



Fakultät für Chemie

Fachgebiet: Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

## **Elektrogesponnene PEO-basierte Festkörperelektrolyte**

Katharina Maria Freitag

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas F. Fässler

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Tom Nilges
2. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger

Die Dissertation wurde am 15.03.2017 an der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 28.04.2017 angenommen.



*„Wenn du ein Schiff bauen willst, so trommle nicht Männer zusammen, um Holz zu beschaffen, Werkzeuge vorzubereiten, Aufgaben zu vergeben und die Arbeit einzuteilen, sondern lehre die Männer die Sehnsucht nach dem weiten, endlosen Meer!“*

*Antoine de Saint-Exupéry*



Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitates gekennzeichnet.

München, den .....



## *Danksagung*

*Hiermit möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während  
meiner Promotion unterstützt haben.*

*Mein besonderer Dank geht an:*

*Meinen Dr-Vater Prof. Dr. Tom Nilges für die Freiheiten bei der Themenauswahl und Umsetzung, die wissenschaftliche Unterstützung und Anregungen in zahlreichen Diskussionen während der Ausführung dieser Arbeit,*

*Prof. Leo van Wüllen für die Unterstützung bei den NMR-Messungen und fachlichen Diskussionen,  
Holger Kirchhain für die NMR-Messungen und Zusammenarbeit bei der Gestaltung der Publikationen  
Dominik Haering für die Unterstützung bei elektrochemischen Fragestellungen und die lustigen und aufmunternden Kaffeepausen,*

*Tobias Helbich für die GPC-Messungen,  
die Mitarbeiter der Feinmechanik- und Elektrowerkstatt, die mir geholfen haben, die ES-Apparatur zu realisieren,*

*meinen zwei Masteranden Julia Kröger und Patrick Walke, die eine tolle Arbeit geleistet haben,  
meinen Forschungspraktikanten Fabian, Magdalena, Tobi, Patrick und Nick für die Unterstützung beim Datenwahnsinn,*

*Claudia Ott, Sabine Frischhut, Lorenz Schiegerl und Thomas Körner für die Unterstützung bei der Korrektur,*

*Lucia Weissenborn, deren Tür immer offen stand und ohne die ich im bürokratischen Chaos versunken wäre,*

*dem gesamten Arbeitskreis „Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien“ für die lustigen Gesprächsthemen und die tolle Zeit,*

*meine Studienfreunde Stephanie Bretzke, Anna Neumann, Franziska Baumer, Teresa Zimmermann,  
Andreas Ehrmaier, Johannes Simböck und Maximilian Baumgartner für eine großartige Zeit,*

*meinem Freund Thomas Körner, der mich immer unterstützt hat und für mich da war, auch in den schwierigen und ausweglosen Momenten,*

*mein besonderer Dank geht an meine Familie, die immer für mich da ist,*

*Adrian Freitag, der nicht nur ein Bruder, sondern auch ein guter Freund für mich ist,  
meine Mutter, ohne die ich niemals meine Liebe zur Chemie entdeckt hätte und die mir immer den Rückhalt gegeben hat, um weiter zu kämpfen,*

*meinen Vater und persönlichen Berater, der immer ein offenes Ohr und einen guten Ratschlag hatte, mich immer angetrieben hat, mein Bestes zu geben und niemals aufzugeben, auch wenn es manchmal noch so aussichtslos erschien.*







## Kurzzusammenfassung

Die meisten der bekannten Akkumulatoren verwenden flüssige Elektrolyte. Diese sind bei einem Kurzschluss leicht entflammbar und stellen damit ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Ziel dieser Arbeit war es PEO-basierte Festkörperelektrolyte mit unterschiedlichen Leitsalzen, wie Lithiumtetrafluoroborat ( $\text{LiBF}_4$ ), Lithiumbis(trifluoromethan)sulfonimid ( $\text{LiTFSI}$ ), Lithiumbis(oxalato)borat ( $\text{LiBOB}$ ) oder Natriumtetrafluoroborat ( $\text{NaBF}_4$ ) und dem festen Weichmacher Succinonitril (SN) für den Einsatz in Lithium- bzw. Natrium-Festkörper-Akkumulatoren darzustellen. Für die Synthese wurde Elektrosponning (ES) als elegante, alternative Direkt-Synthesemethode anstelle der herkömmlichen Gießmethode (*engl. Solution Casting* (SC)) verwendet. Um den Einfluss der Synthesemethode ES und den Effekt von SN auf die Systeme zu untersuchen, wurden alle hergestellten Elektrolytmembranen mittels SEM, XRD, DSC, Impedanzspektroskopie, CV und Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Für alle Systeme wurden Elektrolytmembranen mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen von PEO, SN und Leitsalz synthetisiert. Hierbei ergaben sich amorphe, faserförmige Membranen mit Faserdurchmessern im Submikrometerbereich und Membrandicken um die  $100\ \mu\text{m}$ . Für das System  $\text{PEO}:\text{LiBF}_4$  konnte durch den Zusatz von SN eine 100-fache Steigerung der RT-Leitfähigkeit auf  $2 \cdot 10^{-4}$  bis maximal  $9 \cdot 10^{-4}\ \text{S/cm}$  bei 328 K gemessen werden. Zusätzlich wurde in einer symmetrischen Lithium-Knopfzelle eine reversible Lithiumionendiffusion über 25 Zyklen beobachtet. Mittels temperaturabhängiger, statischer  $^7\text{Li}$  und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Kationen- bzw. Anionendynamik der elektrosponnenen Elektrolytmembranen deutlich höher waren, als die der gegossenen Proben mit identischer Zusammensetzung. Eine essentielle Eigenschaft eines guten PEO-basierten Festkörperelektrolyten ist eine hohe Segmentdynamik der PEO-Ketten, da diese eine Grundvoraussetzung für eine hohe Ionenleitfähigkeit darstellt. Mittels  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie konnte beobachtet werden, dass durch ES die Segmentdynamik der PEO-Ketten signifikant erhöht wurde. Zur Steigerung der Leitfähigkeiten und Verbesserung der Zyklenstabilität wurde das Anion  $\text{BF}_4^-$  gegen  $\text{TFSI}^-$  bzw.  $\text{BOB}^-$  ausgetauscht. Bei den SN-freien  $\text{PEO}:\text{LiTFSI}$ -Membranen konnte eine Leitfähigkeitssteigerung um eine Größenordnung erzielt werden. Des Weiteren war bei den SN-haltigen  $\text{PEO}:\text{LiTFSI}$ -Membranen eine deutlich erhöhte Zyklenstabilität zu verzeichnen. Im System  $\text{PEO}:\text{LiBOB}$  ohne SN konnte nur eine leichte Steigerung der Leitfähigkeit beobachtet werden, jedoch zeigten bereits diese SN-freien Membranen deutlich verbesserte Zyklenstabilitäten. Um dieses System auch für eine Anwendung in Natriumionen-Akkumulatoren bereit zu stellen, wurde das Kation ausgetauscht und  $\text{PEO}:(\text{SN}):\text{NaBF}_4$ -Membranen synthetisiert und untersucht. Die SN-freien Membranen zeigten im Vergleich zu den  $\text{PEO}:\text{LiBF}_4$ -Membranen um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten. Durch SN-Zugabe wurde eine maximale Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-4}\ \text{S/cm}$  bei 328 K erreicht.

Anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse konnte deutlich gezeigt werden, dass Elektrosponning eine wirkungsvolle Direkt-Synthesemethode zur Steigerung der Leitfähigkeit in polymerbasierten Elektrolytmembranen darstellt.

## Abstract

Most of today's battery systems use liquid electrolytes despite the possible risk of flammable electrolytes and short circuiting. The aim of this work was the synthesis of PEO based solid state electrolytes which can be applied in lithium or sodium ion batteries. These PEO based electrolytes consist of different molar amounts of conductive salts (Lithium tetrafluoroborate ( $\text{LiBF}_4$ ), Lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide ( $\text{LiTFSI}$ ), Lithium bis(oxalato)borate ( $\text{LiBOB}$ ) or Sodium tetrafluoroborate ( $\text{NaBF}_4$ )) and the solid lubricant succinonitrile (SN). Electrospinning (ES) was established as a more elegant and direct synthesis method than that of conventional solution casting (SC). In order to analyse the influence of ES compared to SC and the addition of SN on the systems, material and electrochemical characterization using SEM, XRD, DSC, impedance spectroscopy, CV and solid state NMR spectroscopy was carried out.

For all electrospun systems fibrous, amorphous electrolyte membranes with fibre diameters in the sub micrometre scale and an overall thickness of around  $100\ \mu\text{m}$  were received. By adding SN to the  $\text{PEO}:\text{LiBF}_4$  membrane the RT conductivity could be raised by a factor of 100 to  $2 \cdot 10^{-4}$ , up to a maximum of  $9 \cdot 10^{-4}\ \text{S/cm}$  at 328 K. In Addition, these electrolyte membranes were part of a cycle stability test in a symmetrical lithium coin cell setup in which the reversible lithium ion diffusion through the membranes over 25 cycles was shown. Furthermore, for a better understanding of the cation and anion dynamics, temperature dependent  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  static NMR spectroscopy was performed. It was shown that the cation as well as the anion dynamics of the electrospun membranes were drastically higher than the ones observed for the SC samples of the same composition. Another essential property for a good ion conductivity is the segment mobility of the PEO chains.  $^{13}\text{C}$  NMR revealed a much higher segment mobility of the PEO chains inside the electrospun samples, compared to the one of the SC sample.

To obtain a further increase in the ion conductivity and the cycle stability, the anion  $\text{BF}_4^-$  was replaced by  $\text{TFSI}^-$  and  $\text{BOB}^-$ . The SN-free  $\text{PEO}:\text{LiTFSI}$  membranes exhibited conductivities which were one magnitude higher than comparable ones with  $\text{LiBF}_4$ . Moreover, the SN containing  $\text{PEO}:\text{LiTFSI}$  membranes received better cycling stabilities over 25 cycles. For the membranes containing  $\text{LiBOB}$ , there was only a slight increase in the conductivity. Nevertheless, a further enhancement of the cycling stability was gained even with the SN-free  $\text{PEO}:\text{LiBOB}$  membranes.

In order to make these electrospun systems applicable in sodium ion batteries,  $\text{Li}^+$  was exchanged by  $\text{Na}^+$  and  $\text{PEO}:\text{NaBF}_4$  membranes with and without SN were synthesized and analysed. The SN-free samples provided conductivities being one magnitude higher than the ones for the  $\text{LiBF}_4$  containing systems. The addition of SN increased the conductivity up to  $5 \cdot 10^{-4}\ \text{S/cm}$  at 328 K.

In summary, the results presented in this work clearly show that ES is a powerful technique to substantially increase the ion conductivity in polymer electrolyte membranes.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>IV</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Experimentalteil.....</b>	<b>5</b>
2.1 Synthese der Proben .....	5
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise der Elektrospinning-Apparatur .....	5
2.1.2 Verwendete Chemikalien .....	7
2.1.3 Elektrospinning unterschiedlicher Polymermembranen.....	7
2.1.4 Kalzinieren der PAN-Fasern zu Kohlenstoff-Fasern.....	8
2.1.5 Herstellung der LiCoPO <sub>4</sub> -Kohlenstoff-Fasern via Elektrospinning .....	9
2.1.6 Herstellung der Elektrolytmembranen.....	9
2.1.6.1 Herstellung der Elektrospinning-Lösungen.....	9
2.1.6.2 Elektrospinning-Parameter für die Darstellung der Elektrolytmembranen .....	11
2.1.6.3 Pressen der Elektrolytmembranen.....	12
2.1.7 Herstellung der Festkörperelektrolyte via Solution Casting.....	12
2.2 Charakterisierungsmethoden.....	13
2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie .....	13
2.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	13
2.2.3 Gel-Permeations-Chromatographie.....	14
2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und EDS-Analyse .....	14
2.2.5 Impedanzspektroskopie .....	14
2.2.6 Cyklovoltammetrie.....	15
2.2.7 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie.....	16
<b>3 Elektrogenessponnene Polymermembranen .....</b>	<b>17</b>

## II

3.1	Polyvinylpyrrolidon-Membran.....	17
3.2	Polyacrylonitril- Membran .....	18
3.3	Polyvinylbutyral-Membran .....	19
3.4	Polyethylenoxid-Membran .....	19
3.5	LiCoPO <sub>4</sub> /C-Fasern via Elektrosponning .....	20
<b>4</b>	<b>PEO-basierte LiBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen.....</b>	<b>23</b>
4.1	Untersuchung des Systems PEO:LiBF <sub>4</sub> .....	24
4.1.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:LiBF <sub>4</sub> .....	25
4.1.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:LiBF <sub>4</sub> .....	28
4.2	Untersuchung des Systems PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> .....	32
4.2.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> .....	32
4.2.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> .....	38
4.2.3	Festkörper-NMR-Studien des Systems PEO:(SN):LiBF <sub>4</sub> .....	41
4.3	Übergreifende Diskussion .....	46
<b>5</b>	<b>PEO-basierte LiTFSI-Elektrolytmembranen.....</b>	<b>48</b>
5.1	Untersuchung des Systems PEO:LiTFSI.....	49
5.1.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:LiTFSI.....	51
5.1.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:LiTFSI.....	54
5.2	Untersuchung des Systems PEO:SN:LiTFSI .....	57
5.2.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:LiTFSI.....	59
5.2.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:LiTFSI.....	62
5.3	Übergreifende Diskussion .....	66
<b>6</b>	<b>PEO-basierte LiBOB-Elektrolytmembranen .....</b>	<b>70</b>
6.1	Untersuchung des Systems PEO:LiBOB.....	71
6.1.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:LiBOB.....	72
6.1.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:LiBOB .....	75
6.2	Untersuchung des Systems PEO:SN:LiBOB .....	79
6.2.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:LiBOB .....	80
6.2.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:LiBOB.....	84
6.3	Übergreifende Diskussion .....	87

<b>7</b>	<b>PEO-basierte NaBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen.....</b>	<b>91</b>
7.1	Untersuchung des Systems PEO:NaBF <sub>4</sub> .....	92
7.1.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:NaBF <sub>4</sub> .....	92
7.1.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:NaBF <sub>4</sub> .....	95
7.2	Untersuchung des Systems PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> .....	98
7.2.1	Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> .....	98
7.2.2	Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> .....	102
7.3	Übergreifende Diskussion .....	105
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>109</b>
	<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge.....</b>	<b>112</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>113</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>118</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformel von Polyethylenoxid (PEO).....	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Lithiumionendiffusion .....	2
Abbildung 3: Strukturformel von Succinonitril (SN).....	2
Abbildung 4: Elektrospinning-Apparatur mit drei unterschiedlichen Kollektorarten. ....	6
Abbildung 5: REM-Aufnahme einer elektrogenesponnenen PVP-Fasermembran und die Strukturformel von PVP.....	17
Abbildung 6: REM-Aufnahme einer elektrogenesponnenen PAN-Fasermembran und die Strukturformel von PAN.....	18
Abbildung 7: REM-Aufnahme der kalzinierten Kohlenstoff-Fasern .....	18
Abbildung 8: REM-Aufnahme einer elektrogenesponnenen PVB-Fasermembran und die Strukturformel von PVB.....	19
Abbildung 9: REM-Aufnahme einer elektrogenesponnenen PEO-Fasermembran und die Strukturformel von PEO. ....	20
Abbildung 10: Fotos und REM-Aufnahmen vor und nach dem Kalzinieren der LiCoPO <sub>4</sub> -Kohlenstoff-Fasern. ....	21
Abbildung 11: REM- und EDS-Aufnahmen entlang einer kalzinierten LiCoPO <sub>4</sub> /C-Faserdiagonale...	21
Abbildung 12: Röntgenpulverdiffraktogramme der kalzinierten LiCoPO <sub>4</sub> -Kohlenstoff-Fasern .....	22
Abbildung 13: Phasenfeld des Systems PEO:LiBF <sub>4</sub> von Zahurak <i>et al.</i> ....	24
Abbildung 14: Fotos und REM-Aufnahmen der PEO:LiBF <sub>4</sub> -Membranen .....	26
Abbildung 15: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogenesponnenen (ES) und über Solution Casting (SC) hergestellten PEO:LiBF <sub>4</sub> -Proben .....	27
Abbildung 16: DSC-Kurven der elektrogenesponnen (ES, grau) und der über Solution Casting (SC, schwarz) hergestellten PEO:LiBF <sub>4</sub> -Proben .....	28
Abbildung 17: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:LiBF <sub>4</sub> -Membranen.....	29
Abbildung 18: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit .....	30
Abbildung 19: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenanzahl (B) von symmetrischen Li  (PEO:LiBF <sub>4</sub> -Membranen)  Li Zellen .....	31
Abbildung 20: REM-Aufnahmen der PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> -Membranen.....	33
Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramme der PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> -Membranen.....	34
Abbildung 22: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme der PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> -Membranen .....	35
Abbildung 23: DSC-Kurven der elektrogenesponnen PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> -Membranen .....	36



Abbildung 24: GPC-LS/RI Profile als Funktion der Eluierungszeit .....	37
Abbildung 25: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> -Membranen.....	38
Abbildung 26: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit .....	39
Abbildung 27: Druckabhängige ionische Leitfähigkeiten (A) als Funktion der Temperatur und Arrhenius-Graphen (B) mit linearem Fit.....	40
Abbildung 28: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklusanzahl (B) von symmetrischen Lil (PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> )-Membranen)  Li Zellen.....	41
Abbildung 29: Verlauf der statischen <sup>7</sup> Li- und <sup>19</sup> F-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:(SN):LiBF <sub>4</sub> -Proben .....	42
Abbildung 30: Temperaturabhängige <sup>1</sup> H-entkoppelte und nicht-entkoppelte (eingebettet) <sup>13</sup> C MAS-NMR-Spektren .....	43
Abbildung 31: Vergleich der <sup>13</sup> C-MAS-Spektren von elektrogenesponnenen (es) Membranen .....	45
Abbildung 32: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur für PEO:(SN):LiBF <sub>4</sub> -Elektrolytmembranen mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen (36:0:1, 18:0:1, 18:3:1, 36:8:1 und 36:14:1). .....	46
Abbildung 33: Strukturformel des Lithiumsalzes: LiTFSI.....	48
Abbildung 34: Phasenfeld des Systems PEO:LiTFSI von Prud`homme und Kyu <i>et al.</i> .....	49
Abbildung 35: REM-Aufnahmen der PEO:LiTFSI-Membranen.....	51
Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogenesponnenen PEO:LiTFSI-Membranen ...	52
Abbildung 37: DSC-Kurven der elektrogenesponnenen PEO:LiTFSI-Membranen.....	53
Abbildung 38: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:LiTFSI-Membranen.....	54
Abbildung 39: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und E <sub>A</sub> (B) für die PEO:LiTFSI-Membranen .....	55
Abbildung 40: CV-Diagramme (2. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklusanzahl (B) von symmetrischen Lil (PEO:LiTFSI-Membranen)  Li Zellen .....	56
Abbildung 41: Ternäres Phasenfeld des Systems PEO:SN:LiTFSI .....	58
Abbildung 42: REM-Aufnahmen der PEO:SN:LiTFSI-Membranen.....	59
Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogenesponnenen PEO:SN:LiTFSI-Membranen .....	60
Abbildung 44: DSC-Kurven der elektrogenesponnenen PEO:SN:LiTFSI-Membranen .....	61
Abbildung 45: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:LiTFSI-Membranen.....	62
Abbildung 46: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und E <sub>A</sub> (B) für die PEO:SN:LiTFSI-Membranen .....	63
Abbildung 47: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklusanzahl (B) von symmetrischen Lil (PEO:SN:LiTFSI-Membranen)  Li Zellen .....	64

Abbildung 48: Temperaturabhängige Ionenleitfähigkeiten der PEO:(SN):LiX-Membranen. X: TFSI <sup>-</sup> (A) vs. X: BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (B). .....	67
Abbildung 49: Verlauf der statischen <sup>7</sup> Li-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membranen (X: BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , LiTFSI <sup>-</sup> ) mit 18:3:1-Zusammensetzung.....	68
Abbildung 50: Verlauf der statischen <sup>19</sup> F-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membranen (X: BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TFSI <sup>-</sup> ) mit 18:3:1-Zusammensetzung. ....	68
Abbildung 51: Strukturformel des Lithiumsalzes: LiBOB.....	70
Abbildung 52: REM-Aufnahmen der PEO:LiBOB-Membranen.....	72
Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogenesponnenen PEO:LiBOB-Membranen ...	73
Abbildung 54: DSC-Kurven der elektrogenesponnenen PEO:LiBOB-Membranen.....	74
Abbildung 55: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:LiBOB-Membranen.....	76
Abbildung 56: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und E <sub>A</sub> (B) für die PEO:LiBOB-Membranen .....	77
Abbildung 57: CV-Diagramme (6. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklusanzahl (B) von symmetrischen LiI (PEO:LiBOB-Membranen)  Li Zellen .....	77
Abbildung 58: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der PEO:SN:LiBOB-Membranen .....	80
Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogenesponnenen PEO:SN:LiBOB-Membranen .....	81
Abbildung 60: DSC-Kurven der elektrogenesponnenen PEO:SN:LiBOB-Membranen.....	82
Abbildung 61: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:LiBOB-Membranen.....	84
Abbildung 62: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und E <sub>A</sub> (B) für die PEO:SN:LiBOB-Membranen .....	85
Abbildung 63: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklusanzahl (B) von symmetrischen LiI (PEO:SN:LiBOB-Membranen)  Li Zellen .....	86
Abbildung 64: Temperaturabhängige Ionenleitfähigkeiten der 18:1 PEO:LiX- (A) und 36:8:1 PEO:SN:LiX-Membranen (B).....	88
Abbildung 65: Verlauf der statischen <sup>7</sup> Li-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membran (X: BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , TFSI <sup>-</sup> , BOB <sup>-</sup> ) mit 18:3:1-Zusammensetzung. ....	89
Abbildung 66: Verlauf der statischen <sup>11</sup> B-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membranen (X: BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BOB <sup>-</sup> ) mit 18:3:1 Zusammensetzung. ....	90
Abbildung 67: REM-Aufnahmen der PEO:NaBF <sub>4</sub> -Membrane.....	92
Abbildung 68: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogenesponnenen PEO:NaBF <sub>4</sub> -Membranen ....	93
Abbildung 69: DSC-Kurven der elektrogenesponnenen PEO:NaBF <sub>4</sub> -Membranen.....	94
Abbildung 70: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:NaBF <sub>4</sub> -Membranen.....	95
Abbildung 71: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und E <sub>A</sub> (B) für die PEO:NaBF <sub>4</sub> -Membranen .....	96
Abbildung 72: REM-Aufnahmen der PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membranen.....	99

Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogenesponnenen PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membranen .....	100
Abbildung 74: DSC-Kurven der elektrogenesponnen PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membranen .....	101
Abbildung 75: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membranen.....	102
Abbildung 76: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und E <sub>A</sub> (B) für die PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membranen .....	103
Abbildung 77: Temperaturabhängige Ionenleitfähigkeiten der PEO:(SN):NaBF <sub>4</sub> - (A) und PEO:(SN):LiBF <sub>4</sub> - (B) Membranen.....	106
Abbildung 78: Verlauf der statischen <sup>7</sup> Li- und <sup>23</sup> Na-Linienbreite als Funktion der Temperatur für eine PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> - und PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membran mit 18:3:1 Zusammensetzung. ....	107
Abbildung 79: Verlauf der statischen <sup>19</sup> F-Linienbreite als Funktion der Temperatur für eine PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> - und eine PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membran mit 18:3:1 Zusammensetzung.....	108

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien für die Synthesen mit Herstellern, Form und Reinheitsgrad.....	7
Tabelle 2: Zusammensetzung der Polymer-Elektrospinning-Lösungen. ....	8
Tabelle 3: Externe Geräteparameter für das Elektrospinnen der Polymermembranen. ....	8
Tabelle 4: Molare Zusammensetzung der PEO:Additiv:Leitsatz-Membranen. ....	9
Tabelle 5: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> -Membranen. ....	10
Tabelle 6: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:LiTFSI-Membranen. ....	10
Tabelle 7: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:LiBOB-Membranen. ....	10
Tabelle 8: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> -Membranen. ....	11
Tabelle 9: Externe Geräteparameter für das Elektrospinnen der Elektrolytmembranen. ....	11
Tabelle 10: Festkörper-NMR-Messbedingungen für die 18:3:1 PEO:SN:X-Membranen. ....	16
Tabelle 11: Druckabhängige Aktivierungsenergien einer PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> -Membran.....	40

## Abkürzungsverzeichnis

EC	Ethylencarbonat
ES	Elektrospinning
CV	<i>engl. Cyclic Voltammetry</i>
DEC	Diethylcarbonat
DSC	<i>engl. Differential Scanning Calorimetry</i>
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
LFP	LiFePO <sub>4</sub>
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat
LiTFSI	Lithiumbis(trifluoromethan)sulfonimid
LTO	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
NMC	LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>
NMR	<i>engl. Nuclear Magnetic Resonance</i>
PAN	Polyacrylonitril
PC	Propylencarbonat
PEO	Polyethylenoxid bzw. Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVB	Polyvinylbutyral
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-HFP	Polyvinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen
PVP	Polyvinylpyrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SC	<i>engl. Solution Casting</i>
SN	Succinonitril
SPE	<i>engl. Solid Polymer Electrolyte</i>
t	<i>engl. time</i>
T	Temperatur
T <sub>g</sub>	Glasübergangspunkt
T <sub>m</sub>	Schmelzpunkt
TMS	Tetramethylsilan
XRD	<i>engl. X-Ray Diffraction</i>



# 1 Einleitung

Die steigende Nachfrage nach leistungsstarken Lithiumionen-Akkumulatoren für tragbare, elektronische Geräte, die Automobilindustrie oder stationäre Speicher führte in den letzten Jahrzehnten zu intensiven Bemühungen, neue Elektrolytmaterialien zu entwickeln. Diese müssen alle notwendigen Eigenschaften in sich vereinen, wie: hohe ionische Leitfähigkeiten, gute elektrochemische Stabilitäten, Umweltfreundlichkeit und schwere Entflammbarkeit.<sup>1, 2</sup> Die meisten kommerziell verwendeten Akkumulatoren enthalten flüssige Elektrolyte, bei denen Lithiumsalze in organischen Lösungsmitteln gelöst sind. Ein möglicher Kurzschluss führt bei diesen Systemen zu einem hohen Sicherheitsrisiko, da die leicht entflammaren Flüssigelektrolyte explodieren können.<sup>3</sup> Zusätzlich steigt der Bedarf an mikroelektronischen Systemen, welche neue leichte Akkumulatoren mit hoher Zyklenstabilität und Energiedichte benötigen. Auf Grund dessen konzentriert sich die aktuelle Forschung auf die Entwicklung von Festkörperelektrolyten mit großer elektrochemischer und mechanischer Stabilität sowie guter ionischer Leitfähigkeit.<sup>4, 5</sup> Die Spanne der Festkörperelektrolyte reicht von kristallinen Keramiken (Perovskit-,<sup>6</sup> Granat-,<sup>7</sup> NASICON-Typ<sup>8</sup>) über Gläser (FIC-Gläser)<sup>9</sup> hin zu Polymerelektrolyten.<sup>5</sup> Insbesondere polymerbasierte Elektrolyte erweisen sich als vielversprechende Kandidaten auf Grund ihres geringen Gewichtes, mechanischen Flexibilität und großen Variabilität in ihrer Zusammensetzung.<sup>10, 11</sup> Zusätzlich wird die hohe Reaktivität gegenüber metallischem Lithium und die Dendritbildung von Lithium minimiert.<sup>12</sup> Diese Eigenschaften machen Festkörperelektrolyte zu einer erfolgsversprechenden Alternative gegenüber flüssigen Elektrolyten in Lithium- aber auch Natriumionen-Akkumulatoren.

