vom Helmholtzinstitut Münster und Prof. Dr. Dmitry Bredov von der Universität von Utah molekulardynamische Rechnungen zum von mir experimentell untersuchten Elektrolytssystem P(VdF-HFP)-LiTfSI gemacht, die in einer gemeinsamen Publikation [79] zu dem Thema veröffentlicht sind.

Die Molekulardynamik(MD)-Simulationen wurden mit dem Simulationscode Lucretius durchgeführt, der an der Universität von Utah entwickelt wurde und ein polarisierbares Kraftfeld APPLE & P verwendet [80, 81]. Die P(VdF-HFP)-Polymerketten wurden aus einem P(VdF)- und einem P(HFP)-Block mit jeweils zehn Monomeren zusammengesetzt, und folgende Systeme simuliert:

- 64 P(VdF-HFP)-Ketten mit 64 LiTfSI-Ionenpaaren,
- 32 P(VdF-HFP)-Ketten mit 64 LiTfSI-Ionenpaaren,
- 40 P(VdF-HFP)-Ketten mit 128 LiTfSI-Ionenpaaren,
- 24 P(VdF-HFP)-Ketten mit 128 LiTfSI-Ionenpaaren,

was 12, 21, 30 und 42 Gew.-% LiTfSI entspricht. Zunehmende Mengen an Salz sollen die lokale Anreicherung von LiTfSI in den amorphen Domänen des Polymerelektrolyten darstellen, um Strukturveränderungen zu beobachten, die die experimentellen Ergebnisse untermauern können.

Die wichtigsten Ergebnisse der Simulationen sind die Momentaufnahmen der simulierten Systeme, die Koordinationszahlen für die Lithiumionen, die aus den radialen Verteilungsfunktionen gewonnen werden, die Verweilzeiten der Anionen in der ersten Koordinationshülle eines bestimmten Lithiumions und die ermittelten Diffusionkoeffizienten für die Anionen und Kationen. MD-Simulationen erlauben prinzipiell auch die Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten, jedoch erfordern diese Größen wesentlich größere Mengen an Simulationsdaten und wurden daher im Rahmen der Veröffentlichung nicht

berechnet. Genauere Details zur Simulation können der gemeinsamen Publikation [79] entnommen werden.

3 Reine Copolymerschichten

Polymerbasierte Schichten sind ein vielversprechender Ansatz für Lithiumionenbatterien. Durch das Ersetzen von flüssigen Elektrolytlösungen, können aktuelle Sicherheitsrisiken, wie ein Auslaufen der brennbaren Flüssigkeiten im Falle von Beschädigungen behoben werden. Flexible Polymere sind weniger anfällig für Brüche oder Beschädigungen durch Erschütterungen als reine Feststoffschichten. Das ist vor allem von Vorteil für nicht-stationäre Einsatzgebiete von Batterien, zum Beispiel in Elektroautos. Durch die Prozessierbarkeit aus der Lösung, bieten Polymere außerdem in Hinblick auf die kostengünstige Herstellung auch auf industriellem Maßstab Vorteile.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit reinen Copolymerschichten aus P(VdF-HFP) und deren Eigenschaften. Die Ergebnisse sind teilweise in Zusammenarbeit mit Till Mälzer (enfas GmbH) entstanden und wurden in einer gemeinsamen Publikation veröffentlicht [82]. Hierbei lag mein Fokus auf den Untersuchungen der Morphologie und Struktur der Copolymerschichten, während sich Till Mälzer vor allem mit den elektrischen Eigenschaften der Filme unter hohen Feldern beschäftigt hat, was nicht Teil der vorliegenden Arbeit ist.

Im Labormaßstab werden P(VdF-HFP)-Filme oft aus der Lösung hergestellt. Die einfache Verarbeitung und die hochskalierbaren Methoden bieten große Vorteile im Hinblick auf den industriellen Einsatz des Materials. Trotz der toxischen Eigenschaften von Dimethylformamid (DMF) ist es eines der am häufigsten verwendeten Lösungsmittel für die Herstellung von P(VdF)-basierten Copolymerfilmen [83, 84, 48]. Und auch das strukturell ähnliche Dimethylacetamin (DMA) mit ähnlichen schädlichen Eigenschaften ist weit verbreitet [85, 86, 45, 49, 87]. Alternative polare Lösemittel sind z.B. Methylethyleketon (MEK) [88], Acetonitril [89] und Aceton [85, 90, 52] mit guten Löslichkeitseigenschaften, wobei teilweise erhöhte Temperaturen zur Lösung des Copolymer erforderlich sind, dafür sind sie gesundheitlich deutlich unbedenklicher.

Im Zuge dieser Arbeit wurden unterschiedliche Lösemittel für die Herstellung der P(VdF-HFP)-Schichten getestet, um das bisher genutzte DMF zu ersetzen. Hierbei konnten alternative Lösemittel gefunden werden, die neben den gesundheitlichen Aspekten auch Vorteile für die Herstellung bieten. Es wurden vor allem die morphologischen und strukturellen Eigenschaften der reinen Copolymerschichten untersucht. Aufbauend auf den Ergebnissen dieses Kapitels wurden P(VdF-HFP)-basierte Schichten anschließend modifiziert, um die Eigenschaften für den Einsatz in Lithiumionenbatterien gezielt anzupassen.

3.1 Schichtherstellung mit unterschiedlichen Lösemitteln

Ausgehend vom Herstellungsprozess von P(VdF-HFP)-Schichten aus DMF-Lösung, wurden drei weitere Lösemittel getestet, deren Eigenschaften in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Aus Aceton und MEK mit einem deutlich niedrigeren Siedepunkt als DMF, sowie N-methyl-2-pyrrolydon (NMP) mit einem deutlich höheren Siedepunkt, wurden reine P(VdF-HFP)-Schichten in der Linearbeschichtungsanlage hergestellt.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der untersuchten Lösemittel für die Herstellung von P(VdF-HFP)-Schichten. Die Werte sind den Angaben auf den Herstellerdatenblättern entnommen.

Löse- mittel	Siedetemp. in °C	Dampfdruck in hPa bei 20°C	pH-Wert	dyn. Visk. in mPa·s bei 20°C
Aceton	56	244	5	0,32
MEK	80	105	7	0,40
DMF	153	3,77	7	0,85
NMP	202	0,32	8,5 – 10	1,65

Basierend auf den unterschiedlichen Eigenschaften der Lösemittel, wurden die Herstellungs- und Trocknungsbedingungen in der Linearbeschichtungsanlage angepasst. Hierfür sind Eigenschaften, wie die Siedetemperatur und der Dampfdruck, maßgebliche Hinweise. Ziel ist immer eine möglichst gleichmäßige und zügige Trocknung der frisch gerakelten Filme um Schichten mit

homogener Oberflächenstruktur herzustellen. Bei inhomogener Trocknung kann es zu Spannungslinien in der Schicht kommen, bei zu langsamer Trocknung, kann Lösemittel in tieferen Schichtbereichen eingeschlossen werden und beim späteren Ausdampfen Löcher in die Schichtoberfläche reißen. In Tabelle 3.2 sind die unterschiedlichen Parameter für die Herstellungen der Copolymerschichten aus unterschiedlichen Lösemitteln zusammengefasst. Für die Schichten aus niedrigsiedenden Lösemitteln, wie Aceton und MEK kann bei deutlich geringeren Temperaturen gearbeitet werden. Für die hochsiedenden Lösemittel DMF und NMP wurden die Maximalwerte für die Tischheizung, die IR-Lampe und den Konvektionstrockner genutzt.

Tabelle 3.2: Angepasste Herstellungs- und Trocknungsparameter für die Schichtherstellung mit unterschiedlichen Lösemitteln.

Löse- mittel	Tisch- temp. in °C	IR- Lampe in % von 1 kW	Konvektions- trockner in °C	Optisch trocken nach	Gesamt- trocknungs- zeit
Aceton	25 – 30	25	25	10 s	1 min
MEK	40	25	40	10 s	1 min
DMF	80	100	60	60 s	5 min
NMP	80	100	60	360 s	10 min

Aus den Copolymerschichten wurden kleine Proben geschnitten und vom Substrat (Aluminiumfolie) abgelöst, um die Oberflächenstruktur mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie, sowie die Copolymerstruktur mittels Röntgenbeugung, Ramanspektroskopie und Differenzkalorimetrie zu untersuchen. Die Leitfähigkeiten wurden aus Impedanzmessungen ermittelt.

3.2 Einfluss auf die Morphologie der Copolymerschichten

Das Rakeln der Copolyerlösungen in der Linearbeschichtungsanlage mit an das genutzte Lösemittel angepassten kontrollierten Trocknungsbedingungen führte zu freistehenden Filmen mit einer Dicke von etwa 6 μm ($\pm 0,5 \mu\text{m}$). Die P(VdF-HFP)-Schichten zeigten unterschiedliche Oberflächenstrukturen (sie-

he REM- und AFM-Aufnahmen in Abb. 3.1). Ziel sind Schichten mit möglichst homogener und glatter Oberfläche.

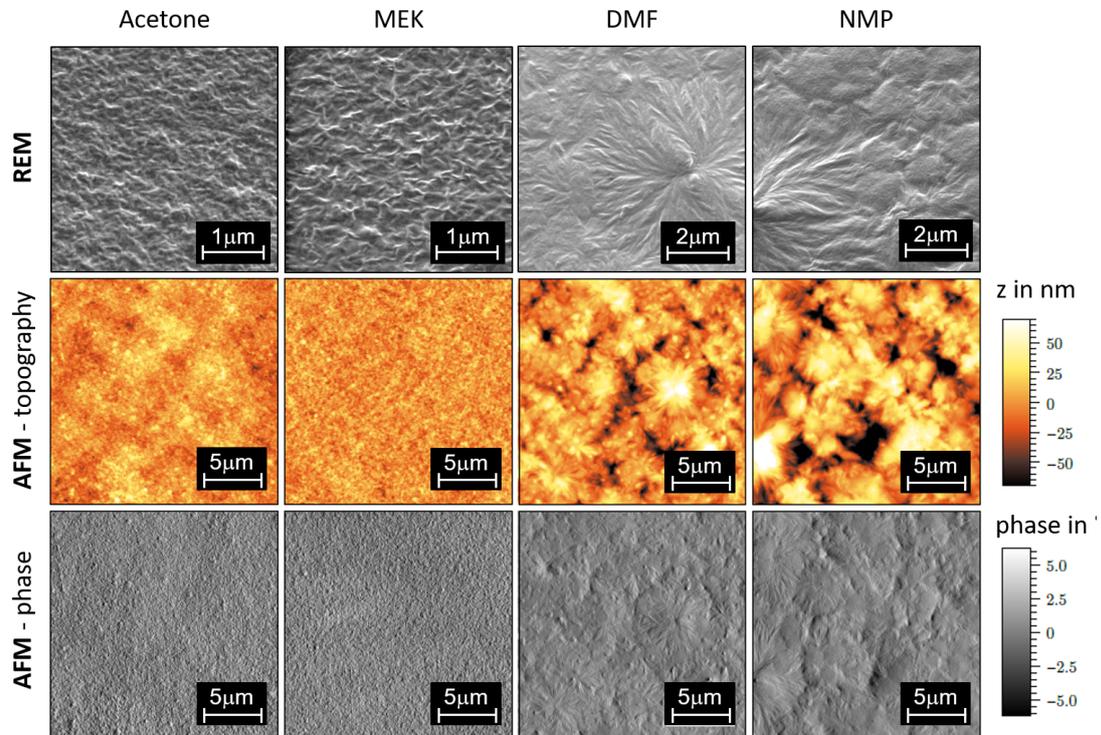


Abbildung 3.1: Mikroskopische Abbildungen der Schichten hergestellt aus unterschiedlichen Lösemitteln. Rasterelektronenmikroskopie (REM, Sekundärelektronen, 24.000-fache Vergrößerung) Aufnahmen (obere Reihe) und Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Abbildungen; Topographiehöhenbilder (mittlere Reihe) und Phasenbilder (untere Reihe)

Die Filme aus Lösungen der deutlich flüchtigeren und niedrigsiedenden Lösemittel Aceton und MEK trockneten trotz der angepassten Trocknungsbedingungen wesentlich schneller als die Filme aus DMF- und NMP-Lösungen. Die schneller getrockneten P(VdF-HFP)-Schichten aus den Lösungen der niedrigsiedenden Lösemittel, zeigen eine feine Oberflächenstruktur (Abb. 3.1, obere Reihe), die keine Fernordnung aufweist. Schichten aus DMF-Lösung zeigen Sphärolithe mit einem Durchmesser von einigen μm und einer radialen Struktur von lamellaren Kristalliten. Der hohe Siedepunkt von NMP und die langsamere Trocknung der Schichten führt zu einer hügeligen, aber glatten Oberflächenstruktur, unterbrochen von lamellaren Formationen und einigen Sphärolithen, die denen in den Proben aus DMF-Lösung ähneln. AFM-Abbildungen der Oberflächen der verschiedenen Proben wurden aufgenom-

men, um die REM-Ergebnisse zu bestätigen und die Oberflächenrauigkeit zu bestimmen (siehe Abb. 3.1 mittlere und untere Reihe, sowie Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Oberflächenrauigkeiten aus AFM Aufnahmen

Lösemittel	Oberflächenrauigkeit
Aceton	14 nm
MEK	12 nm
DMF	22 nm
NMP	34 nm

Die langsamere Trocknung der Proben aus Lösungen mit hochsiedenden Lösemitteln führt zu einer Fernordnung und Bildung größerer kristalliner Strukturen, während die Anzahl der in den Proben aus niedrigsiedenden Lösemitteln vorhandenen kleinen Kristallite reduziert zu sein scheint. Die Oberflächenrauigkeit ist in den aus hochsiedenden Lösemitteln hergestellten Filmen höher und stimmt gut mit den viel größeren Kristallstrukturen überein, die auch in den REM-Aufnahmen zu sehen sind.

3.3 Einfluss auf die Struktur des Copolymers

Zur Untersuchung der Struktur des Copolymers in den Schichten wurden Röntgendiffraktogramme (XRD) und Ramanspektren aufgenommen, die in Abbildung 3.2 dargestellt sind. Die Copolymerfilme zeigen auf Grund der leichten Elemente eine geringe Intensität der Signale in den XRD-Messungen (Abb. 3.2a). Durch die semikristalline Struktur sind breite Reflexe zu erkennen. Die Maximaposition der Signale deuten darauf hin, dass die kristallinen Bereiche der Filme überwiegend aus α -Phase von P(VdF) bestehen [46]. Proben, die aus DMF- und NMP-Lösung hergestellt wurden, scheinen ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis aufzuweisen, was auf einen niedrigeren Kristallinitätsgrad hinweist. Die Diffraktogramme zeigen keinen Hinweis auf größere Anteile der β -Phase. Die Messungen der Proben aus DMF- und NMP-Lösung deuten allerdings auf eine veränderte Phasenzusammensetzung im Vergleich zu den Proben aus Aceton- und MEK-Lösung hin. Die Reflexe um 9° werden breiter und wachsen zusammen. Der Reflex bei 12° nimmt an Intensität zu und verschiebt leicht zu höheren Winkeln.

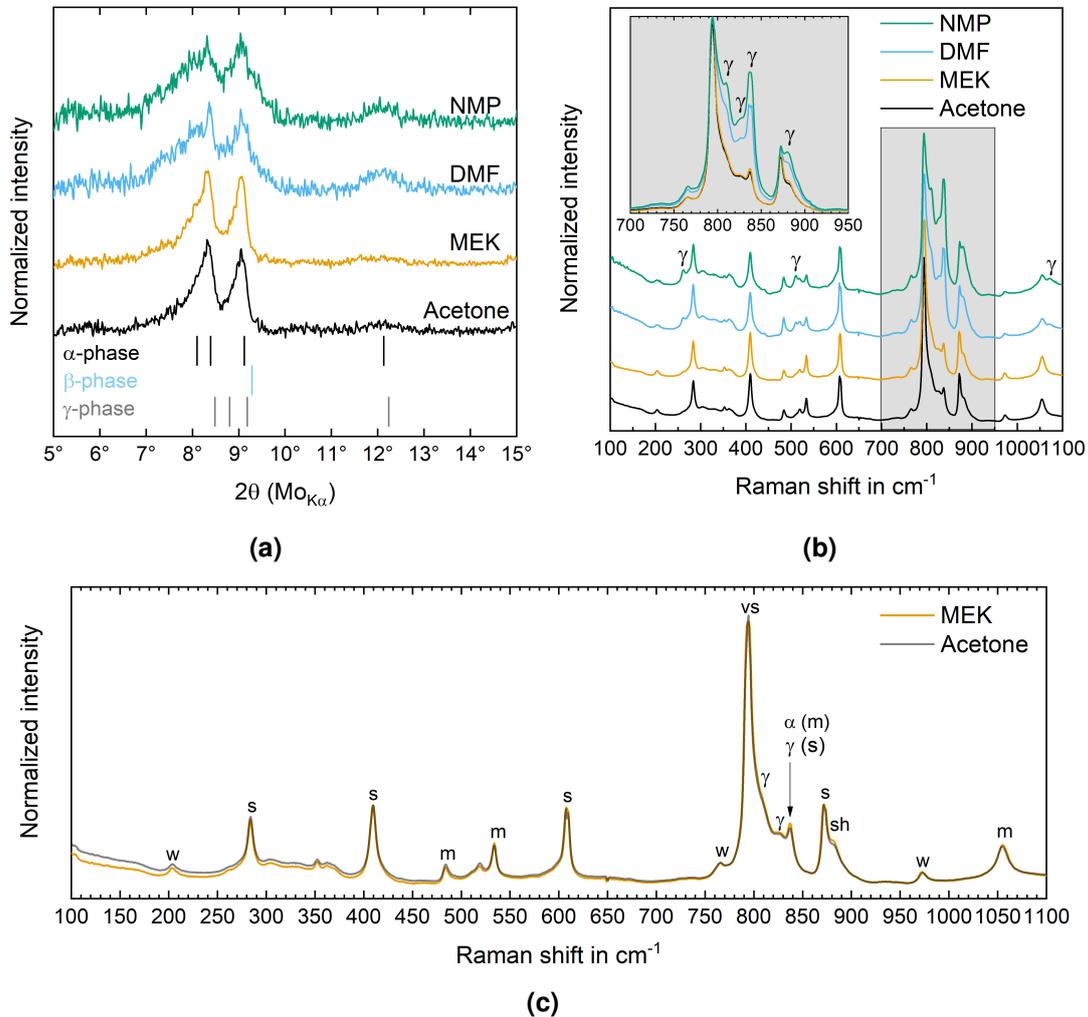


Abbildung 3.2: Strukturelle Untersuchungen der Copolymerschichten hergestellt aus unterschiedlichen Lösemitteln. (a) Röntgendiffraktogramme und die markierten Positionen der erwarteten Reflexe für die α -, β - und γ -Phase von P(VdF) nach [46]; (b) Normierte Ramanspektren, Detailansicht des charakteristischen Bereichs um 800 cm^{-1} (kleine grau hinterlegte Grafik) und (c) Spektren der niedrigsiedenden Lösemittel mit den erwarteten Intensitäten der charakteristischen Banden der α -Phase von P(VdF) nach [85]; vs = sehr stark (very strong), s = stark (strong), m = mittel (medium), w = schwach (weak), sh = Schulter (shoulder). Die mit (γ) markierten Banden sind charakteristisch für die γ -Phase von P(VdF) [91, 45].

Ramanmessungen (Abb. 3.2b) bestätigen, dass sich die gebildeten kristallinen Phasen von P(VdF) je nach genutztem Lösungsmittel unterscheiden. Die Schichtherstellung mit den höherflüchtigen Lösungsmitteln, Aceton und MEK, führen zur Bildung der kinetisch begünstigten α -Phase von P(VdF). Die charakteristischen Banden der α -Phase und ihre erwarteten relativen Intensitäten nach den Rechnungen von Kobayashi *et al.* [85] sind in den Spektren dieser Proben in Abbildung 3.2c markiert. Die mit γ gekennzeichneten Banden sind ein Hinweis auf zusätzliche kristalline γ -Phase [91, 45]. Diese und andere Banden sind deutlich stärker in den Proben, die aus hochsiedenden Lösemitteln (DMF und NMP) hergestellt wurden. Für die aufgezeichneten Spektren wurde der Mittelwert von 100 Messungen mit gleichem Abstand innerhalb eines $20 \times 20 \mu\text{m}$ -Quadrats verwendet, um einen Gesamteindruck von der Copolymerstruktur der verschiedenen Proben zu erhalten. Für Proben aus den niedrigsiedenden Lösemitteln sind die Spektren über den Messbereich weitgehend deckungsgleich, was gut mit der homogenen Oberflächenstruktur übereinstimmt. Bei DMF- und NMP-Proben zeigen die Messungen eine leichte Streuung, die durch unterschiedliche Kristallstrukturen in verschiedenen Bereichen des Films, wie lamellare Anteile, Sphärolithe und glatte Bereiche, zurückgeführt wird.

Zum Vergleich der verschiedenen Filme, wurden die normierten gemittelten Ramanspektren in Abbildung 3.2b dargestellt. In den Spektren wurden die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden und die Positionen der charakteristischen Banden analysiert, um zwischen der Menge an α - und γ -Phase von P(VdF) in den verschiedenen Proben zu unterscheiden. Die beiden aus niedrigsiedenden Lösemitteln hergestellten Schichten zeigen ein starkes Signal bei 795 cm^{-1} , das aus CH_2 -Schaukelschwingungen in der unpolaren α -Phase von P(VdF) resultiert [85]. Die Bildung der α -Phase für diese Proben ist in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Kobayashi *et al.* [85], die reine α -Phasenproben von P(VdF) aus Acetonlösung bei 50°C erhalten haben. Bei den Proben aus Aceton- und MEK-Lösung, ist die Trocknung der Filme schnell, innerhalb von 1 min, abgeschlossen, was zu einem Abschrecken der Copolymerlösung und vielen kleinen Kristalliten der kinetisch begünstigten α -Phase von P(VdF) resultiert und in guter Übereinstimmung mit anderen Veröffentlichungen steht [92, 93, 94].

In den aus DMF- und NMP-Lösung hergestellten Proben ändern sich die In-

intensitätsverhältnisse der Signale deutlich (siehe Abb. 3.2b inklusive kleiner Grafik). Die steigenden Intensitäten der Banden bei 261, 510, 837, 881 und 1072 cm^{-1} und der Schultern bei 810 und 826 cm^{-1} weisen darauf hin, dass die Struktur des Copolymers anders ist, wenn höhersiedende Lösemittel für die Herstellung der Filme verwendet werden. Die Bande bei 261 cm^{-1} wird CF_2 -Drehschwingungen zugeschrieben, die Bande bei 837 cm^{-1} resultiert aus den CH_2 -Schaukelschwingungen und antisymmetrischen CF_2 -Streckschwingungen. Die Bande bei 881 cm^{-1} wird durch symmetrische Streckschwingungen von CF_2 - und C-C-Bindungen hervorgerufen, während das Signal bei 1071 cm^{-1} aus antisymmetrischen Streckschwingungen von C-C-Bindungen und Wippschwingungen von CF_2 - und CH_2 -Bindungen resultiert. Alle diese Signale sind charakteristisch für die polaren Kristallphasen (β - oder γ -Phase) von P(VdF) [85] mit reiner trans, bzw. TTTGTTTG⁻ Kettenkonformation. Da die meisten Banden aus trans-Kettenabschnitten resultieren, ist eine Differenzierung zwischen β - und γ -Phase nicht immer eindeutig. Das Signal bei 510 cm^{-1} , resultierend aus CH_2 -Deformationsschwingungen und ist laut Bachmann *et al.* [45] ein Hinweis auf die γ -Phase. Auch der Anstieg der Intensitäten bei 810 und 826 cm^{-1} wird auf die Bildung der polaren γ -Phase zurückgeführt [46] und Tashiro *et al.* [91] schreiben eine Bande bei 811 cm^{-1} den CH_2 -Schaukelschwingungen in TTTG-Kettenkonformationen in P(VdF) zu, die nur in der γ -Phase vorkommen.

Tabelle 3.4: Verhältnisse für die Bandenmaxima bei 840 und 795 cm^{-1} , die für die polare γ - und unpolare α -Phase von P(VdF) charakteristisch sind.

Lösemittel	$I(837 \text{ cm}^{-1})/I(795 \text{ cm}^{-1})$
Aceton	$0,21 \pm 0,01$
MEK	$0,24 \pm 0,02$
DMF	$0,54 \pm 0,06$
NMP	$0,72 \pm 0,12$

In Tabelle 3.4 sind die Intensitätsverhältnisse der charakteristischen Banden bei 840 und 795 cm^{-1} für die vier Proben zusammengefasst. Während die Bande bei 795 cm^{-1} charakteristisch für die unpolare α -Phase ist, lässt der Zuwachs an Intensität der Bande bei 840 cm^{-1} auf einen deutlich größeren Anteil an polarer Phase in den Proben aus hochsiedenden Lösemitteln schließen [85, 91]. In Anbetracht der Positionen und Intensitäten anderer Banden

und den XRD-Ergebnissen, wird von einem Zuwachs der polaren γ -Phase ausgegangen.

Im Vergleich zu anderen Publikationen, wird bei den hier verwendeten Prozessparametern und den verwendeten hochsiedenden Lösemitteln die Bildung der polaren γ -Phase erwartet. Kobayashi et al. [85] stellten reine γ -Phasenproben aus einer Lösung aus Dimethylacetamid her, das sich nur um eine CF_3 -Gruppe von dem hier verwendeten DMF unterscheidet.

3.3.1 Thermische Untersuchung der Copolyerschichten

Für die thermische Analyse wurden differenzkalorimetrische (DSC) Messungen ausgewertet. Die Verläufe der Messungen der verschiedenen Schichten unterscheiden sich für den ersten Heizlauf geringfügig (siehe Abb. 3.3a).

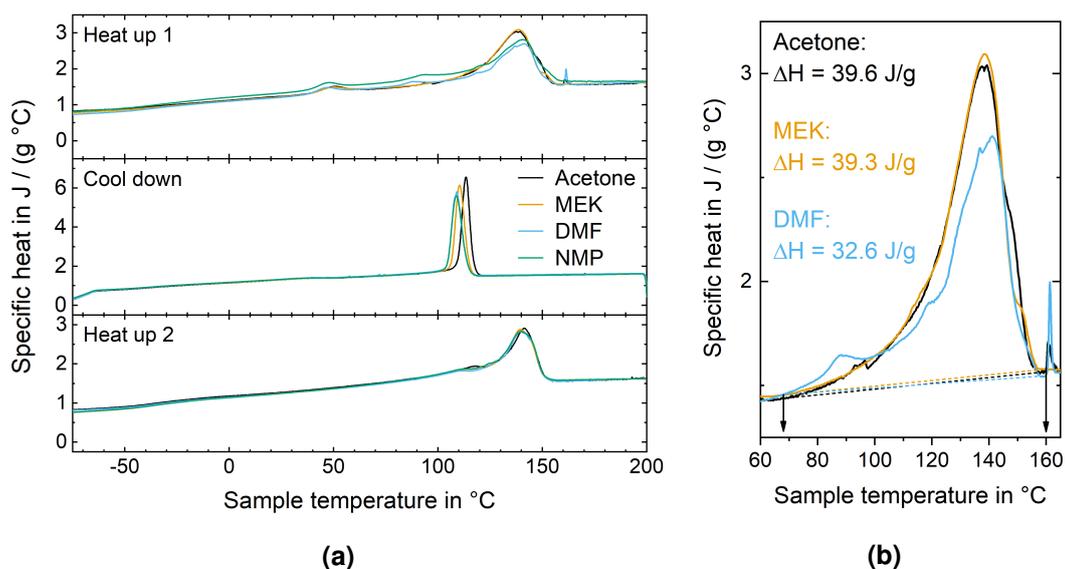


Abbildung 3.3: DSC-Messungen der unterschiedlichen Copolymerfilme bei Heiz-/Kühlrampen von 10 K/min. (a) Erster Aufheiz- und Abkühlzyklus (oben, mitte), sowie zweites Aufheizen (unten), (b) Ermittlung der Enthalpien für die Schichten aus Aceton-, MEK- und DMF-Lösung.

Der aus NMP-Lösung hergestellte Film zeigt im ersten Heizzyklus einen Versatz, der sich erst nach einmaliger Erreichung von $+200^\circ\text{C}$ zu den anderen drei Kurven ausrichtet (siehe Abb. 3.3a, oben). Dies deutet darauf hin, dass NMP während des Trocknungsprozesses der Copolymerfilme nicht vollständig verdunstet. NMP hat einen Siedepunkt von 202°C , sodass die angewand-

ten Trocknungsparameter anscheinend nicht ausreichend sind und Restlösemittel im Copolymerfilm verbleibt. Es gibt keinen Hinweis auf Lösemittelreste in den anderen Filmen. Die Position des Schmelzpeaks ist bei allen Proben bei ca. 140 °C (siehe Abb. 3.3a, oben). Der Schmelzpeak ist im Vergleich zu reinem P(VdF) um etwa 30 °C niedriger [46], was auf die Wirkung des HFP-Comonomers zurückzuführen ist [50]. Die leichte Verschiebung zu höheren Temperaturen bei den Proben aus DMF- und NMP-Lösung ist auf die höhere Dicke der lamellaren Strukturen in diesen Proben zurückzuführen. Die Maxima der Schmelzpeaks geben keinen eindeutigen Hinweis auf unterschiedliche kristalline Phasen in den Proben.

Die Schmelzenthalpie als Maß für die Kristallinität kann durch Integration des Schmelzpeaks bestimmt werden. Hierfür wurde als Basislinie eine gerade Linie zwischen dem Kurvenwert bei 68 und 160 °C gezogen und die Peakfläche ermittelt (siehe Abb. 3.3b). Proben aus Aceton- und MEK-Lösungen weisen Enthalpien von ca. 40 J/g auf, was auf einen höheren Kristallinitätsgrad dieser Proben hinweist, im Vergleich zu der Probe aus höhersiedendem DMF mit einer Enthalpie von ca. 33 J/g. Trotz der kleineren kristallinen Strukturen, wie sie im REM und AFM zu sehen sind (Abb. 3.1), scheint die Gesamtkristallinität bei den Proben aus niedrigsiedenden Lösemitteln höher zu sein. Dies wird auf eine Massenkristallisation zurück geführt, die in den schnell getrockneten Proben stattfindet. Die Reorganisation und Rekristallisation während der langsameren Trocknung bei höheren Temperaturen der Proben aus höher siedenden Lösemitteln führt zu größeren Kristallen, aber einem kleineren kristallinen Gesamtmassenanteil.

Die Glasübergangstemperatur, T_g , erkennbar an der leichten Stufe, liegt für alle Proben bei -37 °C , was in guter Übereinstimmung mit anderen experimentellen Untersuchungen von P(VdF-HFP)-Schichten steht [95, 96].

Der zweite Heizlauf (Abb. 3.3a, unten) sieht für alle Proben gleich aus, da das Erreichen von $+200\text{ °C}$ im ersten Heizlauf zum vollständigen Schmelzen führt, wodurch die thermische Vorgeschichte der Proben eliminiert wird.

3.4 Leitfähigkeit der Copolymerschichten

Die Leitfähigkeit der Schichten aus Aceton-, MEK- und DMF-Lösung wurden mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Sie zeigen über einen weiten Frequenzbereich eine Phasenverschiebung nahe -90° , also ein dominant kapazitives Verhalten (vgl. Gleichung 2.2). Für niedrige Frequenzen nimmt die Phasenverschiebung ab. Der Realteil der Impedanz steigt für kleiner werdende Frequenzen monoton an. Die Auswertung des realen Anteils der Leitfähigkeit ergibt für alle elektrisch untersuchten Proben, unabhängig vom zur Herstellung genutzten Lösemittel (Aceton, MEK, DMF), eine Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-13} S/cm (siehe Abb. 3.4).

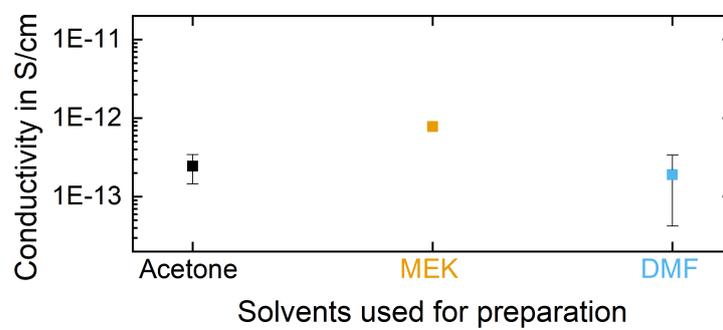


Abbildung 3.4: Aus Impedanzmessungen ermittelte Leitfähigkeiten für reine Copolymerschichten hergestellt aus unterschiedlichen Lösemitteln. Dargestellt ist der Mittelwert und die Standardabweichung über mehrere Messungen.

3.5 Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen war es, eine Alternative zum bisher genutzten DMF zu finden. Hierfür wurden drei alternative Lösemittel getestet, die sich vor allem durch ihre Siedepunkte unterscheiden.

NMP, das Lösemittel mit dem höchsten Siedepunkt (siehe Tabelle 3.1) scheint als Lösemittel für die P(VdF-HFP)-Filmherstellung in der hier genutzten Linearbeschichtungsanlage nicht geeignet zu sein. Mit den zur Verfügung stehenden Temperaturbereichen für die Trocknung mittels Konvektionstrockner, heizbarem Prozesstisch und IR-Lampe können keine ausreichend hohen Temperaturen erreicht werden, um NMP vollständig aus den Schichten auszutreiben. Die DSC-Messungen deuten auf Restlösemittel in den Schichten

aus NMP-Lösung hin. In den Schichten aus DMF, MEK und Aceton konnten keine Hinweise auf Restlösemittel gefunden werden.

Aceton und MEK haben deutlich niedrigere Siedepunkte als DMF (siehe Tabelle 3.1), sodass die Schichten aus diesen Lösungen bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden können (siehe Tabelle 3.2). Sie trocknen dennoch deutlich schneller, als die Schicht aus DMF und zeigen eine deutlich feinere und homogenere Oberflächenstruktur (Abb. 3.1). Auswertungen der Enthalpien aus DSC-Kurven (Abb. 3.3b) deuten auf einen etwas höheren Kristallinitätsgrad in diesen Proben hin. Das schnellere Trocknen der Schichten führt zu einem Erstarren der semikristallinen Copolymermatrix, wohingegen es in den Proben aus DMF-Lösung zu Reorientierung und Rekristallisation kommt, was zu deutlich größeren geordneten Strukturen führt. Raman und XRD Untersuchungen (Abb. 3.2) zeigen, dass sich die gebildeten kristallinen Phasen in der semikristallinen Copolymermatrix je nach genutztem Lösemittel unterscheiden. Während in den Schichten aus Aceton und MEK die α -Phase vorliegt, führen die höheren Temperaturen bei der Herstellung und das langsamere Trocknen der Schichten aus DMF-Lösung zur Bildung der ferroelektrisch aktiven polaren γ -Phase (ferroelektrisch aktiv bei über 180 MV/m). In dieser Arbeit steht die Modifizierung der Copolymerfilme für den Einsatz in Lithiumionbatterien im Vordergrund. Bei Spannungen von wenigen Volt, die üblicherweise in einer Batteriezelle vorliegen, wird keine ferroelektrische Aktivität der kristallinen P(VdF)-Phasen erwartet. Die Schichten aus Aceton, MEK und DMF zeigen alle ähnliche Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-13} S/cm und ein stark kapazitives Verhalten über einen weiten Frequenzbereich. Das genutzte Lösemittel und die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften scheinen keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schichten zu haben.

In Hinblick auf die großindustrielle Herstellung von Copolymerschichten ist die Möglichkeit der Schichtherstellung bei moderaten Temperaturen vorteilhaft, da sie deutlich energiesparender ist. Für den Einsatz in elektronischen Bauteilen ist eine möglichst glatte und homogene Oberfläche und geringe Oberflächenrauigkeit der Schichten von Vorteil. Aceton und MEK bieten die Möglichkeit die Schichten bei moderaten Bedingungen nahe Raumtemperatur herzustellen. Sie zeigen keinen signifikanten Unterschied in der Leitfähigkeit, aber eine deutlich homogenere und feinere Oberflächenstruktur und

geringere Oberflächenrauigkeit, als Filme aus DMF-Lösung. Die deutlich geringere Toxizität im Vergleich zu DMF ist für die Herstellung ein weiterer Vorteil. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus diesem Kapitel, wurden die modifizierten Schichten, die in den folgenden Kapiteln charakterisiert werden, aus Aceton- bzw. MEK-Suspensionen hergestellt.

4 Copolymerbasierte Elektrolytschichten: Modifizierung mittels Lithiumsalz

Das verwendete Copolymer P(VdF-HFP) mit vernachlässigbar kleiner Elektronenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-13} S/cm wird als isolierendes Material in unterschiedlichen Bauteilen eingesetzt [46]. Als funktionale Schicht in Lithiumionenbatterien muss die Copolymermatrix modifiziert werden [28]. Vor allem eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit bei einer vernachlässigbar kleinen Elektronenleitfähigkeit ist für den Einsatz als Elektrolytschicht in Lithiumionenbatterien wichtig. Zusätzlich sollte das Material chemisch inert gegenüber potentiellen Elektrodenmaterialien, wie Lithiummetall, sowie thermisch und mechanisch stabil sein. Letztere Anforderungen sind durch die intrinsischen Eigenschaften von P(VdF-HFP) gegeben [44].

In diesem Kapitel wird die Modifizierung der nicht-koordinierenden Copolymermatrix mittels Lithiumsalz (LiTfSI) beschrieben. Während der Lithiumionentransport in polyethylen(PEO)-basierten Systemen gut untersucht ist [30, 41, 97, 98], ist der Leitungsmechanismus in Polymersystemen auf der Basis von P(VdF-HFP) noch nicht vollständig verstanden. Der Einblick und das Verständnis des Transportmechanismus in dieser nicht-koordinierenden Copolymermatrix ist entscheidend für weitere Untersuchungen von nicht-koordinierenden Polymeren für elektrische Geräte wie Lithiumionenbatterien, mit dem Ziel einer hohen Li^+ -Leitfähigkeit, kombiniert mit der chemischen und thermischen Stabilität des Matrixmaterials gegenüber Lithiummetall, als mögliches Anodenmaterial.

Für ein tiefergehendes Verständnis des Leitfähigkeitsmechanismus von Lithiumionen in nicht-kordinierenden Polymeren wurden P(VdF-HFP) Schichten mit unterschiedlichen LiTfSI-Gehalten auf ihre morphologischen, strukturellen und elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Zusätzlich wurden Molekulardynamik(MD)-Simulationen zu dem Materialsystem ausgewertet, die die experimentellen Ergebnisse ergänzen.

Der Inhalt dieses Kapitels bezieht sich größtenteils auf die Veröffentlichung *Transport mechanism of lithium ions in non-coordinating P(VdF-HFP) copolymer matrix* [79] die im Zuge des INZELL-Projektes und in Zusammenarbeit mit Dr. Diddo Diddens vom Helmholtz-Institut Münster und Prof. Dr. Dmitry Bedrov von der Universität in Utah entstanden ist.

4.1 Morphologie der Schichten

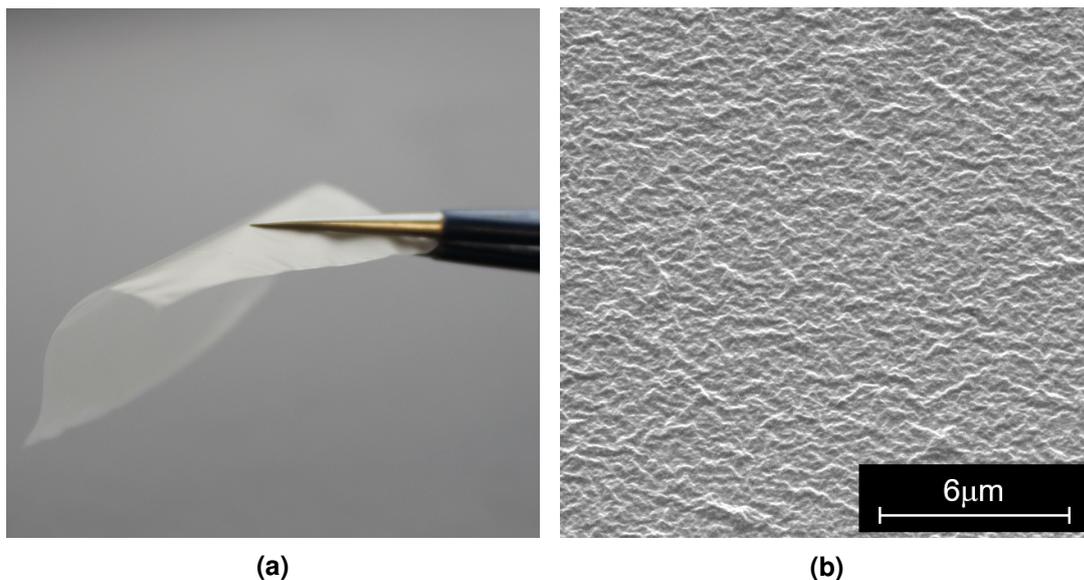


Abbildung 4.1: Freistehende Filme mit einer Dicke von 20 µm; (a) Fotografie einer reinen P(VdF-HFP)-Schicht und (b) Sekundärelektronenbild aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM) einer mit LiTfSI modifizierten P(VdF-HFP)-Schicht.

Die Herstellung der modifizierten Copolymerschichten aus Acetonlösungen unter kontrollierten Trocknungsbedingungen bei Umgebungsluft und Raumtemperatur führte zu freistehenden Filmen mit gleichmäßiger und homogener Morphologie und feiner Oberflächenstruktur (Abb. 4.1). Die Zugabe von

LiTfSi zeigt keinen Einfluss auf die Morphologie und die Oberflächenstrukturen der Copolymerfilme (vgl. repräsentative Sekundärelektronenaufnahme einer modifizierten Copolymerschicht in Abbildung 4.1b und eines reinen P(VdF-HFP)-Films aus Acetonlösung in Abb. 3.1, obere Reihe links in Abschnitt 3.2).

4.1.1 Vollständiges Ausdampfen des Lösemittels und mögliche Wasserkontamination während der Schichtherstellung

Reine Copolymerfilme aus Aceton- und MEK-Lösungen zeigen keinen Hinweis auf Restlösemittel (Abb. 3.3a in Abschnitt 3.3.1). Um zu verifizieren, dass die untersuchten Eigenschaften der modifizierten Schichten mit LiTfSI nicht auf Restlösemittel zurückzuführen sind, wurden zusätzlich Ramanspektren ausgewertet. Außerdem wurden ausgewählte Proben bei 120 °C getrocknet, um Restlösemittel bzw. Wasser auszudampfen und anschließend vermessen.

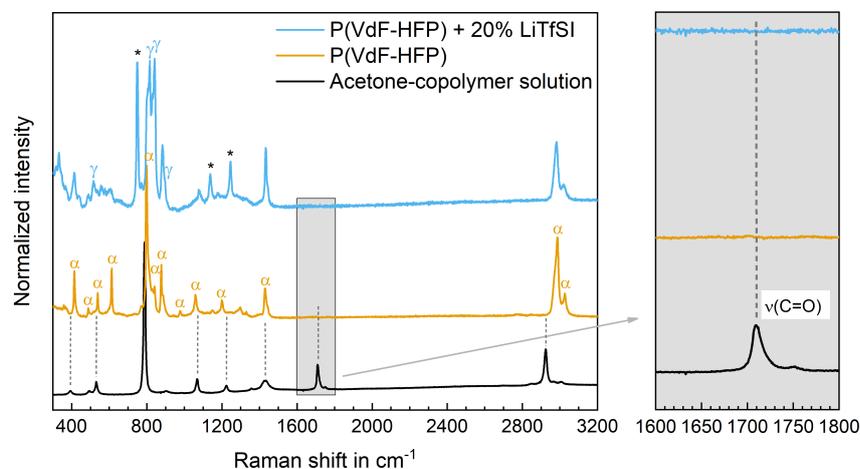


Abbildung 4.2: Ramanspektren einer P(VdF-HFP)-Aceton-Lösung (schwarz) und von P(VdF-HFP)-Filmen ohne (orange) und mit (blau) LiTfSI. Die charakteristische Bande der Streckschwingungen der Carbonylgruppe in Aceton [99] ist mit $\nu(\text{C}=\text{O})$ in der Detailgrafik rechts markiert, charakteristische Banden der α -, γ -Phase, bzw. des Salzes sind mit (α), (γ) und (*) gekennzeichnet.

In den Ramanspektren gibt es keinen Hinweis auf Restlösungsmittel in den modifizierten Copolymerfilmen. Siehe Abbildung 4.2 mit den markierten Banden des Lösemittels, sowie den charakteristischen Banden der kristallinen Po-

lymerphasen und des Salzes, die bei Messungen des Copolymers in Acetonlösung und der Copolymerfilme ohne und mit 20 Gew.-% LiTfSI gesehen wurden. Die Schwingungsfrequenzen für die Lösung (schwarze Linien) wurden in Übereinstimmung mit [99], die charakteristischen Banden der kristallinen Phasen (α / γ) nach der detaillierten Studie von Kobayashi *et al.*[85] und die des Salzes (*) nach [56] zugeordnet.

Eine Kontamination der modifizierten Schichten mit Wasser auf Grund des hydrophilen Salzes kann nicht ausgeschlossen werden. Das Salz wurde zwar regelmäßig getrocknet und im Exsikkator gelagert, die copolymerbasierten Schichten aber an Luft hergestellt. Nachträgliche IR-Messungen der Schichten zeigen eine Bande, die Wasser zugeordnet werden kann (Anhang, Abb. 3). Diese Messungen wurden allerdings nach mehreren Wochen Lagerung der Schichten aufgenommen. Für Schichten mit hohen Salzkonzentrationen konnten nach längerer Lagerung im Lichtmikroskop Oberflächenveränderungen beobachtet werden, die auf eine Wasserkontamination aus der Umgebungsluft schließen lassen.

Da P(VdF-HFP) stark hydrophob ist und poröse Strukturen bildet, wenn es mit Wasser in Kontakt kommt, zeigt sich eine vermehrte Wassereinlagerung während der Schichtherstellung deutlich durch Strukturen in den ansonsten glatten Schichten. Das konnte während der Herstellung der modifizierten Schichten nicht beobachtet werden. Die im Zuge dieser Arbeit untersuchten Schichten, wurden in kurzem Abstand nach der Herstellung vermessen, um den Effekt der nachträglichen Wassereinlagerung zu minimieren. Die MD-Simulationen können den beobachteten Anstieg der Leitfähigkeit erklären und berücksichtigen eine mögliche Wassereinlagerung nicht.

Hier sollen die Phänomene der zunehmenden Leitfähigkeit diskutiert werden, die in den P(VdF-HFP)-LiTfSI-Filmen unter Zugabe von LiTfSI zu sehen sind. Nach der Trocknung über Nacht bei 120 °C wurden unmittelbar Impedanzmessungen durchgeführt, um zu zeigen, dass der Effekt durch die Zugabe von Lithiumsalz nicht auf Restlösungsmittel oder Wasserkontamination in den Filmen zurückzuführen ist. Die mittels Impedanzspektroskopie extrahierten Leitfähigkeitswerte zeigen eine Verschiebung innerhalb der Standardabweichung, die bei Messungen verschiedener Proben derselben Konzentrationen auftreten. Der im Folgenden diskutierte Trend der Leitfähigkeit ist immer noch dominant (siehe Abb. 4 im Anhang).

4.2 Einfluss auf die Leitfähigkeit

Die modifizierten Copolymerschichten zeigen mit zunehmendem Salzgehalt eine steigende Leitfähigkeit. Die in Abb. 4.3 gezeigten Leitfähigkeiten wurden mittels Impedanzspektroskopie und DC-Polarisationsmessung ermittelt. Mittels der Impedanzspektroskopie kann die Gesamtleitfähigkeit des Systems ermittelt werden. Der Ansatz, der in dieser Arbeit zur Auswertung der Daten gewählt wurde, ist in Abschnitt 2.3.2 erklärt. In der ermittelten Leitfähigkeit stecken Beiträge der Ionen (Lithium, sowie TfSI^-), aber auch Bewegungen von Clustern in der Copolymermatrix. Die Elektronenleitfähigkeit wurde über Polarisationsmessungen ermittelt.

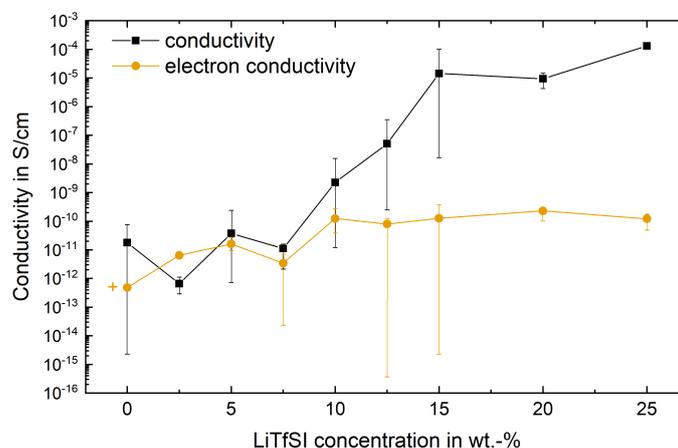


Abbildung 4.3: Leitfähigkeiten der modifizierten Elektrolytfilme bei Raumtemperatur in Abhängigkeit der LiTfSI-Konzentration. Dargestellt sind Mittelwerte über mehrere Messungen an verschiedenen Proben gleicher Zusammensetzung, sowie die Abweichung zwischen niedrigster und höchster gemessener Leitfähigkeit der Probe; schwarze Quadrate = aus Impedanzmessungen extrahierte Leitfähigkeiten, gelbe Kreise = mit der DC-Polarisationsmethode bei 500 mV, bzw. (+) bei 1 V gemessene Elektronenleitfähigkeiten.

In Abb 4.3 sind die ermittelten Leitfähigkeiten gegen die eingewogene Salzkonzentration aufgetragen. Während die Elektronenleitfähigkeit (blaue Kreise) auch bei höheren Salzkonzentrationen im Bereich von 10^{-10} S/cm bleibt, steigt die Gesamtleitfähigkeit (rote Quadrate) signifikant über mehrere Größenordnungen an. Es gibt eine Streuung der gemessenen Leitfähigkeitswerte über die Messungen verschiedener Proben mit derselben Zusammensetzung, was durch die Fehlerbalken veranschaulicht wird. Trotz der Streuung zeigt

die Gesamtleitfähigkeit der Proben eine starke Abhängigkeit von der Salzkonzentration.

Proben mit weniger als 10 Gew.-% LiTfSI zeigen eine niedrige Leitfähigkeit, die von Elektronen als Ladungsträger dominiert wird. Die ermittelten Leitfähigkeiten aus Impedanzmessungen (Gesamtleitfähigkeit der Probe) und Polarisationsmessungen (Elektronenleitfähigkeit) liegen sehr nah beieinander. Für die Proben mit geringem Salzgehalt von 2, 5 Gew.-% LiTfSI liegt der Wert für die Elektronenleitfähigkeit über der Gesamtleitfähigkeit. Das kann zum einen an einer weniger großen Statistik für diesen Messwert liegen (lediglich 3 Proben) oder auf die unterschiedliche Messmethodik zurückzuführen sein. Während die Impedanzmessungen bei Maximalspannungen der Wechselspannung von 100 mV durchgeführt werden, liegt die DC-Spannung während der Polarisation bei 500 mV. Beim Anlegen einer Wechselspannung werden die mobilen Ionen, Elektronen und Cluster in der Copolymerschicht in verschiedene Richtungen beschleunigt. Beim Zusammentreffen von negativen und positiven Ladungsträgern kann es zu Rekombination oder Agglomeration durch starke Anziehungskräfte kommen, was den Gesamtladungstransport reduzieren würde.

In Proben mit mehr als 10 Gew.-% LiTfSI steigt die Leitfähigkeit signifikant an, während die Elektronenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-10} S/cm bleibt. Die Elektronenleitfähigkeit spielt in diesen Proben eine untergeordnete Rolle. Der starke Anstieg der Leitfähigkeit unter Zugabe von Salz lässt vermuten, dass größere Mengen von Salzionen oder Agglomeraten in der Copolymermatrix mobil sind und zur Leitfähigkeit beitragen.

Um den Beitrag der Lithiumionen zum Gesamtladungsstrom abzuschätzen, wurden für die Lithiumionen Überführungszahlen gemessen und Transportzahlen berechnet, deren Ergebnisse in Abschnitt 4.4.1 beschrieben sind.

4.3 Strukturelle Veränderung der Copolymermatrix

P(VdF-HFP) bildet einen teilkristallinen Copolymerfilm, wobei P(VdF)-Einheiten die kristallinen Bereiche innerhalb der amorphen Copolymermatrix

bilden. Der reine Copolymerfilm zeigt einen niedrigen Kristallinitätsgrad und die Positionen der Reflexe in den Diffraktogrammen deuten auf die Bildung der α -Phase von P(VdF) hin (siehe Abb. 4.4a mit markierten Reflexpositionen für die verschiedenen P(VdF)-Phasen nach [46]). Durch die Zugabe von Salz wird das Signal-Rausch-Verhältnis und die Intensität des Signals bei $8,5^\circ$ reduziert, was auf einen geringeren Kristallinitätsgrad bzw. eine Strukturänderung in den kristallinen Bereichen der Copolymerfilme hinweist.

Nach den Ramanspektren (Abb. 3.2c) in Abschnitt 3.3 bestehen die kristallinen Bereiche in den reinen P(VdF-HFP)-Filmen, die aus Aceton- (und MEK-) Lösungen hergestellt wurden, aus der α -Phase (Form II) von P(VdF) mit einer TGTG⁻-Kettenkonformation und einer unpolaren Einheitszelle. In Abbildung 4.4c sind die Ramanmessungen von reinem P(VdF-HFP) und Filmen mit unterschiedlichen LiTfSI-Gehalten dargestellt. Zum besseren Vergleich sind die Spektren normiert. Die charakteristischen Banden, die zur kristallinen α -Phase von P(VdF) gehören, nehmen mit der Zugabe von Salz ab bzw. verschieben. In Abbildung 4.4b sind die Banden im Bereich von 800 cm^{-1} für Proben mit 0, 5, 10 und 25 Gew.-% LiTfSI detaillierter dargestellt. Mit zunehmender Salzkonzentration verbreitert sich die Bande bei 800 cm^{-1} und ihre relative Intensität nimmt stark ab, während die Banden bei 815, 830 und 840 cm^{-1} deutlich stärker werden. Durch die Zugabe von Salz wird die elektrostatische Umgebung in den Copolymerfilmen verändert und die Umgebung der Raman-aktiven Bindungen variiert, was zu einer leichten Verbreiterung der charakteristischen Banden der α -Phase führt (Bande bei 800 cm^{-1} in Abb. 4.4b). Die charakteristischen Banden der α -Phase bei 876, 1058, 1430, 2990 und 3030 cm^{-1} verschieben bei zunehmender Salzkonzentration in Richtung 884, 1078, 1434, 2980 und 3020 cm^{-1} (siehe Abb. 4.4c). Die Banden bei den Wellenzahlen 884 und 1434 cm^{-1} sind ausschließlich für die γ -Phase charakteristisch, während die anderen Banden sich zu Werten verschieben, die entweder mit der γ - oder der β -Phase von P(VdF) zusammenhängen können. Die Referenzwerte sind den Berechnungen und experimentellen Ergebnissen von Kobayashi *et. al* entnommen [85].

Die Auswertung der Verschiebung der Peakmaxima sowie die Veränderung der Intensitäten lassen den Schluss zu, dass die Zugabe des polaren Lithiumsalzes die Bildung der polaren γ -Phase in den kristallinen Bereichen der teilkristallinen Copolymerfilme fördert, obwohl die α -Phase die kinetisch be-

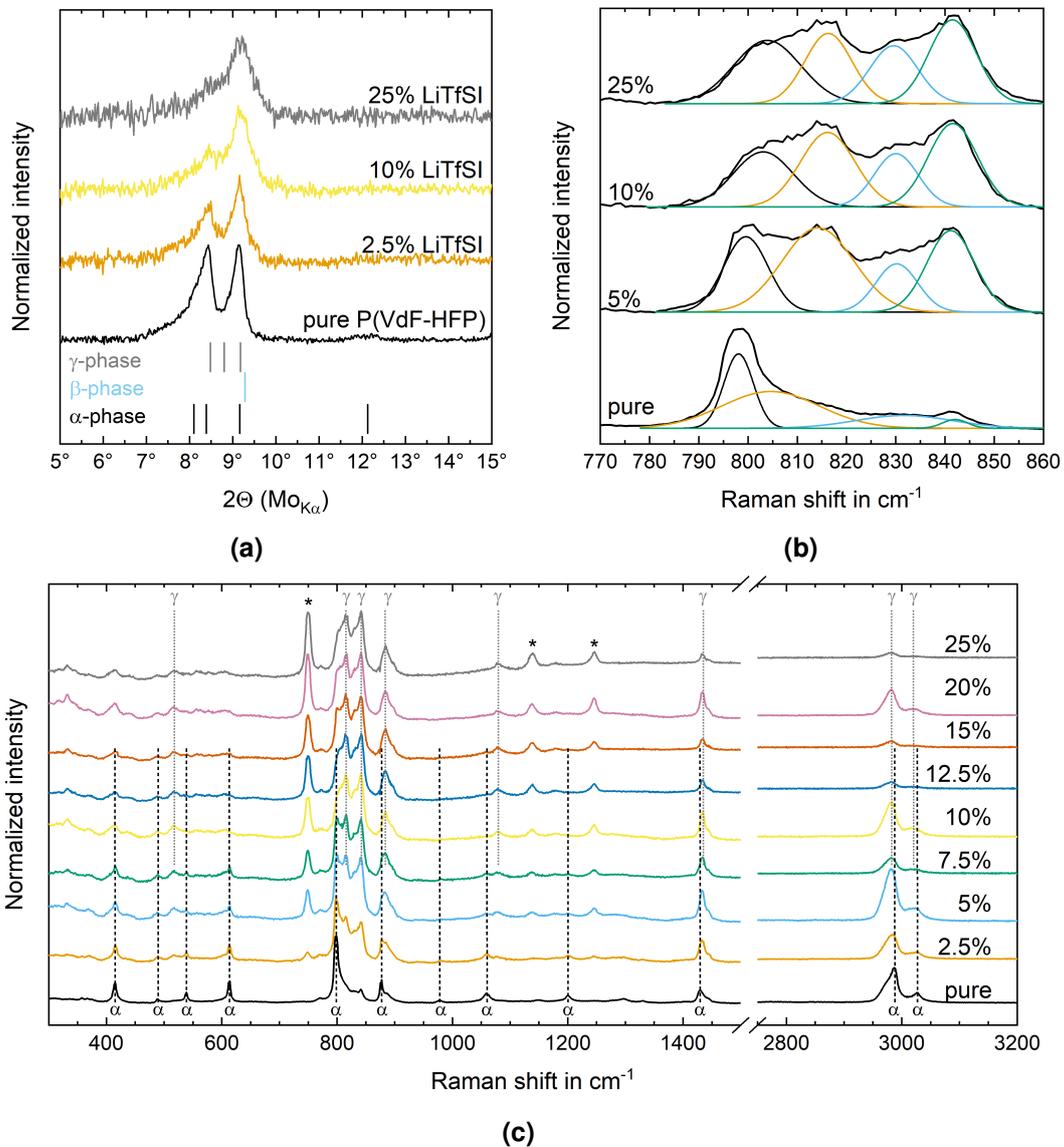


Abbildung 4.4: Strukturelle Charakterisierung der Polymerelektrolytfilme; **(a)** Röntgendiffraktogramme (XRD) von Filmen mit verschiedenen LiTfSI-Konzentrationen und reinem P(VdF-HFP) mit den erwarteten Positionen für die verschiedenen kristallinen Phasen von P(VdF) nach [46]. **(b)** Detaillierte Ramanspektren von Filmen mit unterschiedlichen LiTfSI-Konzentrationen und reinem P(VdF-HFP); **(c)** Übersicht Ramanspektren. Banden von LiTfSI sind mit (*), die charakteristischen Banden der α -Phase von P(VdF) im reinen P(VdF-HFP)-Film mit (α) bzw. gestrichelten Linien und die charakteristischen Banden der γ -Phase, die durch Salzzugabe stärker werden, sind mit (γ) bzw. gepunkteten Linien markiert.

vorzugte Phase ist [49]. Trotz der Bildung der kristallinen γ -Phase von P(VdF) gibt es keine weitere relevante Veränderung in den Ramanspektren, was darauf hindeutet, dass das Salz hauptsächlich in den amorphen Bereichen vorliegt.

4.4 Leitfähigkeitsmechanismus

Die Zugabe von HFP-Monomeren verringert die Kristallinität in der P(VdF)-Polymermatrix [51]. Da die HFP-Monomere die gleichen funktionellen CF_3 -Gruppen aufweist, die auch in den großen TfSI^- vorhanden sind, könnten die Salzanionen mit der Polymermatrix auf die gleiche Weise wie die funktionelle CF_3 -Gruppe von HFP interagieren. Die Ramanspektren und Diffraktogramme zeigen etwas niedrigere Intensitäten für Proben mit höheren Salzkonzentrationen, der Anteil an kristalliner Phase scheint geringer zu sein. Ramanspektren zeigen keine signifikante Änderung der Peakbreite bei zunehmender Salzkonzentration, was darauf hindeutet, dass sich das Salz in der amorphen Phase anreichert und nicht viel mit den kristallinen Bereichen der teilkristallinen Copolymermatrix interagiert.

In den Ramanspektren der Abbildung 4.4c erscheinen neue deutliche Peaks, die für das TfSI^- -Anion des Lithiumsalzes charakteristisch sind. Die Bande bei etwa 750 cm^{-1} entsteht durch Expansion und Kontraktion des gesamten Anions, während die Bande bei 1245 cm^{-1} den Streckschwingungen der S-C und C-F-Bindungen [56] zugeschrieben wird. Seo *et al.* untersuchte ausführlich verschiedene mögliche Zustände der Solvatsierung von LiTfSI in unterschiedlichen Medien und wertete Ramanspektren und Diffraktogramme für eine detaillierte Analyse der verschiedenen Strukturen und Koordination des Salzes [56] aus. Die Lage der Banden in den hier untersuchten Proben ($749,5$ und $1245,6\text{ cm}^{-1}$) zeigt, dass das Salz weder als isolierte Ionen noch in Kontaktpaaren vorliegt. Es bildet Aggregate, wobei Li^+ durch Sauerstoffatome der Sulfonylgruppen verschiedener TfSI^- -Anionen koordiniert wird, ähnlich der Koordination in der reinen Salzkristallstruktur [54]. Eine ähnliche Koordination von Li^+ in einer LiTfSI -Karbonatlösung wurde von McOwen *et al.* mittels Ramanmessungen nachgewiesen [100]. Da es keine funktionellen Gruppen in den Copolymerketten gibt, die direkt mit den Lithiumionen

wechselwirken, wie z.B. Sauerstoffatome in PEO, ist eine direkte Koordination durch die P(VdF-HFP)-Copolymermatrix nicht zu erwarten.

Dennoch wurde eine signifikante Steigerung der Leitfähigkeit bei Zugabe von Lithiumsalz beobachtet. Ladungsträger, z.B. Ionen oder Salzcluster, sind in der P(VdF-HFP)-Copolymermatrix bei höheren Salzkonzentrationen mobil. Das zugesetzte Salz bildet Aggregate und Li^+ ist an Sauerstoffatome der Sulfonylgruppen von TfSI^- koordiniert. Bei höheren Salzkonzentrationen könnten die Salzcluster ein Perkolationsnetzwerk bilden, und Lithiumionen bewegen sich möglicherweise durch TfSI^- -Kanäle und hüpfen von einer stabilisierten Position zur nächsten. In flüssigen Elektrolyten wurden ähnliche Transportmechanismen für Lithiumionen, die durch Sauerstoffatome von Sulfonylgruppen stabilisiert sind von Dokko *et al.* vorgestellt [101]. Der vorgeschlagene Leitungsmechanismus für Lithiumionen in den P(VdF-HFP)-LiTfSI-Filmen ist in Abbildung 4.5a dargestellt. Bei hohen Salzkonzentrationen könnte das P(VdF-HFP)-LiTfSI-System mit dem Polymer-in-Salz-Regime von Systemen auf der Basis koordinierender Polymere verglichen werden. In diesen Systemen ändert sich der dominierende Transportmechanismus für Lithiumionen bei hohen Salzkonzentrationen, wenn sie in das Polymer-in-Salz-Regime eintreten, und die Koordination von Li^+ durch das Polymer spielt eine untergeordnete Rolle [102]. Salzcluster perkolieren [103] und die Leitfähigkeit wird auf der Grundlage des Wissens über ionische Flüssigkeiten erklärt, wobei der Austausch von Anionen in der ersten Koordinationshülle als der dominierende Mechanismus für den Lithiumionentransport [104] vorgeschlagen wird.

Um weitere Einblicke in den Leitungsmechanismus zu gewinnen, wurden temperaturabhängige AC-Messungen von zwei Proben mit niedrigen und hohen LiTfSI-Konzentrationen (5 und 12,5 Gew.-%) ausgewertet. Die Messungen wurden an einem anderen Messaufbau mit einem anderen Elektrodenmaterial durchgeführt und die Werte für die Leitfähigkeit weichen von den in Abbildung 4.3 dargestellten Messungen ab. Für die höhere Konzentration liegt der Wert außerhalb der ermittelten Standardabweichung. Dennoch zeigt der Verlauf der beiden Messungen für hohes und niedriges Salz unterschiedliche Verläufe im Arrhenius-Plot (siehe Abb. 4.5b) und gibt zusätzliche Informationen über den Leitfähigkeitsmechanismus. Die Steigung ist bei höherer Salzkonzentration geringer, was auf die Tatsache zurückzuführen ist,

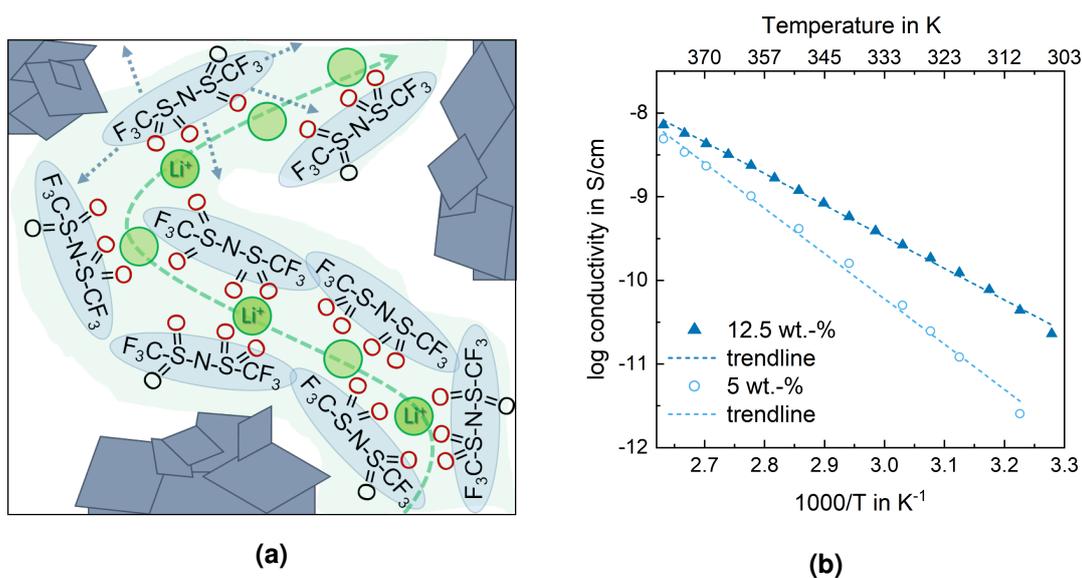


Abbildung 4.5: (a) Vorgeschlagener Mechanismus des Ionentransports; grau: kristalline Bereiche, grün: stabilisierte Positionen für Li^+ -Ionen, rotes O: wechselwirkende Sauerstoffatome der Sulfonylgruppen von TfSI^- . Lithiumionen bewegen sich durch Hüpfen von einer stabilisierten Position von TfSI^- zur nächsten, ihr Weg ist durch den grün gestrichelten Pfeil gezeigt, während die blau gestrichelten Pfeile die mögliche Bewegung für ein TfSI^- anzeigen, die durch lokale Relaxation ermöglicht wird (b) Arrhenius-Plot für den ersten Heizzyklus für zwei verschiedene Salzkonzentrationen.

dass es mehr Anionen und viel kürzere Abstände zwischen den durch TfSI^- stabilisierten Positionen für die Lithiumionen gibt. Das führt zu einer geringeren Aktivierungsenergie für Li^+ , um von einer stabilisierten Position zur nächsten zu springen. Es ist ein Arrhenius-Verhalten zu erkennen. Die perkolierenden Cluster bilden ein Salznetzwerk, das es den Lithiumionen ermöglicht, innerhalb der Kanäle durch die gesamte Copolymermatrix von einer stabilisierten Position zur nächsten zu springen. Für die niedrigere Salzkonzentration zeigen die Daten eine Abweichung vom linearen Trend, was darauf hindeutet, dass die Bewegung der Polymerketten für den Transportmechanismus von höherer Relevanz ist, was zu einer Abhängigkeit vom Vogel-Tammann-Fulcher-Gesetz führt [105]. Die Leitfähigkeit bei niedriger Salzkonzentration könnte durch Salzcluster erklärt werden, die sich durch den Copolymerfilm bewegen und stark vom freien Volumen in der Matrix abhängen, das durch die Segmentbewegung der Copolymerketten erzeugt wird. Die Elektronenleitung kann in der Probe mit niedriger LiTfSI -Konzentration nicht vernachlässigt werden und könnte auch die Änderung der Leitfähig-

keit mit steigender Temperatur beeinflussen. P(VdF-HFP) ist ein Thermoplast mit einer vernachlässigbaren intrinsischen elektronischen Leitfähigkeit, und die Elektronen in den Copolymerfilmen können sich vorwiegend über einen Hüpfmechanismus durch Defekte und Verunreinigungen in der Polymermatrix bewegen, was durch die Erhöhung der Temperatur aufgrund der Segmentbewegung erleichtert wird [106]. Für weitere Kühl-/Heizzyklen zeigen die beiden verschiedenen Proben exakt den gleichen Verlauf in den Arrhenius-Plots, der sich vom ersten Heizzyklus unterscheidet. Die Proben scheinen durch das Erwärmen und möglicherweise aufgrund von Schmelz- und Rekristallisationsprozessen in den Filmen zu degenerieren.

Für Proben mit einer hohen Salzkonzentration unterstreichen die temperaturabhängigen Daten den vorgeschlagenen Leitungsmechanismus durch TfSI⁻ stabilisierte Positionen in Salzkanälen in der amorphen Phase der Copolymermatrix (siehe Abb. 4.5a).

4.4.1 Abschätzung des Beitrags der Lithiumionen zur Gesamtleitfähigkeit

Um den Beitrag der Lithiumionen zum Gesamtladungstransfer abzuschätzen, wurden für die Lithiumionen Überführungszahlen mittels Bruce-Vincent-Messungen ermittelt und Transportzahlen aus MD-Simulationsdaten berechnet. Mess- und Berechnungsdetails sind in Abschnitt 2.3.2 und 2.3.3 beschrieben.

Die Überführungszahl für die Kationen, t_{Li^+} , wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s \cdot (\Delta U - I_0 R_0)}{I_0 \cdot (\Delta U - I_s R_s)}$$

Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.1 und Abb. 4.6 gezeigt und ergeben ein t_{Li^+} von 0,47.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Bruce-Vincent-Messung.

R_0 in Ω	R_s in Ω	I_0 in A	I_s in A	ΔU in V	t_{Li^+}
$3,0 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,47

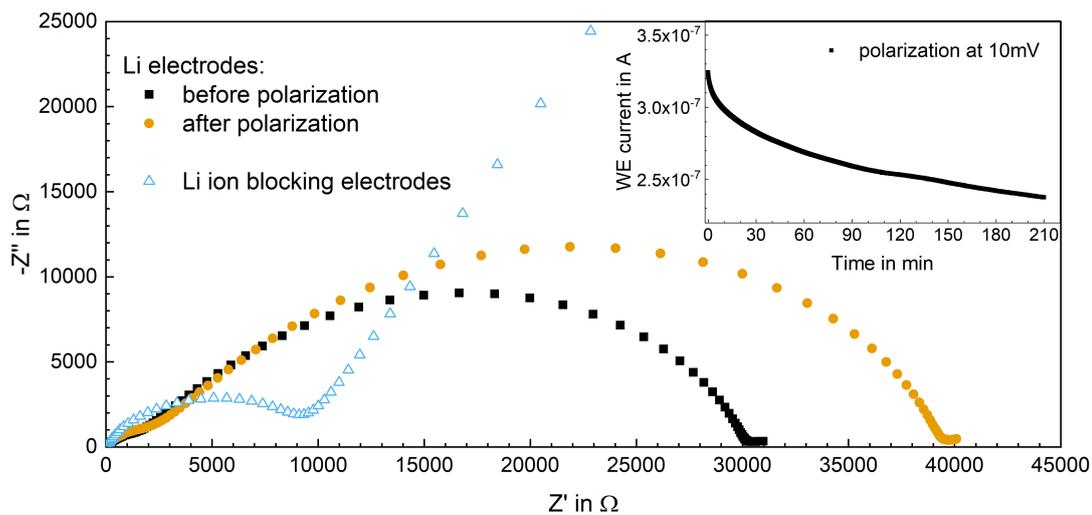


Abbildung 4.6: Impedanzkurven und Stromentwicklung über die Zeit während der Polarisation (kleine Grafik) von Bruce-Vincent-Messungen einer Copolymerfolie mit 12,5 Gew.-% LiTfSI, gemessen zwischen Lithium-Metall-Elektroden (ausgefüllte Symbole) und Impedanzmessung zwischen blockierenden Edelstahlelektroden (offene Symbole). Die Bruce-Vincent-Messung ergab ein t_{Li^+} von 0,47 (siehe Tabelle 4.1 für weitere Einzelheiten).