Die am besten untersuchten Polymerelektrolyte basieren auf Polyethylenoxid (PEO) (Abbildung 1). PEO ist ein semi-kristallines Polymer, dessen Glasübergangstemperatur bei 213 K und Schmelztemperatur bei 333 K liegt.<sup>13</sup> Armand und Wright *et al.* waren die ersten, die entdeckten, dass Lithiumsalze in PEO gelöst werden können, wobei die Lewis-sauren Lithiumionen an die Lewis-basischen Ethergruppen des PEO koordinieren. Zum einen führt das zu einer hohen Dissoziation des Lithiumsalzes, was ausschlaggebend für eine hohe Leitfähigkeit ist, zum anderen jedoch neigt PEO zur Kristallisation, wodurch die Leitfähigkeit sinkt. Es bilden sich kristalline  $(\text{PEO})_x\text{Salz}$ -Komplexe, wie zum Beispiel  $(\text{PEO})_3\text{LiBF}_4$ .<sup>10, 14</sup>

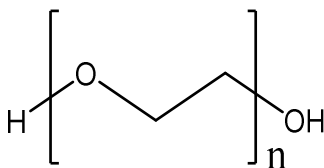


Abbildung 1: Strukturformel von Polyethylenoxid (PEO).

Molekulardynamische Simulationen suggerieren, dass das Lithiumion durch ungefähr fünf Ethereinheiten der PEO-Kette komplexiert wird. Die Komplexierung des Kations führt zu einer Verringerung der Leitfähigkeit. Daraufhin konnte gezeigt werden, dass die Lithiumionenleitfähigkeit in diesen Systemen an die Segmentdynamik der PEO-Ketten in den amorphen Bereichen gekoppelt ist (Abbildung 2).<sup>15</sup>

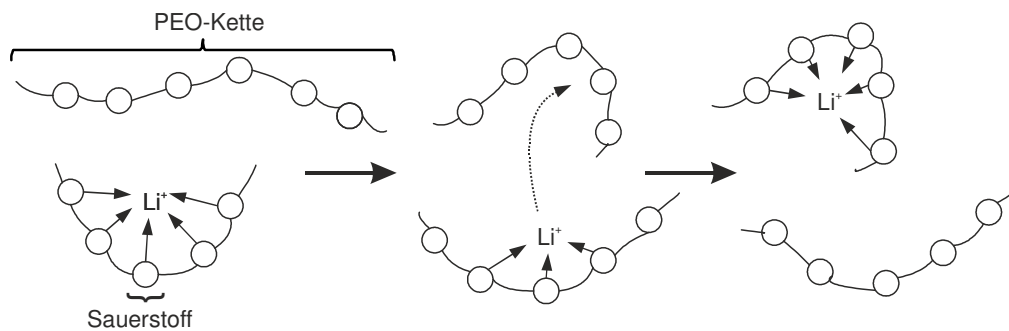


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Lithiumionendiffusion, unterstützt durch die Segmentdynamik in der PEO-Matrix. Die Kugeln stellen die Sauerstoffatome der Ethergruppen des PEOs dar.<sup>15</sup>

Auf Basis dessen wurden Strategien entwickelt, um die Lithiumionenmobilität zu steigern. Dies kann erreicht werden, indem keramische Füller beigemischt werden. Für die Herstellung dieser Komposit-elektrolyte kommen zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  Nanopartikel zum Einsatz. Somit war es möglich die Leitfähigkeiten um eine Größenordnung zu steigern und gleichzeitig die mechanische Stabilität zu erhöhen.<sup>16-19</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Kopplung der Lithiumionenmobilität von der Segmentdynamik aufzuheben, zum Beispiel durch die Zugabe von Flüssigelektrolyten, wodurch sogenannte Gel-Polymerelektrolyte entstehen.<sup>11, 20</sup> Diese Art von Elektrolyten weist eine erhöhte Leitfähigkeit auf, jedoch wird die mechanische Stabilität durch die flüssige Komponente verringert und die Gefahr des Auslaufens erhöht.<sup>12</sup> Auf der Suche nach festen Zusatzstoffen mit ähnlichen Eigenschaften zeigte sich Succinonitril (SN) als geeigneter Kandidat. SN ist ein kristallines Material, welches auf Grund seiner hohen Polarität jegliche Art von Salzen lösen kann und damit hohe Ionenmobilitäten liefert.<sup>21</sup>

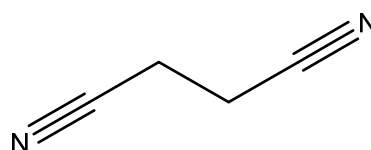


Abbildung 3: Strukturformel von Succinonitril (SN).



Ein weiterer Grund für die hohe Ionenmobilität sind die unterschiedlichen Konformationen des SN (*gauche* und *trans* Isomere). Diese *Gauche-Trans*-Isomerie (Rotation um die Zentrale C-C-Bindung) hat einen erheblichen Einfluss auf die Diffusionsfähigkeit der Moleküle. Die *Trans*-Isomere fungieren als Verunreinigungen und erzeugen einzelne Fehlstellen im Kristallgitter, wodurch der molekulare Diffusionskoeffizient erhöht wird. Zusätzlich besitzt SN eine hohe Dielektrizitätskonstante ( $\sim 55$ ) bei 298 K. Dadurch besitzt SN die Fähigkeit, Ladungsträger voneinander zu trennen.<sup>22</sup>

Ein entscheidender Nachteil dieser SN-Leitsalz-Elektrolyte ist ihre geringere mechanische Stabilität im Vergleich zu polymerbasierten Elektrolyten. Um ein System zu schaffen, welches die guten Ionenleitfähigkeiten des SN mit einer guten mechanischen Stabilität des Polymers in sich vereint, wurden sogenannte Hybrid-Polymer-Elektrolyte entwickelt. Hierbei zeigten Kombinationen aus SN und Leitsalz mit PEO, PAN oder PVDF hohe Ionenleitfähigkeiten bei verbesserter mechanischer Stabilität.<sup>23-28</sup> Van Wüllen *et al.* zeigten in ihren Studien, dass SN als Additiv im System PEO:LiBF<sub>4</sub> nicht nur die Ausbildung der unerwünschten kristallinen (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub> Phase unterdrückt, sondern auch die Segmentdynamik der PEO-Ketten deutlich erhöht und damit auch die Leitfähigkeit steigert. Jedoch wiesen die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> Proben diese positiven Effekte erst bei einem deutlichen Überschuss an SN auf. Erst bei einer 9:30:1 SC Probe konnte eine maximale RT-Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-3}$  S/cm erreicht werden.<sup>29</sup>

Auf Grund der steigenden Nachfrage an Lithiumionen-Akkumulatoren und der endlichen Ressource Lithium, wächst das Interesse an alternativen Energiespeichern. Natrium ist das sechst häufigste Element der Erdoberfläche, wohingegen die Lithiumvorkommen 1000-mal geringer sind.<sup>30</sup> Die größten Lithiumvorkommen liegen in Südamerika (ca. 70 % des weltweiten Vorkommens), weswegen der Lithiumionen-Akkumulatoren-Markt stark vom Import von Lithium abhängt. Die steigende Nachfrage nach tragbaren Elektrogeräten und die wachsende Elektromobilität führen dazu, dass die weltweiten Lithiumreserven knapp werden. Auf der Suche nach Alternativen ist Natrium ein vielversprechender Kandidat. In den letzten Jahren haben sich immer mehr Wissenschaftler mit Natriumionen-Akkumulatoren beschäftigt.<sup>31-33</sup> Ein großer Vorteil ist, dass diese eine hohe Energiedichte bei geringem Kostenaufwand in sich vereinen. Natrium besitzt ein Redoxpotential von  $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,71$  V.<sup>30</sup> Deshalb eignen sich Natriumionen-Akkumulatoren als große stationäre Speicher besonders für die Speicherung überschüssiger regenerativer Energien aus Solar- oder Windkraftanlagen. Neben der Forschung an geeigneten Elektrodenmaterialien ist auch die Entwicklung und Optimierung von natriumionenleitenden Elektrolytmaterialien essentiell. Die größte Herausforderung bei der Entwicklung geeigneter Festkörper-Elektrolyte ist eine ausreichend hohe Na<sup>+</sup>-Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur.<sup>34,35</sup>

Die Erforschung von polymerbasierten Natrium-Festkörper-Elektrolyten wird in analoger Weise, wie bei den Lithium-Festkörper-Elektrolyten, vorangetrieben. Zunächst wurden Polymere wie PEO, PVA oder PAN mit NaX (NaBr, NaI, NaNO<sub>3</sub>, NaPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>, NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) vermischt und über eine SC-Methode die entsprechenden *Salt-in*-Polymer-Elektrolyte dargestellt. Hierbei zeigen sich, wie bei den

PEO:LiX Elektrolyten, geringe Leitfähigkeiten im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{-7}$  und  $1 \cdot 10^{-5}$  S/cm.<sup>36-44</sup> Eine Strategie zur Steigerung der Leitfähigkeiten sind Gel-Elektrolyte. Hierbei werden Polymerelektrolyte mit Flüssigelektrolyten gequollen. Zwei Beispiele dieser Art von Gel-Elektrolyten sind PVDF-HFP, welches mit 1M NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in EC:PC oder PMMA-EC-PC, welches mit 1M NaClO<sub>4</sub> in Kombination mit SiO<sub>2</sub> Nanopartikeln versetzt wurde.<sup>45, 46</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Leitfähigkeit ist der Zusatz eines festen Weichmachers wie SN, welcher die Ausbildung unerwünschter kristalliner Phasen unterdrückt und damit die Leitfähigkeiten steigert. Beim System PEO:NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> wurde gezeigt, dass sich durch Zugabe von SN die RT-Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen auf maximal  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm steigern lässt. Jedoch war auch hier der Einsatz von großen Mengen an SN notwendig, um diese hohen Ionenleitfähigkeiten zu erreichen.<sup>47</sup>

Bis dato ist die Synthese via SC die gängigste Methode zur Darstellung polymerbasierter Festkörper-Elektrolyte sowohl für die Anwendung in Lithium- als auch in Natriumionen-Akkumulatoren.<sup>11</sup> ES ist eine vielversprechende Alternative für die Direkt-Synthese eindimensionaler, faserförmiger Elektrolytmembranen. Morton *et al.* entwickelten bereits 1902 die Methode des ES für die Synthese von Polymerfasern.<sup>48</sup> Jedoch gewann diese Methode erst in den letzten Jahren in Zusammenhang mit dem steigenden Interesse an nanostrukturierten Materialien an Bedeutung. ES zeigt großes Potential als einfache und leistungsstarke Methode, welche sich auch für großtechnische Produktionen eignet.<sup>49</sup> In einigen Fällen eröffnen sich bereits industrielle Anwendungsgebiete, wie zum Beispiel in der Textilindustrie, wo faserförmiges Gewebe mit besonderen atmungsaktiven und elastischen Eigenschaften für Funktionskleidung über ES hergestellt wird. Zusätzlich kann in der Pharmazie die Synthese für arzneimittelhaltige Membranen mit zeitlich programmierbarer Arzneimittelabgabe über ES erfolgen. Auch das Züchten von künstlichem Gewebe ist durch ES möglich.<sup>50-52</sup> Ein weiterer Anwendungsbereich sind elektrochemische Systeme, vor allem im Bereich der Lithiumionen-Akkumulatoren. Zum einen wurde die elektrochemische Leistung elektrogesponnener TiO<sub>2</sub>-Nanofasern in einer Halb- beziehungsweise Vollzelle untersucht, wobei unterschiedliche Spinningmethoden (z.B. co-axiales Spinnen: Verwendung einer Doppeldüse für mehrwändige Faserstrukturen) für die Optimierung der Leistung zum Einsatz kamen.<sup>53, 54</sup> Zum anderen wurden auch Kathodenmaterialien wie LiFePO<sub>4</sub>/C via ES in Faserform gebracht und zyklisiert.<sup>55</sup> Neben der Darstellung faserförmiger Elektrodenmaterialien bietet sich ES auch für die Synthese polymerbasierter Gel-Elektrolyte als eine gute Alternative an. Elektrogesponnene Membranen eignen sich hierbei besonders gut, da sie eine hohe Porosität besitzen (bei PEO bis 85 %). Damit können sie den flüssigen Elektrolyten besonders gut aufnehmen, woraus sich flüssigkeitsähnliche Leitfähigkeiten ergeben ( $1 \cdot 10^{-2}$  S/cm bei RT).<sup>56, 57</sup> Hierbei kommen neben PEO, PVDF oder PVDF-HFP, getränkt mit lithiumsalthaltigen Flüssigelektrolyten (z.B. 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC, 1:1 wt%), zum Einsatz.<sup>58, 59</sup>

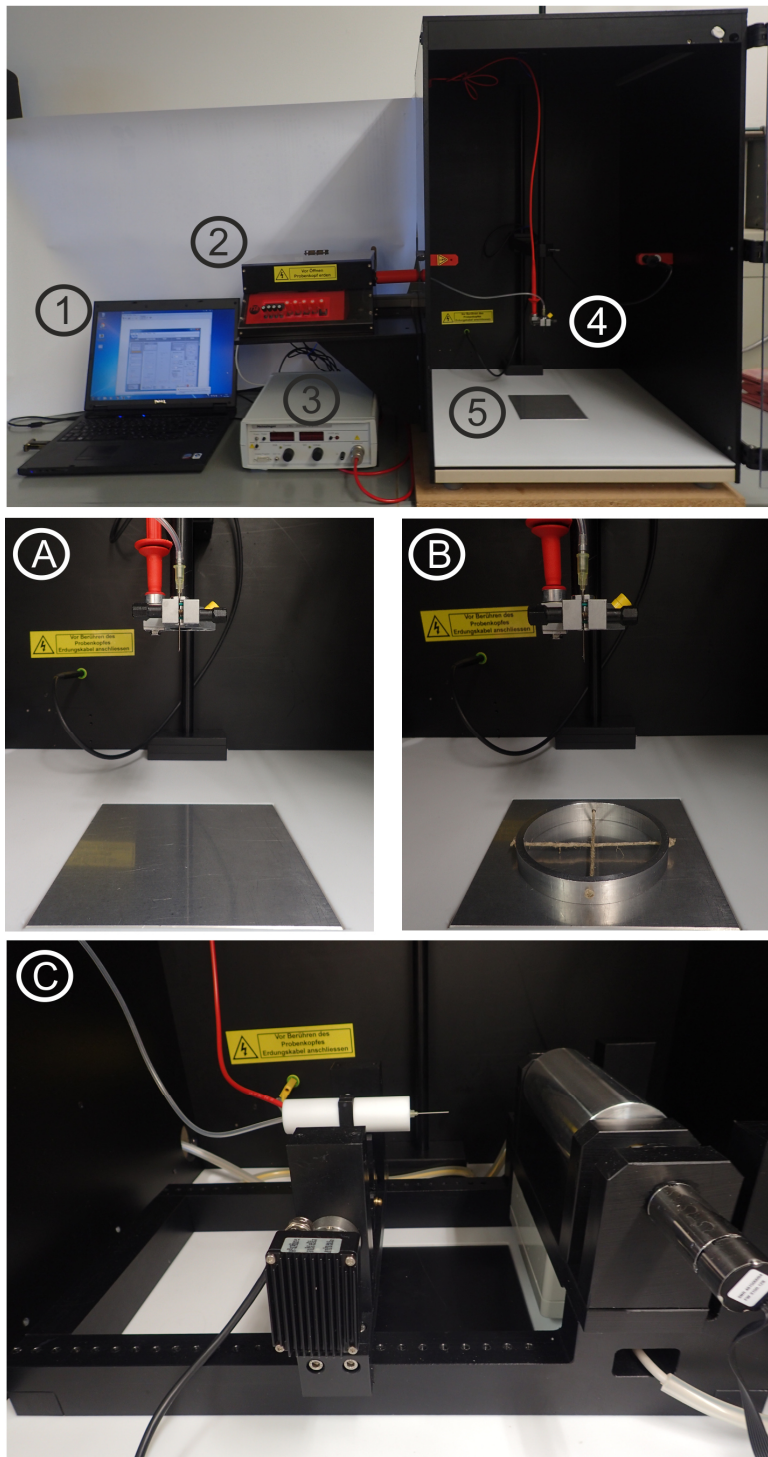
## 2 Experimentalteil

### 2.1 Synthese der Proben

#### 2.1.1 Aufbau und Funktionsweise der Elektrospinning-Apparatur

In Abbildung 4 ist die selbstkonstruierte Elektrospinning-Apparatur dargestellt. Aufgebaut ist das Gerät aus einem Steuerungscomputer (Position 1), über den der Rotationskollektor, die Spannung und Flussrate reguliert werden kann. Das hierfür zu verwendende Programm und die Benutzeroberfläche wurde von den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt geschrieben (Abbildung A1). Position (Position 2) zeigt die Spritzenpumpe (TSE-SYSTEMS, *programmable syringe pump*, Modell 540060), welche die Syntheselösung mit einer definierten Flussrate durch einen Silikonschlauch (Innendurchmesser: 0,2 cm, ca. 40 cm lang) in die abgeflachte Metaldüse (Innendurchmesser: 0,9 mm) pumpt. Die Metaldüse ist in einer Metallvorrichtung eingespannt (Position 4), welche durch das rote Kabel mit dem Hochspannungsgenerator (HEINZINGER, Model LNC 30000-2pas) (Position 3) verbunden ist. Dadurch wird die Syntheselösung positiv aufgeladen. Senkrecht unter der Düse befindet sich der geerdete Flachbettkollektor (Position 5). Dieser wird für die Synthese mit Aluminiumfolie überzogen. Zwischen der geladenen Düse mit der Syntheselösung und dem geerdeten Kollektor besteht eine Spannungsdifferenz. Gleichzeitig wirken elektrostatisch abstoßende Kräfte innerhalb der Lösung. Diese zwei Kräfte führen dazu, dass sich ein sogenannter Taylor-Kegel bildet, aus dem sich der Polymerstrahl bildet, welcher zum Kollektor beschleunigt wird. Durch den Beschleunigungsprozess verdampft das Lösungsmittel und der Polymerfaden wird einem Windungsprozess unterzogen, welcher die Fasern dehnt und den Faserdurchmesser verkleinert.<sup>60</sup>

Zusätzlich zu dem Flachbettkollektor in Abbildung 4 (Position A) wurde ein Ringkollektor (Position B) gebaut, welcher auf den geerdeten Flachbettkollektor aufgelegt wird. Dieser kommt zum Einsatz, wenn das Lösungsmittel beim Spinningprozess nicht vollständig verdampft und die Fasern vom Kollektor zur Düse wachsen. Dadurch, dass die Fasern nicht direkt auf dem Kollektor aufliegen, sondern ausschließlich auf den überkreuz gespannten Seilen, kann die Membran besser trocknen. Für eine parallele Ausrichtung der Fasern wurde ein Rotationskollektor konstruiert und von der Feinmechanikwerkstatt der TU München gebaut (Position C). Der Rotationskollektor ermöglicht eine ausschließlich horizontale Ausrichtung von Düse zu geerdetem Rotationskollektor. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Düse auf einer Schiene mit definierter Geschwindigkeit (0-100 mm/s) und in einem bestimmten Bereich (40-55 mm) von links nach rechts zu bewegen. Zusätzlich kann die geerdete Aluminium-Trommel (Länge: 15 cm, Durchmesser: 6 cm) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (0-1600 rpm) rotiert werden.



1. Steuerungscomputer
  2. Spritzenpumpe
  3. Hochspannungsgenerator
  4. Düse mit angelegter Hochspannung
  5. Geerdeter Kollektor
- A. Flachbettkollektor
  - B. Ringkollektor
  - C. Rotationskollektor

Abbildung 4: Elektrospinning-Apparatur mit drei unterschiedlichen Kollektorarten. A: Flachbettkollektor, B: Ringkollektor, C: Rotationskollektor.

### 2.1.2 Verwendete Chemikalien

Alle eingesetzten Edukte (Tabelle 1) werden mit Hilfe einer Analysenwaage (*Kern*, Modell AEJ 220-4M, Genauigkeit 0,1 mg) abgewogen. PEO, Succinonitril, LiBF<sub>4</sub>, LiTFSI, LiBOB und NaBF<sub>4</sub> werden bei 333 K und  $p < 6 \cdot 10^{-2}$  mbar für mindestens drei Tage getrocknet. Das Acetonitril wird vor dem Einsatz mit Argon entgast und über einem Molsieb (3Å Porengröße) getrocknet und gelagert.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien für die Synthesen mit Herstellern, Form und Reinheitsgrad.

Chemikalie	Hersteller	Form	Reinheitsgrad (Herstellerangaben)
Lithium	Rockwood Lithium	Folie	„battery grade“
LiBF <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	kristallines Pulver	wasserfrei, >99,99 %
LiBOB	Sigma-Aldrich	kristallines Pulver	keine Angaben
LiTFSI	Sigma-Aldrich	kristallines Pulver	99,95 %
NaBF <sub>4</sub>	Alfa Aesar	kristallines Pulver	98 %
PAN (M <sub>w</sub> : 150.000 Da)	Sigma-Aldrich	Pulver	keine Angaben
PEO (M <sub>w</sub> : 300.000 Da)	Sigma-Aldrich	Pulver	keine Angaben
PVB (M <sub>w</sub> : 55.000 Da)	Sigma-Aldrich	Pulver	keine Angaben
PVP (M <sub>w</sub> : 1.300.000 Da)	Alfa Aesar	Pulver	keine Angaben
Succinonitril	Sigma-Aldrich	Kristallines Harz	99 %
LiNO <sub>3</sub>	ChemPur	kristallines Pulver	99,9 %
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	kristallines Pulver	98-102,0 %
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Merck	kristallines Pulver	99 %
HNO <sub>3</sub> (konz.)	Merck	Flüssigkeit	für Spurenanalyse
Acetonitril	VWR	Flüssigkeit	H <sub>2</sub> O <30 ppm, >99,8 %
EtOH	Merck	Flüssigkeit	>99,5 %
DMF	Merck	Flüssigkeit	>99,8 %

### 2.1.3 Elektrosponning unterschiedlicher Polymermembranen

Zur Darstellung der unterschiedlichen Polymermembranen (PEO, PVP, PAN, PVB) werden die in Tabelle 2 aufgeführten Polymere und Lösungsmittel eingesetzt und unter Rühren gelöst.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Polymer-Elektrospinning-Lösungen.

Polymer	Lösungsmittel	Konzentration
PAN	DMF	10 wt%
PEO	Acetonitril	7 wt%
PVB	EtOH	10 wt%
PVP	EtOH/H <sub>2</sub> O (1/1)	10 wt%

Die externen Geräteparameter (Düsen-Kollektor-Abstand, Flussrate und Spannung) sind aus Tabelle 3 zu entnehmen. Für alle Synthesen wird eine Düse mit dem Innendurchmesser von 0,9 mm und ein Flachbettkollektor, welcher mit Aluminiumfolie überzogen wird, verwendet.

Tabelle 3: Externe Geräteparameter für das Elektrospinnen der Polymermembranen.

Polymer	Düsen-Kollektor-Abstand (cm)	Flussrate (mL/h)	Spannung (kV)
PAN	10	2	22
PEO	12	3	20
PVB	10	3	22
PVP	10	2	17

Die unterschiedlichen Spannungen für die Synthese der Membranen ergeben sich aus den unterschiedlichen Polymer-Konzentrationen, was zu variierenden Viskositäten führt. Zum anderen besitzen die eingesetzten Lösungsmittel verschiedene Dampfdrücke, daher benötigt jede Lösung unterschiedlich lange bis das Lösungsmittel beim Beschleunigen auf den Kollektor verdampft ist. Je höher die Spannung desto schneller wird der Strahl beschleunigt, desto weniger Zeit hat das Lösungsmittel zum Verdampfen.

#### 2.1.4 Kalzinieren der PAN-Fasern zu Kohlenstoff-Fasern

Für die Herstellung der Kohlenstoff-Fasern werden die PAN-Fasern zunächst an Luft in einem Muffelofen der Firma *Nabertherm* bei 553 K (Heizrate: 1 K/min) für 2 Stunden voroxidiert und anschließend in einem Rohrofen der Firma *Nabertherm* unter Argonatmosphäre bei 1273 K und einer Heizrate von 2 K/min für 1 h kalziniert.<sup>61</sup>

### 2.1.5 Herstellung der LiCoPO<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Fasern via Elektrosponning

Für die Herstellung der LiCoPO<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Fasern wird 1 g PVP in EtOH/Wasser (1:1) und 0,5 mL konz. HNO<sub>3</sub> gelöst. Anschließend werden Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2 mmol, 1,1643 g), LiNO<sub>3</sub> (2 mmol, 0,1379 g) und NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (2 mmol, 0,2301 g) unter ständigem Rühren gelöst, wobei eine hellrote Lösung mit pH = 0 entsteht. Das Elektrosponning erfolgt unter Verwendung einer Düse mit 0,9 mm Durchmesser, einem Düsen zu Flachbettkollektor-Abstand von 15 cm, einer Spannung von 15 kV und einer Flussrate von 1 mL/h. Die so erzeugten rosafarbenen Fasern werden für 6 Tage bei 373 K getrocknet und danach bei 923 K und einer Heizrate von 2 K/min für 2 h unter Argondurchfluss in einem Rohrofen der Firma *Nabertherm* kalziniert.

### 2.1.6 Herstellung der Elektrolytmembranen

#### 2.1.6.1 Herstellung der Elektrosponning-Lösungen

Die Herstellung der Elektrosponning-Lösungen für die Synthese der Elektrolytmembranen erfolgt unter Wasser- und Luftausschluss, da es sich bei den eingesetzten Salzen um wasserempfindliche Lithium- beziehungsweise Natriumsalze handelt. Die Einwaage der Edukte erfolgt in einer Argon-Glovebox (MBRAUN, Model MB200B) in einem zuvor dreimal ausgeheizten 50mL-Schlenkkolben.

Tabelle 4: Molare Zusammensetzung der PEO:Additiv:Leitsatz-Membranen.

PEO:Additiv:Leitsalz	PEO (mol%)	Additiv (mol%)	Leitsalz (mol%)
36: 0:1	97,3	-	2,7
18: 0:1	94,7	-	5,3
18: 3:1	82,0	13,5	4,5
36: 8:1	80,0	17,8	2,2
36:14:1	70,5	27,5	2,0

Für alle ES-Lösungen wird zunächst das PEO (7,95 mmol, 0,35 g) in 5 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wird das jeweilige Leitsalz (LiBF<sub>4</sub>, LiTFSI, LiBOB, NaBF<sub>4</sub>) hinzugegeben und ebenfalls unter Rühren gelöst. Bei den Elektrolytmembranen mit Additiv (SN) wird dieses als letztes zur Elektrosponning-Lösung zugegeben. Die Lösung wird über Nacht unter Argonatmosphäre homogenisiert. Die mo-

laren Zusammensetzungen für die unterschiedlichen Elektrolytmembranen sind in Tabelle 4 zusammengefasst, wobei die stöchiometrisch eingewogenen Mengen für alle Proben aus Tabelle 5 bis Tabelle 8 entnommen werden können.

Tabelle 5: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen.

Zusammensetzung	Einwaage		
	PEO	SN	LiBF <sub>4</sub>
PEO:SN:LiBF <sub>4</sub>			
36: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,0207 g (0,22 mmol)
18: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,0413 g (0,44 mmol)
18: 3:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1057 g (1,32 mmol)	0,0413 g (0,44 mmol)
36: 8:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1414 g (1,76 mmol)	0,0207 g (0,22 mmol)
36:14:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,2475 g (3,10 mmol)	0,0207 g (0,22 mmol)

Tabelle 6: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:LiTFSI-Membranen.

Zusammensetzung	Einwaage		
	PEO	SN	LiTFSI
PEO:SN:LiTFSI			
36: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,0633 g (0,22 mmol)
18: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,1266 g (0,44 mmol)
18: 3:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1057 g (1,32 mmol)	0,1266 g (0,44 mmol)
36: 8:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1414 g (1,76 mmol)	0,0633 g (0,22 mmol)

Tabelle 7: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:LiBOB-Membranen.

Zusammensetzung	Einwaage		
	PEO	SN	LiBOB
PEO:SN:LiBOB			
36: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,0427 g (0,22 mmol)
18: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,0853 g (0,44 mmol)
18: 3:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1057 g (1,32 mmol)	0,0853 g (0,44 mmol)
36: 8:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1414 g (1,76 mmol)	0,0427 g (0,22 mmol)



Tabelle 8: Zusammensetzung und Einwaagen der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen.

Zusammensetzung PEO:SN:NaBF <sub>4</sub>	Einwaage		
	PEO	SN	NaBF <sub>4</sub>
36: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,0242 g (0,22 mmol)
18: 0:1	0,35 g (7,95 mmol)	-	0,0484 g (0,44 mmol)
18: 3:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1057 g (1,32 mmol)	0,0484 g (0,44 mmol)
36: 8:1	0,35 g (7,95 mmol)	0,1414 g (1,76 mmol)	0,0242 g (0,22 mmol)

### 2.1.6.2 Elektrospinning-Parameter für die Darstellung der Elektrolytmembranen

Der Aufbau der selbstkonstruierten Elektrospinning-Apparatur ist in Abschnitt 2.1.1 beschrieben. Die hergestellten Elektrospinning-Lösungen werden in eine 20mL-Spritze überführt und in die Spritzenpumpe eingebaut. Für alle Spinningprozesse werden eine 0,9 mm Düse und ein Düsen-Kollektor-Abstand von 12 cm gewählt. Zusätzlich werden die in Tabelle 9 aufgeführten externen Geräteparameter für die jeweiligen Zusammensetzungen eingestellt. Im Anschluss an das Elektrospinnen der Elektrolytmembranen werden diese für drei Tage bei RT und  $p < 7 \cdot 10^{-2}$  mbar getrocknet und in einer Argon-Glovebox gelagert.

Tabelle 9: Externe Geräteparameter für das Elektrospinnen der Elektrolytmembranen.

Zusammensetzung	Kollektor	Flussrate (mL/h)	Spannung (kV)
PEO:LiBF <sub>4</sub> mit und ohne SN	Flachbettkollektor	2	20
PEO:LiTFSI	Flachbettkollektor	3	17
PEO:SN:LiTFSI	Ringkollektor	3	17
PEO:LiBOB	Ringkollektor	3	17
PEO:SN:LiBOB	Ringkollektor	3	17
PEO:NaBF <sub>4</sub> mit und ohne SN	Flachbettkollektor	2	17

### 2.1.6.3 Pressen der Elektrolytmembranen

Aus einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran (Zusammensetzung 18:3:1) werden Proben mit 10 mm Durchmesser ausgestanzt und in einem 10mm-Präzisionspresswerkzeug mit einer MP150 Presse von *Maassen* bei 625, 1250, 1875 und 2500 bar gepresst. Hierbei wird die Faserstruktur unterschiedlich stark zerstört. Dies dient dazu, den Einfluss der Morphologie auf die Leitfähigkeit zu untersuchen.

### 2.1.7 Herstellung der Festkörperelektrolyte via Solution Casting

Für die Herstellung der Vergleichsproben werden, wie in Abschnitt 2.1.6.1 beschrieben, unterschiedliche Lösungen mit PEO:LiBF<sub>4</sub>-Verhältnis von 3:1, 18:1 und 36:1 in der Argon-Glovebox unter Wasser- und Luftausschluss hergestellt. Anschließend werden die Lösungen jedoch nicht elektrogewoben, sondern das Lösungsmittel bei 298 K für drei Tage im Vakuum ( $p < 7 \cdot 10^{-2}$  mbar) entfernt.

## 2.2 Charakterisierungsmethoden

### 2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die röntgenographischen Untersuchungen der elektrogenesponnenen Festkörperelektrolyt-Membranen werden diese zwischen zwei Klebestreifen (SCOTCH Magic Tape™ 810, 3M) eingeschlossen, in einen Flachbettträger eingespannt und an einem STOE STADI P Diffraktometer (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium Monochromator) in Transmissionsgeometrie bei Raumtemperatur gemessen. Als Detektor kommt ein Mythen 1K der Firma DECTRIS zum Einsatz. Gemessen wird zwischen  $2$  und  $60^\circ 2\theta$ . Die anschließende Auswertung erfolgt mit WINX<sup>POW</sup> 3.0.2.1,<sup>62</sup> wobei die Daten zur Identifizierung der Reflexe aus der Datenbank Pearson's Crystal Data entnommen werden.<sup>63</sup> Die Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) Festkörperelektrolyt-Membran erfolgt an einem STOE STADI P Pulverdiffraktometer (Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) mit einem Mythen 1K Detektor von DECTRIS in Bragg-Brentano-Geometrie. Gemessen wird im Bereich zwischen  $2$  und  $30^\circ 2\theta$  und bei Temperaturen von  $293$  und  $253 \text{ K}$ . Die Temperaturregelung erfolgt über eine TCU 110 Temperature Control Unit der Firma ANTON PAAR mit Hilfe einer Flüssig-Stickstoff-Kühlvorrichtung.

Die röntgenographische Untersuchung der LiCoPO<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Fasern erfolgt an einem STOE STADI P Pulverdiffraktometer (Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) mit einem Mythen 1K Detektor von DECTRIS in Transmissionsgeometrie bei Raumtemperatur zwischen zwei Klebestreifen (SCOTCH Magic Tape™ 810, 3M) in einem Flachbettträger. Gemessen wird zwischen  $5$  und  $50^\circ 2\theta$ . Die anschließende Auswertung erfolgt mit WINX<sup>POW</sup> 3.0.2.1, wobei die Daten zur Identifizierung der Reflexe aus der Datenbank Pearson's Crystal Data entnommen werden.<sup>63</sup>

### 2.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Messungen zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften werden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (*engl. DSC*) von Dr. Carolin Grotz und Maximilian Baumgartner durchgeführt. Die Messungen erfolgen an einer DSC 200 F3 Maia der Firma NETZSCH im Temperaturbereich zwischen  $113$  und  $523 \text{ K}$  und einer Heiz- beziehungsweise Abkühlrate von  $10 \text{ K/min}$ . Die Einwaage der Proben erfolgt in Aluminiumtiegel, welche in einer Glovebox (MBRAUN, Model UNIlab) mit Hilfe einer Presse der Firma NETZSCH kalt verschweißt werden. Die Auswertung der Daten erfolgt durch das Programm *Proteus-Thermal Analysis* der Firma NETZSCH, wobei die Schmelzpunkte aus den *Onset*-Werten der Signale bestimmt werden.<sup>64</sup>

### 2.2.3 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Bestimmung des Molekulargewichts sowohl des pulverförmigen PEO-Edukts als auch des gesponnenen PEOs in einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran (18:3:1) erfolgt mittels Gel-Permeations-Chromatographie. Die Messungen wurden von Tobias Helbich an einem Variant LC-920, ausgestattet mit zwei analytischen PL PolarGel-Säulen der Firma AGILENT, durchgeführt und ausgewertet. Als Eluent kommt wässrige 0,05 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung zum Einsatz. Das absolute Molekulargewicht wird mit Hilfe von Mehrwinkellaserlichtstreuung (MALLS vom engl. *Multangle Laser Light Scattering*) unter Verwendung eines Wyatt Dawn Heleos II in Kombination mit einem Wyatt Optilab rEX Detektors bestimmt.

### 2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und EDS-Analyse

Die Morphologie der elektrogewebenen Festkörperelektrolytmembranen wird mit Hilfe eines EVO MA10 Rasterelektronenmikroskopes (REM) der Firma ZEISS untersucht, wobei die elektrogewebenen PAN- bzw. Kohlenstoff-Fasern an einem *Table Top* TM1000 der Firma Hitachi vermessen werden. Die Probenpräparation erfolgt in der Glovebox (MBRAUN, Model MB200B), wobei circa 2-3 mm große, möglichst glatte Membranstücke auf ein Kohlenstofftape der Firma Plano aufgeklebt und anschließend auf einem Aluminiumträger platziert werden. Gemessen wird im Sekundärelektronen-Rastermodus bei einer geringen Beschleunigungsspannung von 2-5 kV, damit sich die Polymerproben nicht zu stark elektrostatisch aufladen.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die EDS-Analyse der LiCoPO<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Fasern wird an einem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JSM-7500F der Firma JEOL mit EDS-System der Firma Oxford von Katia Rodewald durchgeführt und mit einer X-MAX50, INCA Energie Software ausgewertet.

### 2.2.5 Impedanzspektroskopie

Für die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) der elektrogewebenen PEO-basierten Festkörperelektrolytmembranen werden temperaturabhängige AC-Impedanzspektren mit Hilfe eines METROHM Autolab B.V. PGSTAT204 Potentiostaten mit einem integrierten FRA 32M Modul aufgenommen. Für die Messungen werden aus den Membranen runde Proben ausgestochen (Durchmesser: 1 cm) und zwischen zwei vernickelten Edelstahlelektroden (Durchmesser: 0,8 cm, Fläche (A): 0,503 cm<sup>2</sup>) in eine RHD INSTRUMENTS TSC battery standard cell eingebaut. Die Dicke (d) (zwischen 40 und 150  $\mu$ m) der Membranen wird mittels einer elektronischen Mikrometerschraube (HOLEX, Messbereich: 0-0,25 cm,

Genauigkeit: 0,0001 cm) bestimmt. Für einen besseren Kontakt zwischen Probe und Elektroden werden diese mit Hilfe einer Feder (Federkonstante:  $D = 17,8 \text{ n/mm}$ ) zusammengedrückt. Die maximalen Leitfähigkeiten werden bei einem Anpressdruck von 3,4 bar erreicht, was einer Komprimierung der Feder um 1,5 Umdrehungen entspricht. Die Temperierung der Proben bei der Messung erfolgt über ein unterhalb der Messzelle angebrachtes Peltier-Element, welches über einen externen Microcell HC Thermostat von RHD INSTRUMENTS angesteuert wird.

Die Impedanzdaten werden zwischen 293 und 328 K, in einem Messbereich von 1 MHz bis 0,1 Hz, bei einer Amplitude von 20 mV und einer maximalen Integrationszeit von 2 s aufgenommen. Die Messungen erfolgen in 5K-Schritten, wobei der gesamte Temperaturbereich drei Mal durchlaufen wird. Für die Bestimmung der Widerstände ( $R$ ) und der Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) wird ausschließlich der dritte Temperaturzyklus verwendet. Die Daten werden mit der Software Nova 2.0.1 von METROHM ausgewertet und die spezifischen Leitfähigkeiten nach Gleichung (1) berechnet.<sup>65, 66</sup> Die gepressten PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen werden an einem SP300 von BIOLOGIC vermessen und ausgewertet.<sup>67</sup>

$$\sigma = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{R} \quad (1)$$

Die Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) wird nach Arrhenius ermittelt. Hierfür wird der natürliche Logarithmus ( $\ln \sigma$ ) gegen die inverse Temperatur ( $1/T$ ) aufgetragen und mit Hilfe von linearer Regression die Steigung ermittelt. Mit  $A$  als präexponentiellen Faktor und  $R_{GK}$  als allgemeine Gaskonstante (8,314 J/(mol·K)) kann über die Steigung die Aktivierungsenergie nach Gleichung (2) bestimmt werden.<sup>68</sup>

$$\ln(\sigma) = A - \frac{E_A}{R_{GK}} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Es wird davon ausgegangen, dass die elektrische Leitfähigkeit der farblosen Membranen vernachlässigbar ist.

## 2.2.6 Cyklovoltammetrie

Die elektrochemische Charakterisierung durch Cyklovoltammetrie (CV) wird an einem VMP3 Potentiostaten von BIOLOGIC durchgeführt. Hierfür werden die Festkörperelektrolyt-Membranen (Dicke: ca. 100  $\mu\text{m}$ , Durchmesser: 1,7 cm) in einem symmetrischen Aufbau zwischen zwei Lithiumelektroden (Dicke: 0,6 cm, Durchmesser: 1,3 cm) in einer Kopfzelle verbaut. Für ausreichend Druck werden zusätzlich 0,15 cm dicke Scheiben und eine Feder mit eingelegt und mit einer HS-HCR2 Knopfzellen-Presse der Firma HOHSEN CORPORATION in einer Glovebox (MBRAUN, Model UNIlab) verschlossen. Die symmetrischen Zellen werden zwischen  $-1$  und  $1$  V und einer Rate von 0,1 mV/s bei 298 K zyklisiert. Die erhaltenen Daten werden mit EC-Lab V10.40 von BIOLOGIC ausgewertet.<sup>67</sup>

### 2.2.7 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Die MAS-NMR-Untersuchungen wurden von Holger Kirchhain (Universität Augsburg) an einem BRUKER Avance III Spektrometer mit 7 T magnetischer Flussdichte und Resonanzfrequenzen von 75,3 MHz, 116,5 MHz, 282,4 MHz, 96,3 MHz, 79,4 MHz für  $^{13}\text{C}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$  und  $^{23}\text{Na}$  MAS (*engl. Magic-Angle-Spinning*, Rotation im magischen Winkel) bei einer Frequenz von 4 kHz unter Verwendung eines 4 mm-MAS-NMR-Rotors durchgeführt.

Tabelle 10: Festkörper-NMR-Messbedingungen für die 18:3:1 PEO:SN:X-Membranen. X: LiTFSI, LiBOB, NaBF<sub>4</sub>.

Zusammensetzung	Messung	Temperaturbereich	Pulslänge 90 °	Repetitionszeit
PEO:SN:LiTFSI	$^7\text{Li}$ -Einpuls (statisch)	191-301 K	3,65 $\mu\text{s}$	10-75 s
	$^{19}\text{F}$ -Spinecho (statisch)	191-301 K	5,2 $\mu\text{s}$	5 s
PEO:SN:LiBOB	$^7\text{Li}$ -Einpuls (statisch)	208-313 K	2,9 $\mu\text{s}$	120 s
	$^{11}\text{B}$ -Einpuls (statisch)	208-313 K	3,6 $\mu\text{s}$	30 s
PEO:SN:NaBF <sub>4</sub>	$^{23}\text{Na}$ -Einpuls (statisch)	188-302 K	5,1 $\mu\text{s}$	1 s
	$^{19}\text{F}$ -Spinecho (statisch)	188-302 K	5,3 $\mu\text{s}$	2 s

Der 4 mm-MAS-NMR-Rotor kommt ebenfalls bei den statischen  $^7\text{Li}$ -NMR-Messungen zum Einsatz. Für die  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren wird eine Einpulerfassung mit Relaxationsverzögerung von 10 s und  $\pi/2$  Pulslänge von typischer Weise 5  $\mu\text{s}$  verwendet. TMS (Tetramethylsilan) wird als Referenzsubstanz für die chemische Verschiebung eingesetzt, welches Adamantan als externe Referenz verwendet. Statische  $^7\text{Li}$ -Einpuls-Anregungsspektren werden bei einer  $\pi/2$  Pulslänge von 4  $\mu\text{s}$  im Temperaturbereich von  $179\text{ K} < T < 302\text{ K}$ , mit Relaxationsverzögerungen zwischen 10 s bei Raumtemperatur und 120 s bei 179 K aufgenommen. Die statischen  $^{19}\text{F}$ -Spektren werden unter Verwendung einer 90- $\tau$ -180 Spin-Echo-Sequenz mit einer  $\pi/2$  Pulslänge von 5  $\mu\text{s}$  und Relaxationsverzögerungen zwischen 2 und 4 s aufgezeichnet. Als Referenzspektren dienen die Messungen von 1-molarer LiCl-, CFC1<sub>3</sub>-, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>- und NaCl-Lösung. Die Temperatur wird durch die chemische Verschiebung von Pb(NO<sub>3</sub>) kalibriert. Für die PEO:SN:LiTFSI-, PEO:SN:LiBOB- und PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen (18:3:1) gelten die in Tabelle 10 zusammengefassten Bedingungen.<sup>69, 70</sup>

### 3 Elektrogesponnene Polymermembranen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Elektrospinning-Apparatur konstruiert und von der Feinmechanikwerkstatt der TU München gebaut (siehe Kapitel 2.1.1). Für die Implementierung der Methode wurden zunächst unterschiedliche Polymere zu faserförmigen Membranen elektrogesponnen. Hierbei wurden sowohl interne also auch externe Geräteparameter dahingehend optimiert, dass ein stabiler *Taylor-Kegel* am unteren Ende der Düse entsteht. Hierdurch wird ein kontinuierlicher Spinningprozess gewährleistet. Unter internen Geräteparametern fallen die Auswahl des geeigneten Lösungsmittels und die Polymerkonzentration (Viskosität der Lösung). Bei der Optimierung der externen Geräteparameter werden die Flussrate, der Düsen-zu-Kollektor-Abstand, die angelegte Spannung und die Art des Kollektors variiert.

#### 3.1 Polyvinylpyrrolidon-Membran

PVP-Fasern wurden aus einer 10-wt%igen PVP-Wasser/EtOH(1:1)-Lösung elektrogesponnen. Als externe Geräteparameter wurde eine Düse mit 0,9 mm Durchmesser, ein Düsen-Kollektor-Abstand von 10 cm, eine Flussrate von 2 mL/h und eine Spannung von 17 kV gewählt. Die erhaltenen Fasern und die Strukturformel von PVP werden in Abbildung 5 gezeigt. Das Bild zeigt einen Ausschnitt einer PVP-Membran, bestehend aus homogenen Fasern mit Durchmessern von circa 770 nm.

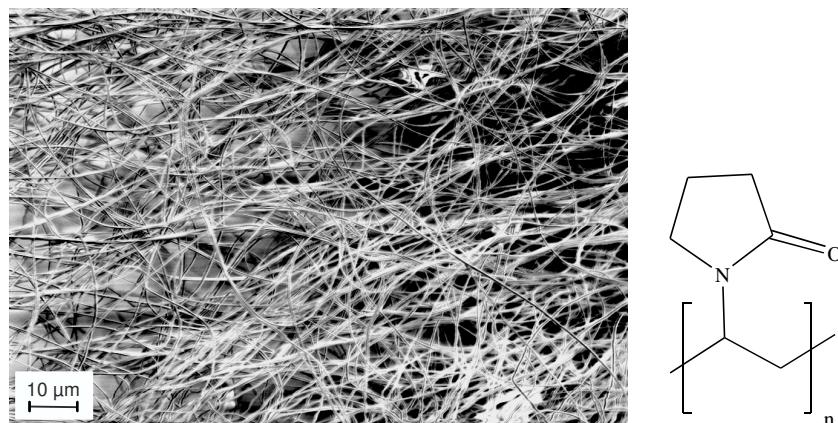


Abbildung 5: REM-Aufnahme einer elektrogesponnenen PVP-Fasermembran und die Strukturformel von PVP.

### 3.2 Polyacrylnitril-Membran

Für die Herstellung der PAN-Fasern wurde eine 10-wt%ige DMF-Lösung hergestellt, wobei für den Elektrospinning-Prozess eine Düse mit 0,9 mm, ein Düsen-Kollektor-Abstand von 10 cm, eine Flussrate von 2 mL/h und eine Spannung von 22 kV gewählt wurde. Abbildung 6 zeigt eine REM-Aufnahme von den elektrogesponnenen PAN-Fasern und die Strukturformel, wobei Faserdurchmesser von 1 bis 1,5  $\mu\text{m}$  erhalten wurden.

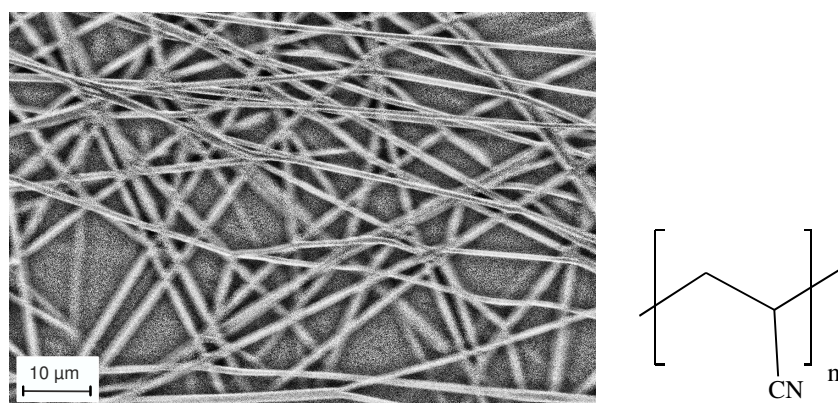


Abbildung 6: REM-Aufnahme einer elektrogesponnenen PAN-Fasermembran und die Strukturformel von PAN.

Für die Herstellung von Kohlenstoff-Fasern werden PAN-Fasern verwendet. Die PAN-Fasern werden zunächst bei 553 K an Luft voroxidiert und anschließend unter Argonatmosphäre bei 1273 K kalziniert.<sup>61</sup> Die dadurch erhaltenen Kohlenstoff-Fasern mit Durchmesser zwischen 1 und 1,5  $\mu\text{m}$  sind in der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 7 dargestellt.

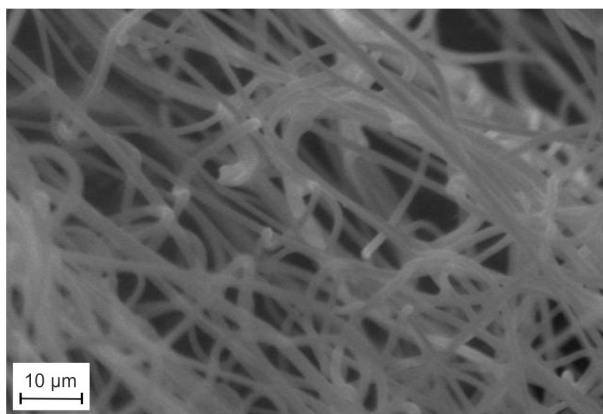


Abbildung 7: REM-Aufnahme der kalzinierten Kohlenstoff-Fasern, hergestellt aus elektrogesponnenen PAN-Fasern.



### 3.3 Polyvinylbutyral-Membran

PVB ist ein geeignetes Polymer für die Herstellung von metallischen Nanofasern, hierfür können zum Beispiel Nitrate des gewünschten Metalls verwendet werden, welche mit in die Polymerlösung vor dem Spinningprozess beigemischt werden. Nach dem Erhalten der Fasern werden diese kalziniert, wobei sich das Polymer und die Metall-Nitrate zersetzen und somit metallische Fasern zurückbleiben.<sup>71</sup>

In dieser Arbeit wurden reine PVB-Fasern hergestellt, um für das hier verwendete Gerät optimierte interne und externe Geräteparameter zu erhalten. Hierfür wurde eine 10-wt%ige Lösung in EtOH hergestellt und diese unter Verwendung einer 0,9 mm Düse, einem Düsen-Kollektor-Abstand von 10 cm, einer Flussrate von 3 mL/h und einer Spannung von 22 kV elektrogesponnen. In Abbildung 8 ist eine REM-Aufnahme der erhaltenen PVB-Fasern mit Durchmessern von rund 600 nm und die Strukturformel aufgezeigt.

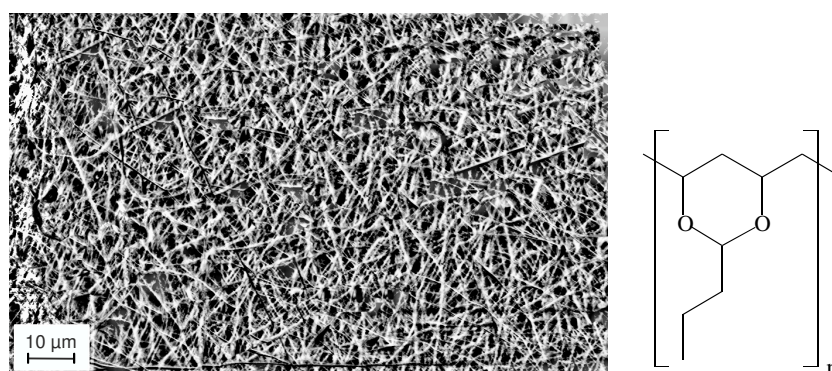


Abbildung 8: REM-Aufnahme einer elektrogesponnenen PVB-Fasermembran und die Strukturformel von PVB.

### 3.4 Polyethylenoxid-Membran

Die Herstellung der PEO-Fasern dient zur Optimierung der internen und externen Geräteparameter für die spätere Herstellung von PEO-basierter Festkörperelektrolytmembranen. Mit Hilfe einer 7-wt%igen PEO-Acetonitril-Lösung konnte bei Verwendung einer 0,9 mm Düse, einem Düsen-Kollektor-Abstand von 12 cm, einer Flussrate von 2-3 mL/h und einer Spannung von 20 kV ein homogener Spinningprozess erzielt werden. Abbildung 9 zeigt die REM-Aufnahme einer PEO-Fasermembran zusammen mit der Strukturformel von PEO, wobei Faserdicken zwischen 1 und 1,5 µm erhalten wurden. Die erhaltene Membran zeigt ein dichtes Fasergewebe, welches für die spätere Anwendung notwendig ist.