Eine weitere Methode ist die Ermittlung der Transportzahlen aus Diffusionskoeffizienten, D_+ und D_- für Kationen bzw. Anionen [107], die mit Hilfe von MD-Simulationen berechnet wurden. Transportzahlen sind ein Maß für den Transport einzelner Ionen zum Gesamttransport von Ionen im Material. Dieser Ansatz berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den Ionen nicht, sondern betrachtet ein ideales System mit unabhängiger Migration von Anionen und Kationen.

Die aus der Bruce-Vincent-Methode abgeleiteten Überföhrungszahlen und die Transportzahlen aus Diffusionskoeffizienten sind konzeptionell verschieden. Die mit der Bruce-Vincent-Methode bestimmten Überföhrungszahlen, t_{Li^+} , enthalten Beiträge aus der korrelierten Bewegung der Ionen und spiegeln somit den Anteil der von den einzelnen Ionenspezies transportierten Ladung wider. Die Herleitung der bei der Analyse der Bruce-Vincent-Messungen verwendeten Gleichungen beruht auf der Annahme vernachlässigbarer Ionen-Ionen-Wechselwirkungen oder, anders ausgedrückt, räumlich invarianter Transportkoeffizienten [108], was für das hier untersuchte Stoffsystem und aufgrund der Tatsache, dass im stationären Zustand Konzentrationsgradienten auftreten, nicht streng gültig ist. Im Grenzbereich niedriger Spannungen, wie

die hier angelegten 10 mV, ist diese Annahme jedoch in der Regel [108] gerechtfertigt. Schätzungen aus den Ionendiffusionskoeffizienten ignorieren Beiträge aus der korrelierten Bewegung der Ionen und messen somit den Anteil der von beiden Spezies transportierten Masse oder Ionen. Die aus den Ionendiffusionskoeffizienten ermittelte Transportzahl für Kationen, wird mit T_{Li^+} bezeichnet [109], um zwischen den beiden unterschiedlichen Ansätzen zu unterscheiden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Bruce-Vincent-Messungen mit den Transportzahlen, berechnet aus den aus MD-Simulationen extrahierten Diffusionskoeffizienten, verglichen.

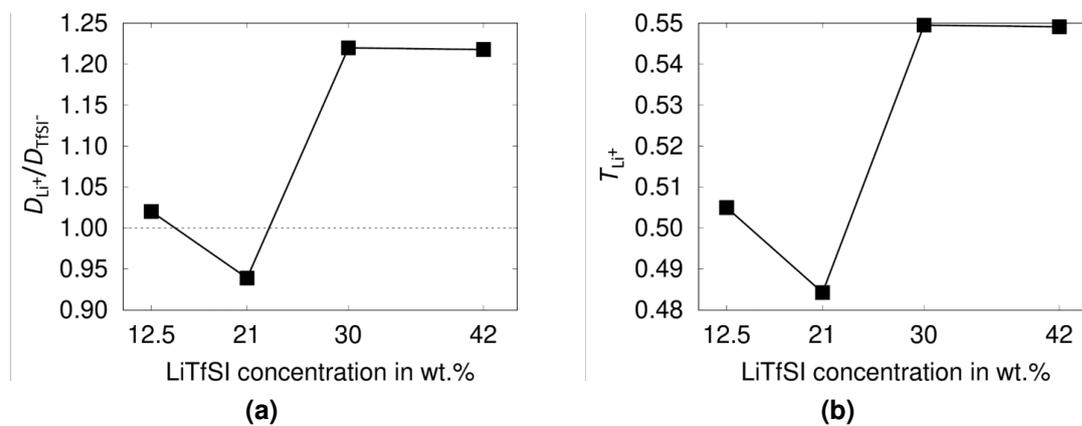


Abbildung 4.7: (a) Verhältnis der kationischen und anionischen Diffusionskoeffizienten für verschiedene Konzentrationen. (b) Die aus den Diffusionskoeffizienten berechneten Transferzahlen unter Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Ionen.

Abbildung 4.7 zeigt das Verhältnis von $D_{\text{Li}^+}/D_{\text{TfSI}^-}$ und die berechneten Transportzahlen gemäß

$$T_{\text{Li}^+} = \frac{D_{\text{Li}^+}}{D_{\text{Li}^+} + D_{\text{TfSI}^-}} \quad (4.1)$$

für die vier simulierten Salzkonzentrationen. Die Simulationen wurden bei einer etwas höheren Temperatur von $T = 363$ K durchgeführt. Die berechneten Transportzahlen von $\approx 0,5$ sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen t_{Li^+} aus Bruce-Vincent-Messungen und deuten auf eine vergleichbare Mobilität von Li^+ und TfSI^- hin. $D_{\text{Li}^+}/D_{\text{TfSI}^-}$ ist jedoch größer als eins für höhere Konzentrationen (siehe Abb. 4.7a), was nahelegt, dass die Lithiumionen bei höheren Salzkonzentrationen schneller diffundieren als die Anionen.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse, sowie der Simulationen des LiTfSI-P(VdF-HFP)-Systems wird davon ausgegangen, dass die Lithiumionen durch die Koordination an Sauerstoffatome des TfSI-Anions lokal stabilisiert werden und der vorgeschlagene Leitungsmechanismus auf dieser Wechselwirkung beruht. In diesem Zusammenhang deuten die gemessenen und simulierten t_{Li^+} und T_{Li^+} stark darauf hin, dass die Lithiumionen einen wichtigen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit im diskutierten System leisten. Der Wert für t_{Li^+} von 0,47 liegt im Bereich der berichteten Überföhrungszahlen von Lithiumionen verschiedener Polymer-LiTfSI-Systeme in der Publikation von Mindemark *et al.* [102]. In koordinierenden Polymeren sind die Lithiumionen oft stark an die Polymerketten gebunden, wodurch die kationische Mobilität reduziert wird, was zu niedrigen t_{Li^+} im Salz-in-Polymer-Regime föhrt. Bei höheren Salzgehalten (Polymer-in-Salz-Regime), wenn sich auch in koordinierenden Polymeren perkolierende Salzcluster bilden, ist der Transportmechanismus vergleichbar mit dem hier vorgestellten Mechanismus für das LiTfSI-P(VdF-HFP)-System. Das Verständnis des Transportmechanismus für Lithiumionen in nicht-koordinierenden Polymeren, wie P(VDF-HFP), ist für weitere Untersuchungen von entscheidender Bedeutung.

4.5 Mikroskopisches Bild des Leitfähigkeitsmechanismus, Molekulardynamik-Simulationen

Molekulardynamik(MD)-Simulationen zum P(VdF-HFP)-LiTfSI-System wurden ausgewertet, um die experimentellen Ergebnisse zu untermauern. Details zu den Rechnungen sind Abschnitt 2.3.3 und der Veröffentlichung [79] zu entnehmen. Abbildung 4.8 zeigt Momentaufnahmen der Ionenaggregate, die aus den MD-Simulation für die einzelnen Salzkonzentrationen erhalten wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Polymeratome unsichtbar. Hier konnte beobachtet werden, dass sich für die niedrigeren Konzentrationen (Abb. 4.8a und 4.8b) isolierte Cluster bilden, die keinen weitreichenden makroskopischen Ionentransport und damit keine signifikante Ionenleitfähigkeit in den Experimenten zulassen würden. Die Ramandaten deuten jedoch darauf hin, dass sich LiTfSI bevorzugt in den amorphen Bereichen des Polymers anrei-

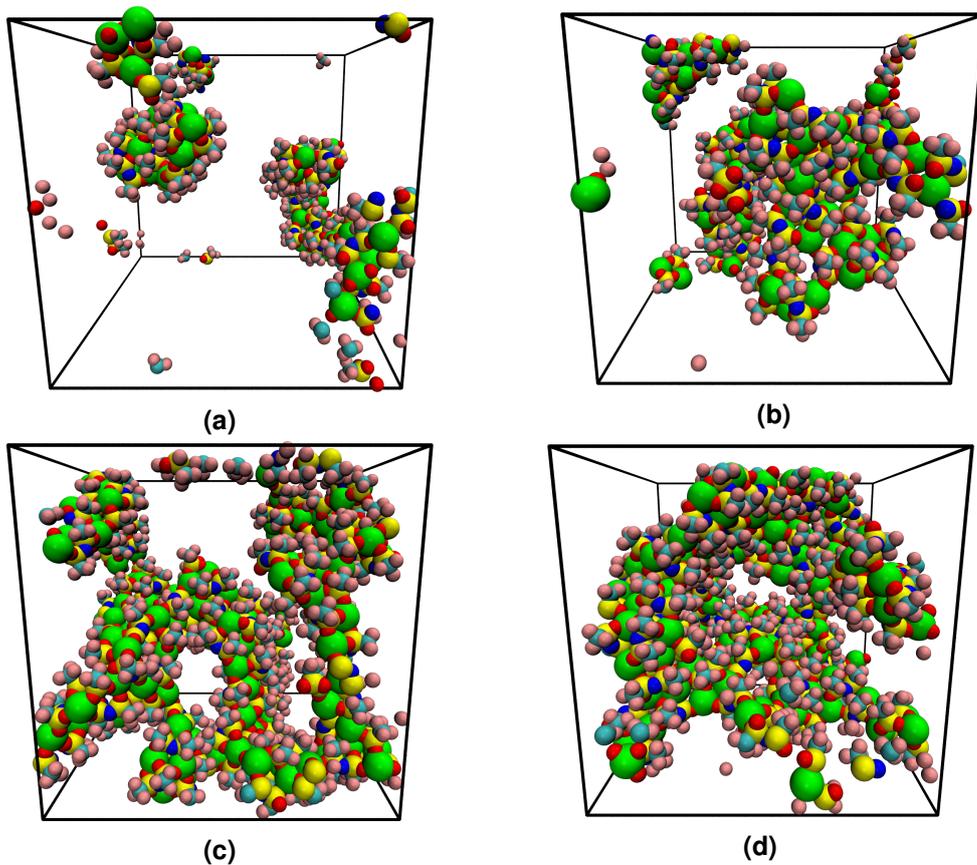


Abbildung 4.8: Momentaufnahmen aus den MD-Simulationen für die einzelnen LiTfSI-Konzentrationen von **(a)** 12, **(b)** 21, **(c)** 30 und **(d)** 42 Gew.-% LiTfSI. Polymeratome: unsichtbar, Lithium: grün, Kohlenstoff: Cyan, Stickstoff: blau, Sauerstoff: rot, Fluor: rosa, Schwefel: gelb.

chert (vgl. Skizze in Abb. 4.5a), was zu lokal erhöhten LiTfSI-Konzentrationen führt. Motiviert durch diese experimentellen Befunde wurden Simulationen für höhere Salzkonzentrationen von 30 und 42 Gew.-% LiTfSI (Abb. 4.8c und 4.8d) gemacht. Bei diesen Konzentrationen finden wir hauptsächlich perkolierende LiTfSI-Cluster, die mit makroskopischem Ionentransport kompatibel sind.

Abbildung 4.9a zeigt die Koordinationszahlen zwischen Lithiumionen und Sauerstoffatomen von TfSI ($\text{Li}^+ - \text{O}_{\text{TfSI}}$), Lithiumionen und Stickstoffatome von TfSI ($\text{Li}^+ - \text{N}_{\text{TfSI}}$), sowie zwischen zwei verschiedenen Lithiumionen ($\text{Li}^+ - \text{Li}^+$) für die verschiedenen Konzentrationen. Die Koordinationszahlen wurden aus dem Volumenintegral über den ersten Koordinationspeak der in Abbildung 5 im Anhang gezeigten radialen Verteilungsfunktionen (RDF) abgeleitet. Die

Größe der ersten Koordinationskugel wurde definiert als der Abstand, bei dem das erste Minimum nach dem ersten Koordinationspeak in der RDF auftrat, was zu Distanzen von 2,8, 5,2 und 6,9 Å für $\text{Li}^+\text{-O}_{\text{TfSI}}$, $\text{Li}^+\text{-N}_{\text{TfSI}}$ und $\text{Li}^+\text{-Li}^+$ führt. Diese Werte wurden unabhängig von der LiTfSI-Konzentration gewählt, da die Peakpositionen unbeeinflusst blieben (Anhang, Abb. 5).

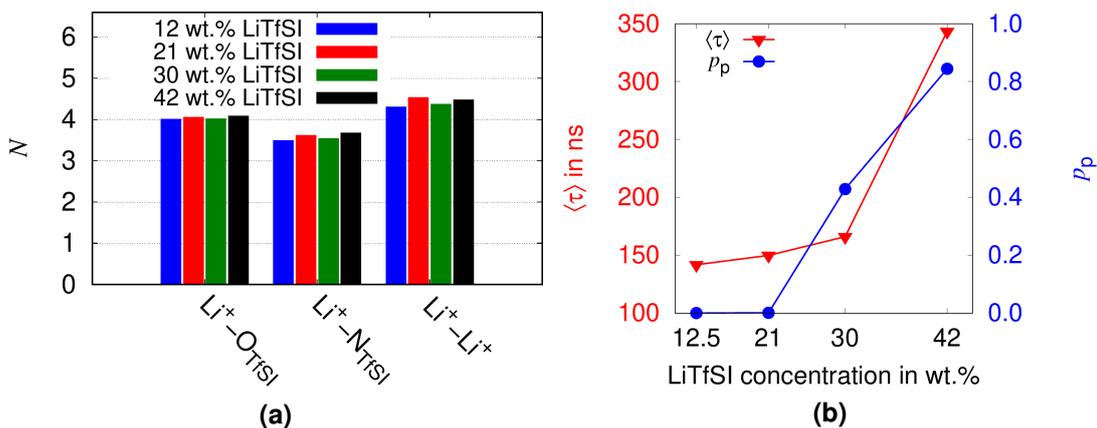


Abbildung 4.9: (a) Koordinationszahlen der Lithiumionen in den MD-Simulationen und (b) durchschnittliche Verweilzeiten $\langle \tau \rangle$ zwischen Lithium- und TfSI-Ionen (rote Dreiecke) sowie die Wahrscheinlichkeit p_p , dass die LiTfSI-Cluster in der gesamten Simulationsbox perkolieren (blaue Kreise).

Aus Abbildung 4.9a geht hervor, dass die Lithiumionen im Durchschnitt unabhängig von der Salzkonzentration durch vier Sauerstoffatome der TfSI-Anionen koordiniert werden. Gleichzeitig sind 3 – 4 TfSI-Stickstoffatome in der Nähe eines bestimmten Lithiumions vorhanden, was darauf hinweist, dass die meisten der vier koordinierenden TfSI-Sauerstoffatome von verschiedenen TfSI-Ionen stammen, und nur ein kleiner Teil der TfSI-Ionen als Chelatliganden an ein einzelnes Lithiumion koordinieren [110, 111, 112]. Jedes Lithiumion ist unabhängig von der Salzkonzentration bis zu einem Abstand von etwa 7 Å von etwa vier weiteren Lithiumionen umgeben. Sowohl für den P(VdF)- als auch für den P(HFP)-Anteil konnten keine ausgeprägten Koordination zwischen den Lithium- oder Fluoratomen von TfSI und den Fluoratomen des Copolymers nachgewiesen werden (Anhang, Abb. 6). Insgesamt unterstützen diese Befunde das in Abbildung 4.5a skizzierte mikroskopische Bild, in dem sich LiTfSI-Cluster in der amorphen Domäne der Copolymermatrix bilden, wie auch aus Abbildung 4.8 ersichtlich.

Abbildung 4.9b zeigt die durchschnittliche Verweilzeit, $\langle \tau \rangle$, die ein koordinierendes TfSI⁻-Anion in der ersten Koordinationshülle um ein bestimmtes Li-

thiumion herum verbringt (rote Dreiecke, siehe Einzelheiten der Berechnung und Abb. 7 im Anhang). Bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% LiTfSI beträgt die Verweilzeit etwa 150 ns und steigt nur geringfügig an. Das deutet darauf hin, dass die lokale Dynamik innerhalb der Ionencluster im Wesentlichen unempfindlich gegenüber der Salzkonzentration ist. Für 42 Gew.-% LiTfSI finden wir einen steileren Anstieg von $\langle \tau \rangle$, vermutlich aufgrund der Bildung sperrigerer Ionencluster im Gegensatz zu linearen Kanälen (vgl. Abbildungen 4.8c und 4.8d). Dies deutet darauf hin, dass die Relaxation der lokalen Umgebung für die Bewegung der beiden ionischen Spezies, Li^+ und TfSI^- , relevant ist (vgl. Skizze in Abb. 4.5a).

Gleichzeitig beobachten wir, dass die Diffusionskoeffizienten beider Ionspezies für eine gegebene Konzentration in etwa vergleichbar sind, und mit zunehmender Salzkonzentration annähernd linear abnehmen (siehe Abb. 9 im Anhang). Basierend auf den Diffusionskoeffizienten erhalten wir Transportzahlen, $T_{\text{Li}^+} = D_{\text{Li}^+} / (D_{\text{Li}^+} + D_{\text{TfSI}^-})$, von $T_{\text{Li}^+} \approx 0,5$ (siehe Abschnitt 4.4.1 für eine ausführlichere Diskussion). Obwohl diese Schätzung Beiträge von Ionenkorrelationen ignoriert, legt sie nahe, dass beide Ionenspezies in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bruce-Vincent-Messungen ungefähr gleich mobil sind. Bei großen Salzkonzentrationen steigt jedoch das Verhältnis des Kationen- und Anionendiffusionskoeffizienten $D_{\text{Li}^+} / D_{\text{TfSI}^-}$ über Eins (siehe Abb. 4.7), was darauf hindeutet, dass die Lithiumdynamik in diesem Bereich relativ schneller wird. Obwohl die Einzelionendynamik offenbar mit der Salzkonzentration abnimmt, kann der experimentell beobachtete Anstieg der Leitfähigkeit mit der erhöhten Anzahl ionischer Ladungsträger in Zusammenhang gebracht werden.

Abbildung 4.9b zeigt außerdem die Wahrscheinlichkeit, p_p , der LiTfSI-Cluster in der gesamten Simulationsbox zu perkolieren (blaue Kreise, gemittelt über alle Zeiträume der Simulation) [113]. Während die Wahrscheinlichkeit zur Perkolation bis zu 20 Gew.-% LiTfSI praktisch Null ist, steigt sie bei 30 Gew.-% LiTfSI auf $\approx 43\%$ und für 42 Gew.-% auf $\approx 84\%$ an, was die visuellen Trends aus Abbildung 4.8 bestätigt. Interessanterweise ist die Wahrscheinlichkeit auch bei der höchsten LiTfSI-Konzentration aufgrund von Schwankungen der Clusterform kleiner als eins. Diese Fluktuationen stehen in Zusammenhang mit signifikanten Bewegungen der Copolymersegmente, die auf der simulierten Zeitskala Verschiebungen von bis zu einem Nanome-

ter zeigen (nicht dargestellt). Es ist jedoch zu beachten, dass die Massenschwerpunktbewegung der Copolymerketten trotz ihrer kurzen Länge wesentlich langsamer ist, sodass die Copolymerdynamik grundsätzlich Formschwankungen, aber keine Nettobewegung der Ionencluster verursacht. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass keine signifikante Zeitabhängigkeit von p_p gefunden wurde (siehe Abb. 8 im Anhang). Die Fluktuationen der Clusterform und ihre Vernetzung (d.h. abwechselnd perkolierend oder nicht-perkolierend) kann innerhalb der analytischen dynamischen Bindungs- und Percolationstheorie zur Beschreibung des Ionentransports in amorphen Polymeren interpretiert werden [114].

Neben der lokalen Ionensprungdynamik, den Diffusionskoeffizienten und dem von den Ionenclustern gebildeten Netzwerk, würde die Berechnung der Leitfähigkeit, einschließlich der kooperativen Bewegung verschiedener Ionen, ein vollständigeres Bild ergeben. Leider erfordern diese Berechnungen wesentlich längere Simulationsläufe und konnten nicht realisiert werden. Aus der Analyse geht jedoch eindeutig hervor, dass die Diffusion der Lithium und TfSI-Ionen in P(VdF-HFP)-LiTfSI-Elektrolyten vergleichbar ist, im Gegensatz zu herkömmlichen Elektrolyten auf Polyetherbasis (zumindest wenn man ausreichend lange und unbewegliche Ketten betrachtet), in der Lithiumionen aufgrund der starken Wechselwirkung mit den Polymerketten deutlich langsamer sind [97, 115, 98, 116].

4.6 Zusammenfassung

Dünne Schichten auf der Basis des Copolymers P(VdF-HFP) mit den bekannten guten intrinsischen Eigenschaften wie Temperaturstabilität, niedrige Elektronenleitfähigkeit und chemischer Inertheit wurden erfolgreich durch die Zugabe von LiTfSI-Salz modifiziert. Die Gesamtleitfähigkeit konnte bei Raumtemperatur um sieben Größenordnungen auf 10^{-5} S/cm gesteigert werden. Durch die Zugabe von LiTfSI kommt es zu einer strukturellen Veränderung in den kristallinen Bereichen der teilkristallinen Copolymermatrix (Abb. 4.4). Die Bildung der γ -Phase von P(VdF) wurde durch Ramanspektroskopie bestätigt. Nach den Ramanergebnissen bildet LiTfSI Aggregate in der amorphen Phase der Copolymerfilme. Molekulardynamik-Simulationen zeigen, dass Li-

thiumionen durch vier Sauerstoffatome koordiniert werden, die zumeist von unterschiedlichen TfSI⁻-Anionen stammen. Die Salzcluster perkolieren bei höheren Salzgehalten. In Übereinstimmung mit dem Arrhenius-Verhalten der Leitfähigkeiten in den modifizierten Filmen und den ausgewerteten MD-Simulationen wird ein Hüpfmechanismus für die Bewegung von Lithiumionen durch ein Netzwerk von Salzkanälen in den amorphen Bereichen der Copolymermatrix vorgeschlagen, der durch die lokale Koordination der Lithiumionen durch Sauerstoffatome der Sulfonylgruppen der TfSI⁻-Anionen ermöglicht wird (Abb. 4.5a). Der Beitrag von Lithiumionen zur Gesamtleitfähigkeit liegt bei ca. 0,5, ermittelt über Bruce-Vincent-Messungen, die Diffusion von Li⁺ und TfSI⁻ ist vergleichbar. Damit ist der Beitrag von Lithiumionen für die Leitfähigkeit relevant und liegt im Bereich der Werte für Systeme aus Salzen und koordinierenden Polymeren [102].

5 Copolymerbasierte Elektrolytschichten: Kompositschichten mit LLZO-Partikeln

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum polymerbasierten Kompositansatz für Elektrolytschichten vorgestellt. Die Einbettung von Feststoffpartikeln in eine Polymermatrix versucht entweder die Eigenschaften der Matrix mit den Eigenschaften der Partikel zu kombinieren, oder zielt auf eine Veränderung der Struktur der Polymermatrix ab, die die gewünschten Eigenschaften verstärkt. Die P(VdF-HFP)-Matrix wurde zusätzlich zur Modifizierung mit Lithiumsalz (siehe Kapitel 4) mit funktionalen Partikeln aus Lithiumlanthan-zirkoniumoxid (LLZO) modifiziert. Durch die Einbettung der lithiumionenleitenden Keramik soll die Leitfähigkeit der Copolymermatrix weiter gesteigert werden. Der Einfluss der Partikel auf die Morphologie, Struktur und die elektrischen Eigenschaften der Kompositschichten wurde untersucht.

Durch die Einbettung von kubischem LLZO, das eine Lithiumleitfähigkeit von 10^{-4} S/cm bei Raumtemperatur aufweist [57, 58], könnte ein zusätzlicher Leitungspfad für Lithiumionen entlang perkolierender Partikel gebildet werden. Es ist aber auch denkbar, dass sich im Grenzbereich der Partikel mit der Copolymermatrix eine veränderte Struktur im Copolymer bildet oder sich Lithiumsalz anreichert, sodass hier zusätzliche Leitpfade für Lithiumionen entstehen [117]. Den Einfluss der Partikel auf die Copolymermatrix nachzuvollziehen und ein Verständnis der Lithiumionenleitung in diesen Kompositmaterialien zu entwickeln, ist ein entscheidender Schritt zur weiteren Modifizierung von nicht-koordinierenden (Co)polymeren, wie zum Beispiel P(VdF-

HFP).

5.1 Charakterisierung des synthetisierten LLZO

Das Ausgangsmaterial wurde mittels Festkörpersynthese hergestellt. Details sind in Abschnitt 2.1.3 beschrieben. Das synthetisierte Material wurde mittels Ramanspektroskopie, sowie Röntgenbeugungsdaten und einer Rietveldverfeinerung charakterisiert.

In den Ramanmessungen zeigt die kubische Struktur, bedingt durch die höhere Symmetrie und delokalisierte, mobile Lithiumionen, die zwischen den möglichen Positionen migrieren [118], deutlich breitere Signale, während die tetragonale Form eine feinere Aufspaltung der Banden und zusätzliche Signale aufweist [119]. Die Messungen an dem synthetisierten Material passen gut zu publizierten Ramanspektren von aluminiumdotiertem kubischem LLZO [119, 118].

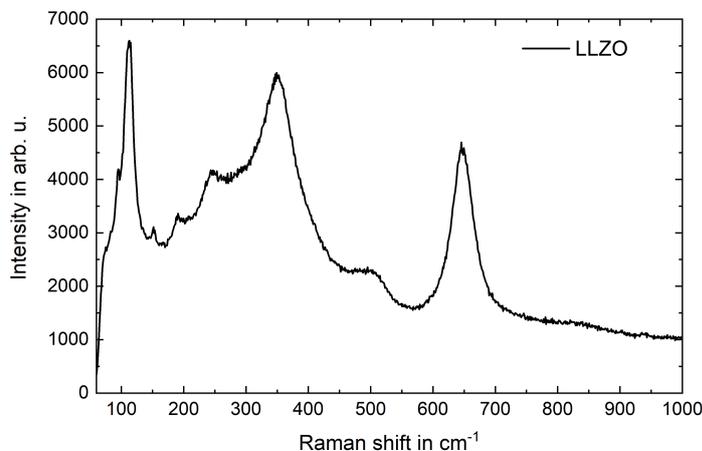


Abbildung 5.1: Ramanspektrum des synthetisierten $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Pulvers.

Abbildung 5.1 zeigt das Ramanspektrum des hergestellten Pulvers. Das starke Signal zwischen 100 und 150 cm^{-1} kann den schweren Lanthankationen zugeordnet werden und die starke Bande bei 650 cm^{-1} resultiert aus Streck-schwingungen der Zr-O-Bindungen. Im Bereich von $200 - 500\text{ cm}^{-1}$ liegen die Banden von LiO_6 und LiO_4 , die je nach Besetzung der unterschiedlichen Lithiumpositionen und der Mobilität der Ionen unterschiedlich stark ausgeprägt bzw. verschoben sind. Das Ramanspektrum des synthetisierten LLZO

zeigt zwei breite Banden mit Maxima bei ≈ 250 und 350 cm^{-1} . In der lithiumreichen kubischen $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) Struktur ist vor allem die verzerrte oktaedrische Position (96h) besetzt [25]. Diese Position ist niedriger symmetrisch, als die oktaedrische Position (48g) für Lithium in lithiumärmeren kubischen Garnetstrukturen, wie $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6,5}\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$. Lithium ist deshalb in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ stärker delokalisiert als in den lithiumärmeren Verbindungen [118]. Das synthetisierte LLZO-Pulver scheint in der lithiumreichen kubischen Struktur vorzuliegen. Die Lithiumionen besetzen vor allem die oktaedrischen Positionen im Kristall, sind delokalisiert und mobil.

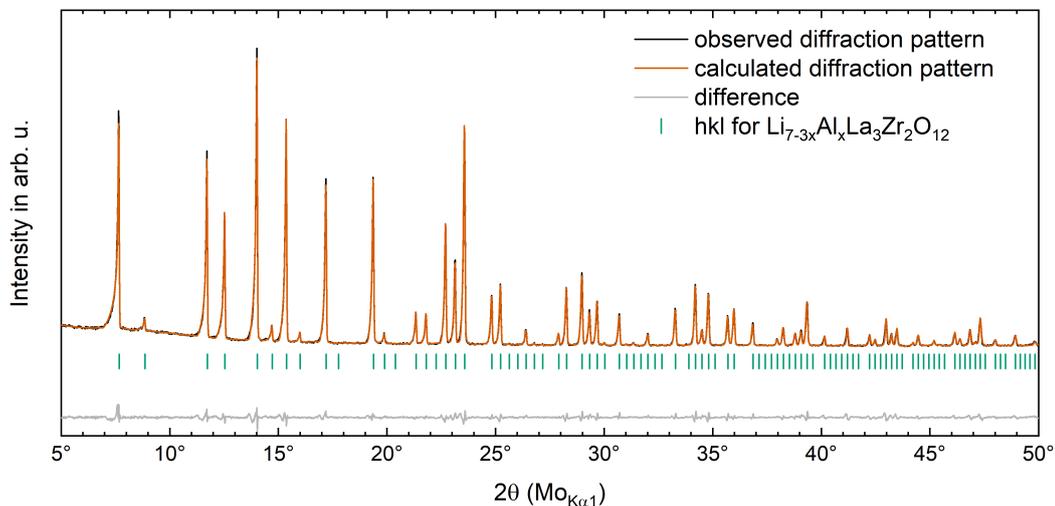


Abbildung 5.2: Rietveldverfeinerung der Struktur von $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in der Messung des synthetisierten Pulvers, $R_{wp} = 10,7$. Es gibt keinen Hinweis auf Fremdphasen. Zell- und Atomparameter der Verfeinerung sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die Ergebnisse aus den Ramanmessungen konnten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestätigt werden. In Abbildung 5.2 ist die Rietveldverfeinerung der Struktur von kubischem LLZO zur Interpretation der Messung des hergestellten Pulvers dargestellt. Die verfeinerten Zell- und Atomparameter sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Ausgangsparameter für die Verfeinerung der kubischen Struktur sind der Publikation von Buschmann *et al.* [60] entnommen. Alle Reflexe in dem gemessenen Diffraktogramm können mit der Struktur von kubischem LLZO erklärt werden. Das hergestellte Pulver zeigt in den Diffraktogrammen keine Hinweise auf Fremdphasen oder

Tabelle 5.1: Zell-/Atomparameter der Rietveldverfeinerung aus Abb. 5.2. Besetzungen, die mit * markiert sind, wurden anisotrop verfeinert. (Detaillierte Ergebnisse im Anhang in Tabelle 1)

Atom- pos.	Wyc.- pos.	Zellparameter			B_{iso}	Bes.
		Wert in Å	a	V		
			12,98817(6)	2191,01 Å ³		
		x	y	z		
Li1	24d	1/8	0	3/4	0,003(5)	1,0(15)
Al1	24d	1/8	0	3/4	0,003(5)	0,0(3)
Li2	96h	0,114(10)	0,6918(8)	0,588(8)	0,4(3)	0,4(3)
La1	24c	0	1/4	1/8	0,0065(6)*	1,1(7)
Zr1	16a	0	0	0	0,0037(5)*	1,1(7)
O1	96h	-0,0316(4)	0,0554(4)	0,1501(5)	0,012(4)*	1,2(7)

unreagierte Ausgangsstoffe. Die Verfeinerung ist stabil und die Genauigkeit der meisten Verfeinerungsparameter ist hinreichend. Die Verfeinerungen der Besetzungen für die einzelnen Atompositionen sind mit relativ großen Ungenauigkeiten behaftet und mit Vorsicht zu interpretieren. Die Dotierung mit Aluminium spiegelt sich in den Besetzungen nicht wieder. Die Atomposition für Lithium und Aluminium konnten nicht genau bestimmt werden, bedingt durch die geringe Anzahl an Elektronen der Atome und dem daraus resultierenden geringen Streuquerschnitt vor allem im Vergleich zu den schweren Zirkonium- und Lanthanatomen. Die Verfeinerung der Lithiumbesetzungen in den Garnetstrukturen in Röntgenbeugungsdaten von Pulvern ist generell nicht sehr genau, da diese Positionen nicht voll besetzt sind und vermutet wird, dass sich Lithiumcluster bilden, bzw. unterschiedliche lokale Umgebungen innerhalb der Kristallstruktur auftreten [120]. Eine Verfeinerung der Struktur ohne die zusätzliche Aluminiumlage (Al1), wie in [60] und [120], führt zu keinen besseren Ergebnissen und größeren Ungenauigkeiten der Besetzungen für die schwereren Atome. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind im Anhang (Abb. 10 und Tabellen 2 und 3) zusammengestellt. Die Diffraktogramme und die Rietveldverfeinerung bestätigen dennoch die Synthese von kubischem LLZO, der Dotiergrad der Einwaage konnte nicht bestätigt werden. Es wird von einer Dotierung mit Al auf der 24d Lage ausgegangen, wie in der Literatur [60] besprochen.

5.2 Einbettung der LLZO-Partikel in die Copolymermatrix

Die Suspensionen für die Schichtherstellung wurden wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben hergestellt. In der Linearbeschichtungsanlage wurden Schichten mit einer Rakelbreite von 5 cm und Rakelhöhe von 100 μm auf Aluminiumfolie aufgetragen. Für die bessere Handhabung der Schichten wurden zwei Schichten übereinander gerakelt. Die Schichten haben eine Dicke von ca. 20 μm . Für die Untersuchungen des Einflusses der Keramikpartikel auf die Schichteigenschaften wurde die P(VdF-HFP)-Matrix mit 10 Gew.-% LiTfSI modifiziert und die Menge an LLZO-Partikeln zwischen 5 und 45 Gew.-% zum gesamten Feststoffgehalt variiert.

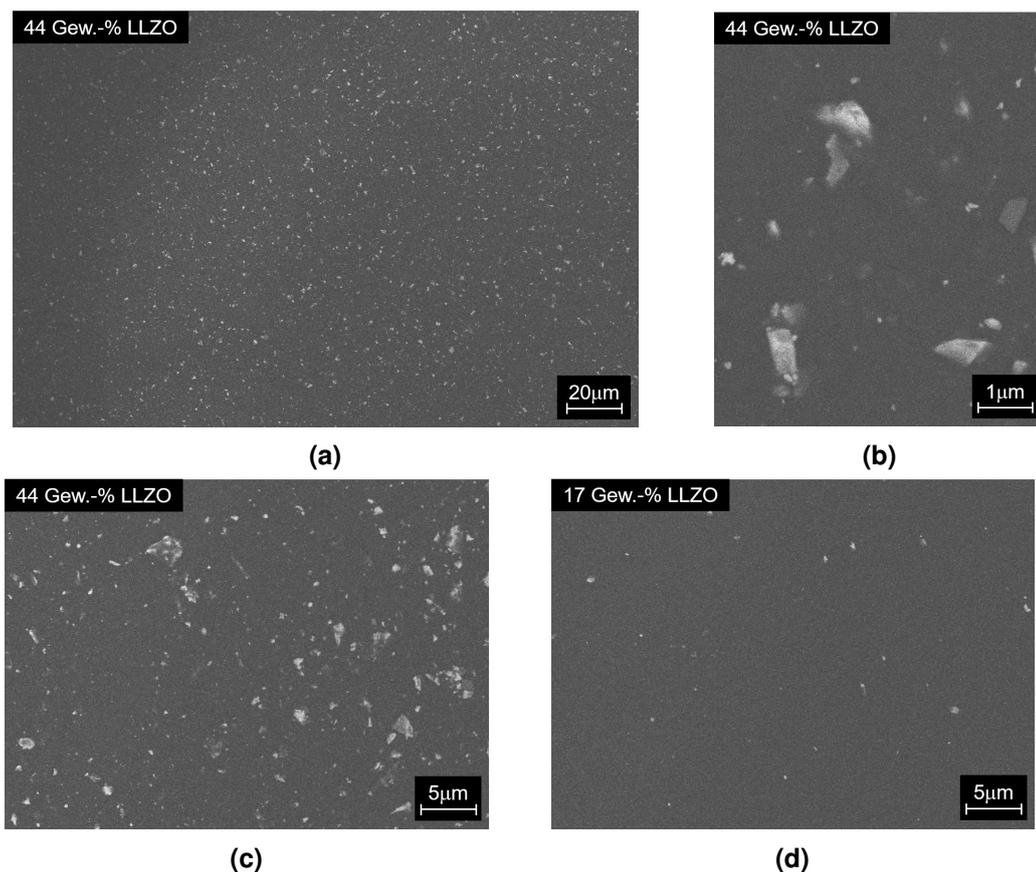


Abbildung 5.3: Rückstreuelektronenaufnahmen (5 kV Beschleunigungsspannung) der polymerbasierten Kompositschichten mit LLZO; (a) 500-fache Vergrößerung (b) 10.000-fache Vergrößerung (c) 2.000-fache Vergrößerung einer Schicht mit 44 Gew.-% LLZO und (d) 2.000-fache Vergrößerung einer Schicht mit 17 Gew.-% LLZO.