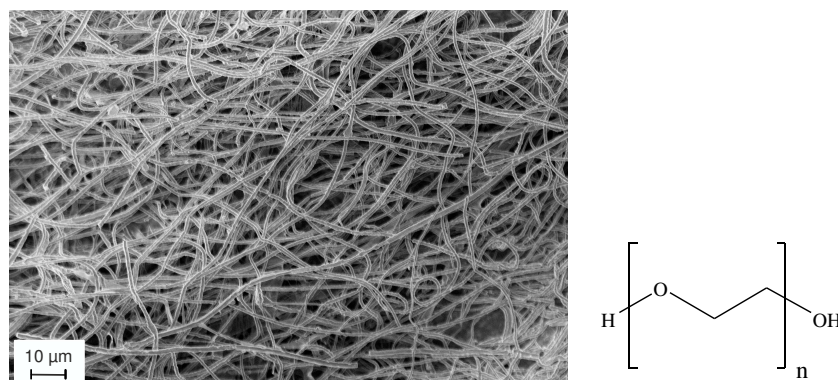


Abbildung 9: REM-Aufnahme einer elektrogesponnenen PEO-Fasermembran und die Strukturformel von PEO.

### 3.5 LiCoPO<sub>4</sub>/C-Fasern via Elektrospinning

Die zuvor hergestellten Polymerfasern (PVP, PAN, PVB) dienen als Grundlage für die im nächsten Schritt hergestellten LiCoPO<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Fasern. Alle drei Polymere werden mit entsprechenden Lösungsmitteln (siehe Kapitel 2.1.3) und den in Kapitel 2.1.5 aufgeführten Salzen vermischt, zu Fasern gesponnen und anschließend bei 923 K kalziniert. Die PAN-Salz-Probe wurde zunächst an Luft bei 553 K voroxidiert und anschließend unter Argonatmosphäre kalziniert. Das Polymer dient sowohl als Trägermaterial für den Spinningprozess, als auch im Fall von PVP und PAN, als Kohlenstoffquelle. Der Kohlenstoff dient dazu, die elektrische Leitfähigkeit der LiCoPO<sub>4</sub>-Fasern zu verbessern. Diese ist für die Anwendung von LiCoPO<sub>4</sub> als Kathodenmaterial in Lithiumionen-Akkumulatoren essentiell.<sup>72</sup> Bei der Verwendung von PVP als Trägermaterial und Kohlenstoffquelle konnte nach dem Kalzinierungsschritt LiCoPO<sub>4</sub> als Hauptphase erhalten werden. Auf Grund dessen wird im folgenden Abschnitt ausschließlich dieser Ansatz diskutiert.

Abbildung 10 (A) und (B) zeigen die gesponnenen PVP-Salz-Fasern vor (rosa) und nach dem Kalzinieren (schwarz). Die REM-Aufnahmen sowohl vor (Abbildung 10 (C)) als auch nach dem Kalzinieren (D) zeigen ein dichtes Netzwerk aus langen Fasern mit Durchmessern zwischen 160 und 500 nm. Nach dem Kalzinieren weisen die Fasern deutlich poröse und brüchige Strukturen auf.

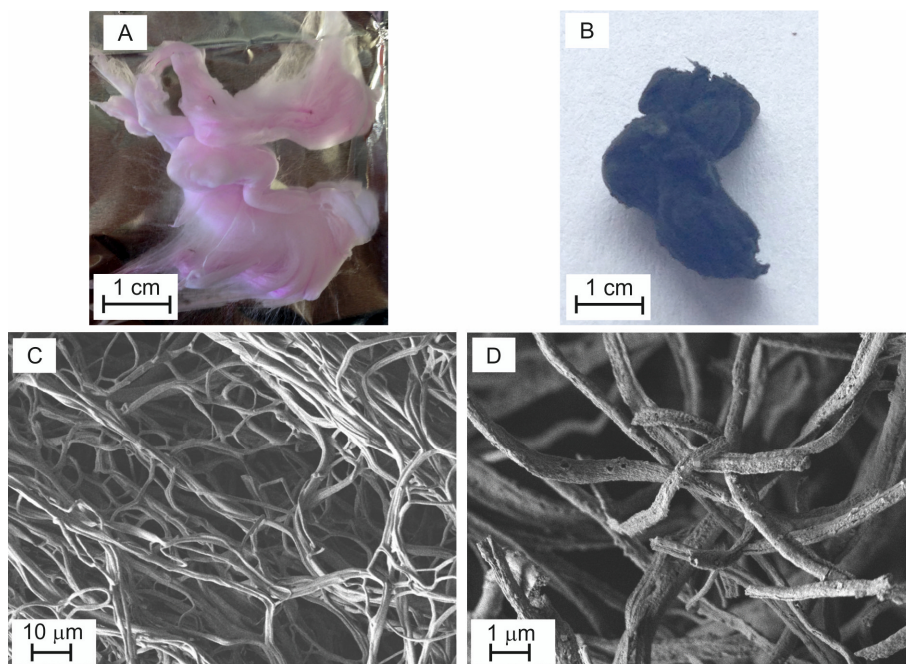


Abbildung 10: Fotos und REM-Aufnahmen vor und nach dem Kalzinieren der LiCoPO<sub>4</sub>-Kohlenstoff-Fasern. Foto vor dem Kalzinieren (A), Foto nach dem Kalzinieren bei 923 K (B), REM-Aufnahme vor dem Kalzinieren (C), REM-Aufnahme nach dem Kalzinieren (D).

Abbildung 11 zeigt, dass sowohl auf, als auch in den Fasern Partikel vorliegen, welche einen höheren Cobalt-Gehalt zeigen. Der Kohlenstoffgehalt nach dem Kalzinieren beträgt  $34 \pm 4$  Atom%. Die erhöhte Cobalt-Konzentration auf den Partikeln kann durch das Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 12 bestätigt werden. Hierbei zeigen sich die Reflexe von LiCoPO<sub>4</sub> neben denen von Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und metallischem Cobalt.<sup>73-75</sup>

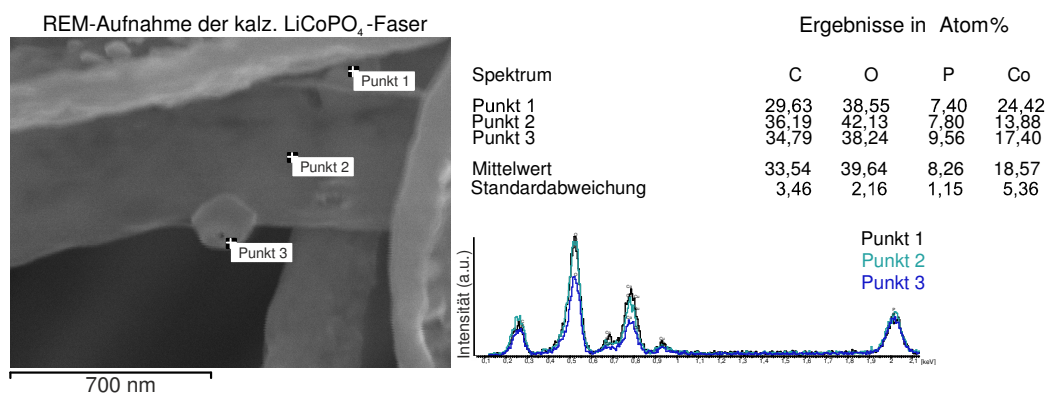


Abbildung 11: REM- und EDS-Aufnahmen entlang einer kalzinierten LiCoPO<sub>4</sub>/C-Faserdiagonale. Mit EDS-Spektren an drei Punkten und zugehörigen Zusammensetzungen in Atom% mit Standardabweichungen.

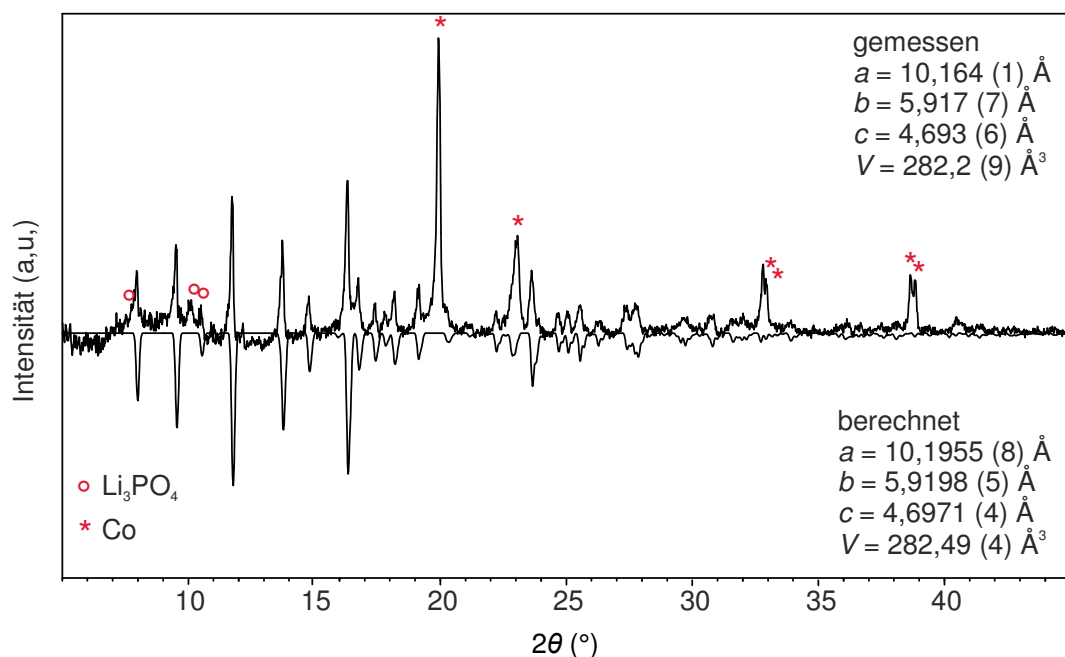


Abbildung 12: Röntgenpulverdiffraktogramme der kalzinierten  $\text{LiCoPO}_4$ -Kohlenstoff-Fasern. Zum besseren Vergleich ist das berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{LiCoPO}_4$  dargestellt.<sup>73</sup> Raumtemperaturmessung mit  $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ), \* Cobalt,<sup>74</sup> o  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .<sup>75</sup>

Neben der Materialcharakterisierung wurde versucht, aus den  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  Fasern Elektroden auszustechen und diese in einer T-Halbzelle gegen Lithium unter Verwendung eines EC/DMC 1M- $\text{LiPF}_6$ -Elektrolyten zu zyklisieren. Jedoch zeigten diese ersten Messungen keine Ergebnisse, was mit der geringen Dichte der  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$ -Faser-Elektrode zusammenhängen könnte. Ein weiterer Grund könnten die zu geringen Mengen an  $\text{LiCoPO}_4$  innerhalb der Fasern sein.

## 4 PEO-basierte LiBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen

Armand und Wright zeigten in ihren Arbeiten, dass Lithiumsalze in PEO gelöst werden können und die Lithiumionenleitfähigkeit direkt an die Segmentdynamik der PEO-Ketten in den amorphen Regionen gekoppelt ist.<sup>76-78</sup> Auf Grund dessen ist es notwendig, kristalline Phasen zu unterdrücken, insbesondere den (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Komplex, um eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten.<sup>14</sup> Ein vielversprechender Kandidat, um besagte Probleme zu lösen, ist Succinonitril (SN). Als kristalliner, fester Weichmacher zeigt SN auf Grund seiner polaren Eigenschaften eine ausreichend gute Löslichkeit gegenüber Lithiumsalzen und bietet zusammen mit PEO eine hohe ionische Leitfähigkeit und mechanische Stabilität.<sup>24, 26-28, 79</sup> Van Wüllen *et al.* zeigten, dass SN im System PEO:LiBF<sub>4</sub> nicht nur die Bildung der (PEO)<sub>3</sub>(LiBF<sub>4</sub>)-Phase reduziert, sondern auch die Segmentdynamik der PEO-Ketten in Systemen, in denen der SN-Gehalt den von PEO überschreitet, deutlich erhöht. Es konnten bei einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von 9:30:1 Leitfähigkeiten von bis zu 10<sup>-3</sup> S/cm bei 300 K erreicht werden.<sup>29</sup> Bei solch hohen SN-Gehalten kommt es zu einer herabgesetzten mechanischen Stabilität. Deshalb ist es essentiell, Festkörperelektrolyte mit ähnlich hohen Leitfähigkeiten bei einem PEO:SN-Verhältnis >1 zu synthetisieren, um eine ausreichend gute mechanische Stabilität zu gewährleisten. Hierfür ist es notwendig, Membranen aus diesem Material herzustellen, welche direkt nach der Synthese als Separator und gleichzeitig als Elektrolyt eingesetzt werden können. Elektrospinning bietet eine schnelle und einfache Synthesemethode und somit eine vielversprechende Alternative zum Solution Casting.<sup>80</sup>

Die Abdruckgenehmigung für das folgende Kapitel, sowohl für die Textpassagen als auch für die Abbildungen wurde eingeholt (**Reprinted (adapted) with permission from (Freitag, K. M.; Kirchhain, H.; Wüllen, L. v.; Nilges, T., *Inorganic Chemistry* 2017, 56, 2100-2107).** Copyright (2017) American Chemical Society.

## 4.1 Untersuchung des Systems PEO:LiBF<sub>4</sub>

Das aus der Literatur bekannte System (PEO)<sub>x</sub>LiBF<sub>4</sub> wurde von Zahurak *et al.* sowohl thermisch als auch röntgenographisch untersucht und die Ergebnisse anschließend in einem Phasenfeld dargestellt (Abbildung 13). Zusätzlich sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Schmelzpunkte für die elektrogesponnenen Elektrolytmembranen und für das Edukt PEO eingetragen. Es zeigt sich, dass PEO mit LiBF<sub>4</sub> nur eine kristalline Phase mit dem Verhältnis 3:1 ausbildet, wobei in Abhängigkeit des Salzgehaltes sowohl PEO als auch LiBF<sub>4</sub> als kristalline Nebenphasen vorliegen können. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von PEO und Salzkonzentrationen kleiner 3,5:1 liegt sowohl amorphes als auch kristallines PEO sowie der kristalline und amorphe (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Komplex nebeneinander vor.<sup>81</sup> Für eine möglichst hohe Anzahl an mobilen Ladungsträgern und einer damit verbundenen hohen Leitfähigkeit muss die kristalline (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase unterdrückt werden.<sup>29</sup>

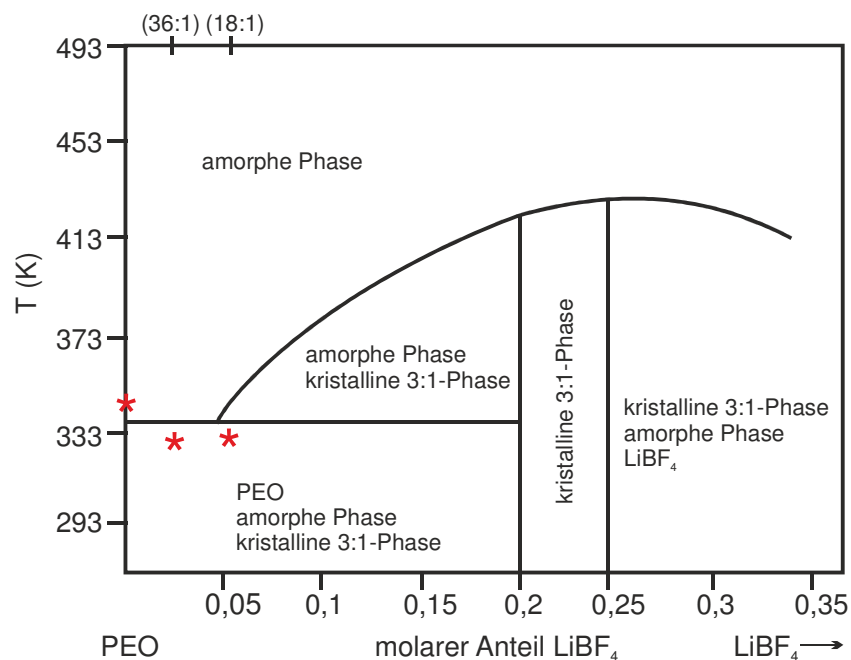


Abbildung 13: Phasenfeld des Systems PEO:LiBF<sub>4</sub> von Zahurak *et al.*,<sup>81</sup> mit \* (rot) sind die Schmelzpunkte der in dieser Arbeit via Elektrospinning hergestellten PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen bzw. der Schmelzpunkt des für die Synthese verwendeten PEO, eingetragen.

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss des Elektrospinnings auf die material- und die elektrochemischen Eigenschaften des Systems PEO:LiBF<sub>4</sub> untersucht werden. Hierfür wurden die Proben elektronenmikroskopisch, röntgenographisch und thermisch untersucht. Des Weiteren wurden Impedanzmessungen und CV-Messungen durchgeführt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine maximale Leitfähigkeit von  $10^{-7}$  S/cm bei 313 K für ein molares PEO:LiBF<sub>4</sub>-Verhältnis von 8:1 einer SC-Probe erreicht werden konnte.<sup>81</sup> Die Darstellung einer elektrogewonnenen Membran mit vergleichbarer Zusammensetzung war nicht möglich, da bei einer so hohen Salzkonzentration kein kontinuierlicher Spinningprozess erzielt werden konnte. Stattdessen wurde die Lösung ausschließlich versprüht. Auf Grund dessen wurde eine maximal spinnbare Salzkonzentration von 18:1 gewählt. Für die weitere Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration wurde diese im nächsten Schritt auf 36:1 reduziert.

#### 4.1.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:LiBF<sub>4</sub>

Für die Untersuchung des Systems PEO:LiBF<sub>4</sub> wurden Membranen mit 18:1 und 36:1 Zusammensetzung via Elektrosponnen synthetisiert und mit Solution Casting Proben gleicher Zusammensetzung verglichen. Abbildung 14 zeigt ein Foto einer PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran direkt nach dem Spinningprozess auf einem Ringkollektor (A) und auf einem Flachbettkollektor (B). Des Weiteren sind die REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen einer 18:1 (C, D) und 36:1 Membranen (E, F), elektrogewonnen auf einem Flachbettkollektor, dargestellt. Die Elektrolytmembranen weisen ein hohes Maß an Flexibilität und Verformbarkeit auf (A, B). Alle Elektrolytmembranen bestehen aus submikrometer-dicken Fasern (1-1,3  $\mu\text{m}$ ), welche zu einem dichten und kompakten Gewebe versponnen sind. Die Faserdicke kann durch die Polymer-Salz-Konzentration der Spinninglösung und die externen Geräteparameter (Düsendurchmesser, Abstand zum Kollektor, Flussrate und Spannung) beeinflusst werden. Die Dicke der Membranen wird durch die Spinningdauer kontrolliert und liegt zwischen 60 und 150  $\mu\text{m}$ .

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogewonnenen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen im Vergleich mit den SC-Proben mit den Zusammensetzungen 18:1 und 36:1 sind in Abbildung 15 dargestellt. Zum besseren Vergleich sind zusätzlich die Diffraktogramme des reinen, pulverförmigen und elektrogewonnenen PEOs und der (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase, synthetisiert via SC, dargestellt. Für alle Proben wurde die identischen Probenmengen und das gleiche Messprogramm verwendet.

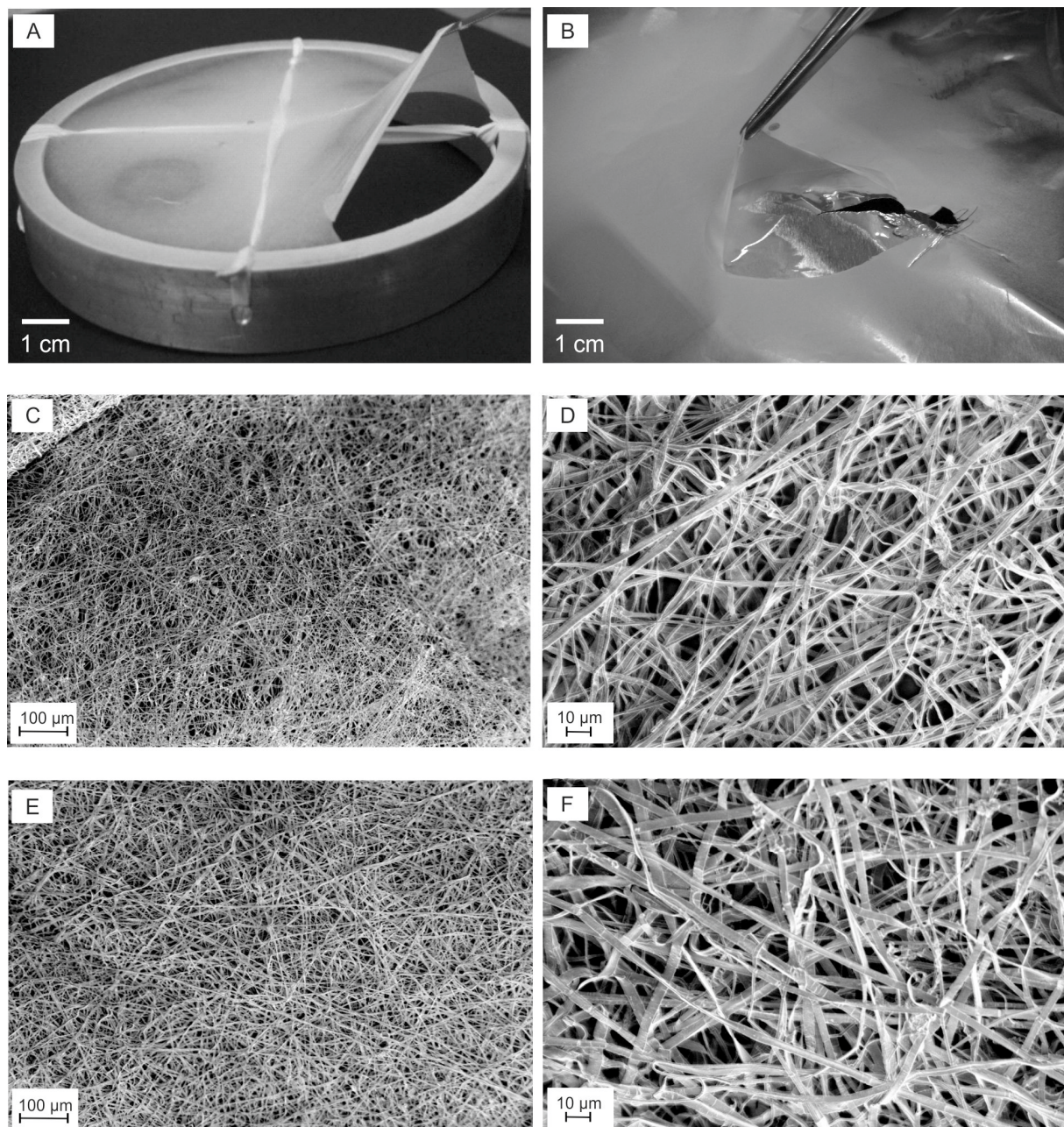


Abbildung 14: Fotos und REM-Aufnahmen der PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen. A: Foto einer 18:1-Membran (gesponnen auf einem Ringkollector), B: Foto einer 18:1-Membran (gesponnen auf einem Flachbettkollector), C/D: REM-Aufnahmen einer 18:1-Membran, E/F: REM-Aufnahmen einer 36:1-Membran.

Zunächst kann beobachtet werden, dass das PEO durch Zugabe von LiBF<sub>4</sub> in der zuvor amorphen, elektrogewonnenen PEO-Membran teilweise wieder auskristallisiert. Die Diffraktogramme der SC-Proben zeigen für beide Zusammensetzungen (18:1 und 36:1) große kristalline Anteile an PEO, wobei die 18:1 SC-Probe zusätzlich die Hauptreflexe des (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Komplexes (zwischen 10 und 15° 2θ) aufweist. Die elektrogewonnenen Proben zeigen für beide Zusammensetzungen einen großen amorphen Anteil,



wobei nur sehr geringe Mengen an kristallinem PEO vorliegen. Bei diesen Zusammensetzungen widerspricht die Abwesenheit des (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Komplexes dem aus der Literatur aufgezeigten Phasennetz, nachdem bei RT ein Gemisch aus amorphem und kristallinem PEO sowie kristalliner und amorpher (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase nebeneinander vorliegen müssten. Dies zeigt, dass Elektrospinning die Bildung der kristallinen (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase unterbindet und bietet damit einen Vorteil gegenüber der SC-Methode.

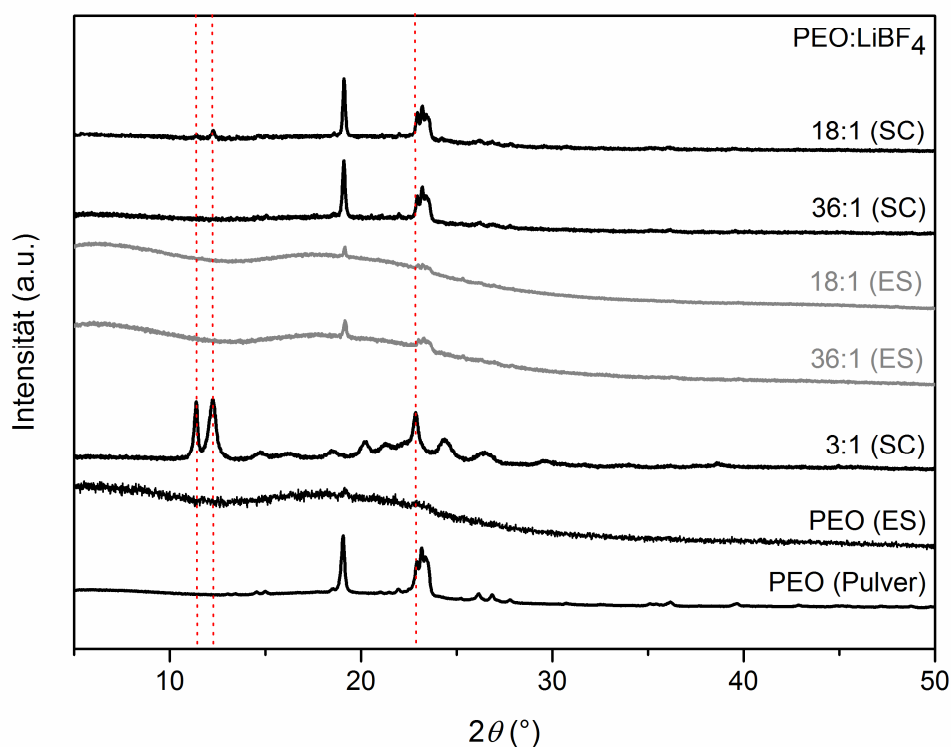


Abbildung 15: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogesponnenen (ES) und über Solution Casting (SC) hergestellten PEO:LiBF<sub>4</sub>-Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (36:1 und 18:1). Als Referenz sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, elektrogesponnenem (ES) und reinem, pulverförmigem PEO dargestellt. Zusätzlich ist die über Solution Casting hergestellte PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1-Phase) angezeigt. Raumtemperaturmessung mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Monochromator).