Lichtmikroskopieaufnahmen, sowie Rasterelektronenmikroskopieabbildungen zeigen eine gleichmäßige Verteilung der Partikel in der Copolymermatrix, es bilden sich keine Agglomerate (Abb. 5.3a). Die LLZO Partikel zeigen eine relativ weite Größenverteilung im Bereich von ca. 50 nm bis wenige μm . Die Größe der Partikel ist damit wesentlich kleiner als die Gesamtschichtdicke. Nach den REM-Abbildungen ist die Menge an LLZO-Partikeln auch in den Schichten mit 44 Gew.-% zu gering, um perkolierende Leitfähigkeitspfade für die Lithiumionen zu bilden (Abb. 5.3a-5.3c). Die Partikel liegen isoliert vor und sind von Copolymermatrix umgeben. Schichten mit weniger LLZO zeigen wie erwartet deutlich weniger Partikel (Abb. 5.3d). Die Größenverteilung der Partikel scheint in der dargestellten Schicht in Abb. 5.3d deutlich geringer. Evtl. ist ein geringerer Feststoffgehalt beim Mahlen der Suspensionen von Vorteil, um geichmäßigere Partikelgrößenverteilungen zu erhalten.

In Abbildung 5.4 sind Röntgendiffraktogramme (XRD) und Ramanspektren von Kompositschichten im Vergleich zu reinem LLZO und modifizierten Copolymerschichten ohne LLZO gezeigt. Das Diffraktogramm der Kompositschicht (Abb. 5.4a) zeigt aufgrund der semikristallinen Copolymermatrix aus leichten Elementen ein schlechteres Signal zu Rauschverhältnis, als die Messung des reinen LLZO Pulvers. Die schmalen Reflexe können der kubischen Struktur von LLZO zugeordnet werden. Im Bereich von 10° ist ein breites Signal mit Schulter zu kleineren Winkeln zu erkennen, welches der kristallinen Phase in der Copolymermatrix zugeordnet werden kann. Das Verhältnis dieser Reflexe und ihre Position lassen auf die γ -Phase von P(VdF) schließen. Sie sind identisch mit den Reflexen, die in Diffraktogrammen von modifizierten Copolymerschichten aus P(VdF-HFP) und LiTfSI zu sehen sind (vgl. orange-farbener Graph in Abb. 5.4a und Abb. 4.4a in Abschnitt 4.3). Mit # sind Reflexe markiert, die weder der kubischen Struktur von LLZO, noch den kristallinen Phasen der Copolymermatrix zugeordnet werden können. Sie sind vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen. Der qualitative Vergleich der Reflexpositionen der kubischen Struktur von LLZO lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich die Feststoffpartikel durch die Einbettung in die modifizierte Copolymermatrix nicht verändern und ihre Kristallstruktur beibehalten. Die kristalline Phase des Copolymers ist, wie auch in LiTfSI-modifizierten Schichten, die γ -Phase.

Im Ramanspektrum der Kompositschicht in Abbildung 5.4b sind die Banden

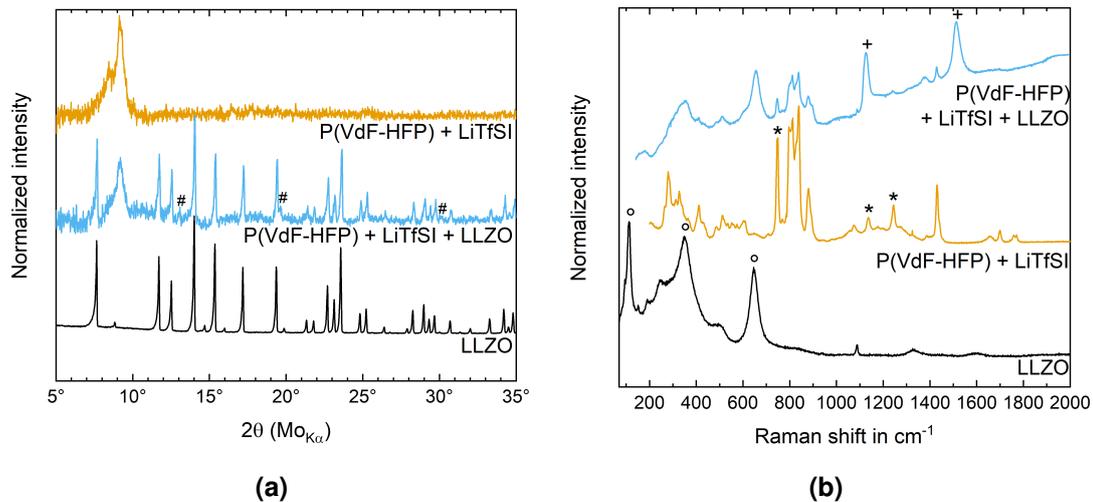


Abbildung 5.4: Vergleich der Messungen an reinem LLZO-Pulver, Schichten mit LiTfSI und den copolymerbasierten Kompositschichten; **(a)** Röntgendiffraktogramme und **(b)** Ramanmessungen. Markierte Reflexe in den Diffraktogrammen (#) sind vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, sie stammen weder von LLZO, noch von den kristallinen Polymerdomänen. Markierte Banden in den Ramanspektren sind charakteristisch für das Salz (*) und das LLZO (°), bzw. entstehen durch die Zugabe von LLZO zur Copolymersuspension (+).

der Copolymermatrix deutlich zu erkennen. Sie bestätigen die XRD-Ergebnisse. Die Copolymermatrix zeigt starke Banden der polaren γ -Phase von P(VdF). Außerdem sind die Banden des TfSI⁻-Anions deutlich zu erkennen (*). Eine detaillierte Beschreibung der Banden für die Copolymer- und Salzbanden ist in Abschnitt 4.3 zu finden. Die relativ breiten Banden bei 350 und 650 cm⁻¹ von kubischem LLZO sind eindeutig zu erkennen. Die Einbringung der LLZO-Partikel in die Copolymermatrix scheint die Struktur der Partikel und die Verteilung des Lithiums in der Struktur nicht zu verändern. Die eingebetteten Partikel liegen in der kubischen Struktur vor, Lithium besetzt hauptsächlich die verzerrte oktaedrische Position und ist stark delokalisiert. Zusätzlich bilden sich durch die Zugabe von LLZO Banden bei 1128 und 1516 cm⁻¹ (+), die keinem der Ausgangsstoffe zugeordnet werden können und auf eine strukturelle Änderung in der Copolymermatrix hindeutet.

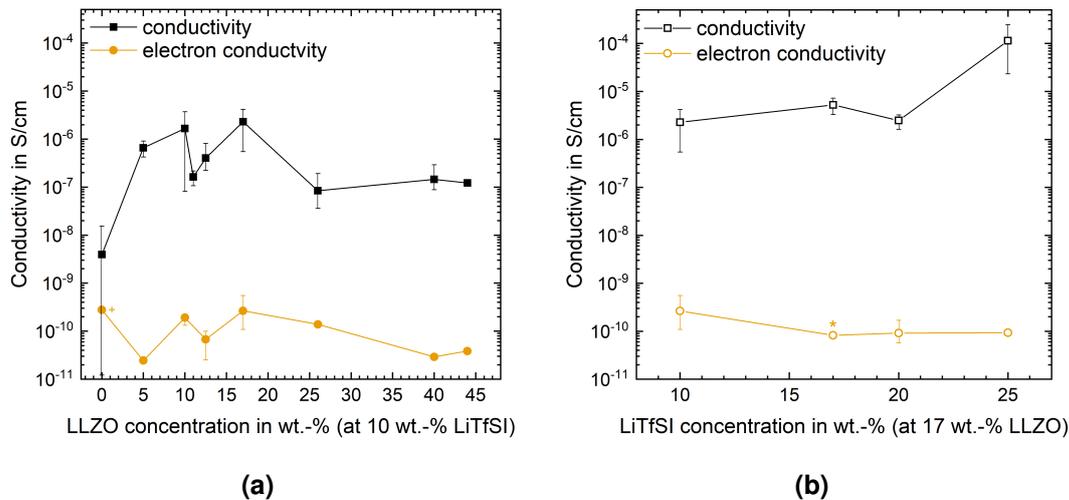


Abbildung 5.5: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit **(a)** der LLZO-Konzentration bei konstantem LiTfSI-Gehalt von 10 Gew.-% und **(b)** der LiTfSI-Konzentration bei konstantem LLZO-Gehalt von 17 Gew.-%. Gesamtleitfähigkeiten (schwarze Quadrate) stammen aus Impedanzmessungen und Elektronenleitfähigkeiten (gelbe Kreise) aus DC-Polarisationsmessungen bei 500 mV (Messpunkte mit (+) bei 1 V, mit (*) bei 200 mV). Dargestellt ist der Mittelwert aus unterschiedlichen Messungen an Proben der selben Konzentrationen, sowie die maximale und minimale ermittelte Leitfähigkeit.

5.3 Einfluss auf die Leitfähigkeit

Für Schichten mit 10 Gew.-% LiTfSI und unterschiedlichen Konzentrationen an LLZO wurden die Elektronen-, sowie die Gesamtleitfähigkeit ermittelt. Die aus Polarisationsmessungen extrahierten Elektronenleitfähigkeiten (gelbe Kreise in Abb. 5.5a) liegen im Bereich von $2 - 30 \cdot 10^{-11}$ S/cm und zeigen keine signifikante Veränderung in Abhängigkeit der Gewichtskonzentration von LLZO in den polymerbasierten Kompositschichten. Die ermittelten Leitfähigkeiten aus Impedanzmessungen (schwarze Quadrate in Abb. 5.5a) steigen durch die Zugabe von LLZO um mehrere Größenordnungen im Vergleich zu ausschließlich mit LiTfSI modifizierten Schichten. Für Konzentrationen von 10 – 20 Gew.-% LLZO wird ein Maximum für die Leitfähigkeit erreicht, während sie für höhere LLZO-Konzentrationen wieder niedriger ist. Der maximale Wert von $2,29 \cdot 10^{-6}$ S/cm wurde für eine LLZO Konzentration von 17 Gew.-% gemessen. Das Maximum der Leitfähigkeit bei relativ geringen LLZO-Konzentrationen passt gut zu den aktuellen Ergebnissen anderer Fachgruppen [36, 121, 122]. In einer Studie zu P(VdF) modifiziert durch

die Zugabe von LiClO_4 und $\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_{12}$ wurde ein Optimum für die Garnetpartikelkonzentration von 10 Gew.-% ermittelt [36], die Modifizierung einer PEO-P(VdF)-Matrix mit LiTfSI zeigt ein Maximum für die Leitfähigkeit bei 10 Gew.-% $\text{Li}_{6,2}\text{Ga}_{0,1}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{O}_{12}$ [121]. Lu *et al.* [122] ermittelten ein Maximum für die Lithiumionenleitfähigkeit bei ca. 12,5 Gew.-% Garnetkeramikpartikeln ($\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$) in einer Matrix aus P(VdF-HFP) und LiTfSI (25 Gew.-%). Sie führen die Steigerung der Leitfähigkeit auf die Bildung von effektiven Lithiumleitfähigkeitspfaden entlang der Grenzfläche von Partikeln und amorpher Copolymermatrix zurück. Und schlussfolgern, dass für höhere Konzentrationen die Agglomeration der Keramikpartikel die Leitfähigkeit reduziert.

Die hier ermittelte optimale LLZO-Konzentration von 17 Gew.-% LLZO bei 10 Gew.-% LiTfSI deutet darauf hin, dass sich Lithiumionen nicht über perkolierende Partikel bewegen. Die Zugabe von LLZO-Partikeln scheint zu einer Veränderung in der modifizierten Copolymermatrix zu führen, die für die zusätzliche Steigerung der Leitfähigkeit verantwortlich ist.

Die Erhöhung der Salzkonzentration für Schichten mit einer LLZO-Konzentration von 17 Gew.-% zeigt eine weitere Steigerung der Gesamtleitfähigkeit (schwarze, offene Quadrate in Abb. 5.5b) bei weiterhin niedriger Elektronenleitfähigkeit (gelbe, offene Kreise in Abb. 5.5b) von 10^{-10} S/cm. Mit zunehmender Salzkonzentration steigt die Leitfähigkeit und erreicht für 25 Gew.-% LiTfSI $1,14 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

5.4 Strukturelle Veränderung der Copolymermatrix

In Abbildung 5.6 sind die Ramanspektren der mit unterschiedlichen Salz- und Feststoffgehalten modifizierten Schichten dargestellt. Reine Copolymerfilme zeigen die charakteristischen Banden der α -Phase von P(VdF) (vgl. Abb. 3.2c und ausführliche Beschreibung in Abschnitt 3.3), durch die Zugabe von Salz wird die Bildung der γ -Phase begünstigt und charakteristische Banden des TfSI⁻-Anions sind deutlich zu erkennen (siehe schwarze und orange Graphen in Abb. 5.6 im Vergleich und die ausführliche Analyse in Abschnitt 4.3).

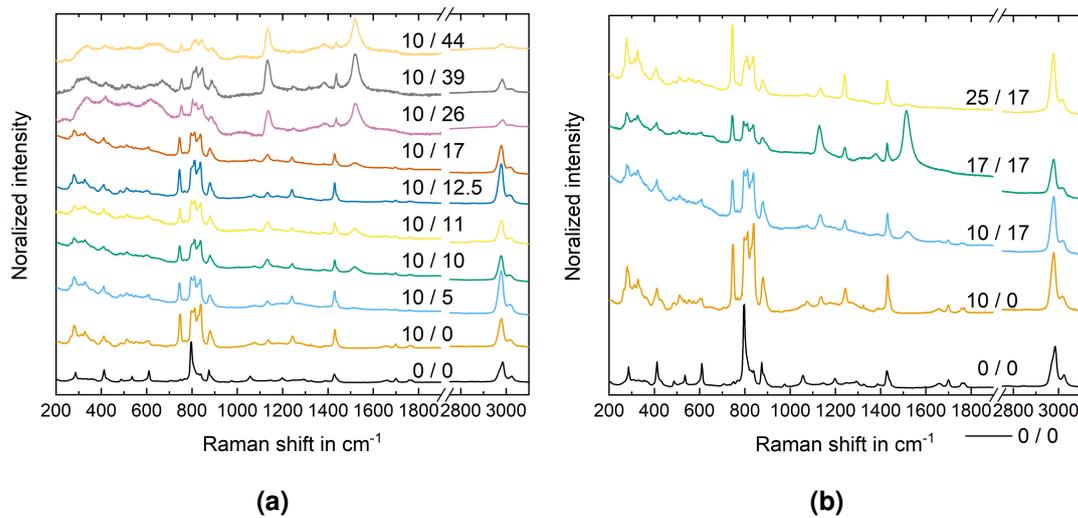


Abbildung 5.6: Ramanmessungen der Proben mit (a) unterschiedlichen LLZO-Konzentration bei konstantem LiTfSI-Gehalt von 10 Gew.-% (10 / X) und (b) unterschiedlichen LiTfSI-Konzentration bei konstantem LLZO-Gehalt von 17 Gew.-% (X / 17), sowie eine reine Copolymerschicht (schwarz, 0/0) und nur mit Salz modifizierte Schicht (orange, 10/0) in beiden Graphen zum Vergleich. Die Spektren sind gemittelt über mind. 3 Messungen und für eine bessere Vergleichbarkeit normiert.

Vor allem für höhere Konzentrationen von LLZO in den Kompositschichten zeigen die Spektren im Bereich von 300 – 700 cm⁻¹ eine Intensitätszunahme (Abb. 5.6a, oberste drei Kurven mit höchsten LLZO-Gehalten), die durch die starken breiten Banden von LLZO bei 350 und 650 cm⁻¹ (vgl. Abb. 5.1) erklärt werden kann. Die Zugabe von LLZO führt außerdem zur Bildung von zwei markanten Banden bei 1128 und 1516 cm⁻¹, die keinem der Ausgangsmaterialien zugeordnet werden können und zur Reduktion der Intensität der Banden bei 2980 cm⁻¹, die aus symmetrischen CH₂-Streckschwingungen in der Copolymermatrix resultieren. Die Erhöhung der Salzkonzentration bei 17 Gew.-% LLZO (Abb. 5.6b) führt vor allem zu stärkeren Intensitäten der charakteristischen TfSI⁻-Banden bei ca. 750 und 1245 cm⁻¹ im Vergleich zu den Polymerbanden.

5.5 Leitfähigkeitsmechanismus

Bei der Herstellung der Suspensionen und Kompositschichten ist aufgefallen, dass sich einige Suspensionen orange-hellbraun färbten (siehe Foto unterschiedlicher Schichten in Abb. 11 im Anhang). Eine Kontamination durch

das Mahlen in der Kugelmühle konnte ausgeschlossen werden. Das Mahlen von Suspensionen ohne LLZO führt zu keiner Verfärbung und Ramanmessungen der Schichten zeigen keine zusätzlichen Banden. Die Verfärbung kann ein Hinweis auf eine strukturelle Veränderung der Copolymermatrix sein.

Zhang *et al.* [36] untersuchten Kompositschichten aus Ta-dotiertem LLZO in P(VdF) hergestellt aus DMF-Suspensionen. Sie stellten eine intensive Braunfärbung der Schichten durch die Zugabe von Ta-dotierten LLZO-Partikeln fest. Das Lanthanatom geht nach ihren Infrarotspektren (FTIR) und Kernspinresonanz(NMR)-Messungen eine Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom und der Carbonylgruppe des DMF ein, was zu einer erhöhten Elektronendichte der Amidgruppe führt. Die Stickstoffatome mit der erhöhten Elektronendichte reagieren wie Lewis-Basen und sorgen in der Suspension für eine alkalische Umgebung, in der P(VdF) dehydrofluoriert wird und Doppelbindungen ausbildet. In Ramanspektren der dunklen Kompositschichten tauchten zwei Banden bei 1121 und 1510 cm^{-1} auf, die C=C Streckschwingungen zugeordnet wurden [36]. Außerdem wurden charakteristische Banden von CH_2 -Gruppen deutlich schwächer. In ihrer Untersuchung führten Zhang *et al.* die gesteigerte Leitfähigkeit ihrer Kompositschichten auf die durch die veränderten P(VdF)-Polymerketten aktivierte Wechselwirkung zwischen dem Polymer, dem Salz und der Garnetkeramik zurück [36].

Bottino *et al.* [123] untersuchten in KOH eingetauchtes P(VdF). Sie stellten eine dunkle Braunfärbung fest, die sie ebenfalls auf die Ausbildung von Doppelbindungen in den Polymerketten zurück führten. In den untersuchten Spektren ordneten sie die neu entstandenen Banden bei 1150 und 1560 cm^{-1} C=C Streckschwingungen von Polyenen zu. Abhängig von der Länge der konjugierten Ketten zeigen Polyene Banden zwischen 1600 und 1500 cm^{-1} [124], wobei zwischen 8 und 20 Doppelbindungen konjugiert vorliegen.

Die Banden in den Ramanspektren der hier hergestellten Kompositschichten und die beobachtete leichte Verfärbung der Suspensionen deuten auf eine Dehydrofluorierung der Copolymerketten hin. Das genutzte Lösemittel enthält eine Carbonylgruppe, die mit dem Lanthanatom des LLZO wechselwirken kann [36]. Die Messungen der pH-Werte von unterschiedlichen Lösungen und Suspensionen mittels pH-Teststreifen bestätigte die Theorie der basischen Dehydrofluorierung der Copolymerketten. Reines Aceton, eine Lösung aus Aceton und Copolymer, sowie eine Lösung aus Aceton, Salz und

Copolymer zeigten einen neutralen pH-Wert von ca. 5-6. Die Suspension aus Aceton, Polymer, Salz und LLZO-Partikeln zeigte eine leichte Färbung und einen pH-Wert von 7-10. Der frische pH-Streifen war deutlich heller, mit zunehmendem Verdampfen von Aceton, färbte sich der Streifen dunkler (Abb. 12 im Anhang). Die Suspension mit LLZO-Partikeln zeigte einen deutlich ins Basische verschobenen pH-Wert. Auch wenn Aceton einen geringeren pH-Wert hat (Tabelle 3.1 in Kapitel 3) und kein Stickstoffatom enthält, wie das bei Zhang *et al.* verwendete DMF, scheint sich durch die Wechselwirkung zwischen Lösemittel und Partikeln eine basische Umgebung zu bilden, die zu einer Veränderung der Copolymermatrix führt. Die Verfärbung in den hier hergestellten Proben ist deutlich geringer, als die von Zhang *et al.* [36] und Bottino *et al.* [123] beobachtete, basiert aber auf dem selben Effekt.

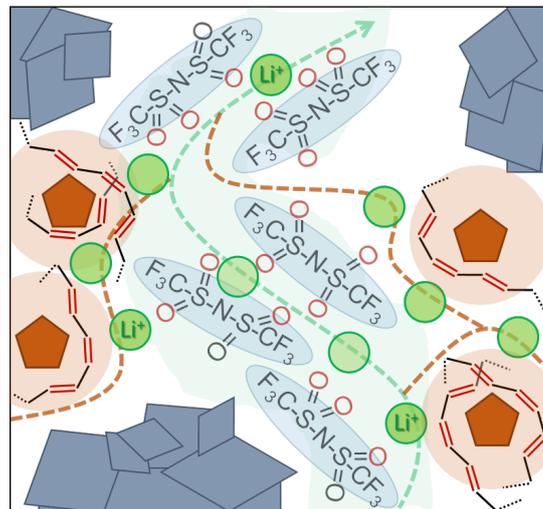


Abbildung 5.7: Vorgeschlagener Mechanismus des Lithiumionentransports über zusätzliche Leitfähigkeitspfade (gestrichelt, orange) im Grenzgebiet (hell orange hinterlegt) zwischen LLZO-Partikeln (orange Fünfecke) und amorpher Copolymermatrix. Die Lithiumionen werden durch die Wechselwirkung mit den konjugierten Doppelbindungen (rot) in den Polymerketten, die durch Hydrofluorierung in basischem Milieu entstanden sind, stabilisiert; grau: kristalline Bereiche der Copolymermatrix, grün: stabilisierte Positionen für Li^+ -Ionen, rotes O: wechselwirkende Sauerstoffatome der Sulfonylgruppen von TFSI^- .

Durch die alkalische Umgebung in den Suspensionen, werden die Copolymerketten dehydrofluoriert und bilden Doppelbindungen aus. Die gebildeten π -Bindungen ($-\text{CF}=\text{CH}-$) sind elektronenreicher als Einfachbindungen und reaktiver. Konjugierte Doppelbindungen zeigen eine Delokalisierung der Elektronendichte über einen größeren Bereich und können mit Kationen wech-

selwirken. In den Ramanspektren zeigen die Banden der kristallinen Phasen kaum eine Veränderung, was darauf hindeutet, dass die Bildung der Doppelbindungen vor allem in den amorphen Bereichen der semikristallinen Copolymermatrix stattfindet. Die charakteristischen Banden der Doppelbindungen liegen für die hier untersuchten Kompositschichten bei 1128 und 1516 cm^{-1} . Verglichen mit den in Bottino *et al.* [123] und Gavin *et al.* [124] diskutierten Werten, deuten diese Banden auf Abschnitte mit mehr als 10 konjugierten Doppelbindungen hin.

Die alkalische Umgebung entsteht, wenn den Suspensionen LLZO hinzugefügt wird. Der Effekt der Dehydrofluorierung der Polymerketten ist in den Bereichen um die LLZO-Partikel vermutlich deutlich stärker ausgeprägt, als in der restlichen Copolymermatrix. Durch die Ausbildung von konjugierten Doppelbindungen entstehen Wechselwirkungsmöglichkeiten für die Lithiumionen, die zusätzlich zu den in Abschnitt 4.4 diskutierten Leitfähigkeitspfaden vor allem im Grenzbereich zwischen den LLZO-Partikeln und amorpher Phase der Copolymermatrix für eine verbesserte Leitfähigkeit sorgen. Die vorgeschlagenen zusätzlichen Leitfähigkeitspfade für Lithiumionen sind in Abb. 5.7 schematisch dargestellt.

Für Konzentrationen um 17 Gew.-% LLZO (bei 10 Gew.-% LiTfSI) scheint die Grenzfläche zwischen Partikeln und Copolymermatrix ein Optimum zu erreichen, sodass die Leitfähigkeit ein Maximum zeigt. Für höhere Konzentrationen ist vermutlich das Verhältnis von amorpher Phase zu Partikeloberfläche nicht ideal. Die Erhöhung der Salzkonzentration spielt eine weitere wichtige Rolle. Durch die Salzzugabe könnte das Verhältnis von kristalliner zu amorpher Phase in der Copolymermatrix verändert oder zusätzliche Leitfähigkeitspfade, wie in Kapitel 4 beschrieben, erzeugt werden. Das Salz könnte sich außerdem vermehrt an der Grenzfläche zwischen Partikeln und Copolymermatrix anreichern und dort für eine höhere Leitfähigkeit sorgen.

5.6 Zusammenfassung

Die Eigenschaften der mit Salz modifizierten Copolymerschichten konnten durch die Einbettung von Lithiumlanthanzirkoniumoxidpartikeln erfolgreich weiter verbessert werden. Die Kompositschichten zeigen im Vergleich zu den

ausschließlich mit Lithiumsalz modifizierten Schichten eine Steigerung der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen bei weiterhin niedriger Elektronenleitfähigkeit.

Die eingebetteten Partikel haben eine Größe von ca. 50 nm bis wenige μm , liegen auch bei Konzentrationen von 44 Gew.-% isoliert vor und sind von modifizierter Copolymermatrix umgeben. Sie bilden keine Agglomerate oder perkolierenden Gebilde (Abb. 5.3). Das Maximum der Leitfähigkeit wird bei Schichten mit einer Salzkonzentration von 10 Gew.-% und einer Partikelkonzentration von 17 Gew.-% erreicht. Für höhere Salzkonzentrationen bei gleichbleibender Partikelkonzentration kann die Leitfähigkeit um weitere Größenordnungen gesteigert werden (Abb. 5.5).

Die Zugabe der Partikel führt zu einer veränderten Struktur der Copolymermatrix. Durch die Wechselwirkung zwischen Lösemittel und Partikeln verschiebt der pH-Wert der Suspensionen ins Basische, was zu einer Dehydrofluorierung der Copolymerketten führt. Die Position der charakteristischen Ramanbanden der entstehenden Doppelbindungen deuten auf Bereiche in der Copolymermatrix mit mehr als 10 konjugierten Doppelbindungen hin. Diese können mit den Lithiumionen wechselwirken und bilden zusätzliche Koordinationsstellen. Die deutlich gesteigerte Leitfähigkeit wird auf die Ausbildung von zusätzlichen Leitfähigkeitspfaden entlang der Grenzflächen zwischen Partikeln und amorpher Copolymermatrix zurückgeführt. In diesen Bereichen können Lithiumionen durch die Wechselwirkung mit den Doppelbindungen in der funktionalisierten Copolymermatrix stabilisiert werden (Abb. 5.7). Es reichert sich vermutlich auch mehr Salz an diesen Grenzflächen an. Bei einer Steigerung der Salzkonzentration bilden sich weitere Leitfähigkeitspfade, wie in Kapitel 4 Abschnitt 4.4 beschrieben, was die weitere Erhöhung der Leitfähigkeit erklärt.

6 Copolymerbasierte Kathodenschichten

Auch für Kathodenschichten kann der Ansatz der polymerbasierten Kompositschichten genutzt werden, um eine flexible aber kathodisch aktive funktionale Schicht zu erhalten [125, 69, 126]. Ziel sind homogene Schichten, die zum einen stabil und flexibel sind und auf der anderen Seite möglichst viel reaktive Oberfläche der aktiven Partikel enthalten.

Hier soll LiFePO_4 als aktives Kathodenmaterial genutzt werden. Details zur Struktur des Materials und der Ein- und Auslagerung von Lithium sind in Abschnitt 2.1.4 beschrieben. Für eine effektive Kathodenschicht muss eine möglichst große Oberfläche des Kathodenmaterials zugänglich sein. Deshalb werden kleine Partikel in eine modifizierte Copolymermatrix eingebettet, in der sich die frei werdenden Lithiumionen und Elektronen schnell zur Elektrolytschicht bzw. zum Elektronenkollektor bewegen können.

P(VdF-HFP) wird analog zu den Arbeiten in Kapitel 4 mit Lithiumsalz modifiziert. Zusätzlich wird die Elektronenleitfähigkeit durch die Zugabe von feinem Kohlenstoffpulver erhöht. Es wurden Schichten mit unterschiedlichen Modifizierungen und Zusammensetzungen hergestellt und deren Morphologie, Struktur und elektrische Eigenschaften untersucht. Hier liegt der Fokus auf dem Verständnis der Modifizierung der Copolymermatrix, sowie dem Einfluss des verwendeten Lösemittels für die Herstellung der Schichten. Die kathodische Aktivität der reaktiven Partikel wurde in Batteriezellen mit flüssiger Elektrolytlösung und Lithiummetall als Referenz- und Gegenelektrode in zykelvoltammetrischen Messungen analysiert. Nach der Charakterisierung der Kathodenschichten wurden auch Kombinationen aus Elektrolyt- und Kathodenschicht in der Linearbeschichtungsanlage übereinander gerakelt. In einem Machbarkeitsnachweis konnte gezeigt werden, dass sich die Schichtkombination basierend auf demselben Copolymer mit der individuellen Mo-

difizierung der funktionalen Schichten für den Einsatz in Lithiumionenbatterien eignet.

6.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

LiFePO₄

Vor der Herstellung der Schichten wurde das Ausgangsmaterial mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) auf seine Struktur und mögliche Verunreinigungen hin untersucht. Es wurde eine Rietveldverfeinerung der Struktur von LiFePO₄ gemacht, um die Diffraktogramme des LiFePO₄-Pulvers zu interpretieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.1 und Tabelle 6.1 zusammengefasst. LiFePO₄ kristallisiert in der Olivinstruktur mit orthorombischer Raumgruppe *Pnma*. Lithium sitzt auf oktaedrischen Positionen und kann sich in *b*-Richtung durch den Kristall bewegen [63, 64]. Die Struktur von LiFePO₄ ist in Abbildung 2.4a in Abschnitt 2.1.4 gezeigt. Alle Reflexe im Diffraktogramm des Pulvers können mit der Struktur von LiFePO₄ beschrieben werden. Es gibt keinen Hinweis auf Verunreinigungen.

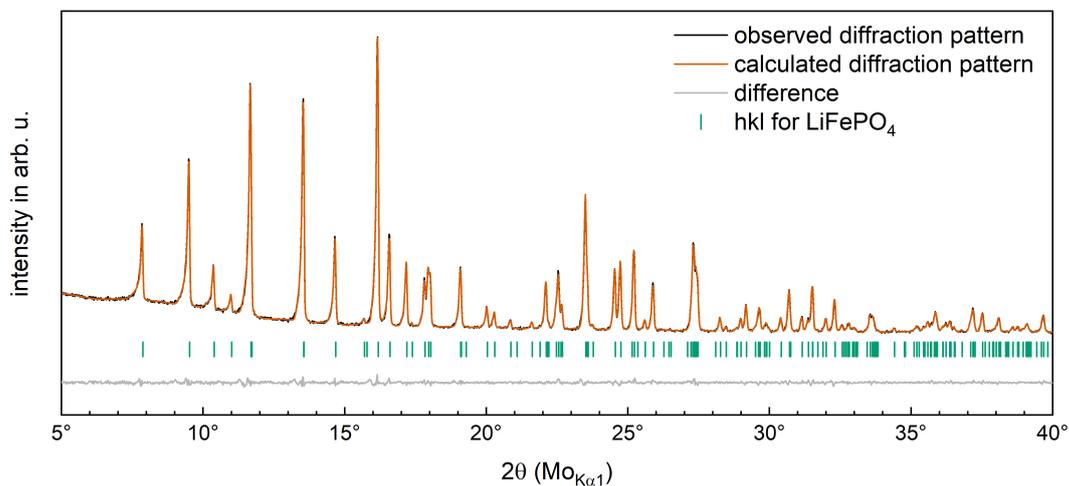


Abbildung 6.1: Rietveldverfeinerung der Struktur von LiFePO₄ in der Messung des Ausgangsmaterials, $R_{wp} = 7.70$. Es gibt keinen Hinweis auf Fremdphasen. Zell- und Atomparameter der Verfeinerung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

In Abbildung 6.2 sind Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen des Pulvers

Tabelle 6.1: Zell-/Atomparameter der Rietveldverfeinerung aus Abb. 6.1.

Zellparameter		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	V	
Wert in Å		10,32687(8)	6,00631(5)	4,69071(4)	290,948(4) Å ³	
Atompos.	Wyc.-pos.	x	y	z	B _{iso}	Bes.
Li1	4 <i>a</i>	0	0	0	0,035(4)	1,0(4)
Fe1	4 <i>c</i>	0,28223(7)	1/4	0,9743(2)	0,0049(3)	0,9(4)
P1	4 <i>c</i>	0,09465(14)	1/4	0,4172(3)	0,0027(6)	0,9(4)
O1	4 <i>c</i>	0,0982(4)	1/4	0,7447(8)	0,0145(16)	1,0(4)
O2	4 <i>c</i>	0,4565(5)	1/4	0,2052(7)	0,0188(18)	1,0(4)
O3	8 <i>d</i>	0,1660(3)	0,0449(5)	0,2850(4)	0,0057(11)	0,9(4)

bei unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt, an Hand derer die Partikelgrößen abgeschätzt wurden. Die meisten Partikel haben eine Größe zwischen 100 und 200 nm, die Partikelgrößenverteilung liegt im Bereich von ca. 60 nm bis 2µm.

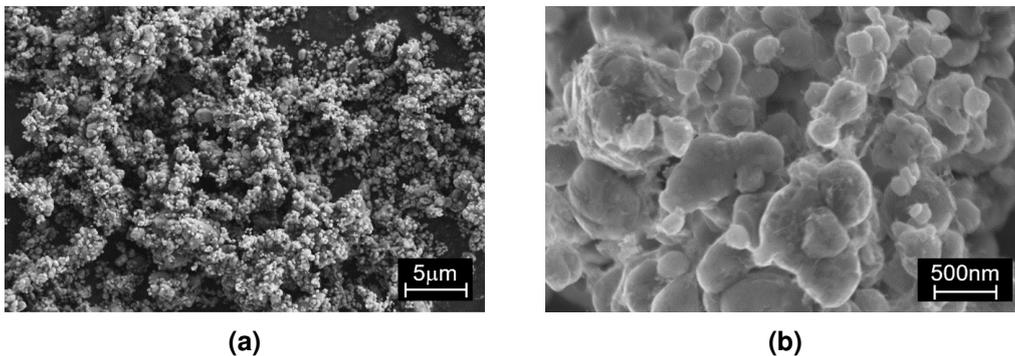


Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (5 kV Beschleunigungsspannung, Sekundärelektronen) von LiFePO₄-Pulver mit (a) 2.000-facher Vergrößerung und (b) 20.000-facher Vergrößerung.