Abbildung 16 zeigt die thermische Analyse der PEO:LiBF<sub>4</sub>-Proben mit den Zusammensetzungen 18:1 und 36:1, welche zum einen via Elektrospinning und zum anderen über Solution Casting hergestellt wurden. Zusätzlich ist die DSC-Kurve von reinem, pulverförmigem PEO im Bereich zwischen 250 und 500 K dargestellt. Bei allen Proben ist ein endothermes Signal zwischen 325 und 350 K zu sehen. Die Schmelzpunkte ( $T_m$ ) der Probe werden über den  $T_{\text{onset}}$  bestimmt. Die Schmelzpunkte der Proben liegen zwischen 328 und 330 K und sind im Vergleich zu reinem PEO um 6 bis 8 K niedriger. Bei der 18:1

SC-Probe ist kein thermischer Effekt der (PEO)<sub>3</sub>(LiBF<sub>4</sub>)-Phase zu erkennen, da der kristalline Anteil zu gering ist, um ein Signal zu detektieren (vgl. Röntgenpulverdiffraktogramme Abbildung 15).

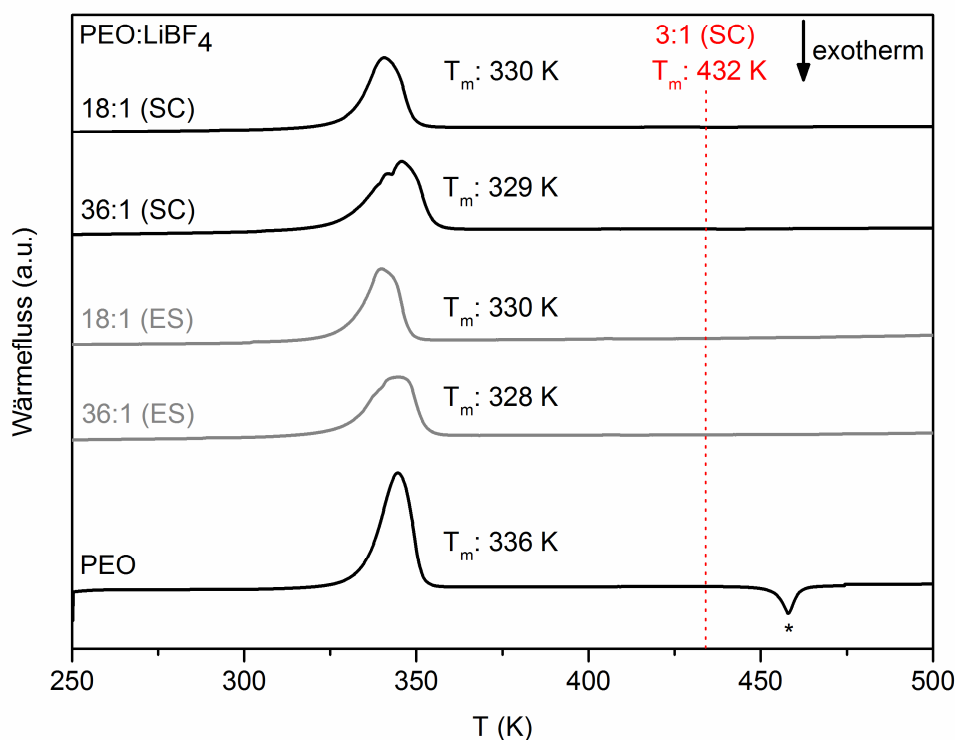


Abbildung 16: DSC-Kurven der elektrogesponnenen (ES, grau) und der über Solution Casting (SC, schwarz) hergestellten PEO:LiBF<sub>4</sub>-Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:1 und 36:1). Zum Vergleich ist die DSC-Kurve von PEO und der Schmelzpunkt der PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1-Phase) (rote gestichelte Linie) dargestellt.<sup>29</sup> Das mit einem \* gekennzeichnete Signal zeigt den Zersetzungspunkt von PEO.

#### 4.1.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:LiBF<sub>4</sub>

Zur Ermittlung der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der elektrogesponnenen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen wurden temperaturabhängige Impedanzspektren im Bereich zwischen 293 und 328 K aufgenommen. In Abbildung 17 sind die Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der 18:1 (A) und 36:1 (B) Elektrolytmembranen dargestellt. Im Hauptgraphen sind die Messungen bei 298 sowie 308 K und in der Detailansicht bei 318 sowie 328 K gezeigt. Alle Messungen wurden mit einem (RQ)Q-Ersatzschaltbild gefittet, wodurch die Widerstände (R) und damit die Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) berechnet wurden.

Bei allen Proben zeigen die Messpunkte der Nyquist-Diagramme im Hochfrequenzbereich einen halb-kreisähnlichen Verlauf. Der Radius der Halbkreise sinkt mit der Temperatur, was bedeutet, dass der Widerstand der Probe ebenfalls mit der Temperatur abnimmt.

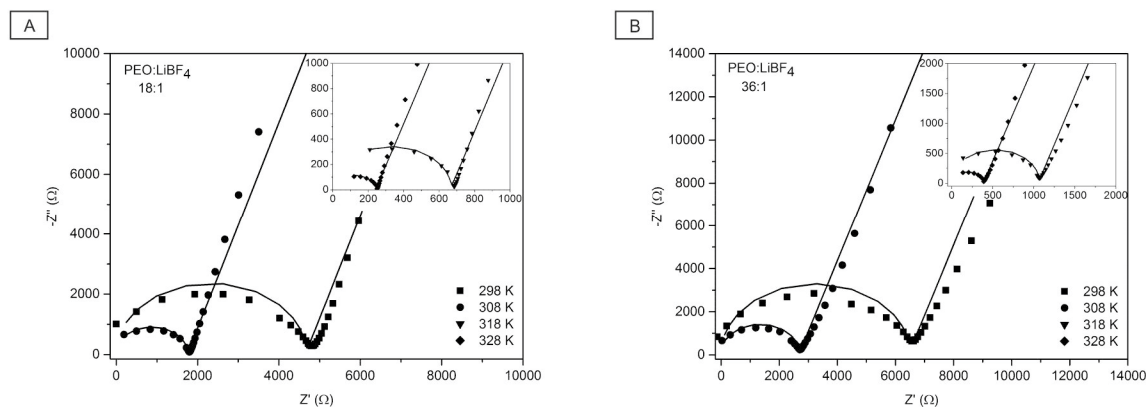


Abbildung 17: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen, A: 18: 1 und B: 36:1. Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

Abbildung 18 (A) zeigt für eine 18:1 PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran Leitfähigkeiten von  $1 \cdot 10^{-6}$  bis  $4 \cdot 10^{-5}$  S/cm zwischen 293 und 328 K. In der Literatur werden für Solution Casting Proben mit ähnlichem PEO:LiBF<sub>4</sub>-Verhältnis (15:1) bei 328 K Leitfähigkeiten von rund  $2 \cdot 10^{-6}$  S/cm erreicht.<sup>81</sup> Wird die Menge an Leitsalz halbiert (36:1) liegen die Leitfähigkeiten zwischen 293 und 328 K bei  $6 \cdot 10^{-7}$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Das heißt, dass eine Verringerung der Salzkonzentration auch zu einer Absenkung der Leitfähigkeit führt. Die aus dem Arrhenius-Graphen (Abbildung 18 (B)) erhaltenen Aktivierungsenergien von 73 kJ/mol für die 18:1 Elektrolytmembran beziehungsweise 75 kJ/mol für die 36:1 Membran, zeigen den selben Trend wie die Leitfähigkeiten, welcher jedoch nicht sehr ausgeprägt ist. Die Aktivierungsenergie nimmt mit Halbierung der Salzkonzentration zu. Dies ist eine Folge der Reduzierung der Ladungsträger. In der Literatur wird bei einer PEO:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von 15:1, bei einer SC-Probe, eine Aktivierungsenergie von 151 kJ/mol zwischen 313 und 333 K erreicht.<sup>81</sup> Durch die Synthese der Membranen via Elektrospinning konnten nicht nur die Leitfähigkeiten in diesem Temperaturbereich um eine Größenordnung gesteigert, sondern auch die Aktivierungsenergien halbiert werden. Sowohl die erhöhten Ionenleitfähigkeiten als auch die niedrigen Aktivierungsenergien der elektrogesponnenen Elektrolytmembranen stehen in direktem Zusammenhang mit der Unterdrückung der kristallinen Phasen, insbesondere der (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase.

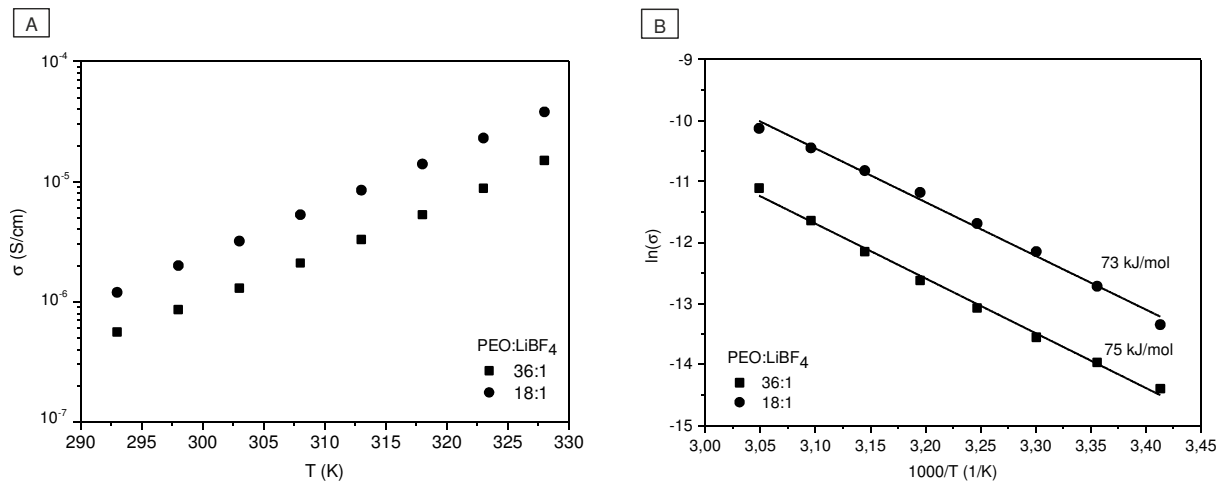


Abbildung 18: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit 18:1 und 36:1 Zusammensetzung.

Neben der hohen Ionenleitfähigkeit spielt auch die Stabilität der Elektrolytmembranen gegenüber Lithium eine wichtige Rolle für eine Anwendung als Festkörperelektrolyt in Lithiumionen-Akkumulatoren. Durch CV-Messungen einer symmetrisch aufgebauten LiI (PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen) |Li Knopfzelle kann sowohl die Stabilität der Membranen als auch die reversible Durchlässigkeit gegenüber Lithiumionen getestet werden. Hierfür wird bei Membrandicken um die 100  $\mu\text{m}$  das Potential zwischen  $-1$  und  $1$  V variiert. In Abbildung 19 (A) wird deutlich, dass sowohl die 18:1 also auch 36:1 Membran ein symmetrisches CV-Signal beim ersten Zyklus aufweisen, was für einen reversiblen Lithiumionentransport durch die Membran spricht. Beim Auftragen der Kapazität in mAs gegen die Zyklenzahl (Abbildung 19 (B)) zeigt sich für beide Membranen kein Hinweis auf ein Durchwachsen von Lithium (*engl. whisker*) innerhalb der ersten 25 Zyklen, was zu einem Kurzschluss führen würde. Für beide Elektrolytmembranen ist eine Abnahme der Kapazität innerhalb der ersten 25 Zyklen zu beobachten, was dafür spricht, dass sich im Laufe der Zyklisierung eine Sperrschicht aufbaut. Die absoluten Werte der Kapazitäten für die 18:1 beziehungsweise 36:1 PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen können in diesem Fall nicht direkt verglichen werden, da sie abhängig von der Dicke und dem Gewicht der Membranen sind. Diese Faktoren können auf Grund des Elektrosponning-Prozesses nicht für beide Membranen konstant gehalten werden.

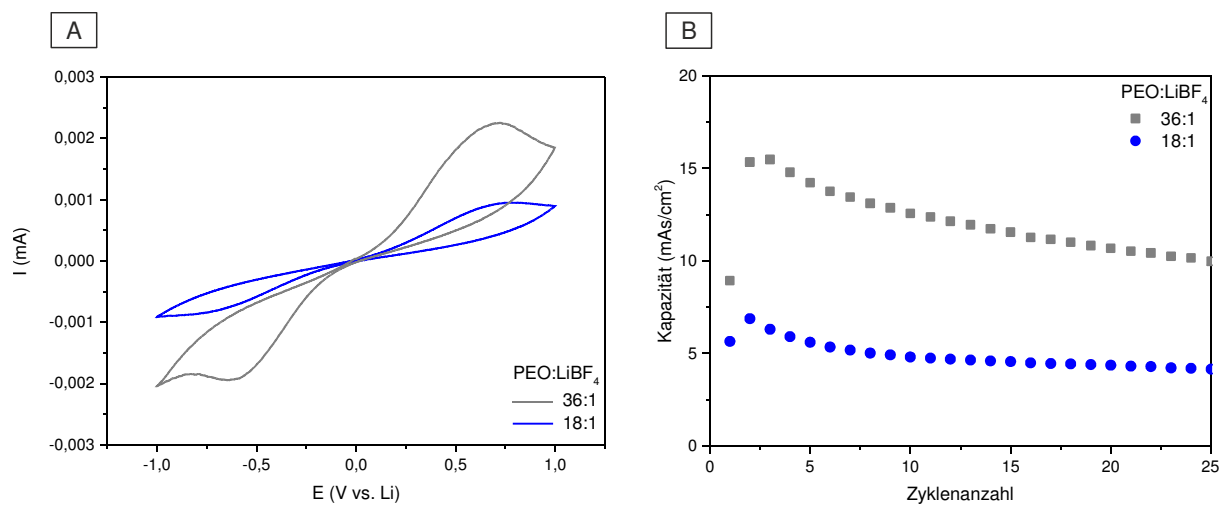


Abbildung 19: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklanzahl (B) von symmetrischen LiI (PEO:LiBF $_4$ -Membranen) |Li Zellen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18: 1 und 36: 1). Gemessen bei 298 K, 0,1 mV/s zwischen -1 und 1 V.

## 4.2 Untersuchung des Systems PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>

Um eine weitere Steigerung der Leitfähigkeiten zu erreichen, wurde den PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen der feste Weichmacher Succinonitril (SN) beigemischt. Van Wüllen *et al.* zeigten, dass durch die Zugabe von SN im System PEO:LiBF<sub>4</sub> die Bildung der ungewollten (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase bei der Synthese via SC unterdrückt werden kann. Stattdessen bildet sich eine quasi ternäre amorphe Phase aus PEO, SN und LiBF<sub>4</sub>, was zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration führt und damit zu einer gesteigerten Ionenmobilität. Übersteigt die SN-Konzentration die des Polymeres, zeigt sich bei einer molaren PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von 9:30:1 eine deutliche Steigerung der Segmentdynamik der Polymerketten und weist damit ein flüssigkeitsähnliches Verhalten auf. Dieser Effekt führt zu einem Anstieg der Gesamtionenleitfähigkeit auf  $1,1 \cdot 10^{-3}$  S/cm.<sup>29</sup> Im Vergleich zu dem binären System SN:LiBF<sub>4</sub>, zeigt das ternäre System mit PEO eine verbesserte mechanische Stabilität.<sup>2, 82</sup>

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von Elektrospinning und der Zusatz von SN auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften des Systems PEO:LiBF<sub>4</sub> beschrieben. Zusätzlich wird die Mobilität der Ionen und die Segmentdynamik von PEO mittels temperaturabhängiger Festkörper-NMR-Studien beleuchtet.

### 4.2.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>

Die durch Elektrospinning hergestellten Elektrolytmembranen setzen sich aus unterschiedlichen molaren Anteilen von PEO, SN und LiBF<sub>4</sub> zusammen. Zunächst wurde dem im vorherigen Kapitel 4.1 beschriebenen PEO:LiBF<sub>4</sub> 18:1 System eine maximal noch zu spinnende Menge an SN beigemischt, was zu einem Verhältnis von PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> von 18:3:1 führte. Im nächsten Schritt sollte die SN-Konzentration weiter erhöht werden, wobei für einen guten Spinningprozess die Salzkonzentration verringert werden musste. Bei einem Verhältnis von PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> von 36:8:1 konnte eine gute mechanische Stabilität der Membran erreicht werden. Bei weiterer Erhöhung der SN-Menge konnte ein kontinuierlicher Spinnprozess bei einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von maximal 36:14:1 erzielt werden.

Abbildung 20 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen nach dem Elektrospinningprozess, wobei (A/B) eine 18:3:1 Membran, (C/D) eine 36:8:1 und (E/F) eine 36:14:1 Elektrolytmembran bei unterschiedlichen Vergrößerungen darstellen. Für den Elektrospinningprozess wurden für alle Zusammensetzungen die identischen externen Geräteparameter gewählt. Alle Membranen sind aus einem dichten, dreidimensionalen Fasergewebe aufgebaut. Die Faserdurchmesser variieren zwischen 1 und 5  $\mu\text{m}$ . Die Dicken der Elektrolytmembranen können durch die Spinningdauer

eingestellt werden und liegen zwischen 60 und 150  $\mu\text{m}$ , wobei die Faserdurchmesser durch die Elektrospinninglösungen eingestellt werden können.

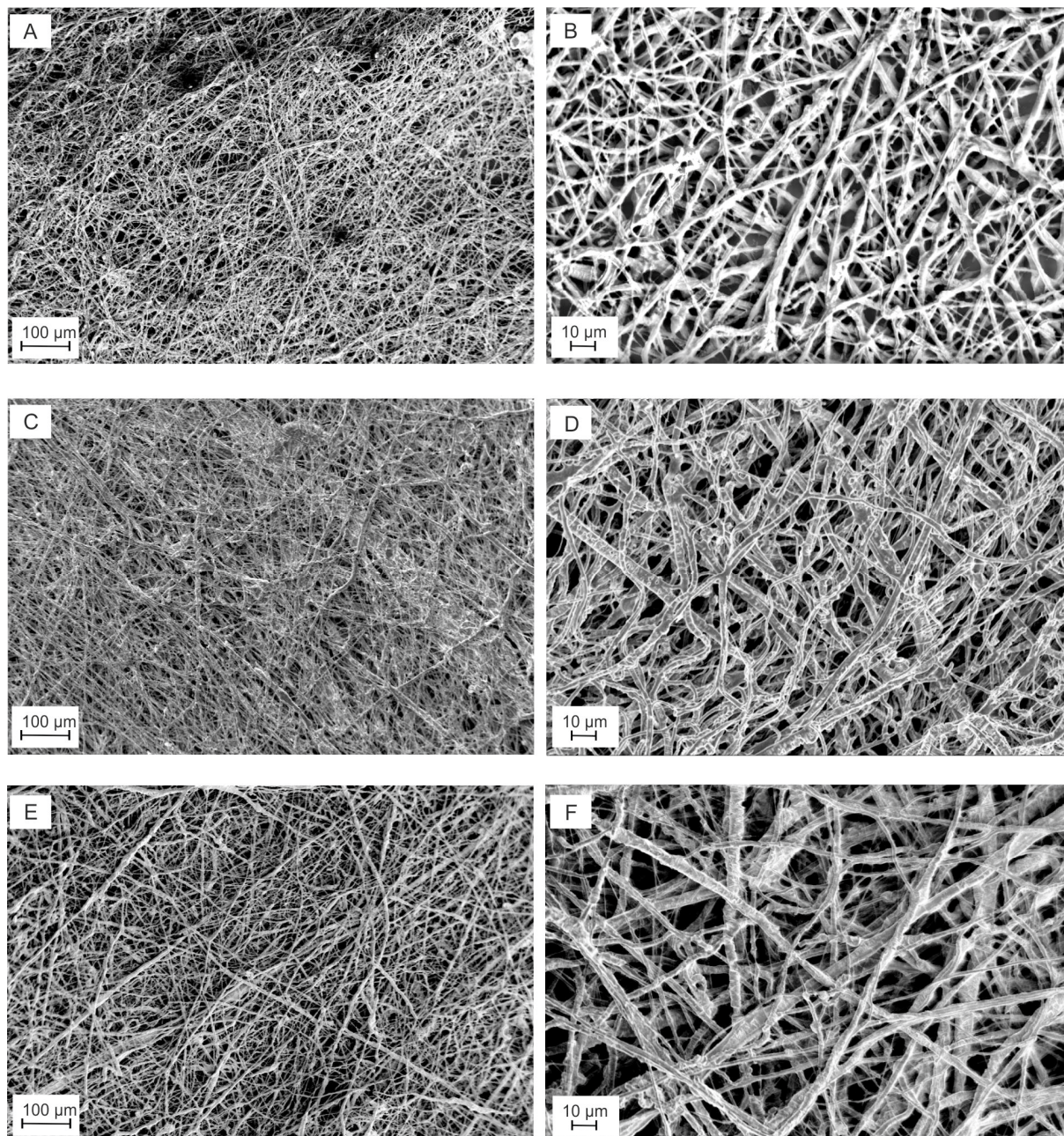


Abbildung 20: REM-Aufnahmen der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen, A/B: einer 18:3:1-Membran, C/D: einer 36:8:1-Membran und E/F: einer 36:14:1-Membran.

Die Ausbildung der (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase muss verhindert werden, um eine höchst mögliche Anzahl an freien, mobilen Ladungsträgern und eine maximale PEO-Segmentdynamik zu gewährleisten. Dies sind die Grundvoraussetzungen für eine hohe Ionenleitfähigkeit.<sup>29</sup> Auf Grund dessen waren alle Elektrolytmembranen Teil röntgenographischer Phasenuntersuchungen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit 18:3:1, 36:8:1 und 36:14:1 sind zusammen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen von reinem, pulverförmigen und elektrogenesponnenem PEO in Abbildung 21 dargestellt. Bei den Messungen wurden die identischen Probenmengen und Messprogramme verwendet. Die reine, elektrogenesponnenen PEO Membran ist fast vollständig amorph, es ist ausschließlich der Hauptreflex mit sehr geringer Intensität bei 19 °2θ zu erkennen. Durch Zugabe von LiBF<sub>4</sub> und SN kristallisiert das PEO teilweise wieder aus.

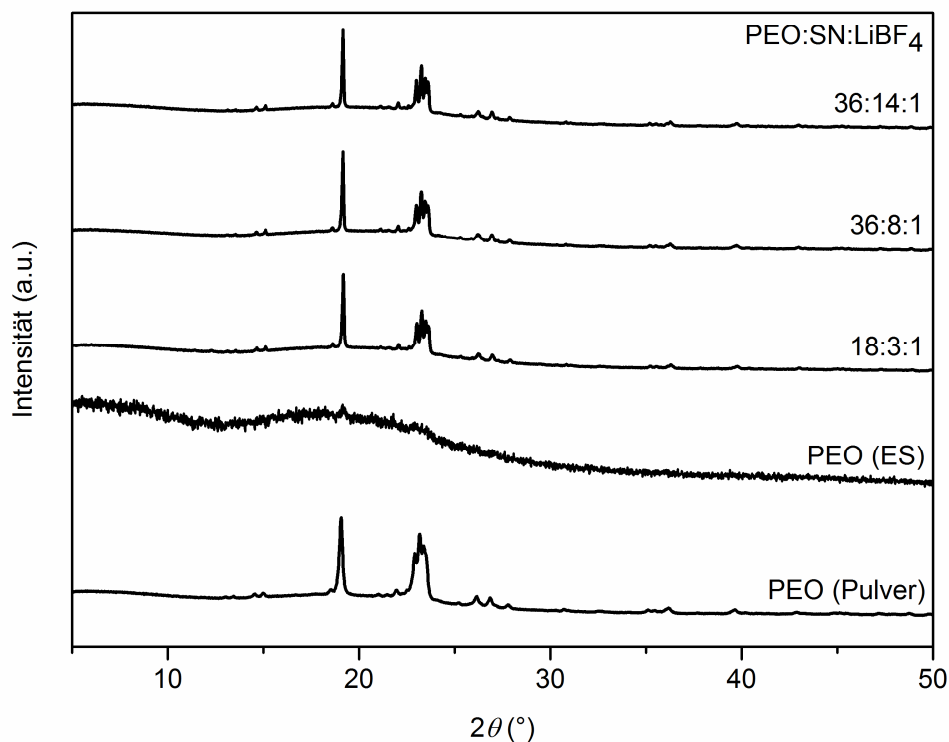


Abbildung 21: Röntgenpulverdiffraktogramme der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1, 36:8:1 und 36:14:1). Als Referenz sind zusätzlich die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, pulverförmigem und elektrogenesponnenem (ES) PEO dargestellt. Raumtemperaturmessung mit Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$  Germanium-Monochromator).

Die Diffraktogramme der Elektrolytmembranen zeigen neben einem geringen amorphen Untergrund ausschließlich Reflexe von kristallinem PEO. Es sind keine Reflexe sichtbar, welche auf die Ausbildung



der kristallinen (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase hinweisen würden (vgl. Abbildung 15).<sup>14</sup> Bei PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Proben, welche via SC hergestellt wurden, kann die Unterdrückung der (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase erst bei einem großen Überschuss an SN im Vergleich zu PEO erreicht werden (PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>, 9:12:1).<sup>29</sup> Daraus lässt sich schließen, dass die Ausbildung der (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase durch Elektrosponnen verhindert wird.

Um zu prüfen, ob es bei tiefen Temperaturen zu einer Phasentrennung, beziehungsweise Kristallisation der Edukte oder der (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Phase kommt, wurde eine Tieftemperatur-Röntgenanalyse durchgeführt. Abbildung 22 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme einer 18:3:1 PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran bei 293 und 193 K. Bei 193 K ist das identische Reflexmuster wie bei 293 K zu beobachten, welches dem PEO zugeordnet werden kann. Es treten bei 193 K keine zusätzlichen Reflexe auf, daher kann davon ausgegangen werden, dass keine weiteren Phasen auskristallisiert sind.

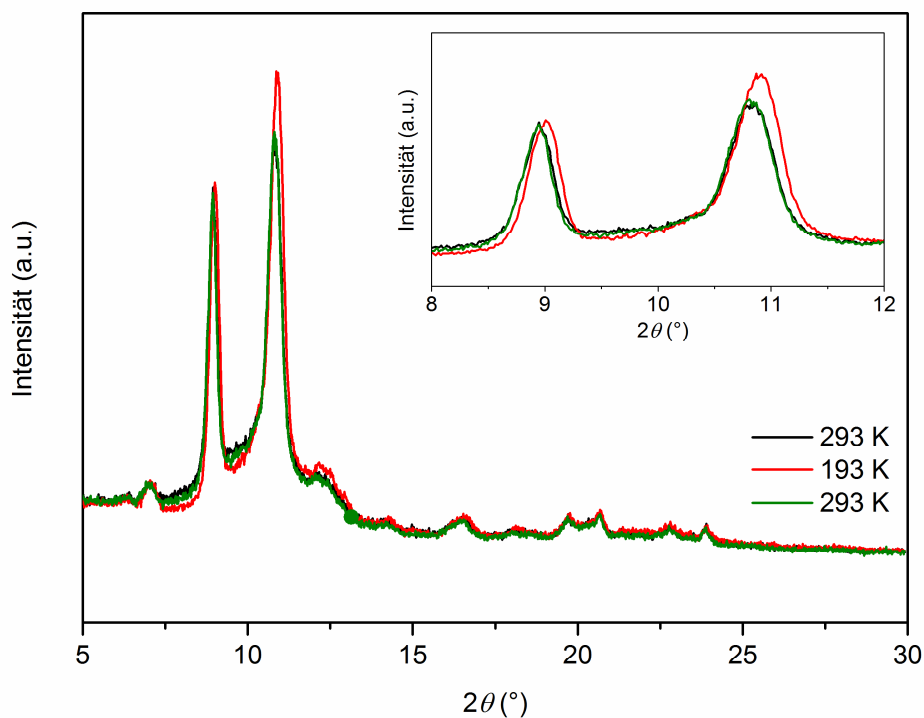


Abbildung 22: Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit 18:3:1 Zusammensetzungen. Raumtemperatur- (schwarz, nach der Tieftemperaturmessung grün) und Tieftemperaturmessung (rot) bis 193 K mit Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7093$  Å).

Abbildung 23 zeigt die thermische Analyse der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> Membranen mit den Zusammensetzungen 18:3:1, 36:8:1 und 36:14:1. Zusätzlich sind die DSC-Kurven von reinem, pulverförmigen PEO und reinem, kristallinem SN im Bereich zwischen 250 und 500 K dargestellt. Bei allen Proben ist ein endothermes Signal zwischen 325 und 350 K zu erkennen. Die Schmelzpunkte ( $T_m$ ) der Elektrolytmembranen entsprechen dem Onset des Signals und liegen zwischen 329 und 330 K und sind im Vergleich zu reinem PEO um sechs bis sieben K erniedrigt. Bei keiner der Elektrolytmembranen sind Signale zu sehen, die dem kristallinen SN zugeordnet werden können. Die DSC Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich eine ternäre, amorphe und salzhaltige Phase ausgebildet haben muss.

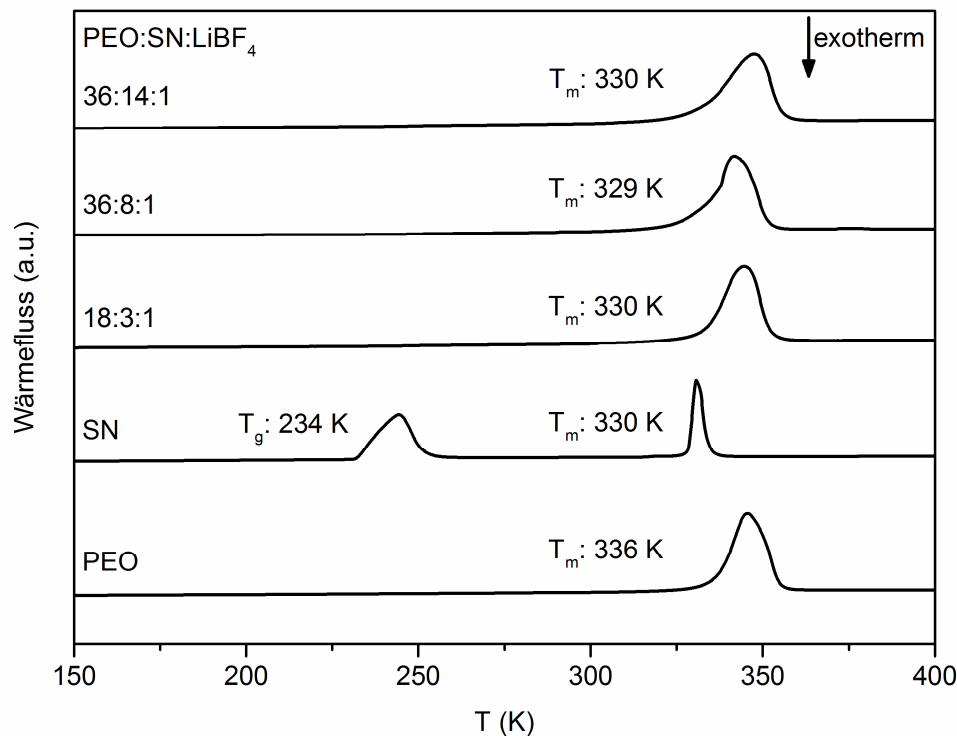


Abbildung 23: DSC-Kurven der elektrogesponnen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1, 36:8:1, 36:14:1). Zum Vergleich sind die DSC-Kurven der Edukte PEO und SN aufgezeigt.

Für die Überprüfung der Stabilität von PEO gegenüber dem Electrospinningprozess wurde das Molekulargewicht ( $M_w$ ) vor und nach dem Spinnprozess mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Abbildung 24 (A) zeigt das GPC-Profil des pulverförmigen PEO vor dem Spinningprozess und (B) das Profil einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran (18:3:1) danach. Die Profile sind praktisch identisch und ergeben für reines PEO eine Molmassenverteilung ( $M_w$ ) von  $1,823 \cdot 10^5$  ( $\pm 0,5$  %) und für die 18:3:1 Elektrolytmembran einen  $M_w$  von  $1,789 \cdot 10^5$  ( $\pm 0,6$  %). Daher kann davon ausgegangen werden, dass

PEO innerhalb des Elektrosinningprozesses stabil ist und es zu keiner Zersetzung der Polymerketten gekommen ist.

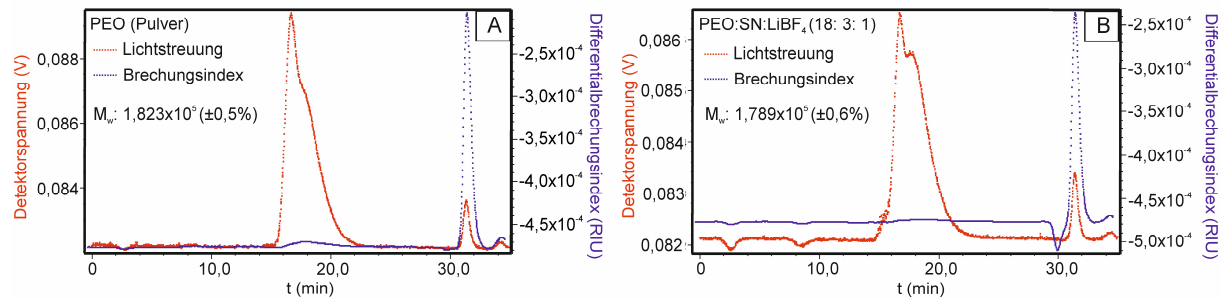


Abbildung 24: GPC-LS/RI Profile als Funktion der Eluierzeit (A) für reines PEO und (B) für eine PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran (18:3:1).

#### 4.2.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>

Alle PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen wurden impedanzspektroskopisch im Bereich zwischen 293 und 328 K untersucht, um anschließend die Gesamtionenleitfähigkeiten und Aktivierungsenergien zu ermitteln. Abbildung 25 zeigt die Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der 18:3:1 (A) (Temperaturen 318 und 328 K in der Detailansicht), 36:8:1 (B) und 36:14:1 (C) Elektrolytmembranen. Zum Fitten der Messdaten wurde ein (RQ)Q-Ersatzschaltbild verwendet, die Widerstände R bestimmt und die spezifischen Leitfähigkeiten berechnet. Alle Proben zeigen in den Nyquist-Diagrammen im Hochfrequenzbereich einen halbkreisähnlichen Verlauf. Der Radius der Halbkreise sinkt mit der Temperatur, der Widerstand der Probe nimmt ab und die Leitfähigkeit nimmt zu.

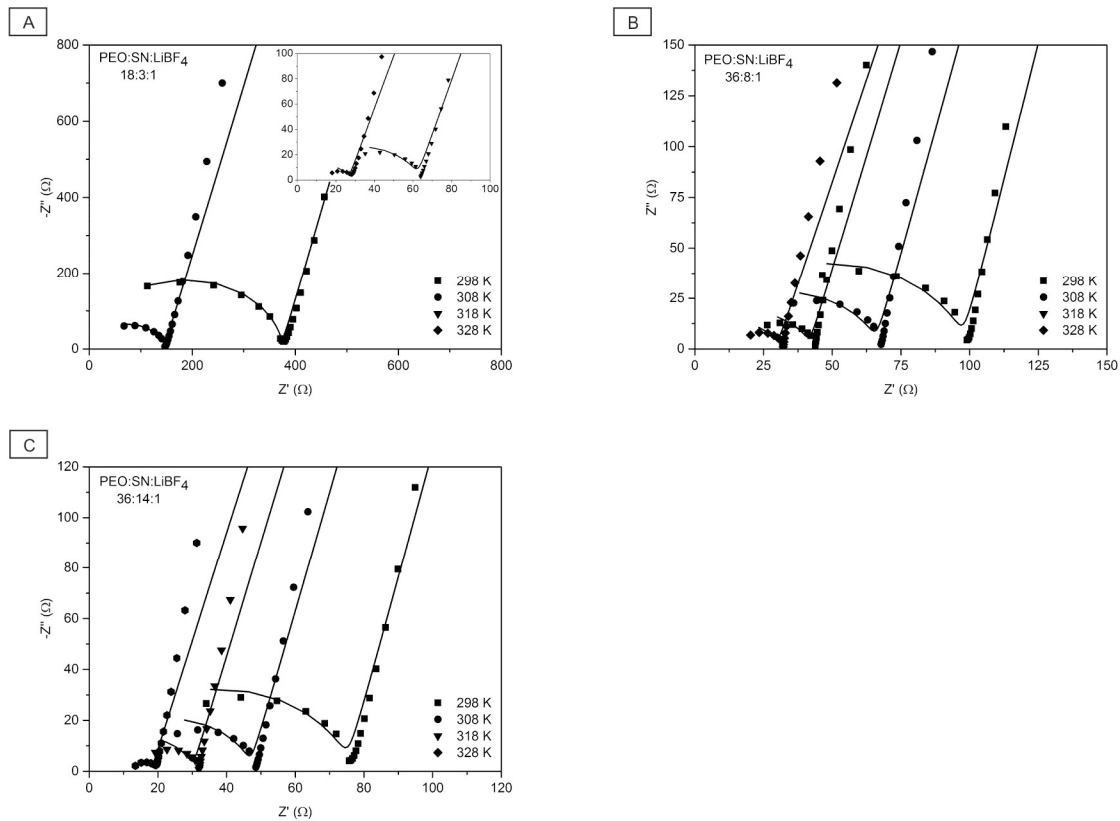


Abbildung 25: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen, A: 18:3:1, B: 36:8:1 und C: 36:14:1). Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

Abbildung 26 (A) zeigt die Leitfähigkeiten und (B) die Arrhenius-Graphen mit zugehörigen Aktivierungsenergien für alle PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen im Temperaturbereich zwischen 293 und 328 K. Für die 18:3:1-Elektrolytmembran ergeben sich in diesem Temperaturbereich Leitfähigkeiten von  $2 \cdot 10^{-5}$  bis

$5 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Durch Erhöhung der SN-Konzentration und gleichzeitiger Senkung der LiBF<sub>4</sub>-Konzentration konnten für eine 36:8:1-Elektrolytmembran zwischen 293 und 328 K Leitfähigkeiten von  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $8 \cdot 10^{-4}$  S/cm erreicht werden. Durch eine Steigerung der SN-Menge auf PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> von 36:14:1 ist nur eine geringfügige Steigerung der Gesamtleitfähigkeit auf  $9 \cdot 10^{-4}$  S/cm bei 328 K zu beobachten. Die aus dem Arrhenius-Graphen ermittelten Aktivierungsenergien zeigen den gleichen Trend. Für eine Membran mit geringer SN-Menge (18:3:1) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 70 kJ/mol, wobei größere Mengen an SN die Aktivierungsenergie auf 31 kJ/mol (36:8:1) herabsetzen. Van Wüllen *et al.* konnten ausschließlich für eine PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von 9:30:1 eine ähnlich hohe Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-3}$  S/cm bei 300 K erreichen.<sup>29</sup> Elektrosponnen verhindert nicht nur die Bildung der (PEO)<sub>3</sub>(LiBF<sub>4</sub>)-Phase, sondern sorgt auch für eine hohe Ionenmobilität bei geringer SN-Konzentration. Zusätzlich wird das Verhältnis von kosten günstigen PEO zu teurem SN optimiert.

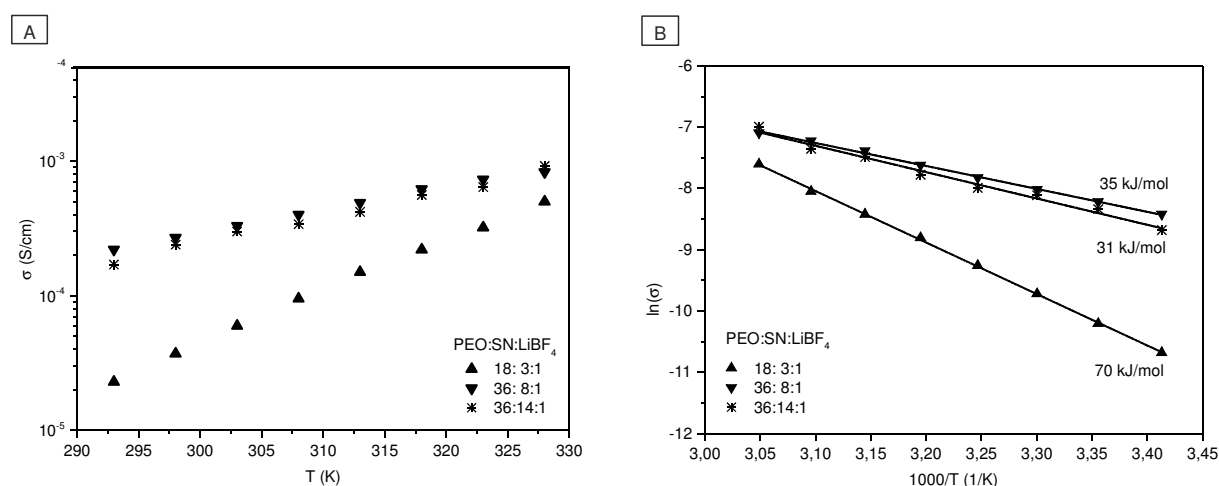


Abbildung 26: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit Zusammensetzungen von 18:3:1, 36:8:1 und 36:14:1.

Um den Einfluss der Morphologie der faserförmigen Membranen, in denen die Polymerketten überwiegend parallel entlang der Faserrichtung ausgerichtet sind, zu untersuchen, wurden druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen an einer 18:3:1 PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran durchgeführt. Hierfür wurden die Membranen bei unterschiedlichen Drücken zwischen 0 und 2500 bar gepresst und temperaturabhängig mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Druck führt zu einem partiellen Schmelzen beziehungsweise zu einer größeren Unordnung der Polymerketten - die Faserstruktur wird aufgelöst. Abbildung 27 (A) fasst die druckabhängigen Leitfähigkeiten und (B) die druckabhängigen Arrhenius-Graphen in Abhängigkeit der Temperatur zusammen. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit bereits bei einem Druck von 625 bar bei 293 K von  $2 \cdot 10^{-5}$  auf  $2 \cdot 10^{-6}$  S/cm verringert wird.

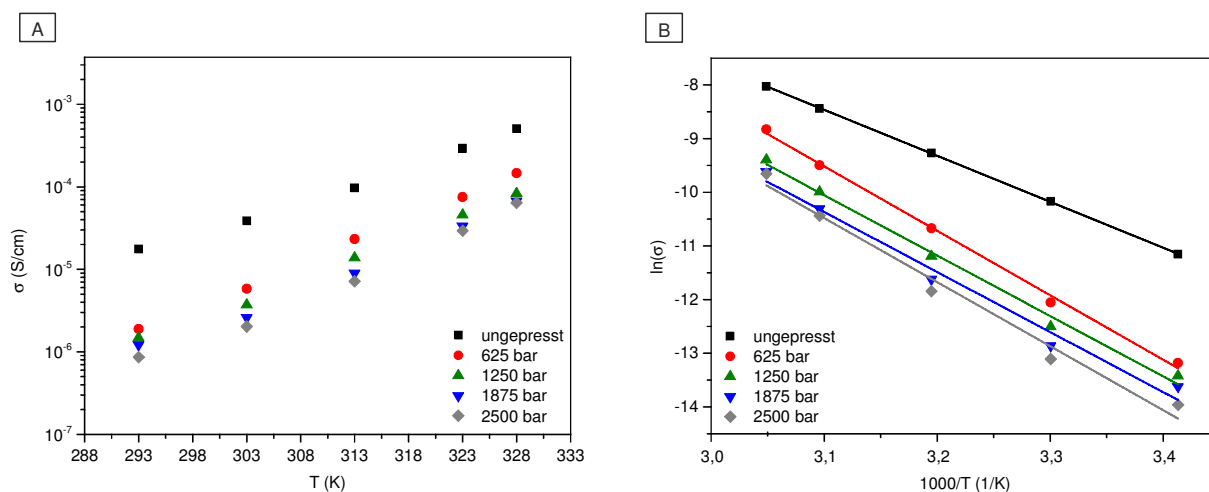


Abbildung 27: Druckabhängige ionische Leitfähigkeiten (A) als Funktion der Temperatur und Arrhenius-Graphen (B) mit linearem Fit einer 18:3:1 PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran. Proben wurden vor der Messung bei unterschiedlichen Drücken (0-2500 bar) gepresst.

Der gleiche Trend ist bei den Aktivierungsenergien zu beobachten: hier sinkt die Aktivierungsenergie bei 625 bar von 73 auf 98 kJ/mol (Tabelle 11). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ionenmobilität durch die Faserstruktur der Elektrolytmembranen deutlich erhöht wird. Auf Grund dessen muss bei der Anwendung darauf geachtet werden, dass mit geringen Drücken gearbeitet wird.

Tabelle 11: Druckabhängige Aktivierungsenergien einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran mit 18:3:1-Zusammensetzung.

Druck (bar)	$E_A$ (kJ/mol)
0	73
625	98
1250	91
1875	94
2500	93

Neben der Ionenleitfähigkeit spielt für die Anwendung in Lithiumionen-Akkumulatoren die Stabilität gegenüber metallischem Lithium und die Zyklenstabilität eine wichtige Rolle. Hierfür wurden die in Abbildung 28 dargestellten CV-Messungen zwischen  $-1$  und  $1$  V (A) an symmetrischen LiI (PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran) | Li (18:3:1, 36:14:1) Knopfzellen über 25 Zyklen durchgeführt (B). Die Dicke der verwendeten Elektrolytmembranen lag bei circa  $100 \mu\text{m}$ .

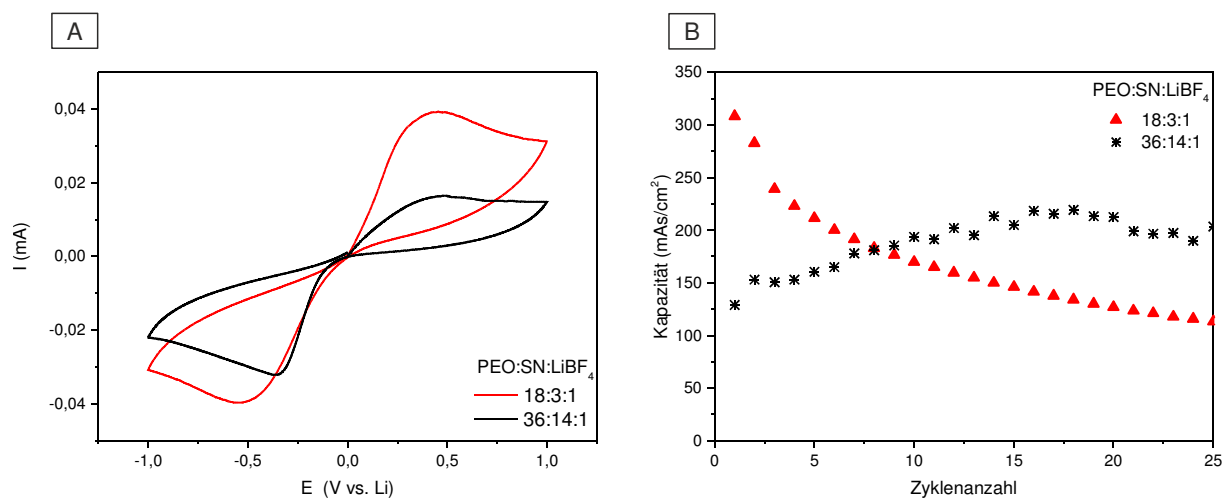


Abbildung 28: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenanzahl (B) von symmetrischen LiI (PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>)-Membranen | Li Zellen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:14:1). Gemessen bei 298 K, 0,1 mV/s zwischen -1 und 1 V.

Alle elektrogenesponnenen Elektrolytmembranen weisen ein symmetrisches CV-Signal auf, was für einen reversiblen Lithiumionentransport durch die Membranen spricht. Auch nach 25 Zyklen ist kein Durchwachsen des Lithiums (*engl. whisker*) zu beobachten, was zu einem Kurzschluss führen würde. Bei der 18:3:1-Membran sinken die Kapazitäten innerhalb der ersten 25 Zyklen stark ab, was darauf schließen lässt, dass die Membran an Lithiumionendurchlässigkeit verliert. Bei der 36:14:1-Membran zeigt sich nach einem Anstieg der Kapazitäten innerhalb der ersten 15 Zyklen, dass das System in einen nahezu stationären Zustand übergeht. Die erhöhte Menge an SN verbessert damit nicht nur die Leitfähigkeit, sondern führt auch zu einer stabileren Lithiumionendiffusion durch die Elektrolytmembran.

#### 4.2.3 Festkörper-NMR-Studien des Systems PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>

Die erhaltenen Ionenleitfähigkeiten und die Stabilität gegenüber metallischem Lithium zeichnen die elektrogenesponnenen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen als potentielle Kandidaten für eine Anwendung als Festkörper-Elektrolytmembranen in Lithiumionen-Akkumulatoren aus. Festkörper-NMR-Studien sollen dabei helfen ein tieferes Verständnis für den Einfluss von Elektrospinning und den zusätzlichen Einsatz von SN als festen Weichmacher zu erlangen. Hierzu soll der Ionentransportmechanismus via <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F und <sup>13</sup>C Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Das Signal des <sup>7</sup>Li-Kerns wird ausschließlich durch die homo- und heteronukleare dipolare Kopplung verbreitert, wohingegen die Breite des <sup>19</sup>F-Signals durch die chemische Verschiebung und die dipolaren Wechselwirkungen dominiert wird.

Die Richtungsabhängigkeit dieser Wechselwirkungen und damit die erhaltenen Linienbreiten korrelieren mit dem zweiten Legendrian ( $3\cos^2\beta-1$ ). Auf Grund dessen sollten jegliche dynamische Bewegungen zu einer (partiellen) Mittelung der Interaktionen führen, was zu einer Schmälerung der NMR-Linienbreiten führt. Eine grobe Näherung der Aktivierungsenergie der Li- und F-Dynamik kann mittels Waugh-Fedin-Beziehung (3) ermittelt werden.<sup>83</sup> In dieser Gleichung stellt  $T_{\text{onset}}$  die Temperatur dar, bei der die Linienbreite beginnt schmaler zu werden.

$$E_A = 0,156 \cdot T_{\text{onset}} \quad (3)$$

Abbildung 29 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf (zwischen 180 und 300 K) der statischen <sup>7</sup>Li- und <sup>19</sup>F-Linienbreite für zwei elektrogesponnene Elektrolytmembranen mit PEO:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von 18:1 und einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von 18:3:1 im Vergleich zu einer 18:1 PEO:LiBF<sub>4</sub>-SC-Probe.

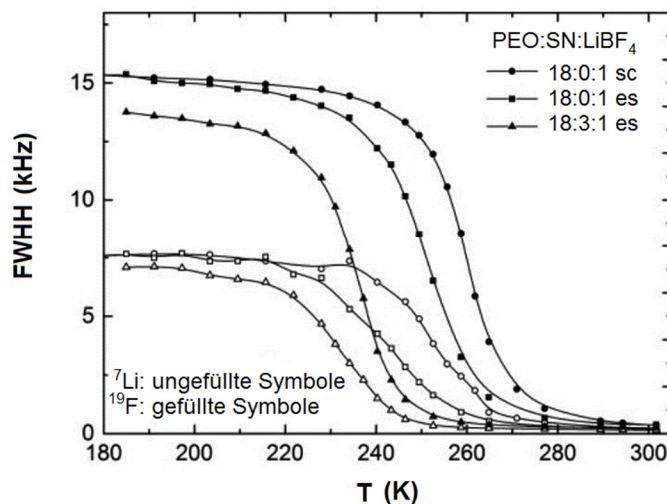


Abbildung 29: Verlauf der statischen <sup>7</sup>Li- und <sup>19</sup>F-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Proben mit 18:3:1- und 18:0:1-Zusammensetzung. Solution Casting (sc) vs. Elektrospinning (es); <sup>7</sup>Li: ungefüllte Symbole, <sup>19</sup>F: gefüllte Symbole.<sup>80</sup>

Die erhaltenen Ergebnisse folgen einem klaren Trend. Die SC- Probe weist die höchsten Onset-Temperaturen für die Dynamiken des <sup>7</sup>Li Kations (253 K) und für die des <sup>19</sup>F Anions (260 K) auf. Dies führt zu Aktivierungsenergien von 39 beziehungsweise 41 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie für Li<sup>+</sup> ist vergleichbar mit denen ähnlicher Zusammensetzung.<sup>29</sup> Bei Betrachtung der 18:1 elektrogesponnenen Probe zeigen sich kleinere Onset-Temperaturen sowohl für <sup>7</sup>Li (243 K) als auch für <sup>19</sup>F (252 K). Wird dem elektrogesponnenen System SN zugefügt (18:3:1), wird eine weitere Absenkung der Onset-Temperaturen für <sup>7</sup>Li (232 K) und <sup>19</sup>F (237 K) beobachtet. Die niedrigste Onset-Temperatur von 215 K für <sup>7</sup>Li wird



bei einer Zusammensetzung von 36:14:1 ermittelt. Zusätzlich zeigt sich, dass im Temperaturbereich zwischen starrem Gitter und durch Bewegung verschmälertes <sup>19</sup>F-Signalfeld die SC-Probe ein heterogenes dynamisches Verhalten zeigt. Ein heterogenes Verhalten lässt auf unterschiedliche Umgebungen des Anions schließen. Hierbei steigt der Anteil an mobilen Anionen von 0,3 bei 270 K auf 1,0 bei 300 K. Für die Proben, welche via Elektrosponning hergestellt wurden, ist ausschließlich ein homogenes, dynamisches Verhalten zu sehen. Diese Ergebnisse unterstützen die Beobachtungen aus der Impedanzspektroskopie. Es zeigt sich, dass die Syntheseroute via Elektrosponning zu einer markanten Erhöhung der Ionenmobilität führt und dass die Zugabe von SN mit einer weiteren Verbesserung der Gesamtionenmobilität einhergeht, ohne die mechanischen Eigenschaften zu verschlechtern.