6.2 Modifizierung der Copolymermatrix

Das leicht verarbeitbare Copolymer P(VdF-HFP) soll auch für die Kathodenschichten die Matrix bilden, sodass bei der späteren Kombination von Kathoden- und Elektrolytschicht keine zusätzlichen Grenzflächenwiderstände auftreten. LiFePO₄ soll als aktives Kathodenmaterial in die flexible Copolymer-

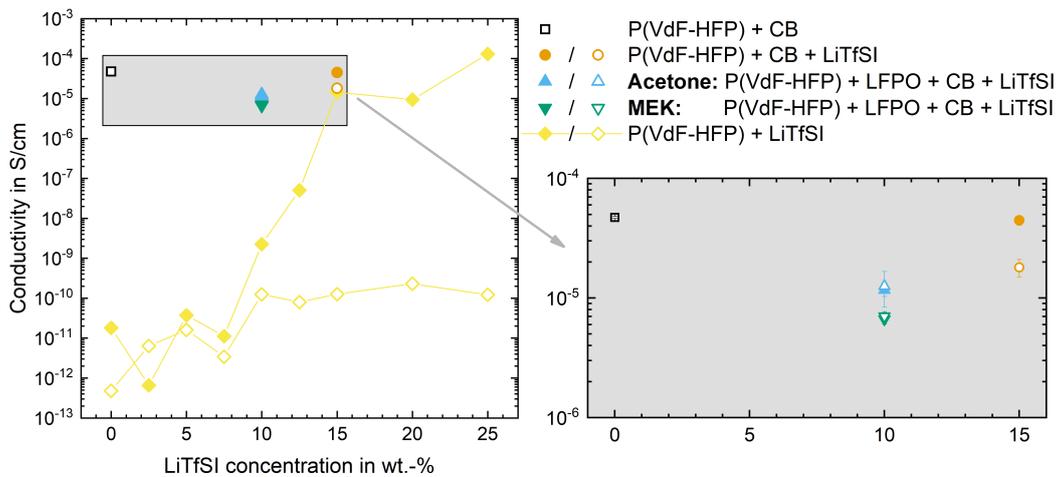


Abbildung 6.3: Gesamt- und Elektronenleitfähigkeiten ermittelt aus Impedanzmessungen (ausgefüllte Symbole) und Polarisationsmessungen (offene Symbole) der modifizierten Copolymermatrix für Kathodenschichten (schwarz, orange), Kathodenschichten aus Aceton- bzw. MEK-Suspension (blau bzw. grün) im Vergleich zu ausschließlich mit LiTfSI modifizierten Elektrolytschichten (gelb).

matrix eingebettet werden. Bei der Lithiumauslagerung aus LiFePO_4 wird ein Elektron, sowie ein Lithiumion frei. Während ersteres zum Elektronenkollektor wandern soll und über den äußeren Stromkreis abgegriffen wird, muss das Lithiumion zur Anode gelangen. Die Copolymermatrix, die die aktiven Kathodenpartikel umgibt muss für Elektronen, sowie für Lithiumionen leitfähig sein. Da das Copolymer elektrisch isolierend ist, muss es für den Einsatz in Kompositschichten als Kathode in Lithiumionenbatterien durch die Zugabe von Additiven modifiziert werden. Durch die Zugabe von Lithiumsalz wird die Gesamtleitfähigkeit der Copolymermatrix, wie in Kapitel 4 Abschnitt 4.4 beschrieben, erhöht. Zusätzlich soll die Elektronenleitfähigkeit durch die Zugabe von feinem Kohlenstoffpulver (*carbon black*, CB) erhöht werden.

Schichten aus Copolymer, modifiziert durch die Zugabe von CB bzw. CB und LiTfSI wurden in der Linearbeschichtungsanlage aus MEK-Suspensionen hergestellt und ihre elektrischen, sowie strukturellen Eigenschaften untersucht.

6.2.1 Elektrische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit wurde über DC-Polarisationsmessungen ermittelt. Außerdem wurden Impedanzmessungen zur Ermittlung der Gesamtleit-

fähigkeit gemacht. In Abbildung 6.3 sind die ermittelten Leitfähigkeiten für die modifizierte Copolymermatrix für die Kathodenschichten im Vergleich zu ausschließlich mit LiTfSI modifizierten Schichten dargestellt. Für P(VdF-HFP)-Schichten, die mit ca. 2,5 Gew.-% CB modifiziert wurden, liegt die ermittelte Elektronenleitfähigkeit bei $4,73 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ (schwarzes Quadrat). Die Zugabe von CB steigert die Elektronenleitfähigkeit um 8 Größenordnungen im Vergleich zu reinen P(VdF-HFP)-Schichten, $4,81 \cdot 10^{-13} \text{ S/cm}$ (gelbe offene Raute). Die Impedanzmessungen zeigen sehr geringe Phasenverschiebungen die bei höheren Frequenzen bei quasi null liegen, d.h. der kapazitive Anteil der Impedanz ist sehr gering (vgl. Gleichung 2.2). Das Bild wird durch die ermittelten Impedanzen bestätigt. Über den gesamten Frequenzbereich zeigt sich ein konstanter Wert für den realen Anteil der Impedanz, Z' , während der imaginäre Anteil, Z'' , deutlich niedriger ist. Die mit CB modifizierten Schichten zeigen ein dominant ohmsches Verhalten, unabhängig von der Zugabe von LiTfSI. Für die mit CB und 15 Gew.-% LiTfSI modifizierten Schichten liegt die ermittelte Gesamtleitfähigkeit bei $4,47 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ und die Elektronenleitfähigkeit bei $1,80 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ (orange Kreise).

Die Modifizierung der Copolymermatrix mit CB und LiTfSI führt zu Leitfähigkeiten für die Ionen, sowie Elektronen im Bereich von 10^{-5} S/cm und ermöglicht damit den Fluss der Ladungsträger zu den aktiven Partikeln bzw. zur Anode und zur Elektronenkollektorschicht.

6.2.2 Strukturelle Eigenschaften

In Abbildung 6.4 sind Ramanmessungen der modifizierten Copolymerfilme im Vergleich mit einer reinen P(VdF-HFP)-Schicht gezeigt. Die Zugabe von CB hat keinen Einfluss auf die Struktur des Copolymerfilms. Die Spektren des reinen Copolymerfilms, sowie des mit CB modifizierten Films zeigen die charakteristischen Banden der α -Phase von P(VdF), vgl. Abbildung 3.2c in Abschnitt 3.3. Eine nur mit Lithiumsalz (LiTfSI) modifizierte Schicht (grüne Kurve in Abb. 6.4) zeigt deutlich die Banden des Salzanions (*) und eine Änderung der Intensitäten bestimmter Copolymerbanden (γ), die auf die γ -Phase von P(VdF) hindeuten, siehe hierzu auch Abschnitt 4.3. Bei der Modifizierung der Copolymermatrix mit LiTfSI und CB (Abb. 6.4, blaue Kurve) scheint sich die Copolymermatrix deutlich weniger stark zu verändern. Die

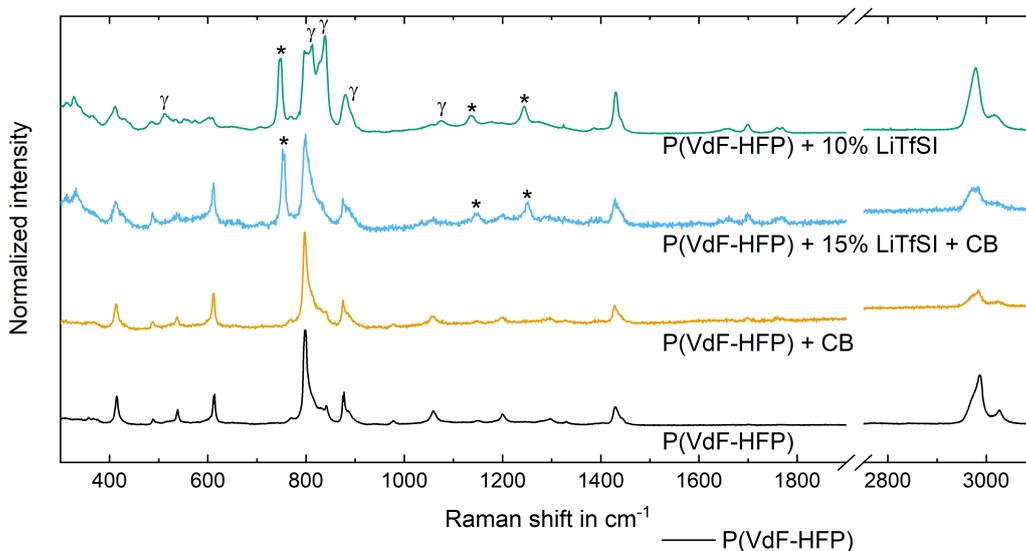


Abbildung 6.4: Ramanmessungen eines reinen Copolymerfilms und mit CB und/oder LiTfSI modifizierten Schichten. Die charakteristischen Banden der γ -Phase des Polymers sind mit (γ) und die des TfSI^- -Anions mit (*) markiert.

charakteristischen Banden der α -Phase von P(VdF) dominieren weiterhin das Spektrum und der Zuwachs der γ -Banden ist nur sehr gering ausgeprägt. Die Banden des TfSI^- -Anions (*) sind deutlich zu erkennen. Während bei der Modifizierung mit LiTfSI ohne CB eindeutig eine Wechselwirkung zwischen dem Lithiumsalz und der Copolymermatrix stattfindet, die zur Bildung der γ -Phase von P(VdF) führt, scheint dieser Effekt durch die Zugabe von CB gehemmt zu werden.

Die Schichten mit CB zeigen insgesamt ein deutlich schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis, das auf die Absorption durch die dunklen Kohlenstoffpartikel zurück geführt wird, allerdings auch ein Hinweis auf einen geringeren Anteil an kristalliner Phase in der Copolymermatrix sein kann. Die Spektren zeigen keine charakteristischen Kohlenstoffbanden.

6.3 Einbettung der LiFePO_4 -Partikel in die Copolymermatrix

In die modifizierten Schichten aus Copolymer, LiTfSI und CB wurden LiFePO_4 -Partikel eingebettet. Die Feststoffkomponenten wurden in MEK bei 50°C über

Nacht gerührt, um homogene Suspensionen für die Schichtherstellung zu erhalten. In der Linearbeschichtungsanlage wurden jeweils zwei Schichten mit einer Rakelhöhe von $100\ \mu\text{m}$ auf Aluminiumfolie aufgetragen und Schichten mit einer Dicke von ca. $15\ \mu\text{m}$ hergestellt. Um sicher zu stellen, dass sich die eingebetteten Partikel durch die Schichtherstellung nicht verändern und die morphologischen Eigenschaften der Kompositschichten zu bestimmen, wurden XRD- und elektronenmikroskopische Untersuchungen gemacht.

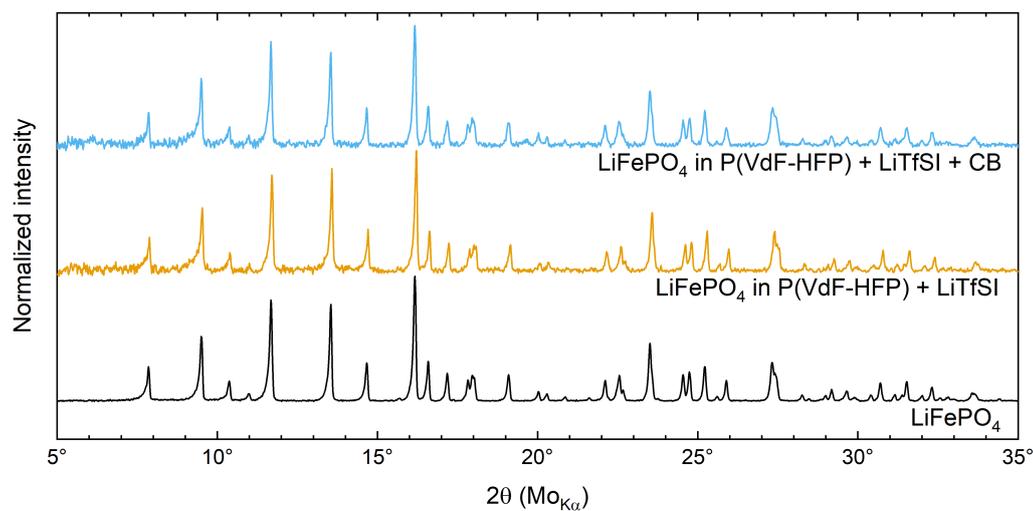


Abbildung 6.5: Vergleich der untergrundkorrigierten und normierten Diffraktogramme des reinen Pulvers (schwarz) und zwei Kathodenschichten aus Copolymer mit LiFePO_4 und LiTfSI (orange) und Copolymer mit LiFePO_4 , LiTfSI und CB (blau).

Abbildung 6.5 zeigt die untergrundkorrigierten Diffraktogramme von reinem LiFePO_4 -Pulver (schwarz) und von Schichten aus mit LiTfSI modifiziertem Copolymer und LiFePO_4 -Partikeln, mit (blau) und ohne (orange) Zugabe von CB. Die Messungen der Schichten haben ein deutlich schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis, aufgrund der zusätzlichen semikristallinen Copolymermatrix aus leichten Elementen, zeigen ansonsten aber alle Reflexe der Struktur von LiFePO_4 . Reflexe der kristallinen Phasen der Copolymermatrix sind in den Messungen nicht zu sehen. Der Gehalt an LiFePO_4 liegt bei beiden Proben bei 50 Gew.-%, die schwachen Reflexe der semikristallinen Copolymermatrix verschwinden im Untergrund. Im Anhang sind die Rietveldverfeinerungen der Strukturen für die Messungen der Kompositschichten mit den angepassten Struktur- und Zellparametern zusammengefasst (Abb. 13, Tabellen 4 und 5 im Anhang). In Tabelle 6.2 sind die Gitterparameter der Riet-

veldverfeinerungen für die Messungen des reinen Pulvers und der Kompositschichten zusammengefasst. Der leichte systematische Shift zwischen den Gitterparametern der beiden Schichten liegt vermutlich an einem leicht veränderten Z-Shift im Messaufbau oder dem Verwenden unterschiedlicher Proben-träger. Die LiFePO_4 -Partikel ändern ihre Struktur durch die Einbettung in die Copolymermatrix nicht. Die Zugabe von CB führt zu keinen zusätzlichen Reflexen, der Kohlenstoff liegt in amorpher Form vor.

Tabelle 6.2: Vergleich der ermittelten Zellparameter für die Struktur des reinen LiFePO_4 -Pulver und die Partikel in zwei unterschiedlichen Kompositschichten.

Zellparameter	reines Pulver	Schicht mit LiTfSI und CB	Schicht mit LiTfSI
a in Å	10.32687(8)	10.3227(3)	10.29981(19)
b in Å	6.00631(5)	6.00320(17)	5.99090(12)
c in Å	4.69071(4)	4.68893(15)	4.67839(10)
V in Å ³	290.948(4)	290.570(15)	288.681(10)

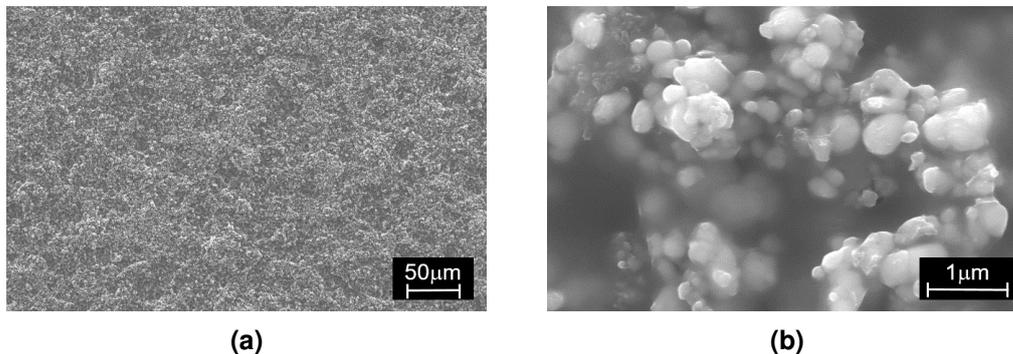


Abbildung 6.6: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (12 kV Beschleunigungsspannung, Sekundärelektronen) von in eine modifizierte Copolymermatrix eingebetteten LiFePO_4 -Partikeln mit (a) 400-facher Vergrößerung und (b) 30.000-facher Vergrößerung.

Licht- und Rasterelektronenmikroskopieuntersuchungen zeigen eine homogene Verteilung der Partikel. In Abbildung 6.6 sind die Sekundärelektronenaufnahmen einer Schicht mit unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt. Die einzelnen Partikel sind von modifizierter Copolymermatrix umgeben. Die Oberfläche der Schichten ist relativ uneben. Es konnte kein signifikanter Größenunterschied der LiFePO_4 -Partikel vor und nach der Einbettung festgestellt werden. Auch ein längeres Mahlen der Suspensionen in der Kugelmüh-

le führte zu keiner sichtbaren Reduzierung der Partikelgrößen (Abb. 14 im Anhang), sodass die untersuchten Kathodenschichten ohne weiteren Mahlschritt hergestellt wurden. Die eingebetteten Partikel haben eine Größe von 100-200 nm, nur wenige Partikel sind deutlich kleiner oder größer, alle Partikel sind kleiner als $2\ \mu\text{m}$ und damit deutlich kleiner, als die Schichtdicke.

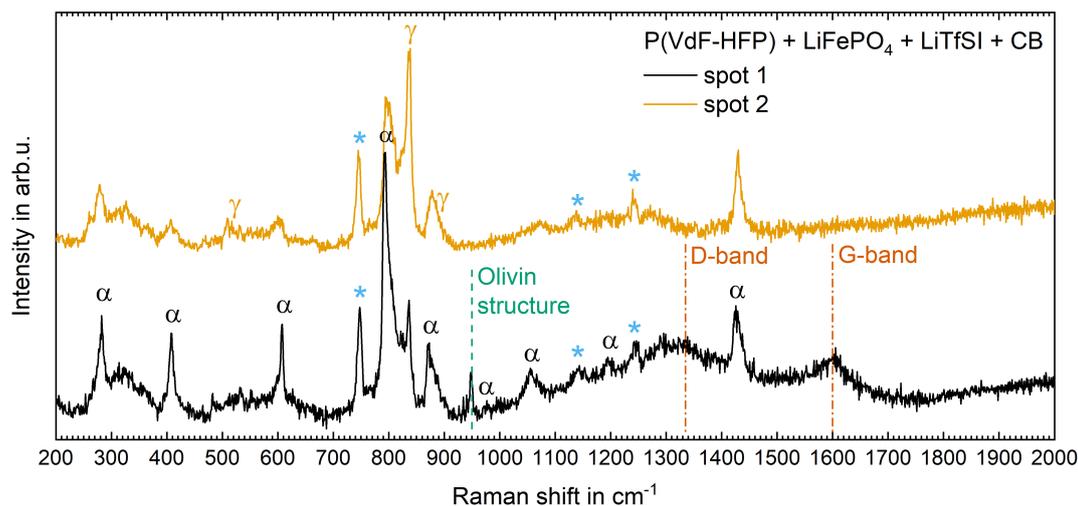


Abbildung 6.7: Ramanmessungen an zwei repräsentativen Punkten einer Kompositschicht aus P(VdF-HFP) , LiFePO_4 , LiTfSI und CB. Charakteristische Banden der kristallinen P(VdF) -Phasen sind mit (α) bzw. (γ) und Banden des TfSI^- -Anions mit (*) gekennzeichnet. Bei $950\ \text{cm}^{-1}$ liegt die stärkste Bande der Olivinstruktur (grün) und die breiten Banden bei ca. 1335 und $1600\ \text{cm}^{-1}$ (rot) können Kohlenstoff zugeordnet werden.

Ramanmessungen können nur an sehr dünnen, bzw. an Schichten mit wenig LiFePO_4 gemacht werden, da die dunklen Partikel zu stark absorbieren. Es wurden daher nur einige dünne Schichten (Einfachschichten) untersucht, um einen Hinweis auf die strukturellen Eigenschaften zu erhalten. Es scheinen sich innerhalb der Schicht unterschiedliche Bereiche zu bilden. In Abbildung 6.7 sind zwei Spektren von unterschiedlichen Punkten einer Kompositschicht dargestellt. Einige Copolymerbereiche (schwarze Kurve) zeigen dominant Banden der α -Phase von P(VdF) , während in anderen Bereichen die Banden der polaren γ -Phase etwas stärker ausgeprägt sind (gelbe Kurve). Die stärkste Bande der Olivinstruktur (grüne gestrichelte Linie bei $950\ \text{cm}^{-1}$ [127]) ist teilweise deutlich erkennbar. Spektren, in denen diese charakteristische Bande der symmetrischen Streckschwingungen des PO_4^- -Anions zu sehen sind, zeigen auch deutlich zwei breite Banden bei ca. 1335 und $1600\ \text{cm}^{-1}$,

die als D- und G-Band von Graphen bezeichnet werden [128]. Während letzteres charakteristisch für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff ist, deutet eine hohe Intensität des D-Bands auf Defekte und Unordnungen in der Graphenstruktur hin und ist ein Hinweis für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome [129]. In Bereichen, in denen $LiFePO_4$ -Partikel vorliegen, scheint sich auch das Kohlenstoffpulver anzureichern. Das Salz scheint gleichmäßig verteilt zu sein (mit (*) gekennzeichnete Banden). Aufgrund der starken Absorption und der wenigen Messungen sind die gezeigten Ramanmessungen nur ein Anhaltspunkt und liefern keine finale Aussage über die Struktur der einzelnen Bereiche in der Kompositschicht.

6.4 Einfluss des Lösemittels

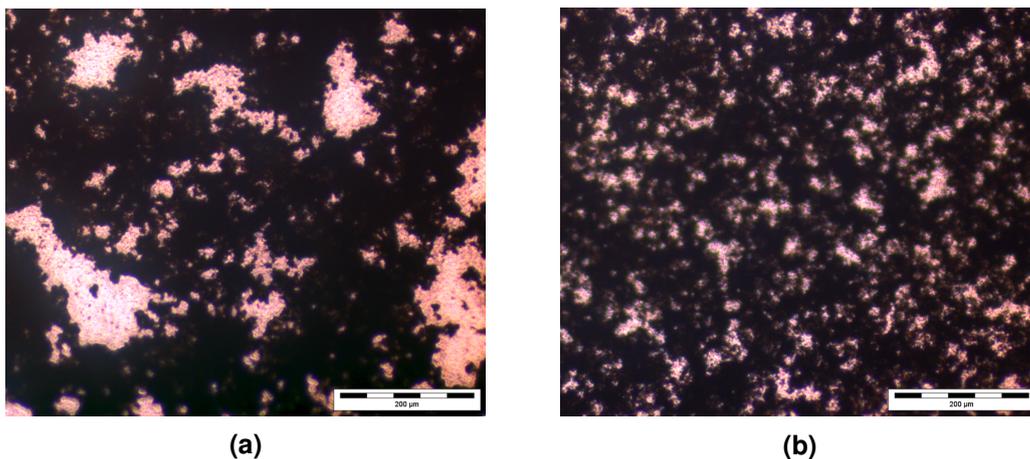


Abbildung 6.8: Lichtmikroskopieaufnahmen von Einzelschichten mit 10-facher Vergrößerung im Durchlicht hergestellt aus (a) Aceton- und (b) aus MEK-Suspension.

Für die Herstellung der copolymerbasierten kathodischen Kompositschichten wurden Aceton und MEK als Lösemittel getestet. In Abbildung 6.8 sind Lichtmikroskopieaufnahmen von Schichten mit 50 Gew.-% $LiFePO_4$ dargestellt. Die Schichten aus MEK-Suspensionen zeigen eine deutlich homogenere Verteilung der $LiFePO_4$ -Partikel. Schichten aus Acetonsuspension zeigen große Bereiche, in denen keine Partikel im Polymer vorhanden sind und andere Bereiche, die aus größeren Agglomeraten bzw. Haufen aus Partikeln bestehen.

Aufgrund der schlechteren Löslichkeit von P(VdF-HFP) in MEK werden die

Suspensionen bei 50°C gerührt. Eventuell führt das bei den Suspensionen mit den Additiven für die Kathodenschichten zu einer besseren Vermischung. Außerdem weist MEK eine etwas höhere dynamische Viskosität (dyn. Visk.) auf als Aceton (siehe Tabelle 3.1 in Kapitel 3), was zu einer verringerten Sedimentation der Partikel in der Copolymersuspension führen kann.

Elektrische Messungen an Kompositschichten aus Aceton- und MEK-Suspensionen zeigen eine vergleichbare Leitfähigkeit, die im Bereich der Leitfähigkeit der mit CB und LiTfSI modifizierten Copolymermatrix (Abschnitt 6.2) liegt. In Abbildung 6.3 in Abschnitt 6.2.1 sind die ermittelten Leitfähigkeiten der modifizierten Matrix für die Kathodenschichten aus Aceton- und MEK-Suspension dargestellt. Die Schicht aus Acetonsuspension zeigt eine etwas höhere Leitfähigkeit, vermutlich ist die Leitfähigkeit in den größeren Polymerbereichen besser. Für aktive Kathodenschichten ist neben der Leitfähigkeit der Matrix für Elektronen- und Lithiumionen die zugängliche Oberfläche der aktiven Partikel wichtig. Für die Herstellung der im Folgenden untersuchten Kathodenschichten wurde MEK als Lösemittel genutzt, da hier die Verteilung der LiFePO_4 -Partikel deutlich homogener ist, bei einer vergleichbar guten Leitfähigkeit.

6.5 Einfluss der Messungen auf die Morphologie der Schichten und die Struktur der LiFePO_4 -Partikel

Schichten wurden nach unterschiedlichen Schritten bzw. Messungen sowohl im Elektronenmikroskop, als auch mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht, um zu untersuchen, ob es durch den Kontakt mit der flüssigen Elektrolytlösung in den Swagelokzellen oder den anschließenden Messungen zu strukturellen Veränderungen der Kathodenschichten kommt.

In Abbildung 6.9a sind die Röntgendiffraktogramme von reinem LiFePO_4 -Pulver, einer Schicht nach dem Einbau in die Swagelokzelle, sowie von Schichten nach zykelvoltammetrischen (CV) Messungen und nach aktiver Lithiumauslagerung bei 4 V dargestellt. Der Einbau in die Zellen und die CV-Messungen zeigen keine signifikanten Änderungen der Reflexe in den aufgenom-

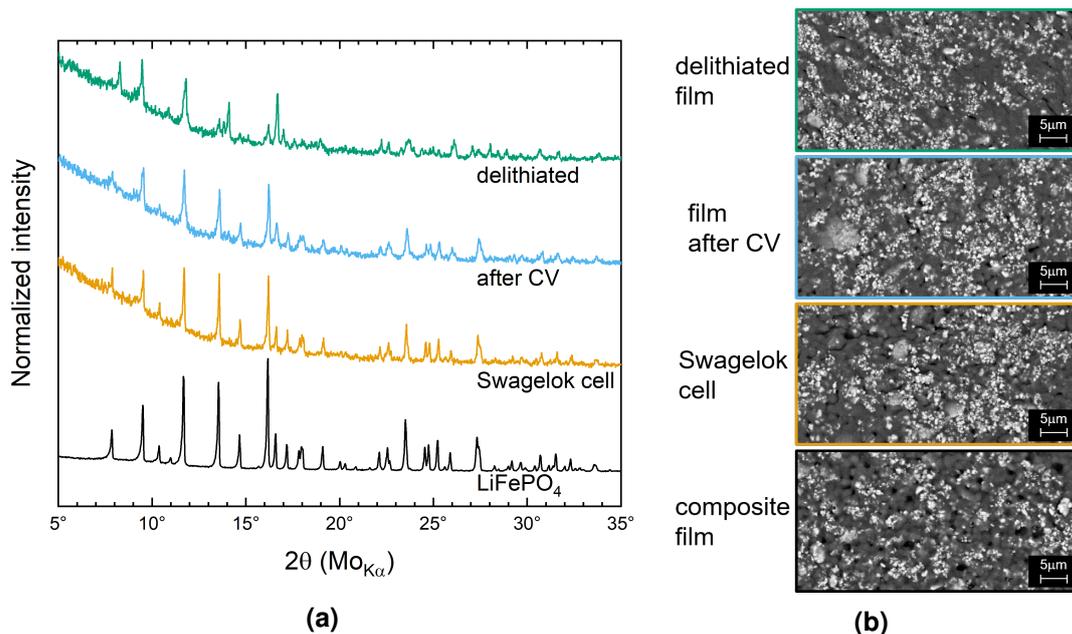


Abbildung 6.9: Vergleich von unterschiedlich behandelten Kompositschichten: Schicht mit Flüssigelektrolyt in Swagelokzelle eingebaut ohne Messung (gelb), Schicht nach zykl voltammetrischen Messungen (hellblau), Schicht nach aktiver Lithiumauslagerung bei 4 V (grün) (a) XRD-Messungen mit Diffraktogramm von LiFePO₄-Pulver (schwarz) zum Vergleich, (b) REM-Abbildungen (12 kV Beschleunigungsspannung, Rückstreuelektronen, 3.200-fache Vergrößerung) mit Abbildung der Schicht vor dem Einbau (schwarz) zum Vergleich.

menen Diffraktogrammen. Alle Reflexe können der Struktur von LiFePO₄ zugeordnet werden. Die Morphologie der Kompositschichten und Partikelgrößen scheinen sich durch die elektrische Behandlung, bzw. den Kontakt zur flüssigen Elektrolytlösung nicht zu verändern (siehe Abb. 6.9b). Die Aus- und Einlagerung von Lithium sollte reversibel ablaufen [39]. Es bilden sich zwar keine größeren Mengen von Nebenprodukten, die Rietveld-Verfeinerungen für die Strukturen in den Proben nach CV-Messungen deuten jedoch auf einen kleinen Anteil FePO₄ hin (Anhang, Abb. 15a und 16a mit Tabellen der verfeinerten Parameter). Ein Teil des Lithiums wird scheinbar nicht wieder in die Partikel eingelagert. Nach der aktiven Auslagerung von Lithium aus der LiFePO₄-Struktur bei 4 V über mehrere Minuten, zeigt das Diffraktogramm vor allem die Reflexe von FePO₄ und die Intensitäten der Reflexe von LiFePO₄ sind deutlich reduziert (Anhang, Abb. 15b und 16b mit Tabellen der verfeinerten Parameter).

6.6 Aktivität der LiFePO_4 -Partikel in den Kompositschichten

Die Funktionalität der hergestellten Kompositschichten wurde mittels zykovoltammetrischen(CV) Messungen untersucht. Die Schichten wurden gegen Lithiummetall als Referenz und Gegenelektrode mit flüssiger Elektrolytlösung gemessen. Die Zellen zeigten initiale Zellspannungen im Bereich von 3,1 bis 3,4 V. Für die Messungen wurde im Bereich von 2,5 und 4,5 V bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0,1 und 10 mV/s zyklisiert und die Stromstärke gemessen.

In Abbildung 6.10a und 6.10b sind CV-Messungen an Schichten mit und ohne Zugabe von Kohlenstoffpulver (CB), bzw. aus Aceton- und MEK-Suspensionen miteinander verglichen. Die Proben zeigen die erwarteten Redoxpeaks um 3,4 V. Die Zugabe von CB führt zu schmalere Redoxpeaks und höheren Maximalströmen, was darauf hindeutet, dass die Lithiumauslagerung und die Wanderung der freiwerdenden Lithiumionen, sowie Elektronen zur Anode, bzw. zur Elektronenkollektorschicht in diesen Schichten besser funktioniert. Das untermauert die Ergebnisse aus Abschnitt 6.2. Durch die Zugabe von CB wird die Elektronenleitfähigkeit in der Copolymermatrix gesteigert, sodass die Elektronen deutlich schneller zum Elektronenkollektor und in den äußeren Stromkreis gelangen können. Der Vergleich der Funktionalität der Kathodenschichten hergestellt aus unterschiedlichen Lösemiteln zeigt, dass die Aus- und Einlagerung von Lithium in den Schichten aus MEK in einem schmalere Spannungsfenster abläuft, als in den Schichten aus Aceton-Suspension. Durch die homogenere Verteilung der Partikel in der modifizierten Copolymermatrix scheint die Oberfläche der Partikel gut zugänglich zu sein. In den Kompositschichten aus Acetonsuspension scheinen die Bewegungen der Lithiumionen und Elektronen stärker gehindert zu werden, sodass sich deutlich breitere Redoxpeaks zeigen. Die Ergebnisse passen gut zu den strukturellen Untersuchungen aus Abschnitt 6.4.

Die Aktivität der eingebetteten Partikel konnte für unterschiedliche Konzentrationen nachgewiesen werden. Proben mit 50 – 85 Gew.-% LiFePO_4 zeigten die erwarteten Redoxpeaks um 3,4 V. Ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit der Konzentration konnte bisher allerdings nicht ermittelt werden. In

Abbildung 6.10c sind einige CV-Messungen von Schichten mit unterschiedlichem LiFePO_4 -Gehalt (in Gew.-%) aufgetragen. Die höchste Konzentration zeigt auch den höchsten Stromwert, allerdings zeigen Proben mit gleicher Zusammensetzung teilweise sehr unterschiedliche Intensitäten der Redoxpeaks. Es wäre zu erwarten, dass bei zunehmender Menge an aktivem Material die Menge der aus- bzw. eingelagerten Lithiumionen größer wird und damit der Stromfluss zunimmt. Hierbei muss das aktive Material für Lithiumionen und Elektronen zugänglich sein, d.h. von modifizierter Copolymermatrix mit ausreichend hoher Leitfähigkeit für Lithiumionen und Elektronen umgeben sein, sodass der Ladungsträgertransport gegeben ist.

Eine Ursache für die Probleme bei der Reproduktion der Messungen für Proben gleicher Zusammensetzung ist das Sedimentieren der schwereren Partikel in den Suspensionen während der Herstellung der Kathodenschichten. Die eingewogene Konzentration entspricht deshalb nicht unbedingt der Konzentration der Partikel in der Schicht. Außerdem können Konzentrationsfluktuationen in der gerakelten Schicht auftreten, die dazu führen, dass verschiedene Probenstücke einer Schicht leicht unterschiedliche Zusammensetzungen haben. Eine weitere Herausforderung ist die Kontaktierung der Schichten in den Swagelokzellen, da der Anpressdruck nur durch das Zudrehen definiert wird.

Während viele CV-Messungen eindeutige Peaks der erwarteten Redoxreaktion zwischen LiFePO_4 und FePO_4 , also der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , bzw. der Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zeigen, weisen andere CV-Messungen Doppelpeaks auf. Hier scheint eine weitere Redoxreaktion abzulaufen, bzw. der Prozess stark gehemmt zu sein, sodass sich die Strompeaks über einen breiten Spannungsbereich ausdehnen.

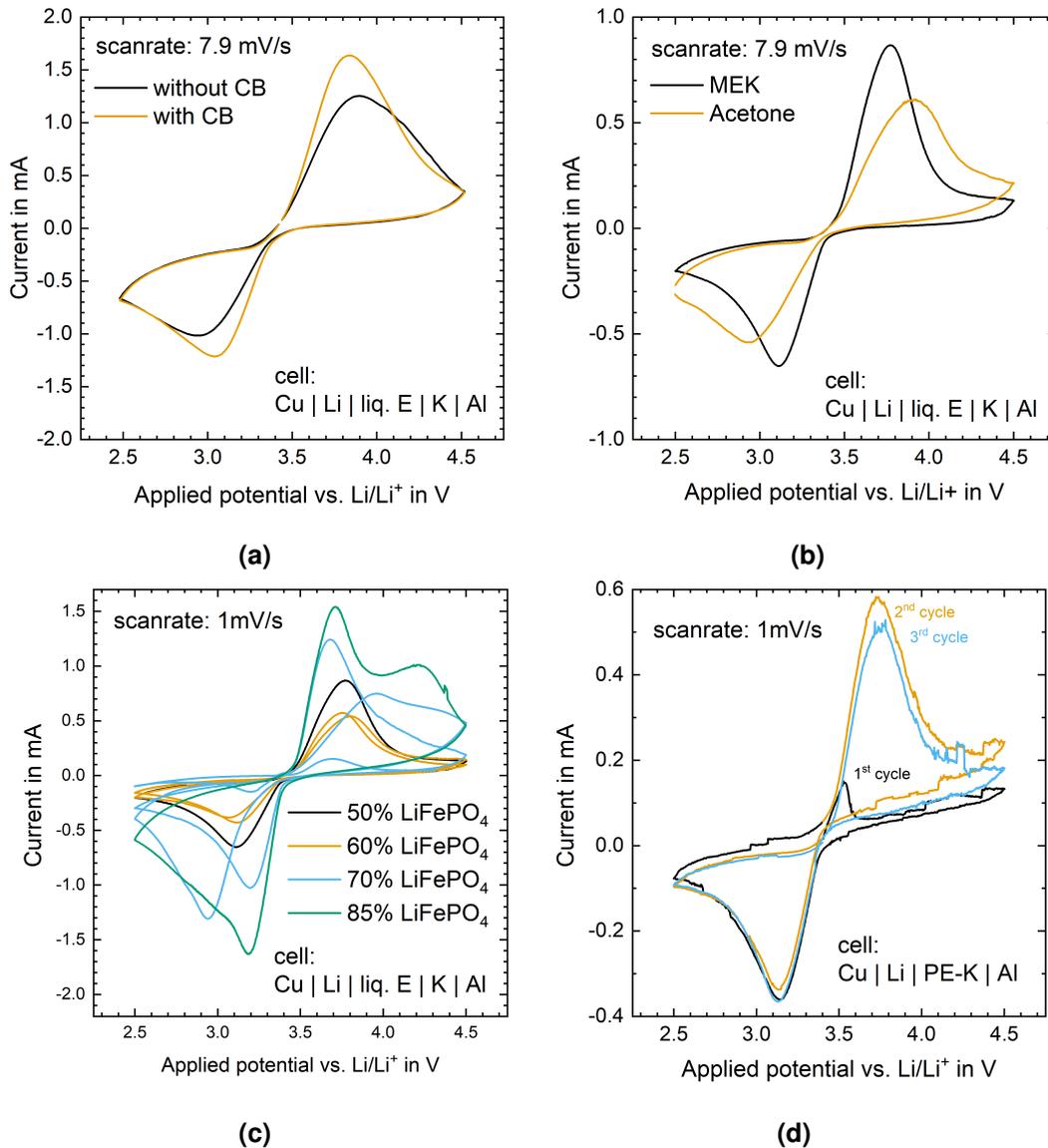


Abbildung 6.10: Zykelvoltammetrische Messungen an unterschiedlichen Kathodenschichten; (a) Proben mit 50 Gew.-% LiFePO_4 , LiTfSI , mit und ohne CB, (b) Proben mit 50 Gew.-% LiFePO_4 , LiTfSI und CB, hergestellt aus Aceton- und MEK-Suspension, (c) Proben mit unterschiedlichen LiFePO_4 -Gehalten, (d) Kombination aus polymerbasierter Elektrolyt (15 Gew.-% LiTfSI)- und Kathodenschicht (50 Gew.-% LiFePO_4 , 10 Gew.-% LiTfSI , CB).