Um den Ionentransport in den neuen Elektrolytmembranen im Vergleich zu den SC-Proben besser zu verstehen, wurden temperaturabhängige <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Van Wüllen *et al.* zeigten, dass die Zugabe von SN (großer Überschuss an SN im Vergleich zu PEO) zu einer starken Steigerung der PEO-Mobilität führt. Die PEO-SN-LiBF<sub>4</sub>-Proben werden als „SN aktivierte Phase“ bezeichnet, in welcher SN als Feststoffweichmacher für die PEO-Ketten fungiert. Diese bemerkenswerte PEO-Mobilität zeigt sich anhand der Aufhebung der enormen Linienverbreiterung durch die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H dipolare Kopplung und erlaubt damit eine Beobachtung der Tripletttaufspaltung des <sup>13</sup>C PEO-Signals bei 70 ppm ohne <sup>1</sup>H-Entkoppelung, bedingt durch die <sup>1</sup>J-CH-Kopplung des <sup>1</sup>H-Kerns.

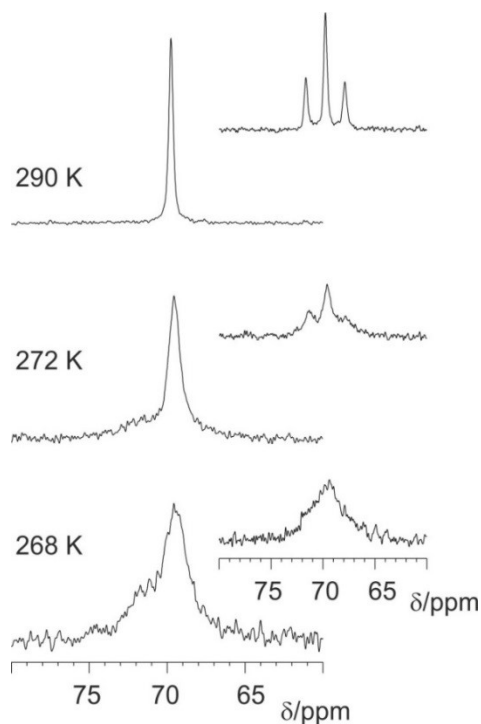


Abbildung 30: Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-entkoppelte und nicht-entkoppelte (eingebettet) <sup>13</sup>C MAS-NMR-Spektren für eine elektrosponnene PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran mit 18:3:1-Zusammensetzung.<sup>80</sup>

Abbildung 30 zeigt die temperaturabhängigen <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren der elektrogenen 18:3:1 PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran. Bei Raumtemperatur ist ein einziges <sup>13</sup>C-Signal bei 69,7 ppm zu beobachten, welches sich ohne <sup>1</sup>H-Entkopplung zu einem Triplett aufspaltet. Beim Kühlen der Probe verbreitert sich das Signal und wird schrittweise durch ein viel breiteres Signal bei 71,9 ppm ersetzt. Dieses Signal wird ausschließlich bei <sup>1</sup>H-Entkopplung detektiert, was darauf schließen lässt, dass dieses Signal den Teil des PEO repräsentiert, welcher keine ausgedehnte Segmentmobilität aufweist.

Die nicht-entkoppelten <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren einer PEO:LiBF<sub>4</sub> 18:1 SC-Probe und einer elektrogenen 18:1- beziehungsweise einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> 18:3:1- und 36:14:1-Proben, sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Signale bei 119 ppm und 14 ppm gehören zum Nitril-Kohlenstoff, beziehungsweise zum CH<sub>2</sub>-Kohlenstoff des SN. Das Signal bei 70 ppm kann dem <sup>13</sup>C des PEO zugewiesen werden. Für die SN-freie 18:1 SC-Probe ist das Signal bei 69,7 ppm kaum sichtbar und zeigt auch keine Triplettaufspaltung. Auf der anderen Seite zeigt die elektrogenen Probe mit gleicher Zusammensetzung bereits Ansätze einer Triplettaufspaltung. Die Ausprägung dieses Triplett wird durch SN-Zugabe weiter verstärkt. Zusätzlich spaltet das SN-Signal bei 14 ppm ebenfalls zu einem Triplett auf. Eine Triplettaufspaltung tritt nur bei einer hohen Mobilität der Teilchen auf, wodurch die Ionenleitfähigkeit begünstigt wird.

Beim Abkühlen der Proben wird beobachtet, dass die Intensität des PEO-Signals allmählich abnimmt. Das PEO-Signal der SN-freien SC-Probe kann ab einer Temperatur von 282 K und das der elektrogenen Probe mit dem höchsten SN-Gehalt (36:14:1) ab 248 K detektiert werden. Das Signal des SN-Methylenkohlenstoffs in den SN-haltigen Proben zeigt den gleichen Verlauf mit der Temperatur wie das PEO-Methylen-<sup>13</sup>C-Signal. Auf Grund des Erscheinens und des Temperaturverlaufes der Triplett-Signale kann davon ausgegangen werden, dass die Mobilität des SN und des PEO mit ihren jeweiligen Onset-Temperaturen korrelieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Trends aus den <sup>13</sup>C-MAS-Spektren denen aus den statischen <sup>7</sup>Li- und <sup>19</sup>F-NMR-Daten folgen. Durch die Änderung der Syntheseroute von Solution Casting zu Elektrospinning konnte sowohl die Dynamik der Li-Kationen als auch die Segmentmobilität der PEO-Ketten innerhalb des Materials gesteigert werden. Eine zusätzliche Steigerung der PEO-, Li<sup>+</sup>- und BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionenmobilität konnte durch Zugabe von SN erreicht werden.

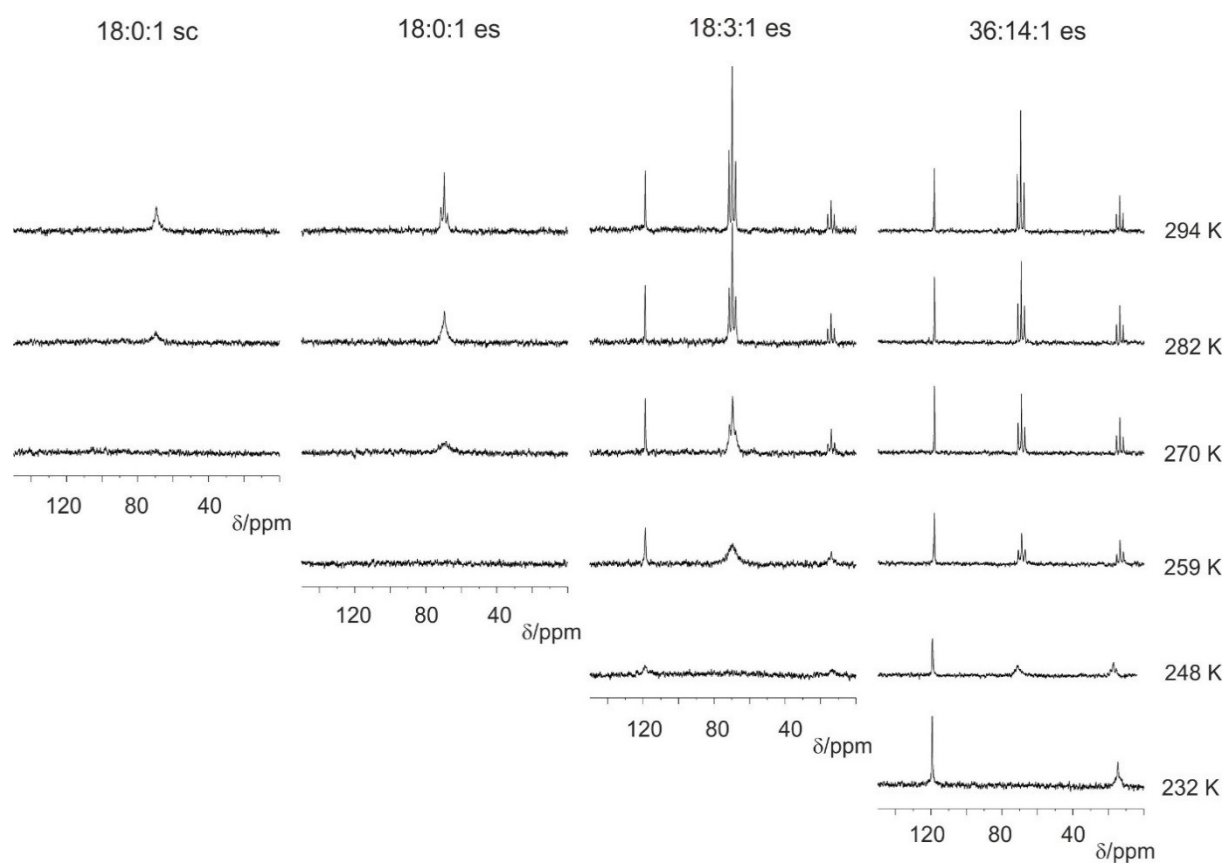


Abbildung 31: Vergleich der <sup>13</sup>C-MAS-Spektren von elektrogewonnenen (es) Membranen mit unterschiedlichen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzungen (18:0:1, 18:3:1 und 36:14:1) und einer SN-freien Solution-Casting-Probe (sc) mit 18:0:1-Zusammensetzung.<sup>80</sup>

### 4.3 Übergreifende Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurden flüssigkeitsfreie PEO:LiBF<sub>4</sub> Elektrolytmembranen mit und ohne den Zusatz des Weichmachers SN via Elektrosponning synthetisiert. Im ersten Teil wurde der Einfluss von Elektrosponning als Synthesemethode auf das System PEO:LiBF<sub>4</sub> untersucht. Im zweiten Teil wurde SN als fester Weichmacher zugesetzt um die Ionen- und Segmentmobilität von PEO zu steigern. Hierfür wurden alle Proben mittels REM, XRD, DSC, Impedanzspektroskopie und CV charakterisiert. Für ein besseres Verständnis der Ionenmobilität und Aufklärung des Mechanismus wurden <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F und <sup>13</sup>C Festkörper NMR-Studien durchgeführt.

Die Materialcharakterisierung zeigte, dass alle untersuchten Elektrolytmembranen eine ungeordnete und dichte Faserstruktur mit vergleichbaren Faserdurchmessern aufweisen. Zusätzlich sind nur geringe Mengen an kristallinem PEO neben amorphen Anteilen enthalten. Es konnte gezeigt werden, dass Elektrosponning nicht nur die Bildung der unerwünschten (PEO)<sub>3</sub>(LiBF<sub>4</sub>)-Phase unterdrückt, sondern auch die Ionenleitfähigkeiten steigert. Bei den SN-freien Proben konnte bei 293 K eine maximale Leitfähigkeit von rund  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm bei einer Aktivierungsenergie von 73 kJ/mol erreicht werden. Durch Zugabe des festen Weichmachers SN konnten die Leitfähigkeiten um das 100-fache auf bis zu  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm bei 293 K gesteigert und die Aktivierungsenergie auf 31 kJ/mol gesenkt werden (Abbildung 32). Die maximale Leitfähigkeit wird für eine 36:14:1 Elektrolytmembran bei 328 K mit  $9 \cdot 10^{-4}$  S/cm erreicht.

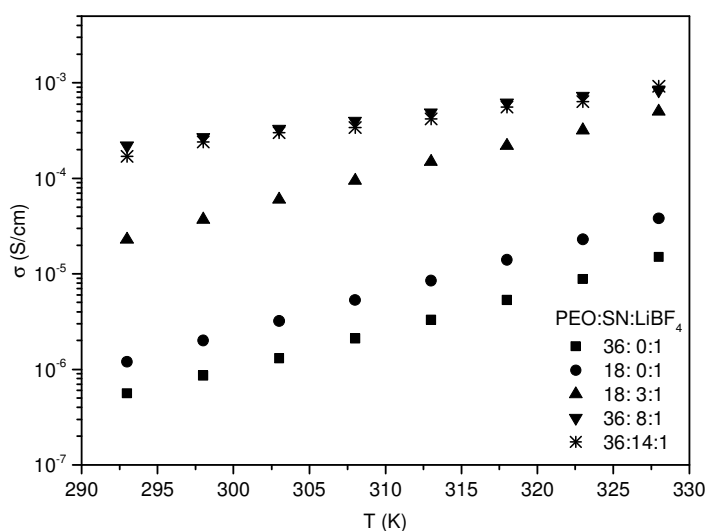


Abbildung 32: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur für PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen (36:0:1, 18:0:1, 18:3:1, 36:8:1 und 36:14:1).

Mittels CV-Messungen konnte die Lithiumionendiffusion durch die Membranen über 25 Zyklen gezeigt werden. Die Elektrolytmembran mit dem höchsten SN-Gehalt (36:14:1) führt zur stabilsten Lithiumionendiffusion durch die Membran über 25 Zyklen. Mittels temperaturabhängiger Entwicklung der <sup>7</sup>Li und <sup>19</sup>F NMR-Linienbreiten zeigte sich eine deutliche Steigerung der Kationen- und Anionenmobilität im Vergleich zu Proben, die via herkömmlicher SC-Methode synthetisiert wurden. Durch Zugabe von SN steigt die PEO-Segment-, Li<sup>+</sup> und BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionenmobilität deutlich an. Zusätzlich konnte durch temperaturabhängige <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Segmentmobilität der PEO-Ketten im Vergleich zu der in SC-Proben deutlich erhöht ist und mit den Onset-Temperaturen aus den statischen <sup>7</sup>Li- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren korreliert.

Der größte Vorteil dieser hohen Mobilitäten und Ionenleitfähigkeiten ist, dass sie ohne den Zusatz von flüssigen Elektrolytzusätzen auftreten. Die hergestellten Materialien können direkt nach dem Electrospinningprozess ohne weitere Verarbeitung in eine Lithiumionen-Zelle eingebaut werden. Diese Arbeit hebt deutlich die Vorteile von Electrospinning als Synthesemethode lösungsmittelfreier PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen für den direkten Einsatz in elektrochemischen Anwendungen hervor.

## 5 PEO-basierte LiTFSI-Elektrolytmembranen

Auf der Suche nach neuen und effizienteren Lithiumsalzen spielt die Wahl des Anions eine essentielle Rolle. Dabei ist darauf zu achten, dass das Lithiumsalz möglichst vollständig dissoziiert vorliegt und damit eine hohe Lithiumionenmobilität möglich macht. Hierbei wird Lithium vor allem mit Anionen kombiniert, welche einen lewissauren Charakter besitzen, wie  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$ . Zusätzlich sind diese Anionen sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Potentialen stabil. Auf Grund ihrer starken Lewisazidität sind sie jedoch sehr reaktiv gegenüber dem Stromsammler und den eingesetzten Aktivmaterialien.  $\text{LiBF}_4$  bildet SEIs (*engl. Second-rate solid electrolyte interfaces*), was zu einem Verbrauch des Elektrolyten führt und zusätzlich den Gesamtzellwiderstand erhöht.<sup>4</sup> Des Weiteren zersetzt sich  $\text{LiBF}_4$  bereits mit geringsten Spuren von Wasser und bildet HF. Weitere Nachteile sind die geringe thermische Stabilität und hohe Toxizität von  $\text{LiBF}_4$ .<sup>84, 85</sup>

Auf Grund dessen wurden neue, räumlich anspruchsvolle Anionen entwickelt, wie das Bis(trifluoromethan)sulfonimid (TFSI<sup>-</sup>)-Ion (Abbildung 33), welches eine höhere elektrochemische Stabilität zeigt. Zusätzlich besitzt das LiTFSI-Salz eine hohe Dissoziationskonstante, ist nicht korrosiv gegenüber den Elektroden und zeigt exzellente thermische Stabilitäten.<sup>85, 86</sup> Im System PEO:LiTFSI spielt LiTFSI zwei Rollen: zum einen liefert es die ionischen Ladungsträger und zum anderen unterdrückt das sperrige Anion die unerwünschte Kristallisation von  $(\text{PEO})_x(\text{Lithiumsalz})$ -Phasen oder PEO.<sup>87</sup>

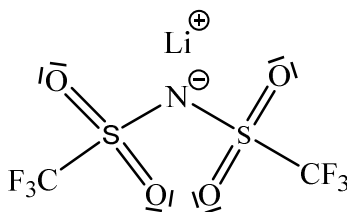


Abbildung 33: Strukturformel des Lithiumsalzes: LiTFSI.

In diesem Teil der Arbeit wurde in dem System PEO:(SN):LiX das X durch TFSI<sup>-</sup> ersetzt, elektrogesponnene PEO:LiTFSI Elektrolytmembranen mit und ohne SN synthetisiert und der Einfluss von Elektrosponning und SN-Zusatz auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Zuletzt wurden die erhaltenen Ergebnisse mit dem System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> verglichen und eingeordnet.

## 5.1 Untersuchung des Systems PEO:LiTFSI

Prud'homme und Kyu *et al.* untersuchten das System PEO:LiTFSI sowohl röntgenographisch als auch thermisch. Sie entwickelten mit Hilfe eines Polarisationsmikroskopes zur Untersuchung der temperaturabhängigen Morphologien ein Phasenfeld. Hierbei zeigt Abbildung 34 das Phasenfeld, bei dem die Schmelzpunkte gegen die molaren Anteile von PEO aufgetragen sind. Es zeigt sich über alle Phasen hinweg eine Schmelzpunktniedrigung der sich inkongruent zersetzenden LiTFSI-Kristalle (unterschiedliche Kristallmodifikationen) durch Zugabe von PEO und umgekehrt. Bei PEO:LiTFSI < 10 bilden sich kristalline 6:1-, 3:1- und 2:1-Phasen aus (molare Verhältnisse). Dabei entsteht eine Kristallisationslücke zwischen  $10 < \text{PEO:LiTFSI} < 12$ . Für niedrigere Salzkonzentrationen von PEO:LiTFSI > 12 liegen kristalline Anteile an PEO neben amorphen Phasen vor.<sup>88-90</sup> Zusätzlich sind die in dieser Arbeit ermittelten Schmelzpunkte der PEO:LiTFSI-Membranen zusammen mit dem Schmelzpunkt für das verwendete PEO mit einem Stern (\*) in das Phasenfeld eingetragen.

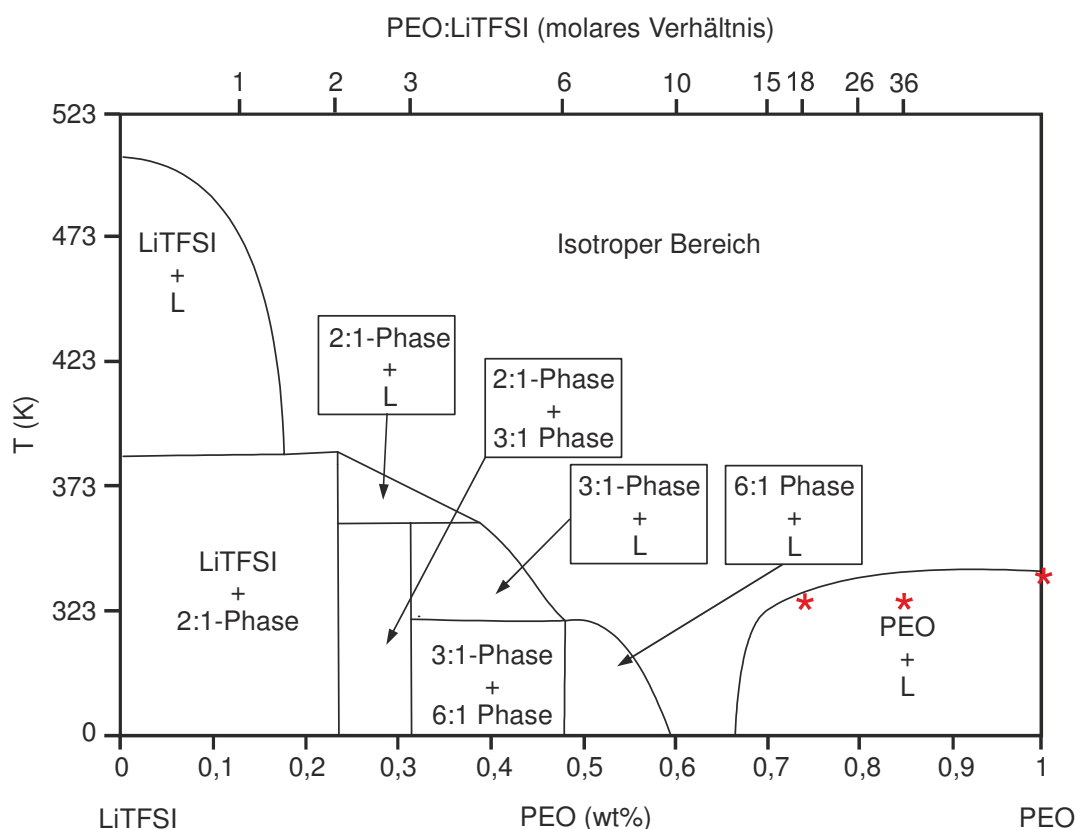


Abbildung 34: Phasenfeld des Systems PEO:LiTFSI von Prud'homme und Kyu *et al.*<sup>88-90</sup> Mit \* sind die Schmelzpunkte der in dieser Arbeit via Elektrospinning hergestellten PEO:LiTFSI-Membranen, bzw. der Schmelzpunkt des für die Synthese verwendeten PEOs markiert. Die unterschiedlichen Phasen sind in molaren Verhältnissen angegeben. L steht für flüssig.

Die Arbeiten von Prud'homme *et al.* zeigen, dass eine gewisse Konzentration an freien EO-Einheiten (Ethereinheiten des PEOs) vorhanden sein muss, um den Kationentransport über „Sprünge“ innerhalb der Polymermatrix zu gewährleisten. Daher ist es notwendig, die Ausbildung der PEO-LiTFSI-Komplexe (insbesondere der 6:1-Phase) zu verhindern. Auf Grund dessen kommt es zu einer maximalen Leitfähigkeit bei moderaten Salzkonzentrationen.<sup>89, 90</sup> Beim Vergleich der Systeme PEO:LiTFSI mit einer Zusammensetzung von 6:1 und 50:1 wurden bei 293 K Leitfähigkeiten von  $5 \cdot 10^{-8}$  beziehungsweise  $2 \cdot 10^{-7}$  S/cm gemessen. Werden beide Proben über den Schmelzpunkt erhitzt, besteht kein Unterschied in der Leitfähigkeit mehr.<sup>87</sup> Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie, dass im isotropen Bereich oberhalb des Schmelzpunktes die kristallinen Komplexe aufgeschmolzen sind und damit wieder ausreichend EO-Einheiten für einen guten Ionentransport zur Verfügung stehen.<sup>89</sup>

Marzantowicz *et al.* untersuchten weitere PEO:LiTFSI-Proben mit 8:1-, 10:1-, 12:1- und 16:1-Zusammensetzung, welche über die SC-Methode hergestellt wurden. Hierbei zeigten alle Proben in den Röntgenpulverdiffraktogrammen neben den Reflexen für PEO auch Reflexe, die dem 6:1-Komplex zugeordnet werden können. Die Reflexintensitäten des 6:1-Komplexes nehmen mit abnehmender Salzkonzentration ab. Die gemessenen Leitfähigkeiten der 16:1-Probe beträgt  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm bei 293 K und  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm bei 328 K.<sup>91</sup>

Im folgenden Kapitel wurden PEO:LiTFSI-Membranen mit 18:1- und 36:1-Zusammensetzung, welche via Elektrosponning synthetisiert wurden, mittels REM, DSC, XRD und elektrochemischer Methoden charakterisiert. Im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten SC-Proben soll der Einfluss von Elektrosponning auf dieses System untersucht werden.



### 5.1.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:LiTFSI

Für die Untersuchung des Systems PEO:LiTFSI wurden Membranen mit zwei unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen via Elektrosponning synthetisiert. Der limitierende Faktor der Salzkonzentration ist das Elektrosponning. Hierbei war es möglich, ein maximales PEO zu LiTFSI-Verhältnis von 18:1 zu spinnen. Um den Einfluss der Salzkonzentration auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde im nächsten Schritt die Salzkonzentration halbiert. Zusätzlich war es notwendig die Salzkonzentration zu verringern, um einen kontinuierlichen Spinningprozess bei Zugabe von SN zu gewährleisten (siehe Kapitel 5.2).

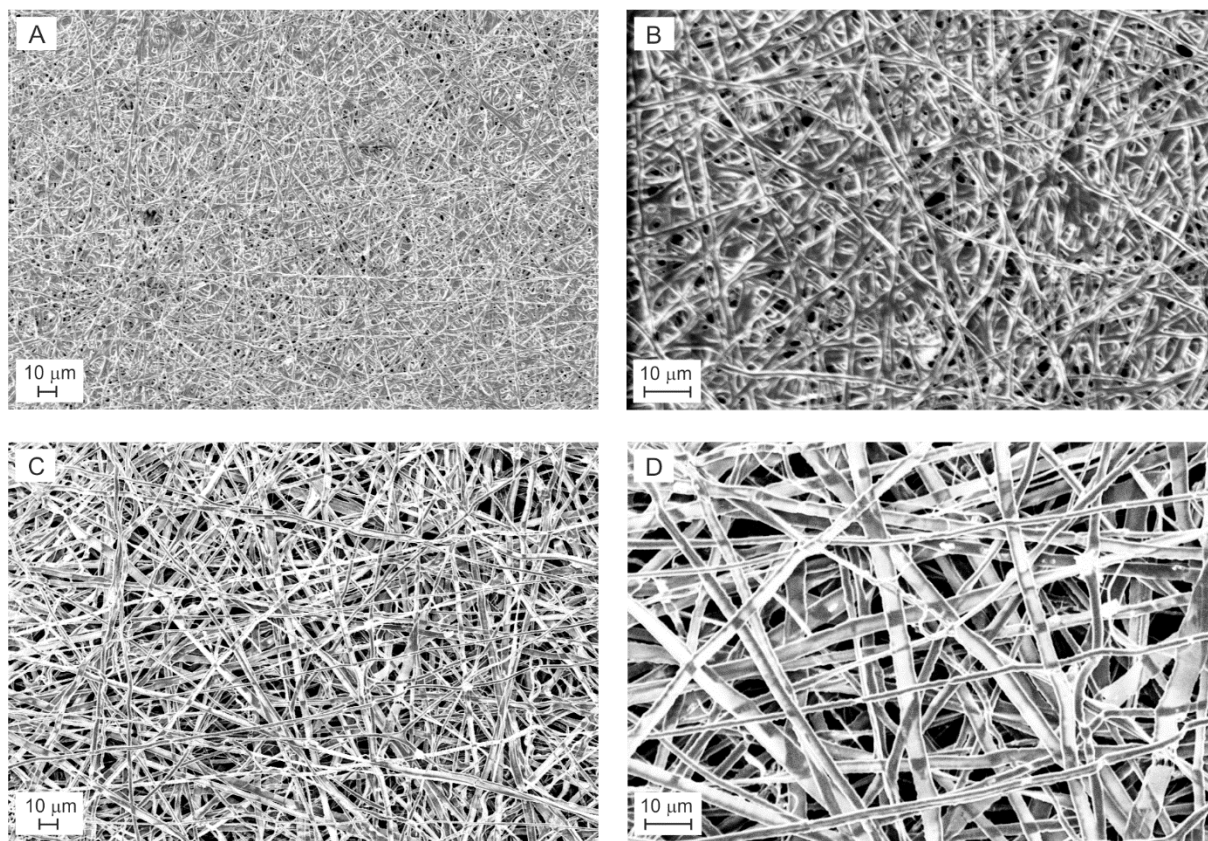


Abbildung 35: REM-Aufnahmen der PEO:LiTFSI-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen, A/B: einer 18:1-Membran, C/D: einer 36:1-Membran.