6.7 Kombination von polymerbasierten Elektrolyt- und Kathodenschichten

Für die Kombination von Elektrolyt- mit Kathodenschichten wurden letztere direkt auf eine frisch gerakelt und getrockneten Elektrolytschicht aufgetragen. So kann ein optimaler Kontakt zwischen den funktionalen Schichten erzeugt werden. In ersten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Schichten gut miteinander verbinden, sich jedoch nicht mischen (siehe Abb. 6.11 und EDX-Aufnahmen in Abb. 17 im Anhang). Hohlräume, bzw. Unebenheiten der ersten funktionalen Schicht werden durch das Auftragen der zweiten Schicht ausgeheilt.

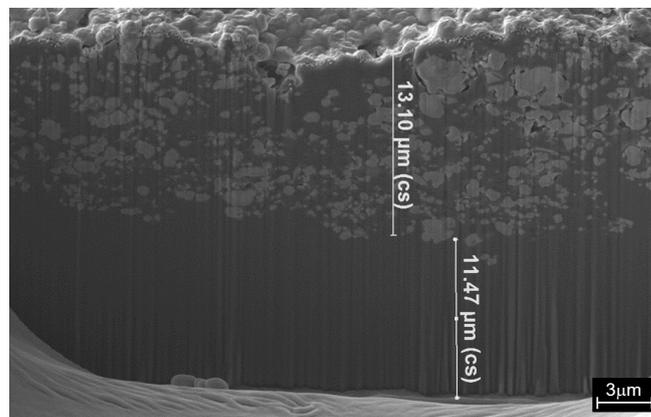


Abbildung 6.11: Sekundärelektronenaufnahme (5 kV Beschleunigungsspannung, 4.000-fache Vergrößerung) eines Querschnitts einer Kombination aus Elektrolyt(unten)- und Kathodenschicht(oben), die in der Linearbeschichtungsanlage übereinander gerakelt wurden. Die Elektrolytschicht besteht aus P(VdF-HFP) mit 15 Gew.-% LiTfSI, die Kathodenschicht aus P(VdF-HFP) mit 50 Gew.-% LiFePO₄, 10 Gew.-% LiTfSI und CB.

In einer CV-Messung einer Kombinationsschicht gegen Lithiummetall als Anode konnten die erwarteten Redoxpeaks gemessen werden (Abb. 6.10d) und damit gezeigt werden, dass das Prinzip der Lithiumionenbatterie basierend auf modifiziertem P(VdF-HFP) als Grundmatrix, sowohl für die Elektrolyt- als auch für die Kathodenschicht, funktioniert. Der gemessene Maximalstrom ist geringer, als bei den Messungen der Kathodenschichten mit flüssiger Elektrolytlösung und die Messung deutlich unruhiger. Außerdem fällt auf, dass der Stromfluss der durch die Lithiumauslagerung entsteht vor allem vom ersten zum zweiten Zyklus stark ansteigt und dann deutlich höher ist, als der

bei der Wiedereinlagerung entstehende negative Stromfluss. Das wird auf die etwas schlechtere Leitfähigkeit der polymerbasierten Elektrolytschicht im Vergleich zur flüssigen Elektrolytlösung zurückgeführt und kann außerdem ein Hinweis auf eine schlechte Kontaktierung zwischen der polymerbasierten Elektrolytschicht und der Lithiummetallanode sein. Dennoch zeigt die erfolgreiche Messung der Redoxpeaks die Funktionalität der eingebetteten LiFePO_4 -Partikel in der modifizierten Matrix und beweist, dass die Kombination mit der P(VdF-HFP)-basierten Elektrolytschicht prinzipiell für die Anwendung in Lithiumionenbatterien geeignet ist.

6.7.1 Charakterisierung einer ersten Testbatteriezele

Eine erste Testbatteriezele aus einer Kombination aus P(VdF-HFP)-basierter Elektrolyt- und Kathodenschicht in einer Knopfzele mit Lithiummetall als Anode wurde bei Raumtemperatur charakterisiert.

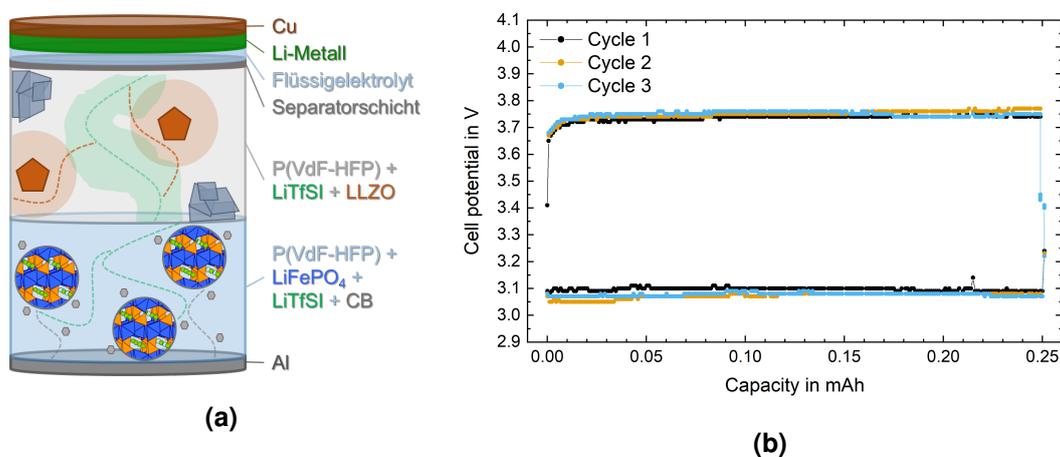


Abbildung 6.12: Charakterisierung einer Testbatteriezele. (a) Schematischer Schichtaufbau der Batteriezele, (b) Zellspannung gegen die Kapazität aufgetragen für die ersten drei vollständigen Lade- und Entladezyklen.

Die copolymerbasierte Schichtkombination bestand aus einer Elektrolytschicht aus 17 Gew.-% LLZO in einer Matrix aus P(VdF-HFP) mit 20 Gew.-% LiTfSI, die auf eine Kathodenschicht aus 70 Gew.-% LiFePO_4 in P(VdF-HFP) modifiziert mit 10 Gew.-% LiTfSI und CB aufgerakelt wurde. Die Kombinationschicht wurde mit Lithiummetall als Anode in eine Knopfzelle eingebaut. Als Elektronenkollektoren diente auf Kathodenseite Aluminium- und auf An-

odenseite Kupferfolie. Die Kontaktierung zwischen copolymerbasierter Elektrolytschicht und Lithiummetallanode wurde durch flüssige Elektrolytlösung sichergestellt und ein Kurzschluss durch eine Separatorschicht verhindert (schematischer Schichtaufbau in Abb. 6.12a).

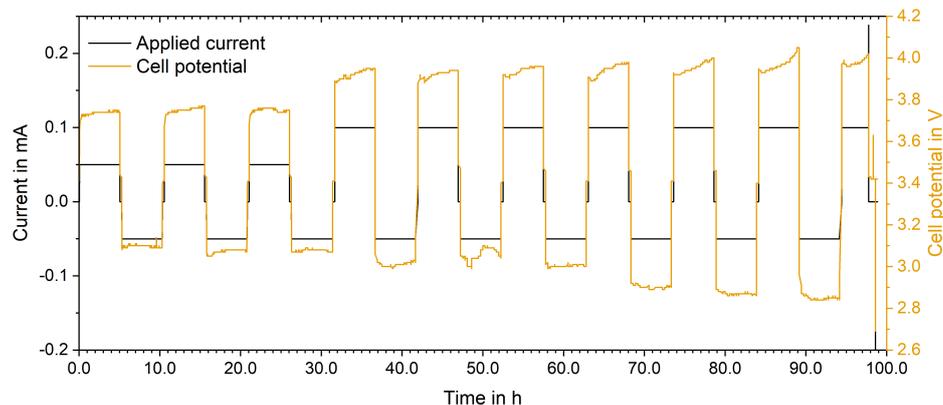


Abbildung 6.13: Angelegter Strom für die Ladung und Entladung (schwarz), sowie die resultierende Zellspannung (gelb) für die gefahrenen Lade- und Entladezyklen zur Charakterisierung der Batteriezelle.

Die Batteriezelle wurde mit einem Lade-/Entladestrom von $\pm 0,005$ mA formiert, bevor die vollen Lade- und Entladezyklen bei 0,05 mA gefahren wurden. Abbildung 6.13 zeigt den angelegten Strom und die gemessene Zellspannung im Verlauf der Zeit für alle Zyklen. Für die ersten drei vollständigen Zyklen zeigte die untersuchte Zelle eine Kapazität von 0,25 mAh (Abb. 6.12b) bei einer Effizienz von $> 99\%$. Die Batteriezelle mit P(VdF-HFP)-basierter Elektrolyt- und Kathodenschicht lässt sich reversibel laden und entladen. Die individuell modifizierte und übereinander gerakelten Schichten basierend auf demselben Copolymer eignen sich als Kathoden-Elektrolytschicht-Kombination für Lithiumionenbatterien. Der Machbarkeitsnachweis für die untersuchten Materialkompositionen ist damit erbracht.

Weitere Zyklen mit einem Ladestrom von 0,1 mA zeigen einen starken Abfall der Effizienz (Abb. 18 im Anhang). Vermutlich kommt es zur ungleichen Masseanlagerung von Lithium an der Lithiummetallanode oder einer Passivierung durch die Reaktion von Lithiummetall und der flüssigen Elektrolytlösung. Durch geeignete Additive kann die Bildung der Zwischenschicht an der Anode gezielt verhindert bzw. modifiziert werden [130]. Nach dem erbrachten Machbarkeitsnachweis sollte eine Optimierung der Batteriezelle vor

allem darauf abzielen die Zyklenstabilität zu erhöhen und eine Ladung mit höheren Strömen in kürzerer Zeit zu gewährleisten.

6.8 Zusammenfassung

Es wurden erfolgreich Kompositschichten basierend auf einer modifizierten P(VdF-HFP)-Matrix für den Einsatz als Kathodenschichten hergestellt. MEK ist als Lösemittel für die Herstellung von Schichten mit homogener Verteilung der LiFePO_4 -Partikel gut geeignet.

Die Copolymermatrix wurde durch die Zugabe von LiTfSI und CB modifiziert und Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-5} S/cm auch für Elektronen erreicht. Die Zugabe von CB führt zu keinen signifikanten Veränderungen in der Struktur des Copolymers.

Aktive LiFePO_4 -Partikel mit einer Durchschnittsgröße von ca. 150 nm und einer Maximalgröße von $2\ \mu\text{m}$ wurden in die modifizierte Copolymermatrix eingebettet. Die Partikel sind von Copolymermatrix umgeben und ändern ihre Struktur durch die Einbettung in die Copolymermatrix nicht. Die Schichten scheinen Variationen in den strukturellen Eigenschaften aufzuweisen. In Bereichen, in denen sich Partikel und Kohlenstoff befinden, liegt das Polymer in der α -Phase von P(VdF) vor, während sich in anderen Bereichen mehr γ -Phase bildet. Das Salz scheint gleichmäßig in der Matrix verteilt zu sein. Eine chemische Veränderung der Copolymerketten, wie sie für die Einbettung von LLZO (Kapitel 5) beobachtet wurden, zeigen sich in den Kathodenschichten nicht.

Der Einbau der Schichten in die Messzellen mit flüssiger Elektrolytlösung zeigt keinen Einfluss auf die Morphologie der Schichten oder die Struktur der Partikel. Die Aktivität der LiFePO_4 -Partikel konnte mittels CV-Messungen nachgewiesen werden. Die Ein- und Auslagerung von Lithium erfolgt im erwarteten Spannungsbereich um 3,4 V gegen Lithiummetall. Die Strukturänderung der LiFePO_4 -Partikel zu FePO_4 durch die Lithiumauslagerung kann mittels Röntgenbeugung gut analysiert werden. Kathodenschichten mit unterschiedlich hohen Anteilen an aktiven Partikeln (50-85 Gew.-%) zeigen die erwarteten Redoxpeaks.

Das einfache Zusammenmischen der einzelnen Komponenten in den Suspensionen und die simple Herstellung der Schichten im Rakelverfahren sind Vorteile gegenüber teilweise teuren und aufwendigen Modifizierungsmethoden von LiFePO_4 -Partikeln vor der Einbettung in Polymerschichten [40].

Auch die Möglichkeit der Kombination der funktionalen Schichten durch Übereinanderrakeln sind vielversprechend für eine Anwendung der untersuchten Materialkompositionen in Lithiumionenbatterien. Die polymerbasierten Elektrolyt- und Kathodenschichten mischen sich beim Übereinanderrakeln nicht. Individuell modifizierte Schichten basierend auf demselben Copolymer wurden mit Lithiummetall als Anode zu einer ersten Testbatteriezelle zusammengebaut und erfolgreich mehrmals geladen und entladen. Der Machbarkeitsnachweis für die Anwendbarkeit der kombinierten Schichten in Lithiumionenbatterien ist damit erbracht.

7 Fazit

7.1 Zusammenfassung

Für den Einsatz in Lithiumionenbatterien wurden im Zuge dieser Arbeit unterschiedliche Materialkompositionen untersucht. Funktionale Schichten basierend auf dem Copolymer P(VdF-HFP) wurden mittels Rakelverfahren hergestellt. Durch die Zugabe von Additiven konnte die Leitfähigkeit der Schichten signifikant gesteigert werden. Für die gesteigerten Leitfähigkeiten in der nicht-koordinierenden Copolymermatrix wurden durch die Kombination von elektrischen und strukturellen Untersuchungen, sowie MD-Simulationen, Theorien für den Leitfähigkeitsmechanismus der Lithiumionen erarbeitet. Die Funktionalität der hergestellten Kathodenschichten wurde nachgewiesen und ein Machbarkeitsnachweis für eine Batterie aus Lithiummetallanode und einer Kombination aus Elektrolyt- und Kathodenschicht basierend auf dem selben Copolymer erbracht.

Unterschiedliche Lösemittel wurden für die Schichtherstellung getestet und es konnte gezeigt werden, dass sich homogene Schichten mit einer feinen Oberflächenstruktur bei moderaten Temperaturen von maximal 40 °C aus Aceton- und MEK-Lösungen herstellen lassen. Das deutlich höhersiedende und giftigere DMF kann so ersetzt werden. In Hinblick auf die industrielle Herstellung von copolymerbasierten Schichten ist das von großem Vorteil.

Die copolymerbasierten Schichten wurden in verschiedenen Ansätzen durch die Zugabe von Additiven für den Einsatz als Elektrolytschicht modifiziert. Gesamtleitfähigkeiten von bis zu $1,14 \cdot 10^{-4}$ S/cm wurden erreicht, bei einer niedrigen Elektronenleitfähigkeit von 10^{-10} S/cm. Die Leitfähigkeit der Schichten aus nicht-koordinierendem P(VdF-HFP)-Copolymer wurden zunächst durch die Zugabe von Lithiumsalz (LiTfSI) um 7 Größenordnungen gesteigert. Die höhere Leitfähigkeit wird durch die Bildung eines Netzwer-

kes aus Salzkanälen erklärt, in denen die Lithiumionen über die Koordination zu jeweils 4 Sauerstoffatomen von TFSI⁻-Anionen stabilisiert sind und sich über einen Hüpfmechanismus von einer zur nächsten Position bewegen. Die Lithiumionen zeigen einen signifikanten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit. Durch die zusätzliche Zugabe von LLZO-Partikeln als lithiumleitende Keramik konnte die Leitfähigkeit der Schichten um weitere 3 Größenordnungen gesteigert werden, bei gleichbleibend niedriger Elektronenleitfähigkeit. Die Zugabe der Keramikpartikel führt zu einer chemischen Veränderung der Copolymerketten. Durch Dehydrofluorierung in den deutlich basischen Suspensionen bilden sich Doppelbindungen in den Polymerketten. An der Grenzfläche zwischen Partikeln und Copolymermatrix bilden sich Bereiche mit konjugierten Doppelbindungen aus, die als zusätzliche Koordinationsstellen für die Lithiumionen dienen. Die Steigerung der Leitfähigkeit wird durch diese zusätzlich entstehenden Leitfähigkeitspfade erklärt.

Die modifizierten Copolymerfilme wurden für den Einsatz als Kathodenschichten zusätzlich durch die Zugabe von Kohlenstoffpulver modifiziert. So wurden Leitfähigkeiten auch für Elektronen im Bereich von 10^{-5} S/cm erreicht. Lithiumeisenphosphatpartikel wurden in die modifizierte Copolymermatrix eingebettet. Ihre Aktivität wurde in Messungen gegen Lithiummetall mit flüssiger Elektrolytlösung nachgewiesen.

Individuell modifizierte Elektrolyt- und Kathodenschichten wurden in einem einfachen und kostengünstigen Prozess kombiniert und mit Lithiummetall als Anode zu einer Batterie zusammengebaut. Eine erste Batteriezelle konnte mehrmals bei Effizienzen von 99% geladen und entladen werden. Damit konnte der Machbarkeitsnachweis für die potentielle Anwendung der hier untersuchten Materialkompositionen für Lithiumionenbatterien erbracht werden.

7.2 Ausblick

Aufbauend auf dem erlangten Verständnis zur Modifizierung der nicht-kordinierenden Copolymermatrix aus P(VdF-HFP) durch die Zugabe von Lithiumsalz und Keramikpartikeln und des Leitfähigkeitsmechanismus für Lithiumionen, wäre es Ziel von zukünftigen Arbeiten, die Zusammensetzung der Elektrolytschicht weiter zu optimieren. Proben mit variiertem Partikelgehalt und höherer Lithiumsalzkonzentration sollten untersucht werden. Die bisher analysierten Schichten deuten darauf hin, dass hier Leitfähigkeiten im Bereich von mehr als 10^{-4} S/cm erreicht werden können. Um den Leitfähigkeitsmechanismus der Lithiumionen in den Kompositschichten weiter zu analysieren, könnten Proben mittels elektrochemischer Rastermikroskopie (electrochemical strain microscopy) orts aufgelöst elektrochemisch untersucht werden [131]. Damit könnte die These der Leitfähigkeitspfade im Grenzbe- reich um die eingebetteten Partikel näher analysiert werden [132]. Außer- dem würden Kernspinresonanz(NMR)-Untersuchungen weitere Informatio- nen über die Lithiumdiffusion in der Copolymermatrix liefern und die be- rechneten Diffusionskoeffizienten aus den MD-Simulationen ergänzen.

Die ersten Ergebnisse zu den P(VdF-HFP)-basierten Kathodenschichten bil- den die Grundlage für weitere Untersuchungen. Die Optimierung der Zu- sammensetzung für die Modifizierung der Copolymermatrix mit Lithiumsalz und Kohlenstoffpulver, sowie eine zusätzliche Modifizierung mittels LLZO- Partikeln sind vielversprechende Ansätze, um die Leitfähigkeit der Matrix für Lithiumionen und Elektronen zu erhöhen. Eine intensive Untersuchung von Kathodenschichten mit unterschiedlichen Mengen an LiFePO_4 -Partikeln ist notwendig. Für die Optimierung der Zusammensetzung der Kathoden- schichten ist die Oberflächenzugängigkeit der Partikel, sowie deren Aktivität entscheidend. Die Strukturänderungen der Partikel von LiFePO_4 zu FePO_4 durch die Lithiumauslagerung kann mittels Röntgenbeugung gut analysiert werden. Untersuchungen zur Reversibilität der Ein- und Auslagerung von Lithium in bzw. aus den Partikeln sind von großem Interesse. Wichtig ist es die morphologische Degradation der Kathodenschichten durch die wieder- holte Ein- und Auslagerung von Lithium und die mögliche Bildung von Ne- benprodukten zu analysieren. Mittels Rasterelektronenmikroskopie können strukturelle Veränderungen der Partikel, wie ein Zerbrechen oder Agglome-

ration, untersucht werden.

Vor allem in Bezug auf die Anwendung der Materialsysteme, ist es nötig die einzelnen Schichten in Batteriezellen auf ihre Funktionalität, Zyklenstabilität und Lebenszeit zu untersuchen.

Nachdem der Machbarkeitsnachweis für die potentielle Anwendung der untersuchten Materialkompositionen für Lithiumionenbatterien im Zuge dieser Arbeit erbracht wurde, sollten optimierte Elektrolyt- und Kathodenschichten kombiniert und in Batteriezellen mit Lithiummetall als Anode zusammengebaut werden. Die detaillierte Analyse von Batteriezellen basierend auf den optimierten Materialkompositionen der einzelnen Schichten würde die hier gestarteten Untersuchungen abschließen.

Literaturverzeichnis

- [1] Fakten. <https://info-de.scientists4future.org/fakten/>, April 2021.
- [2] A. Schuster and M. Lindner. Zehn Fakten zum Klimawandel, Zugriffsdatum: 13.04.2021. *Zeit online*, 2019.
- [3] Erneuerbare Energien - Vermiedene Treibhausgase, Zugriffsdatum: 13.04.2021. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/erneuerbare-energien-vermiedene-treibhausgase>, 2021.
- [4] Endenergieverbrauch und Energieeffizienz des Verkehrs, Zugriffsdatum: 13.04.2021. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/verkehr/endenergieverbrauch-energieeffizienz-des-verkehrs>, 2020.
- [5] Ladeinfrastruktur, Zugriffsdatum: 13.04.2021. <https://www.vda.de/de/themen/innovation-und-technik/elektromobilitaet/Ladeinfrastruktur.html>, 2021.
- [6] Y. Nishi. The development of lithium ion secondary batteries. *The Chemical Record*, 1(5):406–413, 2001.
- [7] M. S. Whittingham and F. R. Gamble. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Materials Research Bulletin*, 10(5):363–371, 1975.
- [8] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, and J. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6):783–789, 1980.
- [9] A. Yoshino, K. Sanechika, and T. Nakajima, 1985.

-
- [10] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, and L. Lu. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 389:198–213, jun 2018.
- [11] D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, and G. Wang. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. *Chem*, 2019.
- [12] H. Zhang, M. Armand, and T. Rojo. Review - Innovative Polymeric Materials for Better Rechargeable Batteries: Strategies from CIC Energigune. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(4):A679–A686, 2019.
- [13] X. Yao, B. Huang, J. Yin, G. Peng, Z. Huang, C. Gao, D. Liu, and X. Xu. All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science. *Chinese Physics B*, 25(1):018802, 2016.
- [14] M. S. Whittingham. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, 104(10):4271–4302, 2004.
- [15] W.-J. Zhang. Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 196(6):2962–2970, mar 2011.
- [16] Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. bing He, F. Kang, and B. Li. Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 389:120–134, 2018.
- [17] F. Ospina-Acevedo, N. Guo, and P. B. Balbuena. Lithium oxidation and electrolyte decomposition at li-metal/liquid electrolyte interfaces. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(33):17036–17055, 2020.
- [18] L.-P. Hou, X.-Q. Zhang, B.-Q. Li, and Q. Zhang. Cycling a lithium metal anode at 90°C in a liquid electrolyte. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(35):15109–15113, 2020.
- [19] Y. Yu, Y. Liu, and J. Xie. Building better li metal anodes in liquid electrolyte: Challenges and progress. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(1):18–33, dec 2020.
- [20] S. Zhang. Suppressing li dendrites via electrolyte engineering by crown ethers for lithium metal batteries. *Nano-Micro Letters*, 12(1), aug 2020.

- [21] Y. Wu, E. Rahm, and R. Holze. Carbon anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 114(2):228–236, 2003.
- [22] G. Wang, M. Yu, and X. Feng. Carbon materials for ion-intercalation involved rechargeable battery technologies. *Chemical Society Reviews*, 50(4):2388–2443, 2021.
- [23] M. Smart, B. Ratnakumar, and S. Surampudi. Electrolytes for li-ion cells in low temperature applications. In *Fourteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances. Proceedings of the Conference (Cat. No.99TH8371)*. IEEE, 1999.
- [24] M. Z. Kufian and S. R. Majid. Performance of lithium-ion cells using 1 M LiPF_6 in EC/DEC (v/v=1/2) electrolyte with ethyl propionate additive. *Ionics*, 16(5):409–416, 2009.
- [25] M. Xu, M. S. Park, J. M. Lee, T. Y. Kim, Y. S. Park, and E. Ma. Mechanisms of Li^+ transport in garnet-type cubic $\text{Li}_3^+ \text{La}_3 \text{M}_2 \text{O}_{12}$ (m= te, nb, zr). *Physical Review B*, 85(5), 2012.
- [26] S. B. Aziz, T. J. Woo, M. Kadir, and H. M. Ahmed. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3(1):1–17, 2018.
- [27] J. Lopez, D. G. Mackanic, Y. Cui, and Z. Bao. Designing polymers for advanced battery chemistries. *Nature Reviews Materials*, 4(5):312–330, 2019.
- [28] G.-D. Kang and Y.-M. Cao. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – a review. *Journal of Membrane Science*, 463:145–165, 2014.
- [29] P. G. Bruce. Coordination chemistry in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 354(1706):415–436, 1996.
- [30] G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce. Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)₆:LiAsF₆. *Nature*, 398(6730):792–794, 1999.

-
- [31] R. C. Agrawal and G. P. Pandey. Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(22):223001, 2008.
- [32] C. Capiglia, Y. Saito, H. Kataoka, T. Kodama, E. Quartarone, and P. Mustarelli. Structure and transport properties of polymer gel electrolytes based on PVdF-HFP and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$. *Solid State Ionics*, 131:291–299, 2000.
- [33] W. Liu, X. K. Zhang, F. Wu, and Y. Xiang. A study on PVDF-HFP gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 213:012036, 2017.
- [34] F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, and M. Hendrickson. Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 46(16):2457–2461, 2001.
- [35] X. Yan, Z. Li, Z. Wen, and W. Han. Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiFePO₄ All-Solid-State Battery with Ultrathin Nanoscale Solid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(3):1431–1435, 2017.
- [36] X. Zhang, T. Liu, S. Zhang, X. Huang, B. Xu, Y. Lin, B. Xu, L. Li, C.-W. Nan, and Y. Shen. Synergistic Coupling between Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ and Poly(vinylidene fluoride) Induces High Ionic Conductivity, Mechanical Strength, and Thermal Stability of Solid Composite Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 139(39):13779–13785, sep 2017.
- [37] C. Liu, Z. G. Neale, and G. Cao. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2):109–123, 2016.
- [38] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult. Comparative issues of cathode materials for li-ion batteries. *Inorganics*, 2:132–154, 2014.
- [39] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4), 1997.

- [40] S. Yang, Y. Song, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates. *Electrochemistry Communications*, 4:293–244, 2002.
- [41] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce. Ionic Conductivity in the Crystalline Polymer Electrolytes PEO₆:LiXF₆, X = P, As, Sb. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15):4619–4626, 2003.
- [42] K.-J. Lin, K. Li, and J. K. Maranas. Differences between polymer/-salt and single ion conductor solid polymer electrolytes. *RSC Adv.*, 3(5):1564–1571, 2013.
- [43] M. Unge, H. Gudla, C. Zhang, and D. Brandell. Electronic conductivity of polymer electrolytes: electronic charge transport properties of LiTFSI-doped PEO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(15):7680–7684, 2020.
- [44] R. Gonçalves, D. Miranda, A. Almeida, M. Silva, J. Meseguer-Dueñas, J. G. Ribelles, S. Lanceros-Méndez, and C. Costa. Solid polymer electrolytes based on lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for safer rechargeable lithium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 21:e00104, 2019.
- [45] M. A. Bachmann and J. L. Koenig. Vibrational analysis of phase III of poly(vinylidene fluoride). *The Journal of Chemical Physics*, 74(10):5896–5910, 1981.
- [46] P. Martins, A. Lopes, and S. Lanceros-Mendez. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in Polymer Science*, 39(4):683–706, 2014.
- [47] B. Neese, Y. Wang, B. Chu, K. Ren, S. Liu, Q. M. Zhang, C. Huang, and J. West. Piezoelectric responses in poly(vinylidene fluoride/hexafluoropropylene) copolymers. *Applied Physics Letters*, 90(24):242917, 2007.
- [48] D. Zhao, Y. Yu, and J. P. Chen. Treatment of lead contaminated water by a PVDF membrane that is modified by Zirconium, Phosphate and PVA. *Water Research*, 101:564–573, sep 2016.

-
- [49] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, and P. Piaggio. Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy. *Journal of Membrane Science*, 210(2):315–329, 2002.
- [50] X. Wang, C. Xiao, H. Liu, Q. Huang, and H. Fu. Fabrication and properties of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(40):46711, 2018.
- [51] A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J.-M. Tarascon. Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid polymeric electrolyte, 1994.
- [52] S. Abbrent, J. Plestil, D. Hlavata, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, and Å. Wendsjö. Crystallinity and morphology of PVdF–HFP-based gel electrolytes. *Polymer*, 42(4):1407–1416, 2001.
- [53] K. Elamin, M. Shojaatlohosseini, O. Danyliv, A. Martinelli, and J. Swenson. Conduction mechanism in polymeric membranes based on PEO or PVdF-HFP and containing a piperidinium ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 299:979–986, 2019.
- [54] J. L. Nowinski, P. Lightfoot, and P. G. Bruce. Structure of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, a novel salt for electrochemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 4(10):1579, 1994.
- [55] L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMarteau, and W. T. Pennington. Synthesis and structures of alkali metal salts of bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide. *Solid State Sciences*, 4(11-12):1535–1545, 2002.
- [56] D. M. Seo, P. D. Boyle, R. D. Sommer, J. S. Daubert, O. Borodin, and W. A. Henderson. Solvate structures and spectroscopic characterization of LiTFSI electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(47):13601–13608, 2014.
- [57] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(41):7778–7781, 2007.

- [58] Y. Shimonishi, A. Toda, T. Zhang, A. Hirano, N. Imanishi, O. Yamamoto, and Y. Takeda. Synthesis of garnet-type $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12-1/2x}$ and its stability in aqueous solutions. *Solid State Ionics*, 183(1):48–53, 2011.
- [59] J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. L. Allen, and J. Sakamoto. High conductivity of dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources*, 208:193–196, 2012.
- [60] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, and J. Janek. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(43):19378, 2011.
- [61] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*, 206:28–32, 2012.
- [62] J. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources*, 206:315–319, 2012.
- [63] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, and J. O. Thomas. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 130:41–52, 2000.
- [64] C. Ramana, A. Mauger, F. Gendron, C. Julien, and K. Zaghib. Study of the Li-insertion/extraction process in $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. *Journal of Power Sources*, 187(2):555–564, 2009.
- [65] J. L. Allen, T. R. Jow, and J. Wolfenstine. Kinetic study of the electrochemical FePO_4 to LiFePO_4 phase transition. *Chemistry of Materials*, 19(8):2108–2111, 2007.
- [66] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. L. Cras, and F. Weill. Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model. *Nature Materials*, 7(8):665–671, 2008.
- [67] P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamet, J.-M. Tarascon, and C. Masquelier. Room-temperature single-

phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 . *Nature Materials*, 7(9):741–747, 2008.

- [68] F. Mestre-Aizpurua, S. Hamelet, C. Masquelier, and M. Palacín. High temperature electrochemical performance of nanosized LiFePO_4 . *Journal of Power Sources*, 195(19):6897–6901, 2010.
- [69] B. Jin, E. M. Jin, K.-H. Park, and H.-B. Gu. Electrochemical properties of LiFePO_4 -multiwalled carbon nanotubes composite cathode materials for lithium polymer battery. *Electrochemistry Communications*, 10(10):1537–1540, 2008.
- [70] M. Hesse and H. M. und Bernd Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 8 edition, 2012.
- [71] F. Kremer and A. Schönhal, editors. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [72] C. H. Chan and H.-W. Kammer. Impedance spectra of polymer electrolytes. *Ionics*, 23(9):2327–2337, 2017.
- [73] C. H. Chan and H.-W. Kammer. Characterization of polymer electrolytes by dielectric response using electrochemical impedance spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 90(6):939–953, 2018.
- [74] C. H. Chan, H.-W. Kammer, L. H. Sim, S. N. H. M. Yusoff, A. Hashifudin, and T. Winie. Conductivity and dielectric relaxation of Li salt in poly(ethylene oxide) and epoxidized natural rubber polymer electrolytes. *Ionics*, 20(2):189–199, 2014.
- [75] A. K. Jonscher. The ‘universal’ dielectric response. *Nature*, 267(5613):673–679, 1977.
- [76] P. Bruce. High and low frequency Jonscher behaviour of an ionically conducting glass. *Solid State Ionics*, 15(3):247–251, 1985.
- [77] A. Lukichev. Nonlinear relaxation functions. Physical meaning of the Jonschers power law. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 442:17–21, 2016.

- [78] J. Evans, C. A. Vincent, and P. G. Bruce. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*, 28(13):2324–2328, 1987.
- [79] L. Mathies, D. Diddens, D. Dong, D. Bedrov, and H. Leipner. Transport mechanism of lithium ions in non-coordinating P(VdF-HFP) copolymer matrix. *Solid State Ionics*, 357:115497, 2020.
- [80] O. Borodin. Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(33):11463–11478, 2009.
- [81] D. Bedrov, J.-P. Piquemal, O. Borodin, A. D. MacKerell, B. Roux, and C. Schröder. Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields. *Chemical Reviews*, 119(13):7940–7995, 2019.
- [82] T. Mälzer, L. Mathies, T. Band, R. Gorgas, and H. S. Leipner. Influence of different solvents and high-electric-field cycling on morphology and ferroelectric behavior of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) films. *Materials*, 14(14):3884, jul 2021.
- [83] M. Benz, W. B. Euler, and O. J. Gregory. The role of solution phase water on the deposition of thin films of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, 35(7):2682–2688, 2002.
- [84] M. Benz and W. B. Euler. Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(4):1093–1100, 2003.
- [85] H. T. M. Kobayashi, K. Tashiro. Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, 8(2):158–171, 1975.
- [86] S. Weinhold, M. Litt, and J. Lando. The crystal structure of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, 13:1178–1183, 1980.
- [87] M. Buonomenna, P. Macchi, M. Davoli, and E. Drioli. Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coa-

gulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties. *European Polymer Journal*, 43(4):1557–1572, 2007.

- [88] G. Cortili and G. Zerbi. Chain conformations of polyvinylidene fluoride as derived from its vibrational spectrum. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 23(2):285–299, 1967.
- [89] M. M. E. Jacob, S. R. S. Prabakaran, and S. Radhakrishna. Effect of PEO addition on the electrolytic and thermal properties of PVDF-LiClO₄ polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 104(3-4):267–276, 1997.
- [90] R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, N. Kuwata, J. Kawamura, and T. Hattori. AC impedance, DSC and FT-IR investigations on (x)PVAc-(1-x)PVdF blends with LiClO₄. *Materials Chemistry and Physics*, 98(1):55–61, 2006.
- [91] K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro. Vibrational spectra and disorder-order transition of poly(vinylidene fluoride) form iii. *Macromolecules*, 14(6):1757–1764, 1981.
- [92] J. Rinaldo Gregorio and M. Cestari. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(5):859–870, 1994.
- [93] B. Mattsson, H. Ericson, L. M. Torell, and F. Sundholm. Micro-raman investigations of pvdf-based proton-conducting membranes. *Journal of Polymer Science*, 37:3317–3327, 1999.
- [94] R. D. Simoes, A. E. Job, D. L. Chinaglia, V. Zucolotto, J. C. Camargo-Filho, N. Alves, J. A. Giacometti, O. N. Oliveira, and C. J. L. Constantino. Structural characterization of blends containing both PVDF and natural rubber latex. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(12):1118–1124, 2005.
- [95] L. F. Malmonge, J. A. Malmonge, and W. K. Sakamoto. Study of pyroelectric activity of PZT/PVDF-HFP composite. *Materials Research*, 6(4):469–473, 2003.

- [96] K. Prabakaran, S. Mohanty, and S. K. Nayak. Influence of surface modified nanoclay on electrochemical properties of PVDF-HFP composite electrolytes. *International Journal of Plastics Technology*, 18(3):349–361, 2014.
- [97] O. Borodin and G. D. Smith. Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules*, 39(4):1620–1629, 2006.
- [98] D. Diddens, A. Heuer, and O. Borodin. Understanding the Lithium Transport within a Rouse-Based Model for a PEO/LiTFSI Polymer Electrolyte. *Macromolecules*, 43(4):2028–2036, 2010.
- [99] T. Shimanouchi. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, volume 1. National Bureau of Standards, 1972.
- [100] D. W. McOwen, D. M. Seo, O. Borodin, J. Vatamanu, P. D. Boyle, and W. A. Henderson. Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms. *Energy and Environmental Science*, 7(1):416–426, 2014.
- [101] K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata, M. L. Thomas, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Hashimoto, K. Ueno, Y. Umebayashi, and M. Watanabe. Direct Evidence for Li Ion Hopping Conduction in Highly Concentrated Sulfolane-Based Liquid Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(47):10736–10745, 2018.
- [102] J. Mindemark, M. J. Lacey, T. Bowden, and D. Brandell. Beyond PEO-Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes. *Progress in Polymer Science*, 81:114–143, 2018.
- [103] R. Mishra, N. Baskaran, P. A. Ramakrishnan, and K. J. Rao. Lithium ion conduction in extreme polymer in salt regime. *Solid State Ionics*, 112(3-4):261–273, 1998.
- [104] O. Borodin, G. D. Smith, and W. Henderson. Li⁺ Cation Environment, Transport, and Mechanical Properties of the LiTFSI Doped N-Methyl-N-alkylpyrrolidinium⁺ TFSI⁻ Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(34):16879–16886, 2006.

-
- [105] S. Ramesh and O. P. Ling. Effect of ethylene carbonate on the ionic conduction in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) based solid polymer electrolytes. *Polymer Chemistry*, 1(5):702, 2010.
- [106] G. Teyssedre and C. Laurent. Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12(5):857–875, 2005.
- [107] R. Buck. Diffuse layer charge relaxation at the ideally polarized electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 23(2):219–240, 1969.
- [108] P. G. Bruce and C. A. Vincent. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 225(1-2):1–17, 1987.
- [109] F. Wohde, M. Balabajew, and B. Roling. Li^+ Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(5):A714–A721, 2016.
- [110] Z. Li, G. D. Smith, and D. Bedrov. Li^+ Solvation and Transport Properties in Ionic Liquid/Lithium Salt Mixtures: A Molecular Dynamics Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(42):12801–12809, 2012.
- [111] V. Lesch, Z. Li, D. Bedrov, O. Borodin, and A. Heuer. The influence of cations on lithium ion coordination and transport in ionic liquid electrolytes: a MD simulation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(1):382–392, 2016.
- [112] K. Oldiges, D. Diddens, M. Ebrahimi, J. Hooper, I. Cekic-Laskovic, A. Heuer, D. Bedrov, M. Winter, and G. Brunklaus. Understanding transport mechanisms in ionic liquid/carbonate solvent electrolyte blends. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(24):16579–16591, 2018.
- [113] M. S. Watanabe. Percolation with a periodic boundary condition: The effect of system size for crystallization in molecular dynamics. *Physical Review E*, 51(5):3945, 1995.

- [114] S. D. Druger, A. Nitzan, and M. A. Ratner. Dynamic bond percolation theory: A microscopic model for diffusion in dynamically disordered systems. I. Definition and one-dimensional case. *The Journal of Chemical Physics*, 79(6):3133–3142, 1983.
- [115] A. Maitra and A. Heuer. Cation Transport in Polymer Electrolytes: A Microscopic Approach. *Physical review letters*, 98(22):227802, 2007.
- [116] D. Diddens and A. Heuer. Lithium Ion Transport Mechanism in Ternary Polymer Electrolyte-Ionic Liquid Mixtures: A Molecular Dynamics Simulation Study. *ACS Macro Letters*, 2(4):322–326, 2013.
- [117] J. Feng, L. Wang, Y. Chen, P. Wang, H. Zhang, and X. He. PEO based polymer-ceramic hybrid solid electrolytes: a review. *Nano Convergence*, 8(1), 2021.
- [118] S. Ramakumar, N. Janani, and R. Murugan. Influence of lithium concentration on the structure and Li^+ transport properties of cubic phase lithium garnets. *Dalton Transactions*, 44(2):539–552, 2015.
- [119] F. Tietz, T. Wegener, M. T. Gerhards, M. Giarola, and G. Mariotto. Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*, 230:77–82, 2013.
- [120] C. A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, and W. Weppner. Crystal Chemistry and Stability of “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ” Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor. *Inorganic Chemistry*, 50(3):1089–1097, 2011.
- [121] J. Li, K. Zhu, Z. Yao, G. Qian, J. Zhang, K. Yan, and J. Wang. A promising composite solid electrolyte incorporating LLZO into PEO/PVDF matrix for all-solid-state lithium-ion batteries. *Ionics*, 26(3):1101–1108, 2019.
- [122] J. Lu, Y. Liu, P. Yao, Z. Ding, Q. Tang, J. Wu, Z. Ye, K. Huang, and X. Liu. Hybridizing poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) with $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ as a lithium-ion electrolyte for solid state lithium metal batteries. *Chemical Engineering Journal*, 367:230–238, 2019.

-
- [123] A. Bottino, G. Capannelli, O. Monticelli, and P. Piaggio. Poly(vinylidene fluorid) with improved functionalization for membrane production. *Journal of Membrane Science*, 166:23–29, 2000.
- [124] R. M. Gavin and S. A. Rice. Correlation of pi-electron density with vibrational frequencies of linear polyenes. *The Journal of Chemical Physics*, 55(6):2675–2681, 1971.
- [125] V. Wurster, C. Engel, H. Graebe, T. Ferber, W. Jaegermann, and R. Hausbrand. Characterization of the Interfaces in LiFePO₄/PEO-LiTFSI Composite Cathodes and to the Adjacent Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3):A5410–A5420, 2019.
- [126] K. Zaghib, P. Charest, A. Guerfi, J. Shim, M. Perrier, and K. Striebel. LiFePO₄ safe Li-ion polymer batteries for clean environment. *Journal of Power Sources*, 146(1-2):380–385, aug 2005.
- [127] E. Markevich, R. Sharabi, O. Haik, V. Borgel, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, N. Schall, and C. Stinner. Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO₄ and LiFePO₄ olivines. *Journal of Power Sources*, 196(15):6433–6439, August 2011.
- [128] M. Yu, Y. Huang, C. Li, Y. Zeng, W. Wang, Y. Li, P. Fang, X. Lu, and Y. Tong. Building three-dimensional graphene frameworks for energy storage and catalysis. *Advanced Functional Materials*, 25(2):324–330, nov 2014.
- [129] A. Agrawal, J. Y. Park, P. Sen, and G.-C. Yi. Unraveling absorptive and refractive optical nonlinearities in CVD grown graphene layers transferred onto a foreign quartz substrate. *Applied Surface Science*, 505:144392, 2020.
- [130] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, and D. Aurbach. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *Langmuir*, 28:965–976, 2012.
- [131] S. Jesse, A. Kumar, T. M. Arruda, Y. Kim, S. V. Kalinin, and F. Ciucci. Electrochemical strain microscopy: Probing ionic and electrochemical

- phenomena in solids at the nanometer level. *MRS Bulletin*, 37(7):651–658, 2012.
- [132] J. Wan, J. Xie, D. Mackanic, W. Burke, Z. Bao, and Y. Cui. Status, promises, and challenges of nanocomposite solid-state electrolytes for safe and high performance lithium batteries. *Materials Today Nano*, 4:1–16, 2018.
- [133] W. Zhao, F. Leroy, B. Heggen, S. Zahn, B. Kirchner, S. Balasubramanian, and F. Müller-Plathe. Are There Stable Ion-Pairs in Room-Temperature Ionic Liquids? Molecular Dynamics Simulations of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43):15825–15833, 2009.
- [134] J. R. Keith, S. Mogurampelly, F. Aldukhi, B. K. Wheatle, and V. Ganesan. Influence of molecular weight on ion-transport properties of polymeric ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(43):29134–29145, 2017.

Anhang

Zusätzliche Informationen und Abbildungen zu Abschnitt 2.3.2

Detailliertere Darstellung der Auswertung der Impedanzmessungen nach Chan et al. [72, 73, 74] für unterschiedliche Salzkonzentrationen in Ergänzung zu Abschnitt 2.3.2 *Impedanzspektroskopie*

Dieser Abschnitt beschreibt die Auswertung der Impedanzdaten für Proben mit unterschiedlichem LiTfSI-Gehalt und dient zur Ergänzung der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Auswertung. Wichtigste Größe ist die Leitfähigkeit, die aus dem doppelt logarithmischen Plot vom realen Anteil der Leitfähigkeit, σ' , gegen die Frequenz, f , ermittelt wird.

In Abbildung 1a sind Real- und Imaginärteil der Impedanz (Z' und Z'') gegen die angelegte Frequenz in einer doppeltlogarithmischen Darstellung für reine Copolymer- und Copolymerfilme mit 5, 10 und 12, 5 Gew.-% LiTfSI aufgetragen. Bei reinem P(VdF-HFP) und niedriger Salzkonzentration von 5 Gew.-% zeigen Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz einen ähnlichen Verlauf, während es bei höheren Salzkonzentrationen zu einer Elektrodenpolarisation kommt, die den Niederfrequenzbereich dominiert.

Z' erreicht einen konstanten Widerstandswert bei niedrigen Frequenzen und Z'' ein Maximum nahe dem Kreuzungspunkt von Z' und Z'' . Bei höheren Frequenzen ist $Z'' > Z'$, und Z'' zeigt einen monotonen Anstieg.

Das lokale Maximum in Z'' (f_{max} , in Abbildung 1a mit Sternen angegeben) resultiert aus einem Relaxationsprozess. Bei höherer Salzkonzentration verschiebt sich dieses Maximum zu höheren Frequenzen, und es gibt ein lokales

Minimum (in Abbildung 1a durch einen Stern gekennzeichnet) mit $f_{min} < f_{max}$. Bei den Proben mit höheren Salzkonzentrationen zeigt f_{min} den Beginn der Bildung einer Doppelschicht an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche und die damit verbundene Polarisierung der Elektroden an. Bei hohen Salzkonzentrationen zeigen Z' und Z'' einen monotonen Anstieg für Frequenzen $< f_{min}$, der den untersuchten Frequenzbereich dominiert und aus der starken Polarisierung der Elektroden resultiert.

Neben f_{min} und f_{max} ist der Kreuzungspunkt von Z' und Z'' (f_{cross}) ein weiterer wichtiger Punkt in den Diagrammen. Für $f_{max} = f_{cross}$ ist der Relaxationsprozess eine ideale Debye Relaxation mit einer Relaxationskonstante τ . In unseren Messungen sehen wir $f_{max} < f_{cross}$, was eine leichte Abweichung vom Debye Verhalten zeigt. Z' stellt den ohmschen Widerstandsanteil der Impedanz dar und erreicht einen konstanten Wert im Niederfrequenzbereich. Mit zunehmender Salzkonzentration nimmt die Höhe des Z' -Plateaus stark ab, was den reduzierten ohmschen Widerstand der Copolymerfilme mit steigender Salzkonzentration zeigt.

In Abbildung 1b sind Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität gegen die Frequenz aufgetragen, wobei ϵ' die Fähigkeit des Materials, Energie zu speichern, und ϵ'' den dielektrischen Verlust darstellt. Der Energieverlust in den Polymerfilmen kann auf Dipolmigration, den Fluss geladener Teilchen oder die Umwandlung in thermische Energie, wie z.B. Molekülschwingungen, zurückgeführt werden. Im Frequenzbereich $f_{min}^{Z''} < f < f_{max}^{Z''}$ zeigt das Diagramm (charakteristische Frequenzen sind mit Sternen gekennzeichnet) einen linearen Verlauf in der doppelt logarithmischen Darstellung und $\epsilon'' \propto \omega^{-n}$ (bzw. $\epsilon'' \propto f^n$), wobei $n = 1$ für Prozesse mit idealer Debye-Relaxation gilt und eine leichte Abweichung von 1 ($n < 1$), auf eine leichte Abweichungen von der idealen Debye-Relaxation hindeutet. Für unsere Proben erhalten wir Werte von $n = 0,97, 0,94, 0,91, 0,75$ für 0,5, 10 und 12,5 Gew.-% LiTfSI. Dies zeigt die kontinuierliche Zunahme der Abweichung von der idealen Debye-Relaxation mit zunehmender Salzkonzentration. Abbildung 1c zeigt den Verlustfaktor $\tan(\delta)$ für die vier Proben. Der Verlustfaktor berechnet sich aus den Verhältnis des Imaginär- und Realteils der Permittivität, bzw. aus dem verlust-behafteten Realteil und dem Imaginärteil der Impedanz.

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{Z'}{Z''} \quad (1)$$

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei höherer Salzkonzentration ein Energieverlust durch Elektrodenpolarisation in der Mitte des analysierten Frequenzbereichs auftritt. Die Frequenzwerte für die Maxima in $\tan(\delta)$ verschieben sich mit zunehmender Salzkonzentration zu höheren Frequenzen. Die leichte Verschiebung $f_{max}^{\delta} \neq f_{min}^{Z''}$ zeigt wieder die Abweichung von der Debye-Relaxation.

Der reale Teil der komplexen Leitfähigkeit (σ') ist ein Maß für den Fluss der Ladungen, während σ'' die Speicherung der Ladung widerspiegelt. Stellt man den Realteil der Leitfähigkeit σ' gegen die Frequenz f in einem doppelt logarithmischen Plot dar (siehe Abbildung 1d), kann die sogenannte DC-Leitfähigkeit (σ_{DC}) der Proben extrahiert werden. Der Realteil der Leitfähigkeit $\sigma' \propto \varepsilon''\omega$ und $\varepsilon'' \propto \omega^{-n}$, führt zu $\sigma' \propto \omega^{1-n}$, mit $n < 1$, aber nahe an der Einheit erwarten wir $\sigma' \approx$ konstant im Frequenzbereich $f_{min}^{Z''} < f < f_{max}^{Z''}$. Aufgrund der Abweichung von der Debye-Relaxation zeigt die Leitfähigkeit immer noch eine geringe Frequenzabhängigkeit, aber durch die Extrapolation auf kleinere Frequenzen kann $\sigma'(0) = \sigma_{DC}$ ermittelt werden. Bei hohen Salzkonzentrationen dominiert die Polarisation bei niedrigen Frequenz und σ' nimmt bei Frequenzen kleiner als $f_{min}^{Z''}$ stark ab. Die extrahierte Leitfähigkeit ist die Gesamtleitfähigkeit der Probe einschließlich aller Ladungsträger, die sich innerhalb der Copolymerfolie bewegen.

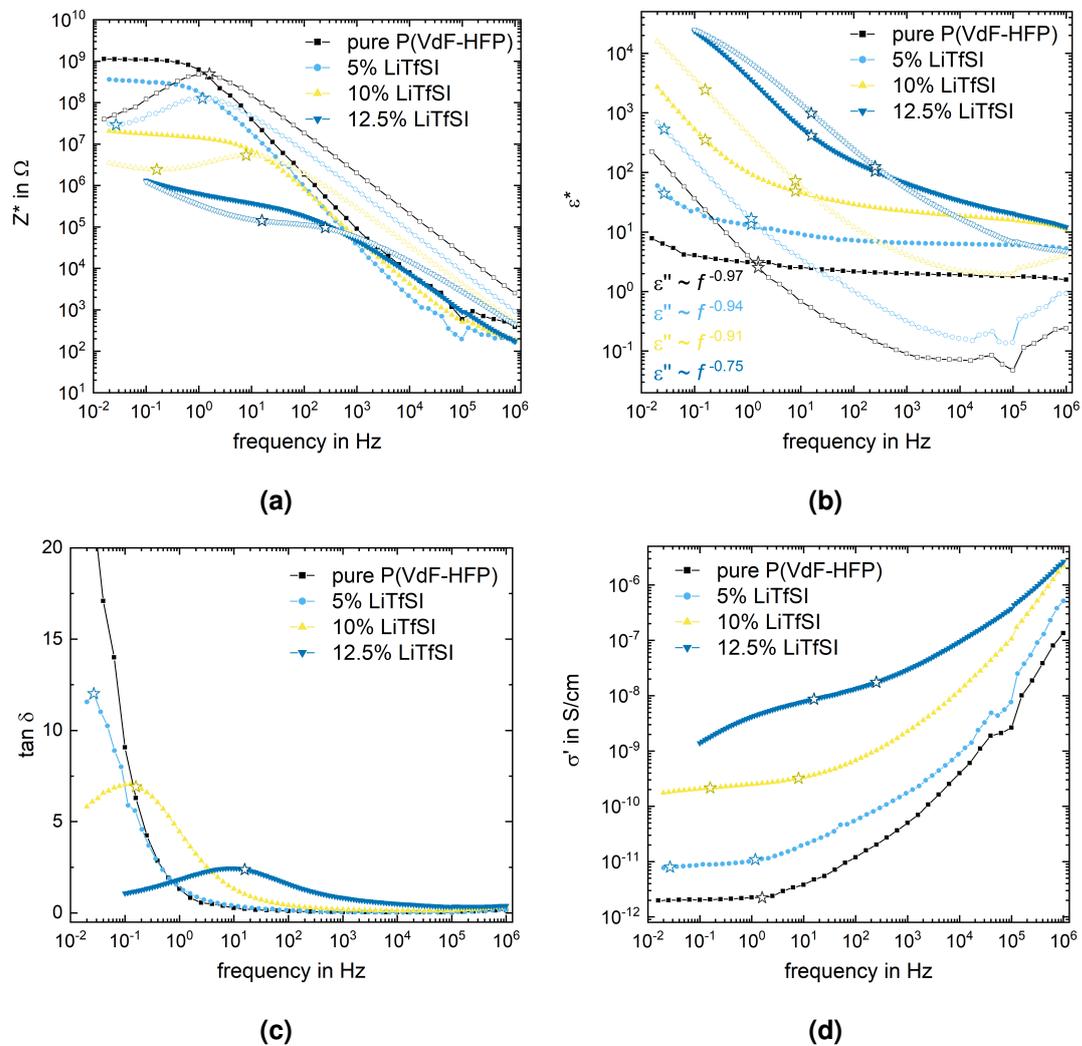


Abbildung 1: Frequenzabhängige Darstellungen der Impedanzmessungen für reines Copolymer und Folien mit 5, 10, und 12,5 Gew.-% LiTfSI. Ausgefüllte Symbole stellen den Real-, leere den Imaginärteil der komplexen Größen dar. **(a)** Gemessener Real- (Z') und Imaginärteil (Z'') der Impedanz. **(b)** Real- (ϵ') und Imaginärteil (ϵ'') der komplexen Permittivität nach Gl. 2.5 und 2.6, **(c)** Verlustfaktor $\tan \delta$ nach Gl. ?? und **(d)** Realteil der komplexen Leitfähigkeit (σ'), berechnet nach Gl. 2.7.

Zusätzliche Abbildung zu Abschnitt 2.3.2 *Zyklische Voltammetriemessungen (CV)*

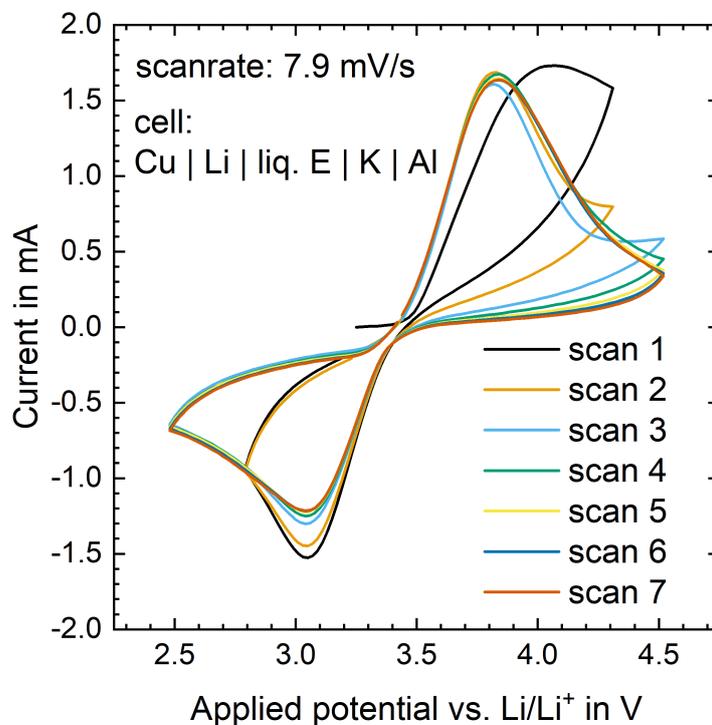


Abbildung 2: CV-Messung einer Probe mit 50 Gew.-% LiFePO₄, LiTfSI und CB. Ab Zyklus 4 zeigen die Redoxpeaks keine signifikante Änderung mehr.

Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 4.1.1

Vollständiges Ausdampfen des Lösemittels und mögliche Wasserkontamination während der Schichtherstellung

Nachträgliche IR-Messungen und zusätzliche Trocknung der modifizierten Schichten:

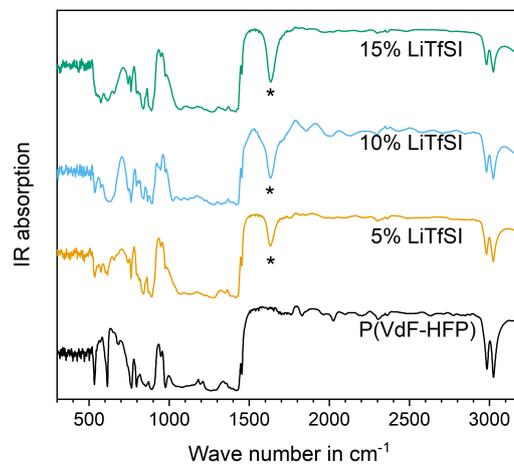


Abbildung 3: Nachträgliche IR-Messungen von Schichten mit unterschiedlichen LiTfSI-Gehalten. Mit (*) markierte Bande kann H₂O zugeordnet werden und ist deutlich stärker in den Schichten mit höheren Salzgehalten.

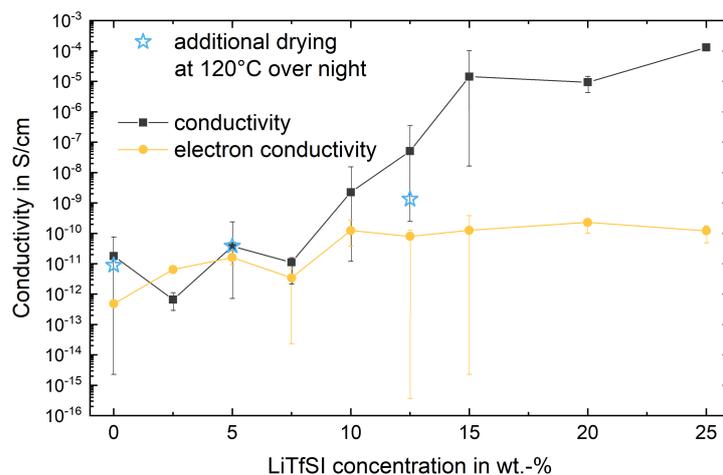


Abbildung 4: Leitfähigkeiten, die aus Impedanz- und Polarisationsmessungen gewonnen wurden mit der Standardabweichung über mehrere Messungen verschiedener Proben mit gleicher Zusammensetzung. Die zusätzlich erwärmten Proben (rote Sterne in der Grafik) zeigen Leitfähigkeiten, die innerhalb der Standardabweichung liegen, der Trend wird nicht beeinflusst.

Zusätzliche Abbildungen und Informationen zu Abschnitt 4.5 *Mikroskopisches Bild des Leitfähigkeitsmechanismus, Molekulardynamik-Simulationen*

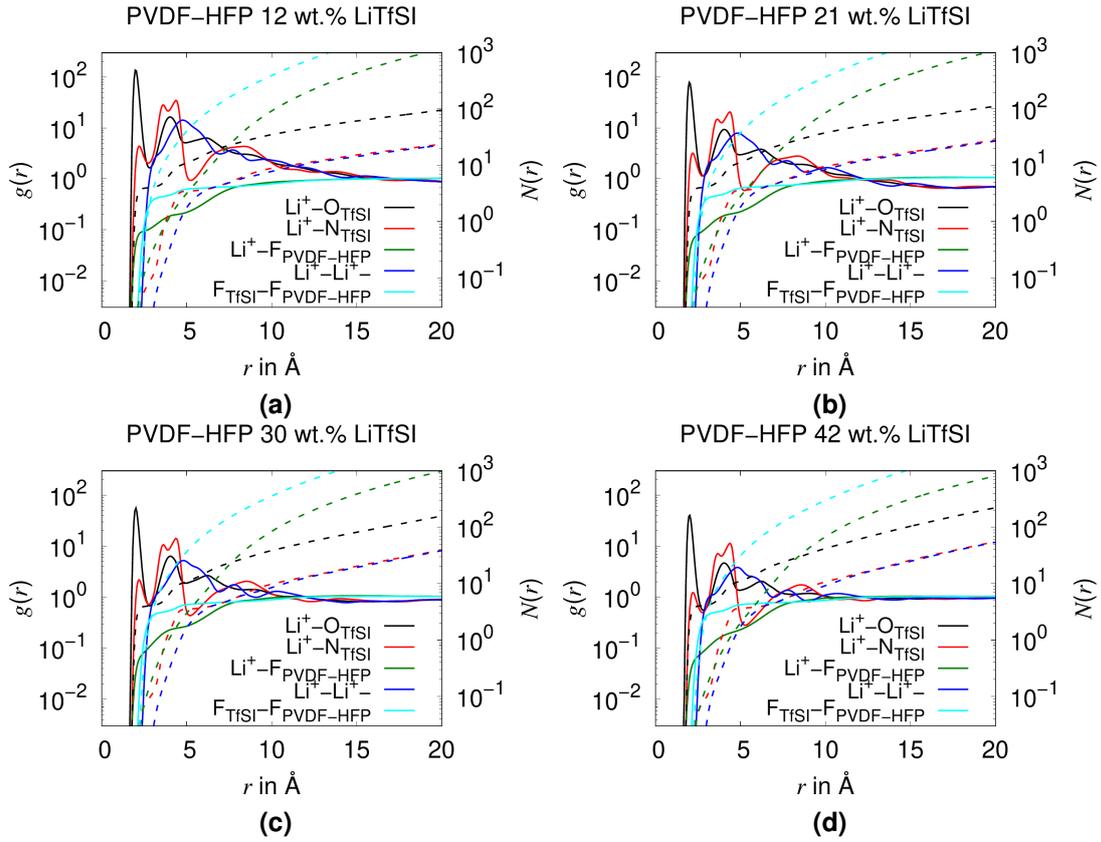


Abbildung 5: Radiale Verteilungsfunktionen (RDF) für $\text{Li}^+\text{-O}_{\text{TfSI}}$, $\text{Li}^+\text{-N}_{\text{TfSI}}$ und $\text{Li}^+\text{-F}_{\text{PVDF-HFP}}$. Die Position des ersten Minimums nach dem ersten Koordinationspeak definiert die räumliche Ausdehnung der ersten Koordinationshülle.

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Koordinationslaufzeiten, wurde die Funktion $H_{nm}(t_0)$ als eins definiert, wenn die Ionen n und m zur Startzeit t_0 (wie aus Abbildung 5 bestimmt) koordiniert sind und ansonsten null, und die Korrelationsfunktion $\langle H_{nm}(t_0)H_{nm}(t_0+t) \rangle / \langle H_{nm}^2 \rangle$ wurde berechnet [133, 111, 134] (Abbildung 7). Das Aufbrechen und die Neubildung eines Ionenpaares während t trägt ebenfalls zu $\langle H_{nm}(t_0)H_{nm}(t_0+t) \rangle$ bei. Die Kurven wurden mit folgender Funktion gefittet

$$\frac{\langle H_{nm}(t_0)H_{nm}(t_0+t) \rangle}{\langle H_{nm}^2 \rangle} = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (2)$$

und die durchschnittlichen Relaxationsszeiten $\langle \tau \rangle$ anhand der Fitkurven abgeschätzt nach

$$\langle \tau \rangle = \beta^{-1} \Gamma(\beta^{-1}) \tau \quad (3)$$

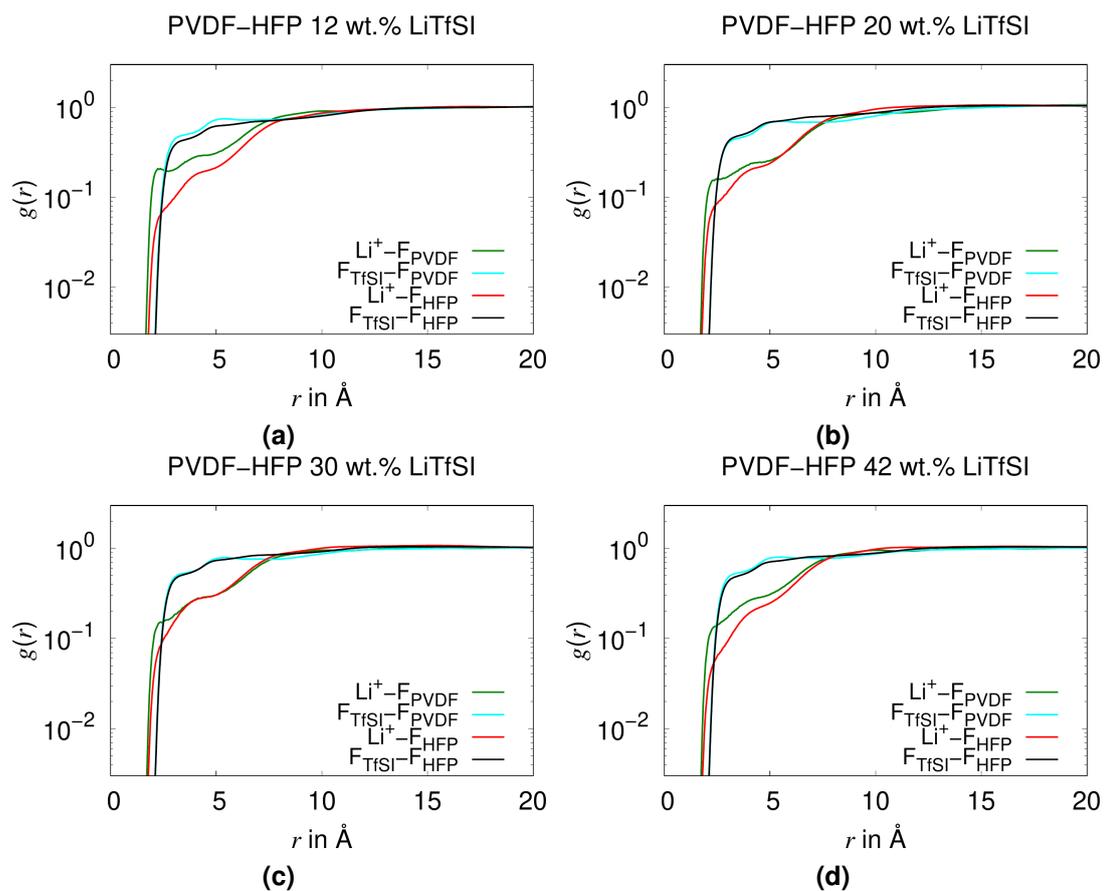


Abbildung 6: Radiale Verteilungsfunktionen (RDF) zwischen Li^+ und Fluoratomen von PVdF und PHFP sowie zwischen Fluoratomen von TfSI und Fluoratomen von PVdF und PHFP.

(wobei $\Gamma(x) = \int_0^\infty dt t^{x-1} \exp(-t)$ die Gammafunktion ist). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 im Haupttext im Abschnitt ?? dargestellt.

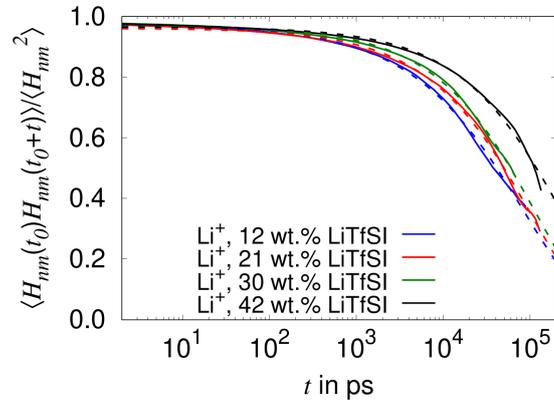


Abbildung 7: Normierte Funktionen der Koordinationsautokorrelationen $\langle H_{nm}(t_0)H_{nm}(t_0 + t) \rangle / \langle H_{nm}^2 \rangle$ in Abhängigkeit der Zeit. Die gestrichelten Linien zeigen die Fits nach Gleichung 2.

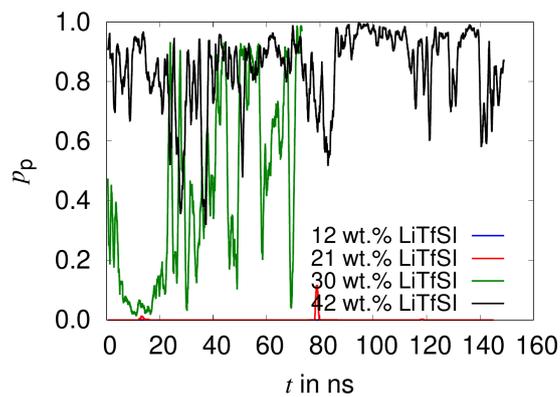


Abbildung 8: Zeitabhängige Perkolationswahrscheinlichkeit p_p , ermittelt aus einem laufenden Mittelwert von 1 ns über die Perkolationswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zeiträume der Simulationen.

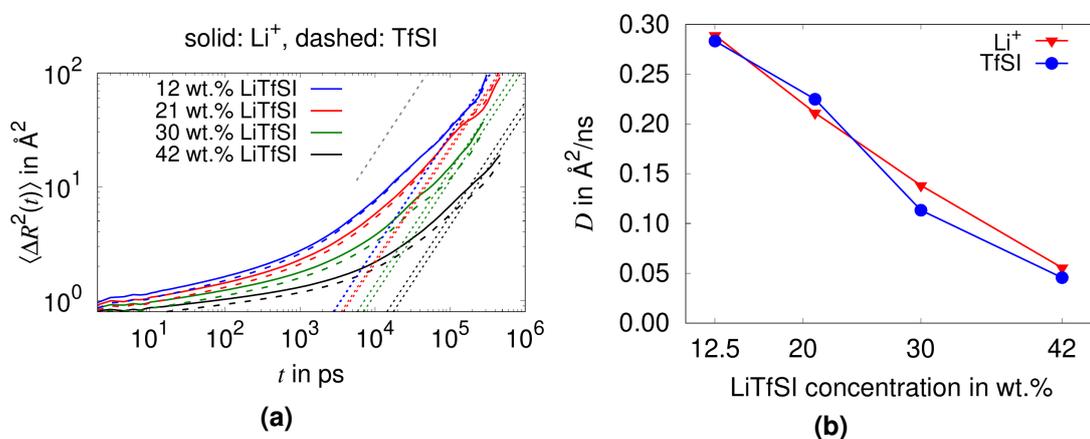


Abbildung 9: (a) Mittlere quadratische Verschiebungen (MSD) von Li^+ und TfSI^- für die verschiedenen Konzentrationen und (b) Diffusionskoeffizienten, die aus (a) abgeleitet wurden. Die grau gestrichelte Linie in (a) gibt das lineare Diffusionsregime an und zeigt, dass die MSD innerhalb der simulierten Zeitskala annähernd diffusiv werden. Die Anpassungen in (a) sind als farbige gestrichelte Linien dargestellt.

Zusätzliche Abbildungen und Informationen zu Abschnitt 5.1 *Charakterisierung des synthetisierten LLZO*

Tabelle 1: Ergebnisse der Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter der Rietveldverfeinerung aus Abb. 5.2 mit zusätzlicher Al1 Position.

anisotrope Auslenkung	La1	Zr1	O1
U_{11}	0,0078(5)	0,0037(5)	0,014(5)
U_{22}	0,0078(5)	0,0037(5)	0,004(4)
U_{33}	0,0038(8)	0,0037(5)	0,019(4)
U_{12}	0,0026(5)	0,0011(7)	-0,002(3)
U_{13}	0	0,0011(7)	-0,006(2)
U_{23}	0	0,0011(7)	-0,001(3)

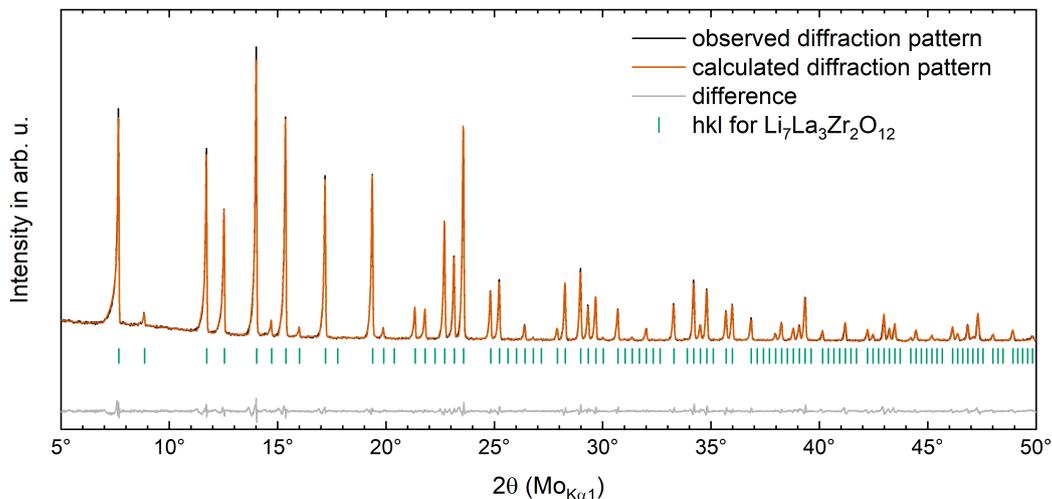


Abbildung 10: Rietveldverfeinerung der Struktur von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, ohne zusätzliche Al1 Position in der Messung des synthetisierten Pulvers, $R_{wp} = 10,6$. Es gibt keinen Hinweis auf Fremdphasen. Zell- und Atomparameter der Verfeinerung sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

Tabelle 2: Zell-/Atomparameter der Rietveldverfeinerung aus Abb. 10 ohne zusätzliche Al1 Position. Besetzungen, die mit * markiert sind, wurden anisotrop verfeinert. (Detaillierte Ergebnisse in Tabelle 3)

Atom- pos.	Wyc.- pos.	Zellparameter			V	B _{iso}	Bes.
		Wert in Å	a	V			
		x	y	z	2191,01 Å ³		
Li1	24d	1/8	0	3/4	0,017(9)	1,0(12)	
Li2	96h	0,101(6)	0,681(5)	0,576(5)	0,4(2)	0,4(5)	
La1	24c	0	1/4	1/8	0,0063(6)*	1,2(14)	
Zr1	16a	0	0	0	0,0035(5)*	1,2(14)	
O1	96h	-0,0319(4)	0,0555(3)	0,1498(4)	0,013(4)*	1,3(15)	

Tabelle 3: Ergebnisse der Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter der Rietveldverfeinerung aus Abb. 10 ohne zusätzliche Al1 Position.

anisotrope Auslenkung	La1	Zr1	O1
U ₁₁	0,0075(5)	0,0035(5)	0,015(5)
U ₂₂	0,0075(5)	0,0035(5)	0,005(4)
U ₃₃	0,0040(8)	0,0035(5)	0,018(4)
U ₁₂	0,0027(5)	0,0005(7)	-0,001(3)
U ₁₃	0	0,0005(7)	-0,007(2)
U ₂₃	0	0,0005(7)	0,000(3)

Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 5.5

Leitfähigkeitsmechanismus

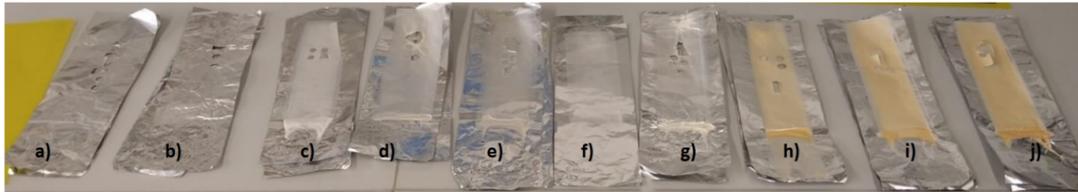


Abbildung 11: Fotos der gerakelten Kompositschichten auf Aluminiumfolie. (a) reines Copolymer, (b) Copolymer + LiTfSI, (c-j) steigender LLZO Gehalt: 5, 10, 11, 12, 5, 17, 26, 39 und 45 Gew.-%. In den Proben mit höherem LLZO-Gehalt ist eine deutliche Verfärbung der Schichten zu erkennen.

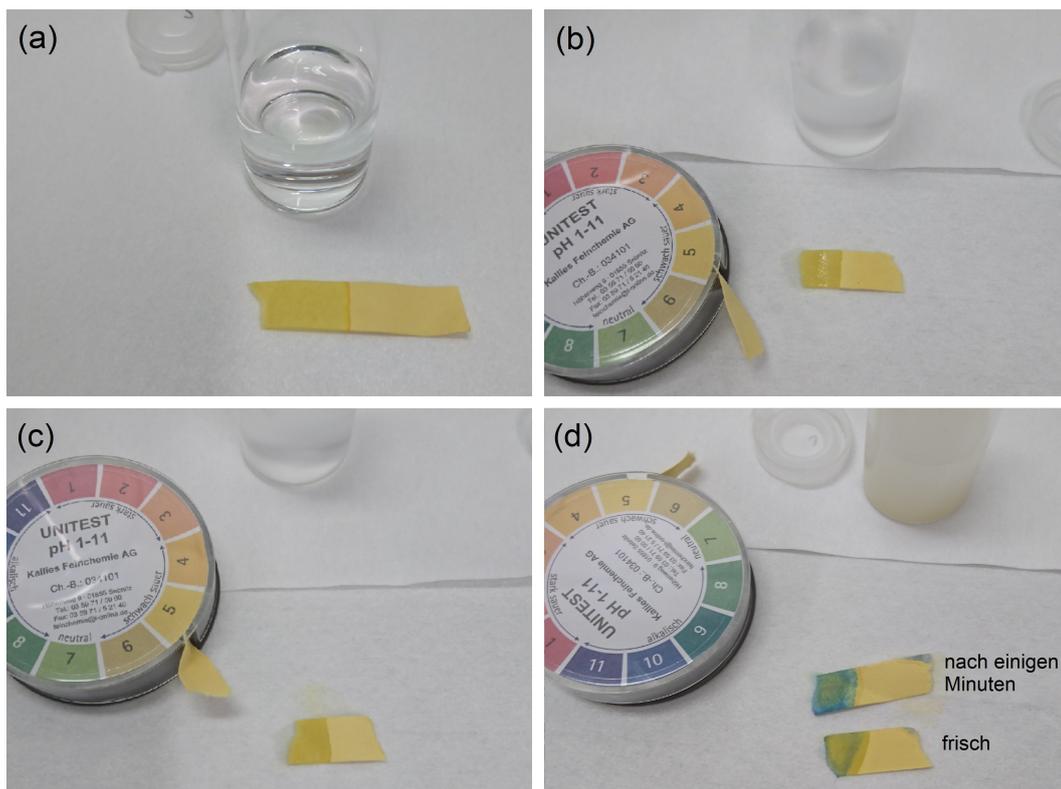


Abbildung 12: Fotos der pH-Tests an unterschiedlichen Lösungen und Suspensionen; (a) reines Aceton, (b) Copolymer in Aceton, (c) Copolymer und LiTfSI in Aceton, (d) Copolymer, LiTfSI und LLZO in Aceton. Mit der Zugabe von LLZO verschiebt sich der pH-Wert der Suspension ins basische, mit zunehmendem Ausdampfen des Acetons, steigt der pH-Wert deutlich.

Zusätzliche Abbildungen und Informationen zu Abschnitt 6.3 Einbettung der LiFePO_4 -Partikel in die Copolymermatrix

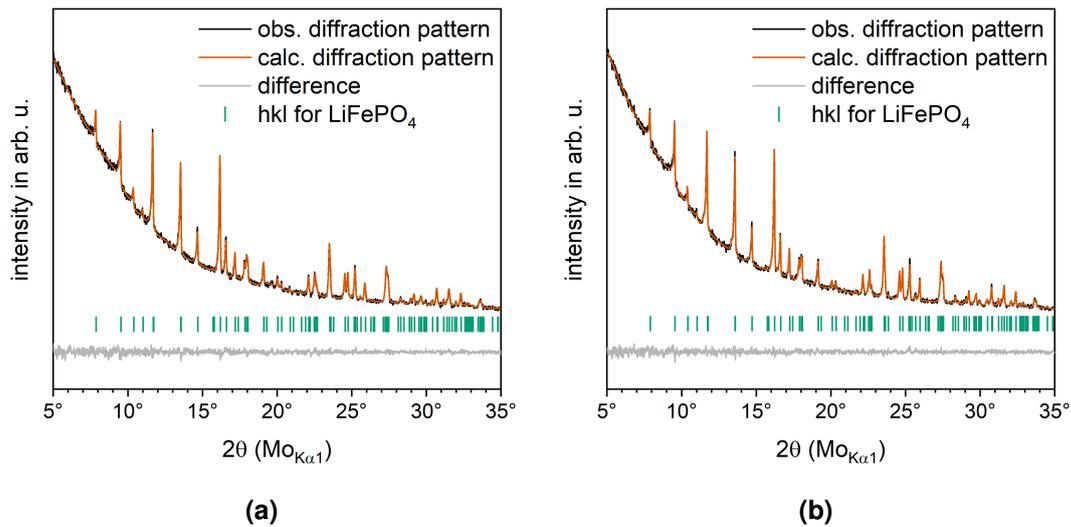


Abbildung 13: Rietveld-Verfeinerung für die Struktur von LiFePO_4 für die Messungen von zwei Kompositschichten aus (a) Copolymer + LFPO + LiTfSI + CB ($R_{wp} = 17,07$) und (b) Copolymer + LFPO + LiTfSI ($R_{wp} = 16,01$)

Tabelle 4: Atomparameter der Rietveldverfeinerung aus Abb. 13a. Die Besetzungen der einzelnen Lagen und Auslenkparameter wurden nicht verfeinert.

Atom-pos.	Wyc.-pos.	x	y	z
Li1	4a	0	0	0
Fe1	4c	0,2817(2)	1/4	0,9745(8)
P1	4c	0,0932(6)	1/4	0,4154(11)
O1	4c	0,0969(12)	1/4	0,737(2)
O2	4c	0,4554(14)	1/4	0,2094(20)
O3	8d	0,1662(10)	0,0446(15)	0,2806(15)

Tabelle 5: Atomparameter der Rietveldverfeinerung aus Abb. 13b. Die Besetzungen der einzelnen Lagen und Auslenkparameter wurden nicht verfeinert.

Atom- pos.	Wyc- pos.	x	y	z
Li1	4a	0	0	0
Fe1	4c	0,2824(2)	1/4	0,9741(8)
P1	4c	0,0936(5)	1/4	0,4195(10)
O1	4c	0,0991(11)	1/4	0,744(2)
O2	4c	0,4577(15)	1/4	0,202(2)
O3	8d	0,1667(11)	0,0481(15)	0,2852(15)

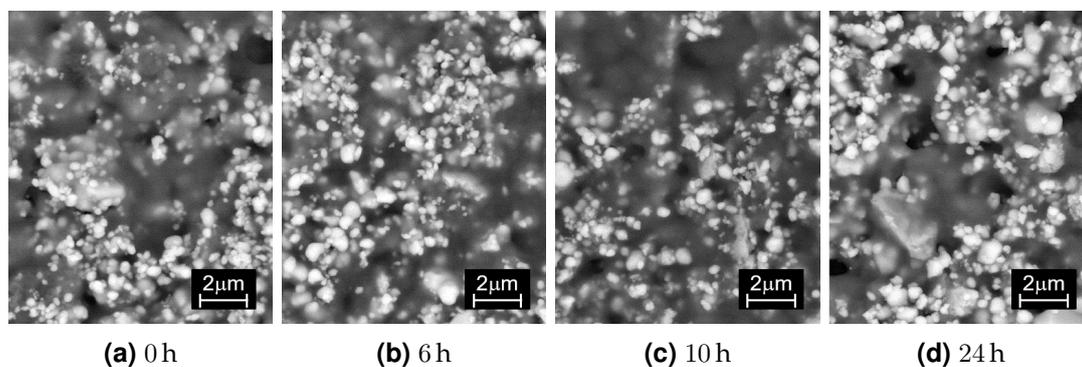


Abbildung 14: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (12 kV Beschleunigungsspannung, Rückstreuelektronen, 15.000-fache Vergrößerung) von in eine modifizierte Copolymermatrix eingebetteten LiFePO_4 -Partikeln mit unterschiedlichen Suspensionsmahlzeiten. Die Partikelgrößen verändern sich nicht signifikant durch die gesteigerte Mahlzeit.

Zusätzliche Abbildungen und Informationen zu Abschnitt 6.5 *Einfluss der Messungen auf die Morphologie der Schichten und die Struktur der LiFePO₄-Partikel*

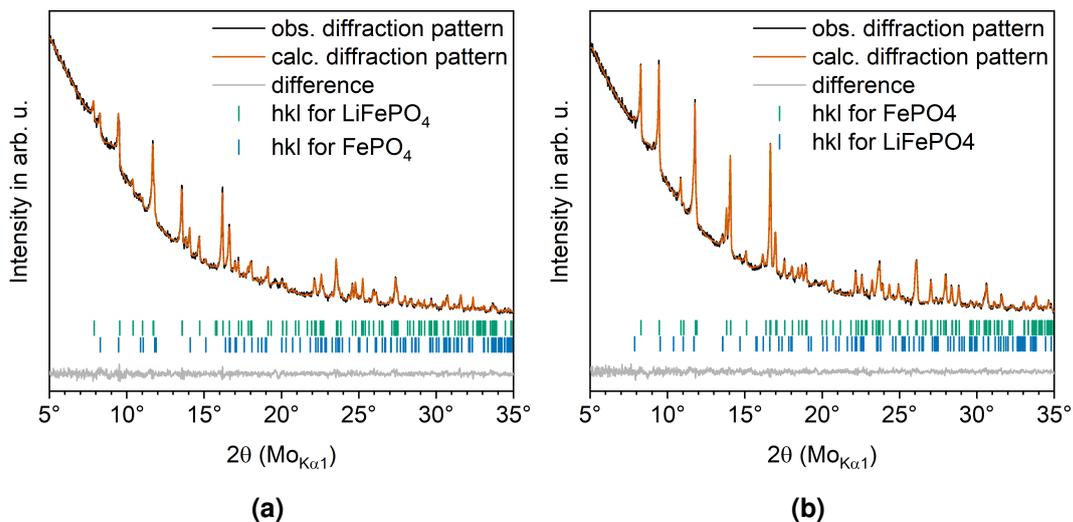


Abbildung 15: Rietveldverfeinerungen für die Strukturen in Proben nach unterschiedlichen elektrischen Messungen/ Behandlungen. (a) Rietveld-Verfeinerung der Strukturen von LiFePO₄ (Hauptphase) und FePO₄ für eine Probe nach dem Zyklieren (nCV) zwischen 2,5 und 4,5 V, R_{wp} = 22,75 (Matrixmodifizierung mit LiTfSI, CB), (b) Rietveldverfeinerung der Strukturen von FePO₄ (Hauptphase) und LiFePO₄ (kaum enthalten) für eine Probe nach dem aktiven Lithiumauslagern (DL) bei 4 V, R_{wp} = 15,63 (Matrixmodifizierung mit LiTfSI).

Tabelle 6: Gitterparameter der verfeinerten Phasen (Abb. 15) in den Messungen der Proben nach mehrfachen CV-Messungen (nCV) und aktiver Lithiumauslagerung (DL).

Zell- parameter	LiFePO ₄ nach CV (Hauptphase)	FePO ₄ nach CV (Nebenphase)	FePO ₄ nach DL (Hauptphase)
a in Å	10.3057(4)	9.8056(7)	9.8098(3)
b in Å	5.9944(3)	5.7798(4)	5.78403(16)
c in Å	4.68578(20)	4.7747(3)	4.77874(14)
V in Å ³	289.47(2)	270.60(3)	271.146(13)

Tabelle 7: Atomparameter der verfeinerten Phasen (Abb. 15) in den Messungen der Proben nach mehrfachen CV-Messungen (nCV) und aktiver Lithiumauslagerung (DL). Die Besetzungen der einzelnen Lagen und Auslenkparameter wurden nicht verfeinert.

LiFePO₄ Atom- pos.	nCV Wyc.- pos.	(Hauptphase) x	y	z
Li1	4a	0	0	0
Fe1	4c	0.2808(4)	1/4	0.9735(13)
P1	4c	0.0937(10)	1/4	0.409(2)
O1	4c	0.099(2)	1/4	0.738(5)
O2	4c	0.452(3)	1/4	0.197(4)
O3	8d	0.167(2)	0.047(3)	0.285(3)
FePO₄ Atom- pos.	nCV Wyc.- pos.	(Nebenphase) x	y	z
Fe1	4c	0.2746(11)	1/4	0.956(2))
P1	4c	0.1013(17)	1/4	0.396(4)
O1	4c	0.120(4)	1/4	0.715(9)
O2	4c	0.442(4)	1/4	0.161(6)
O3	8d	0.167(3)	0.043(5)	0.255(5)
FePO₄ Atom- pos.	DL Wyc.- pos.	(Hauptphase) x	y	z
Fe1	4c	0.2737(3)	1/4	0.9515(5)
P1	4c	0.0940(5)	1/4	0.4009(13)
O1	4c	0.1193(10)	1/4	0.707(3)
O2	4c	0.4460(13)	1/4	0.1607(19)
O3	8d	0.1689(9)	0.0476(14)	0.2499(14)

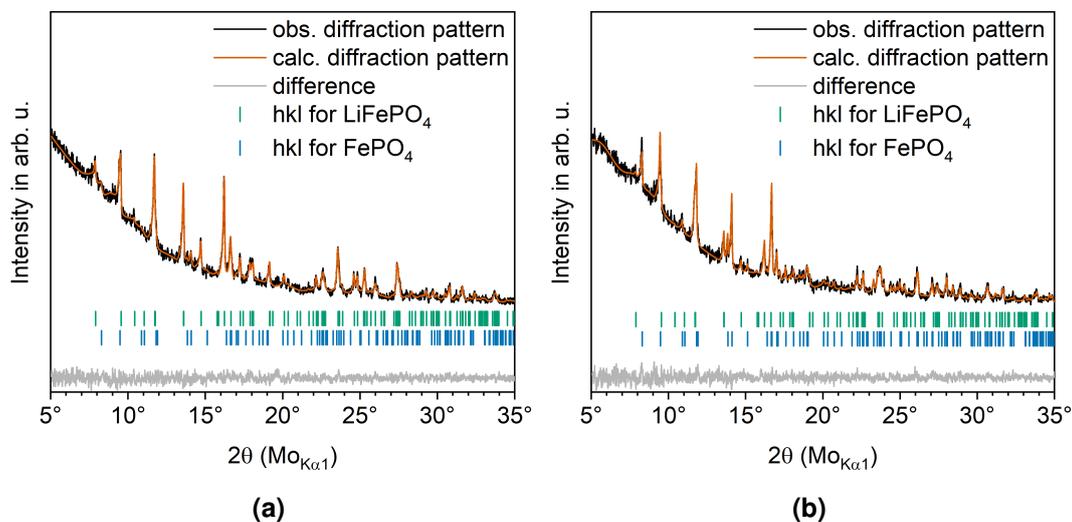


Abbildung 16: Rietveldverfeinerungen für die Strukturen in Proben (Proben aus Abb. 6.9) nach unterschiedlichen elektrischen Messungen/ Behandlungen. (a) Rietveldverfeinerung der Strukturen von LiFePO_4 (Hauptphase) und FePO_4 (kaum enthalten) für eine Probe nach dem Zyklisieren (nCV) zwischen 2,5 und 4,5 V, $R_{\text{WP}} = 34,81$ (Matrixmodifizierung mit LiTfSI, CB), (b) Rietveldverfeinerung der Strukturen von FePO_4 (Hauptphase) und LiFePO_4 für eine Probe nach dem aktiven Lithiumauslagern (DL) bei 4 V, $R_{\text{WP}} = 40,52$ (Matrixmodifizierung mit LiTfSI, CB).

Tabelle 8: Gitterparameter der verfeinerten Phasen (Abb. 16) in den Messungen der Proben nach mehrfachen CV-Messungen (nCV) und aktiver Lithiumauslagerung (DL).

Zell- parameter	LiFePO ₄ nach CV	FePO ₄ nach CV	FePO ₄ nach DL	LiFePO ₄ nach DL
	Hauptphase	Nebenphase	Hauptphase	Nebenphase
a in Å	10,2876(9)	9,810(4)	9,7927(8)	10,2995(14)
b in Å	5,9851(5)	5,7839(17)	5,7746(4)	5,9893(7)
c in Å	4,6774(4)	4,7639(18)	4,7708(3)	4,6817(7)
V in Å ³	288,00(4)	270,30(16)	269,79(4)	288,79(7)

Tabelle 9: Atomparameter der verfeinerten Phasen (Abb. 16) in den Messungen der Proben nach mehrfachen CV-Messungen (nCV) und aktiver Lithiumauslagerung (DL). Die Besetzungen der einzelnen Lagen und Auslenkparameter wurden nicht verfeinert.

LiFePO₄	nCV	(Hauptphase)		
Atom- pos.	Wyc.- pos.	x	y	z
Li1	4a	0	0	0
Fe1	4c	0,2818(6)	1/4	0,9712(15)
P1	4c	0,0962(12)	1/4	0,419(2)
O1	4c	0,091(3)	1/4	0,745(5)
O2	4c	0,438(4)	1/4	0,234(5)
O3	8d	0,177(6)	0,027(8)	0,283(6)
FePO₄	nCV	(Nebenphase)		
Atom- pos.	Wyc.- pos.	x	y	z
Fe1	4c	0,277(3)	1/4	0,958(6)
P1	4c	0,094(6)	1/4	0,422(15)
O1	4c	0,107(14)	1/4	0,73(3)
O2	4c	0,492(14)	1/4	0,15(2)
O3	8d	0,20(2)	-0,05(3)	0,27(3)
FePO₄	DL	(Hauptphase)		
Atom- pos.	Wyc.- pos.	x	y	z
Fe1	4c	0,2721(8)	1/4	0,9526(13)
P1	4c	0,0947(14)	1/4	0,416(4)
O1	4c	0,123(3)	1/4	0,717(6)
O2	4c	0,446(4)	1/4	0,165(5)
O3	8d	0,178(5)	0,032(8)	0,248(7)
LiFePO₄	DL	(Nebenphase)		
Atom- pos.	Wyc.- pos.	x	y	z
Li1	4a	0	0	0
Fe1	4c	0,2841(16)	1/4	0,981(5)
P1	4c	0,094(4)	1/4	0,406(8)
O1	4c	0,088(9)	1/4	0,763(16)
O2	4c	0,439(11)	1/4	0,257(16)
O3	8d	0,167(15)	0,048(19)	0,31(2)

Zusätzliche Abbildungen zu Abschnitt 6.7
***Kombination von polymerbasierten Elektrolyt-
und Kathodenschichten***

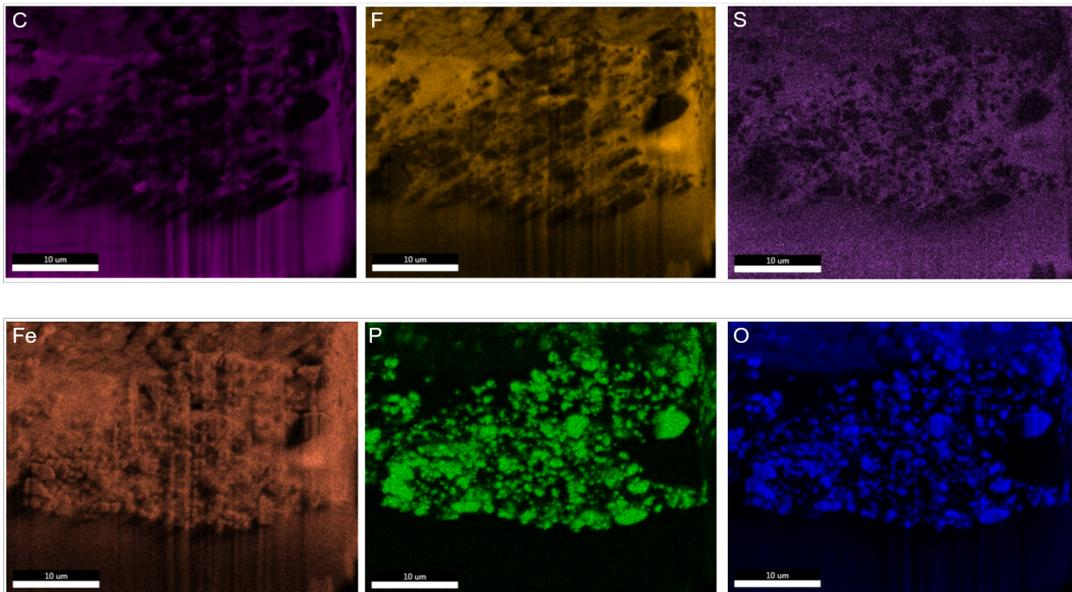


Abbildung 17: EDX-Messungen an einem Querschnitt einer Kombination aus Elektrolyt- und Kathodenschicht.

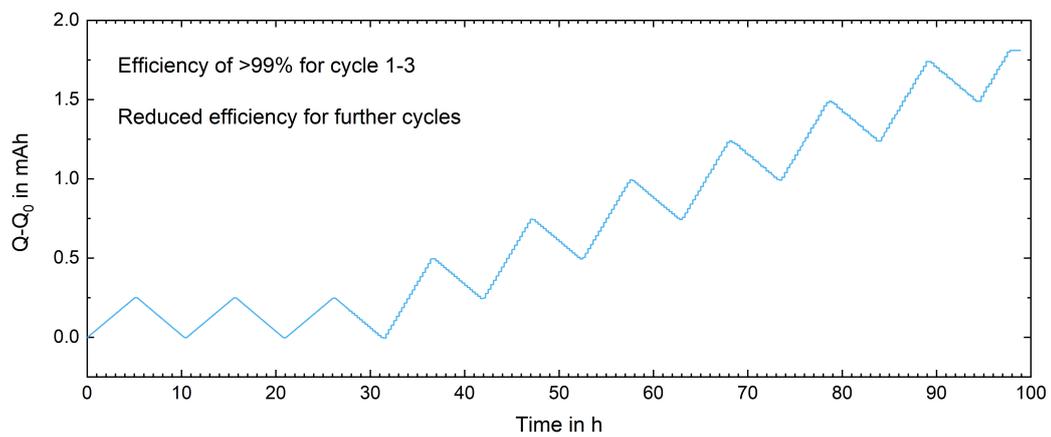


Abbildung 18: Elektrische Ladung der Batterie über die Zeit für die Ermittlung der Effizienz.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Dr. Hartmut Leipner herzlich danken für die Möglichkeit meine Doktorarbeit am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Zuge des INZELL-Projektes zu schreiben.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Interdisziplinären Zentrums für Materialwissenschaften für ihre freundliche Hilfe bei diversen Fragen und tatkräftigen Unterstützung im Umgang mit Messaufbauten, Computerproblemen oder Installationen von neuen Geräten. Ihr haltet den Laden am Laufen und ohne eure Unterstützung hätte vieles nicht geklappt!

Till Mälzer möchte ich für einen stetigen Austausch zu physikalischen und chemischen Fragen, praktische Hilfe im Labor und seine kritischen Nachfragen danken und betonen, dass vor allem die persönlichen Gespräche und die gute Bürostimmung mir immer wieder geholfen haben auch in schweren Phasen die Motivation nicht zu verlieren. Anton Helfrig und Robert Gorgas danke ich für ihren konstruktiven Input während der gemeinsamen Besprechungen.

Für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und vielen entspannten Wochenenden gemeinsam im Garten möchte ich mich bei meinen Eltern und Brüdern bedanken. Besonderer Dank gilt Bettina, Miriam und Florian, für den Austausch und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Für das letzte Jahr mit vielen persönlichen Highlights bedanke ich mich bei meinem Mann Florian. Ohne dich hätte mich der Mut und die Zuversicht vermutlich schon längst verlassen. Danke für deine uneingeschränkte Unterstützung, dein Vertrauen und auch deine wissenschaftliche Expertise. Auf den Austausch mit dir und das Krafttanken an deiner Seite möchte ich nicht mehr verzichten. Ich freue mich auf die nächste Zeit mit dir mit allen Herausforderungen, die uns bevorstehen!

Lebenslauf

Lena Mathies

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Lena Katharina Mathies geb. Kuske
Geburtsdatum 25. November 1989 in Berlin
E-Mail lena.kuske@googlemail.com

Ausbildung

- 06/2018-04/2021 **Promotion**, *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften.
Thema: Materialkompositionen für Lithiumionenbatterien
- 11/2017 – 05/2018 **Masterarbeit**, *Universität Leipzig*, Fachgebiet Funktionsmaterialien und Kristallographie, Anorganische Chemie.
Thema: Kristallstrukturen der Hydride der Mischkristallreihe $Ba_xSr_{1-x}Ge$, Note: 1,3
- 10/2014-09/2018 **Master of Science**, *Universität Leipzig*, Doppelmaster.
Chemie
Abschlussnote: 1,7
Mineralogie und Materialwissenschaften, Abschlussnote: 1,6
- 01/2014 – 05/2014 **Bachelorarbeit**, *Technische Universität Darmstadt*, Fachgebiet Oberflächenforschung, Projektstandort Innovation Lab GmbH, Heidelberg.
Thema: Dotierung von organischen Halbleitern, Note: 1,0
- 10/2009 – 09/2014 **Bachelor of Science**, *Technische Universität Berlin*.
Naturwissenschaften in der Informationsgesellschaft, Abschlussnote: 2,0
- 06/2009 **Allgemeine Hochschulreife**, *Wilma-Rudolph-Oberschule*, Berlin.
Abschlussnote 1,4

Sprachen

Deutsch Muttersprache
Spanisch C1 - fließend in Wort und Schrift
Englisch B2 - fließend in Wort und Schrift
Portugiesisch A1 - Grundkenntnisse

Selbsteinschätzung nach Europäischem Referenzrahmen für Sprachen

✉ lena.kuske@googlemail.com

Praktika und Berufserfahrung

- 09/2013 – 12/2013 **Praktikum**, *Technische Universität Darmstadt*, Fachgebiet Oberflächenforschung am Projektstandort Innovation Lab GmbH, Heidelberg.
Thema: Perowskit-Materialien und ihre elektronischen Eigenschaften
- 01/2014 – 05/2014 **Studentische Hilfskraft**, *Technische Universität Darmstadt*, Fachgebiet Oberflächenforschung am Projektstandort Innovation Lab GmbH, Heidelberg.
- 07/2015 – 09/2015 **Wissenschaftliche Hilfskraft**, *Universität Leipzig*, Institut für Anorganische Chemie Funktionsmaterialien, Leipzig.
- 08/2016 – 09/2016 **International Summer Student Program**, *Helmholtz-Zentrum Berlin*, Institute for Silicon Photovoltaics.
Thema: Solventengineering on Perovskite materials for solar cells
- 10/2016 – 01/2017 **Wissenschaftliche Hilfskraft**, *Universität Leipzig*, Institut für Anorganische Chemie Funktionsmaterialien, Leipzig.
- 11/2017 – 12/2017 **wissenschaftliche Hilfskraft**, *Universität Leipzig*, Institut für Oberflächenmodifikation, Leipzig.
- 06/2018 – 04/2021 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**, *Martin Luther Universität Halle-Wittenberg*, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften.

Außeruniversitäre Tätigkeiten

- 08/2010 – 09/2011 **Freiwilliges Soziales Jahr**, *Weltweite Initiative für Soziales Engagement*, Santa Cruz de la Sierra, Bolivien.
Arbeit mit Kindern und Jugendlichen aus benachteiligten Familien
- 01/2012 – 06/2013 **Servicekraft**, *Café Hardenberg*, Berlin.
- 07/2013 – 08/2013 **Verkaufskraft**, *Eiscafé Monheim*, Berlin.
- 09/2013 – 06/2014 **Servicekraft**, *Hard-Rock Gaststättenbetriebs GmbH*, Heidelberg.
- 09/2014 – 04/2018 **Servicekraft**, *Café Puschkin*, Leipzig.

Interessen

- Sport **Unterwasserhockey**, Frauennationalmannschaft des VDST

Publikationsliste

L. Mathies, D. Diddens, D. Dong, D. Bedrov, and H. Leipner. Transport mechanism of lithium ions in non-coordinating P(VdF-HFP) copolymer matrix, *Solid State Ionics*, 357: 115497, 2020

T. Mälzer*, L. Mathies*, T. Band, F. Apsel, R. Gorgas, and H. S. Leipner. Influence of different solvents and high-electric-field treatment on morphology and ferroelectric behavior of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) films, *Materials*, 14(14): 3884, 2021

A. Werwein, H. Auer, L. Kuske, H. Kohlmann. From Metallic LnTt (Ln = La, Nd; Tt = Si, Ge, Sn) to Electron-precise Zintl Phase Hydrides LnTtH, *ZAAC*, 644(22): 1532-1539, 2018

O. Shargaieva, L. Kuske, J. Rappich, E. L. Unger, and N. H. Nickel. Building blocks of hybrid perovskite: A photoluminescence study of lead-iodide solution species, *Chemphyschem.*, 21(20): 2327-2333, 2020

T. J. Jacobsson, A. Hultqvist, A. García-Fernández, A. Anand, A. Al-Ashouri, A. Hagfeldt, A. Crovetto, A. Abate, A. Gaetano Ricciardulli, A. Vijayan, A. Kulkarni, A. Y. Anderson, B. Primera Darwich, B. Yang, B. L. Coles, C. A. R. Perini, C. Rehermann, D. Ramirez, D. Fairen-Jimenez, D. Di Girolamo, Do. Jia, E. Avila, E. J. Juarez-Perez, F. Baumann, F. Mathies, G. S. Anaya González, G. Boschloo, G. Nasti, G. Paramasivam, G. MartÁñez-Denegri, H. Näsström, H. Michaels, H. Köbler, H. Wu, I. Benesperi, M. Ibrahim Dar, I. Bayrak Pehlivan, I. E. Gould, J. N. Vagott, J. Dagar, J. Kettle, J. Yang, J. Li, J. A. Smith, J. Pascual, J. J. Jerónimo-Rendón, J. F. Montoya, J.-P. Correa-Baena, J. Qiu, J. Wang, K. Sveinbjörnsson, K. Hirselandt, K. Dey, K. Frohna, L. Mathies, L. A. Castriotta, M. H. Aldamasy, M. Vasquez-Montoya, M. A. Ruiz-Preciado, M. A. Flatken,

M. V. Khenkin, M. Grischek, M. Kedia, M. Saliba, M. Anaya, M. Veldhoen, N. Arora, O. Shargaieva, O. Maus, O. S. Game, O. Yudilevich, P. I. Fassel, Q. Zhou, R. Betancur, R. Munir, R. Patidar, S. Stranks, S. Alam, S. Kar, T. Unold, T. Abzieher, T. Edvinsson, T. W. David, U. W. Paetzold, W. Zia, W. Fu, W. Zuo, V. R. F. Schröder, W. Tress, X. Zhang, Y.-H. Chiang, Z. Iqbal, Z. Xie, and E. Unger. The Perovskite Database Project: Releasing the Power of the Crowd with FAIR Data Management, *Nature Energy*, 2021