Abbildung 35 fasst die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der elektrosponnenen PEO:LiTFSI-Membranen zusammen, wobei (A) und (B) die REM-Aufnahmen einer 18:1 und (C) und (D) die einer 36:1 Membran bei unterschiedlichen Vergrößerungen zeigen. Bei beiden Membranen weisen bei identischen Elektrosponning-Parametern (Spannung, Flussrate, Düsendurchmesser, Düsen-Kollektor-Abstand) ein dichtes Fasergewebe auf. Die 18:1-Membran ist aus feineren Fasern aufgebaut, wobei die Faserdicken zwischen 0,8 und 1,2 µm liegen. Bei der 36:1-Membran liegen die Faserdicken zwischen

1,2 und 5  $\mu\text{m}$  und zeigen eine bandähnliche, abgeflachte Faserstruktur (D). Diese Strukturen treten dann auf, wenn das Lösungsmittel beim Spinningprozess zu schnell verdampft.<sup>60</sup>

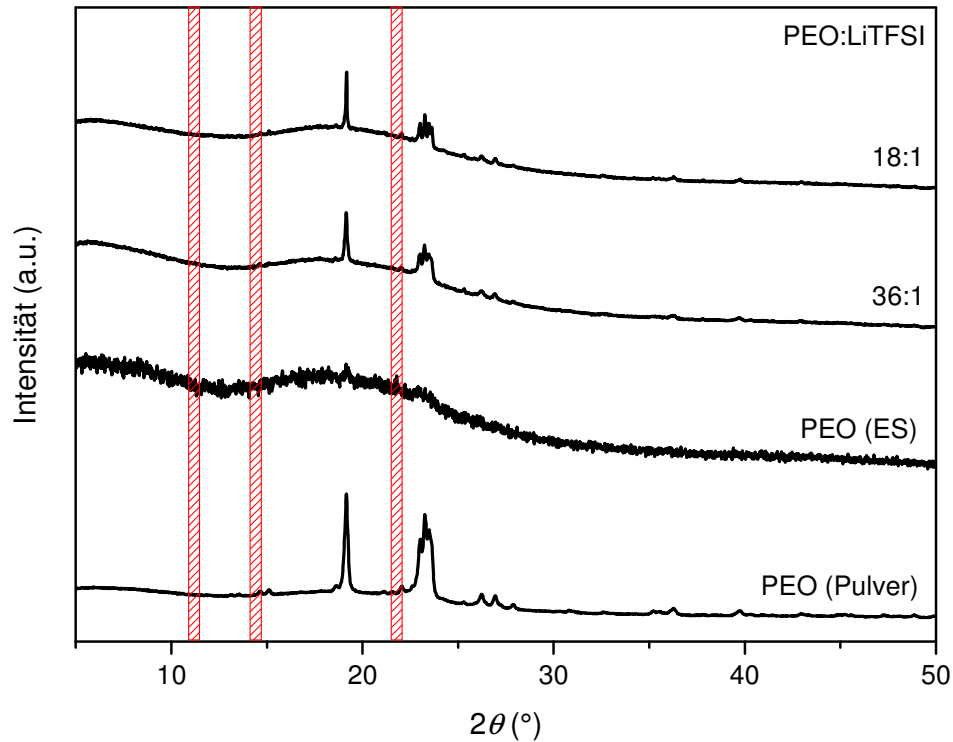


Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogesponnenen PEO:LiTFSI-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (36:1 und 18:1). Als Referenz sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, pulverförmigem und reinem, elektrogesponnenem (ES) PEO dargestellt. Rot-schraffierter Bereich entspricht Lage der Hauptreflexe des  $(\text{PEO})_6\text{LiTFSI}$ -Komplexes. Raumtemperaturmessungen mit  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Monochromator).

Um eine gute Ionenleitfähigkeit zu erreichen, müssen kristalline Phasen wie PEO und der  $(\text{PEO})_6\text{LiTFSI}$ -Komplex möglichst unterdrückt werden.<sup>91</sup> Für die Untersuchung der hier synthetisierten Elektrolytmembranen hinsichtlich ihrer Kristallinität, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen und diese mit pulverförmigem, reinem und elektrogesponnenen PEO verglichen. In Abbildung 36 ist zu erkennen, dass PEO durch Zugabe von LiTFSI teilweise wieder auskristallisiert, da die reine, elektrogesponnene PEO Membran ausschließlich den Hauptreflex von PEO bei  $19^\circ 2\theta$  mit sehr geringer Intensität zeigt und ansonsten amorph vorliegt. Für beide Elektrolytmembranen (18:1 und 36:1) ergibt sich ein erhöhter, amorpher Untergrund und ausschließlich Reflexe, die kristallinem PEO zugeordnet werden können. Im Vergleich dazu weist eine SC-Probe mit einer 16:1-Zusammensetzung von Marzantowicz *et al.* neben den Reflexen von reinem, kristallinem PEO, auch Reflexe des  $(\text{PEO})_6\text{LiTFSI}$ -Komplexes

(Hauptreflexe bei 11,3, 14,6 und 22,7 °) auf.<sup>91</sup> Für beide Elektrolytmembranen ergeben sich keine zusätzlichen Reflexe im rot-schraffierten Bereich, das bedeutet der (PEO)<sub>6</sub>LiTFSI-Komplex ist nicht auskristallisiert. Demzufolge kann durch den Einsatz von Elektrosponning als Synthesemethode die Kristallisation unerwünschter Phasen unterdrückt, beziehungsweise verringert werden.

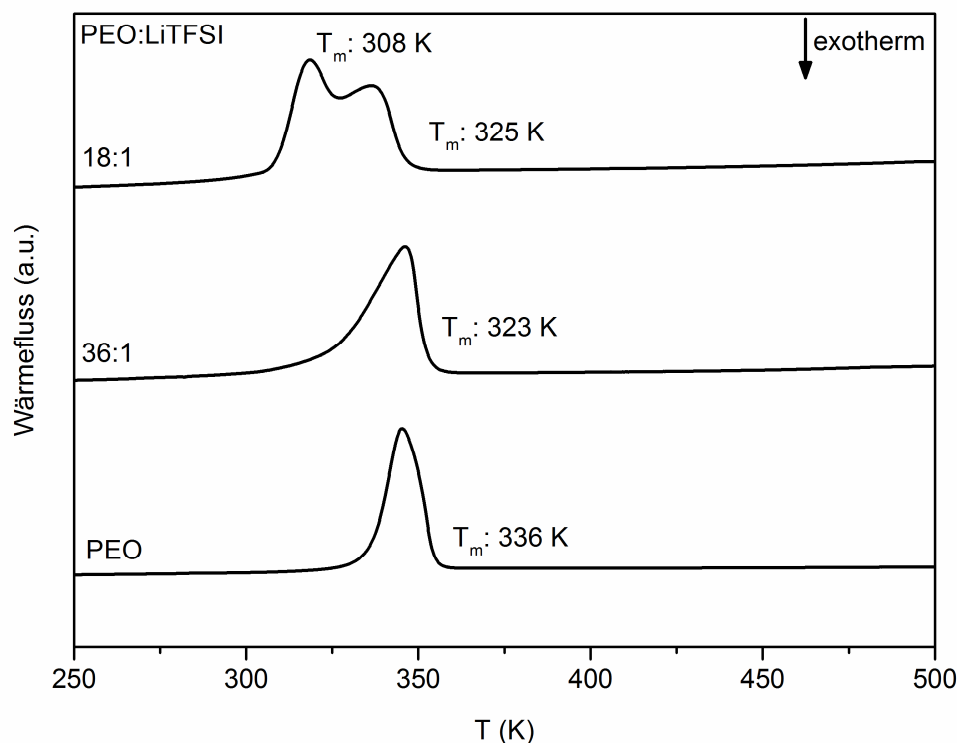


Abbildung 37: DSC-Kurven der elektrosponnenen PEO:LiTFSI-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (36:1 und 18:1) im Temperaturbereich zwischen 250 und 500 K und den zugehörigen Schmelzpunkten ( $T_m$ ). Zum Vergleich ist die DSC-Kurve von reinem, pulverförmigem PEO dargestellt.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse der zwei PEO:LiTFSI-Membranen (18:1 und 36:1) mit zugehörigen Schmelzpunkten ( $T_m$ ) im Vergleich mit reinem PEO im Temperaturbereich zwischen 250 und 500 K zusammengefasst. Die Schmelzpunkte entsprechen den Onset-Temperaturen der Signale. Bei Betrachtung der PEO:LiTFSI-Membran (36:1) zeigt sich ein endothermes Signal, welches auf eine salzhaltige, amorphe Phase schließen lässt. Der Schmelzpunkt dieser Phase liegt bei 323 K und damit deutlich unter dem von reinem PEO bei 336 K. Bei der Betrachtung der von Kyu *et al.* ermittelten Schmelzpunkte von SC-Proben mit ähnlicher molarer Zusammensetzung zeigen sich um einige Kelvin höhere Schmelzpunkte.<sup>88, 89</sup> Das thermische Verhalten der 18:1-Elektrolytmembran erweist sich als nicht trivial, da zwei endotherme Signale auftreten. Dies lässt darauf schließen, dass es sich um zwei

nebeneinander vorliegende salzhaltige, amorphe Phasen mit Schmelzpunkten bei 308 und 325 K handeln muss. Aus der Literatur ist bekannt, dass im System PEO:LiTFSI vor allem bei höheren Salzkonzentrationen inkongruente Schmelzprozesse auftreten, was auf die unterschiedlich starke Koordination zwischen Lithiumkationen und den Sauerstoffatomen des PEO zurückzuführen ist. Dadurch kommt es in den Thermogrammen zu unterschiedlichen endothermen Effekten.

### 5.1.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:LiTFSI

Die aus der temperaturabhängigen Impedanzspektroskopie erhaltenen Nyquist-Diagramme sind in Abbildung 38, im Bereich zwischen 298 und 328 K dargestellt, wobei die 318 und die 328 K Messungen in Detailansicht vergrößert dargestellt sind. (A) zeigt die Nyquist-Diagramme für eine 36:1 und (B) für eine 18:1 Membran. Die dargestellten Fits werden mit Hilfe des Ersatzschaltbildes (RQ)Q erhalten. Für beide Elektrolytmembranen nimmt der Widerstand, bestimmt am Schnittpunkt des Halbkreises mit der X-Achse, mit steigender Temperatur ab. Bei ähnlich dicken Membranen können die gemessenen komplexen Widerstände direkt miteinander verglichen werden und es zeigt sich, dass für die Membran mit der geringeren Salzkonzentration (36:1) für alle Temperaturen fast doppelt so große Widerstände gemessen werden, was für eine geringere Ionenleitfähigkeit spricht.

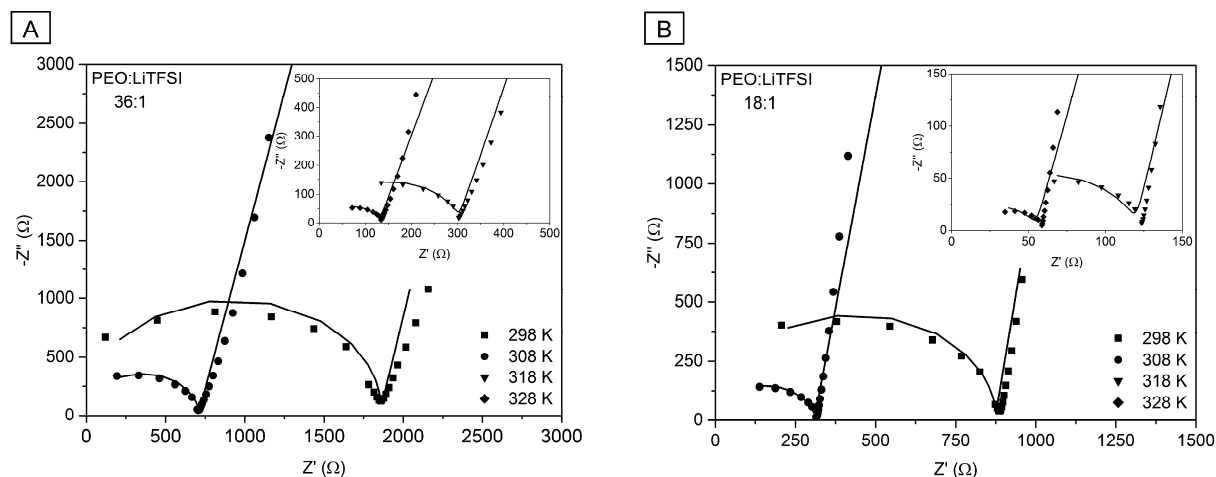


Abbildung 38: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:LiTFSI-Membranen, A: 36:1 und B: 18:1. Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

In Abbildung 39 sind die aus den Nyquist-Diagrammen ermittelten Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur (A) für eine 18:1- und eine 36:1-Membran dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass die 18:1-

Elektrolytmembran im gesamten Temperaturbereich um eine halbe Größenordnung bessere Ionenleitfähigkeiten besitzt. Bei 293 K wird für die 18:1-Elektrolytmembran eine Leitfähigkeit von rund  $1 \cdot 10^{-5}$  S/cm erhalten, wobei die 36:1-Elektrolytmembran eine Leitfähigkeit von  $4 \cdot 10^{-6}$  S/cm besitzt. Dieser Trend lässt sich auch bei den aus den Arrhenius-Graphen ermittelten Aktivierungsenergien beobachten (Abbildung 39 (B)). Hier zeigt sich für die 18:1-Elektrolytmembran eine Aktivierungsenergie von 77 kJ/mol, wobei die der 36:1-Membran geringfügig niedriger ist (73 kJ/mol). Beim Gegenüberstellen der hier ermittelten Raumtemperaturleitfähigkeit der 18:1 Elektrolytmembran mit der Leitfähigkeit einer 16:1 SC-Probe von Marzantowicz *et al.* ( $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm)<sup>91</sup> zeigt sich eine Steigerung der Leitfähigkeit durch die Verwendung von Elektrosponning als Synthesemethode und bei einer geringeren Salzkonzentration um eine Größenordnung.

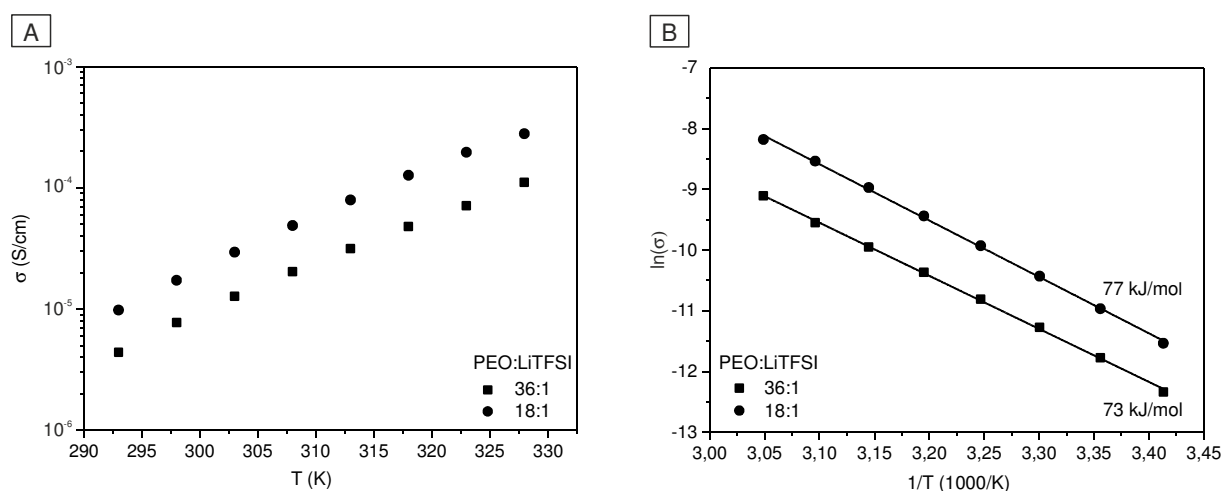


Abbildung 39: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:LiTFSI-Membranen mit 18:1- und 36:1-Zusammensetzung.

Wird die Temperatur auf 328 K erhöht, wird für die 18:1 Membran eine Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm und für eine 36:1-Membran eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm ermittelt. In der Literatur wird für eine 16:1 SC-Probe bei 328 K ebenfalls eine Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm gemessen.<sup>91</sup> Der Grund für die gleichen, beziehungsweise sehr ähnlichen Leitfähigkeiten bei diesen erhöhten Temperaturen, lässt sich dadurch erklären, dass bei 328 K sowohl die elektrogenen Elektrolytmembranen als auch die SC-Probe aufgeschmolzen sind (siehe Abbildung 37). Da sich die Systeme in der Schmelze befinden, spielen die koordinativen Wechselwirkungen zwischen Lithiumkation und den Sauerstoffatomen des PEOs kaum noch eine Rolle, wodurch die Leitfähigkeiten erhöht werden. Prud'homme *et al.* haben bereits gezeigt, dass beim Überschreiten des Schmelzpunktes die Leitfähigkeiten von PEO:LiTFSI mit 6:1- und 50:1-Zusammensetzung praktisch identisch sind.<sup>89</sup>

Neben den Impedanzmessungen zur Ermittlung der Leitfähigkeiten wurden auch CV-Messungen an symmetrischen LiI (PEO:LiTFSI-Membran) LiI (18:1 und 36:1) Zellen bei 298 K durchgeführt. Hierbei soll gezeigt werden, dass Lithiumkationen durch Anlegen eines Potentials durch die Elektrolytmembranen diffundieren können. Abbildung 40 (A) zeigt die CV-Messungen einer 18:1- (blau) und 36:1- (grau) Elektrolytmembran. Hierbei weist das CV-Signal des zweiten Zyklus für die 36:1-Membran im Vergleich zur 18:1-Membran deutlich geringere Ströme auf. Beide Elektrolytmembranen zeigen jedoch ein symmetrisches Signal. Dies spricht für eine reversible Lithiumionendiffusion durch die Membran.

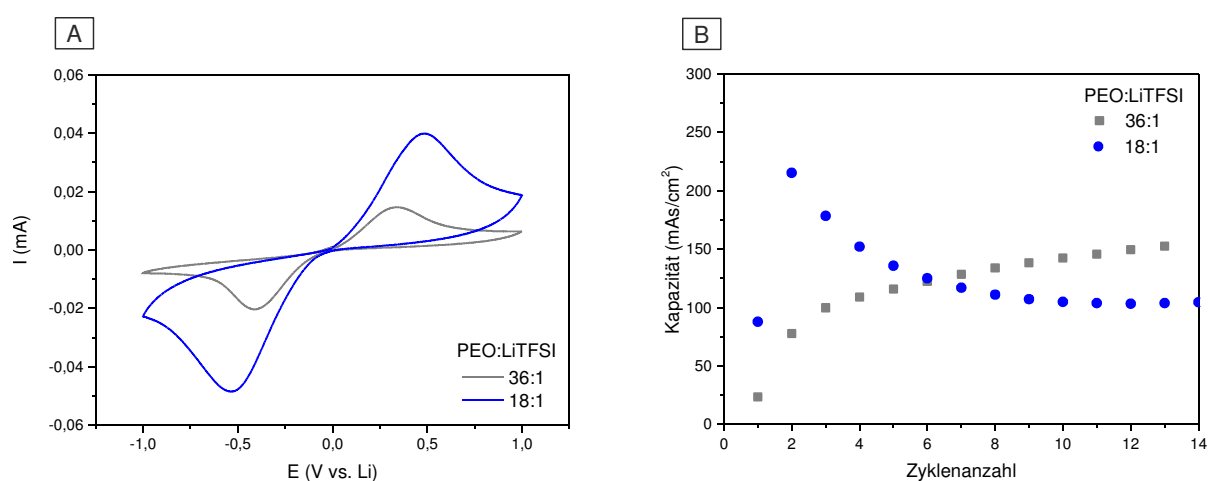


Abbildung 40: CV-Diagramme (2. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklanzahl (B) von symmetrischen LiI (PEO:LiTFSI-Membran) LiI Zellen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18: 1 (blau) und 36: 1 (grau)). Gemessen bei 298 K, 0,1 mV/s und zwischen -1 und 1 V.

In Abbildung 40 (B) ist die Kapazität gegen die Zyklanzahl aufgetragen. Bei der 18:1 Membran zeigen sich eine Schwankungen der Kapazitäten innerhalb der ersten paar Zyklen. Jedoch stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht ein und die Kapazitäten bleiben annähernd konstant. Dies bedeutet, dass in jedem Zyklus gleich viele Lithiumionen durch die Membran diffundieren. Bei der 36:1-Membran hingegen zeigt sich ein Anstieg der Kapazitäten mit der Zyklanzahl, jedoch stellt sich auch hier nach einigen Zyklen eine konstante Lithiumionendiffusion durch die Membran ein. Die Absolutwerte der Kapazitäten können nicht miteinander verglichen werden, da sie von der Dicke der Elektrolytmembranen abhängen und diese auf Grund der Synthesemethode nicht identisch sind.

## 5.2 Untersuchung des Systems PEO:SN:LiTFSI

In Kapitel 5.1 wurden bereits elektrogewonnene Elektrolytmembranen des Systems PEO:LiTFSI vorgestellt. Hierbei zeigte sich bei den Impedanzmessungen und CV-Messungen weiteres Verbesserungspotential auf Grund von niedrigen Ionenleitfähigkeiten von maximal  $1 \cdot 10^{-5}$  S/cm bei 293 K. Des Weiteren wurde von Smotkin *et al.* gezeigt, dass durch den Zusatz von Weichmachern (z.B. Ethylencarbonat) nicht nur die Ionenleitfähigkeit gesteigert werden kann, sondern auch die in diesem System auftretenden Alterungseffekte (Abnahme der Leitfähigkeit mit der Lagerungszeit) vermindert werden.<sup>92</sup> Ethylencarbonat ist ein niedrigschmelzender Weichmacher ( $T_m$ : 309,5 K).<sup>93</sup> Auf Grund dessen wird in dieser Arbeit SN als fester Weichmacher eingesetzt ( $T_m$ : 330 K, siehe Abbildung 44), da der Anwendungsbereich zwischen 293 und 328 K liegt. Ein weiterer Vorteil von SN ist seine hohe Polarität, wodurch viele Lithiumsalze darin gelöst werden können. Zusätzlich kann durch SN die Segmentmobilität von PEO und die damit verbundene Ionenmobilität gesteigert werden (siehe Kapitel 4.2.3).

Kyu *et al.* untersuchten das System PEO:SN:LiTFSI mittels Infrarotspektroskopie, XRD, DSC und Polarisationsmikroskopie, um die temperaturabhängigen Morphologien zu bestimmen. Aus diesen gewonnenen Daten wurde ein ternäres Phasendiagramm entwickelt (Abbildung 41).<sup>88</sup> Des Weiteren wurden die Raumtemperaturleitfähigkeiten von unterschiedlichen Solution Casting Proben mit Hilfe von Impedanzspektroskopie ermittelt und in das ternäre Phasendiagramm aufgenommen (A-G). Zusätzlich sind die in dieser Arbeit synthetisierten PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit 18:3:1 (#), 36:8:1 (\*) und zugehörigen Leitfähigkeiten bei 298 K eingetragen. Das ternäre Phasendiagramm ist grob in drei Teile unterteilt: den Bereich mit hohem Anteil an kristallinem PEO, den Bereich mit großen polykristallinen Anteilen an SN und den isotropen (amorphen) Bereich. Beim Vergleich der Leitfähigkeiten der SC-Proben zeigt sich bei konstanter LiTFSI-Konzentration (10 mol%), dass die Probe innerhalb des isotropen Bereiches (F) eine höhere Leitfähigkeit ( $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm) besitzt als die Proben (E) ( $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm) und (G) ( $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm), die sich in dem kristallinen PEO-Bereich befinden. Daher ist es notwendig, die kristallinen Anteile sowohl von SN als auch von PEO möglichst gering zu halten, um eine hohe Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten. Wird die LiTFSI-Konzentration erhöht und das PEO:SN-Verhältnis konstant gehalten, erhöht sich die Leitfähigkeit, wobei ein maximaler Wert von  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm ((D) 35:35:30 Verhältnis in mol%, PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>) erhalten wird. Eine weitere Erhöhung der Salzkonzentration führt hingegen zu einer Abnahme der Leitfähigkeit.<sup>88</sup>

Fan *et al.* untersuchten ebenfalls das System PEO:SN:LiTFSI, wobei gezeigt wurde, dass durch Erhöhung der SN-Konzentration (0 bis 95 mol%) bei gleicher Menge an LiTFSI (5 mol%) die Leitfähigkeit für die polymerfreie Solution Casting Probe bei 293 K von  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm auf  $2 \cdot 10^{-3}$  S/cm gesteigert wurde. Für eine PEO:SN:LiTFSI (70:25:5 Verhältnis in mol% bzw. 14:3:1-molares Verhältnis) Probe wurde

eine Leitfähigkeit bei 293 K von  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm und bei 328 K von  $2 \cdot 10^{-3}$  S/cm gemessen. Zusätzlich wurden die Proben auf ihre mechanische Stabilität getestet, wobei festgestellt wurde, dass die polymerfreie Probe eine deutlich herabgesetzte mechanische Stabilität im Vergleich zur SN-freien Probe aufweist. Daraus ergibt sich, dass die PEO:SN:LiTFSI 70:25:5 (14:3:1) Probe einen guten Kompromiss aus guter ionischer Leitfähigkeit in Kombination mit ausreichender mechanischer Stabilität darstellt.<sup>28</sup>

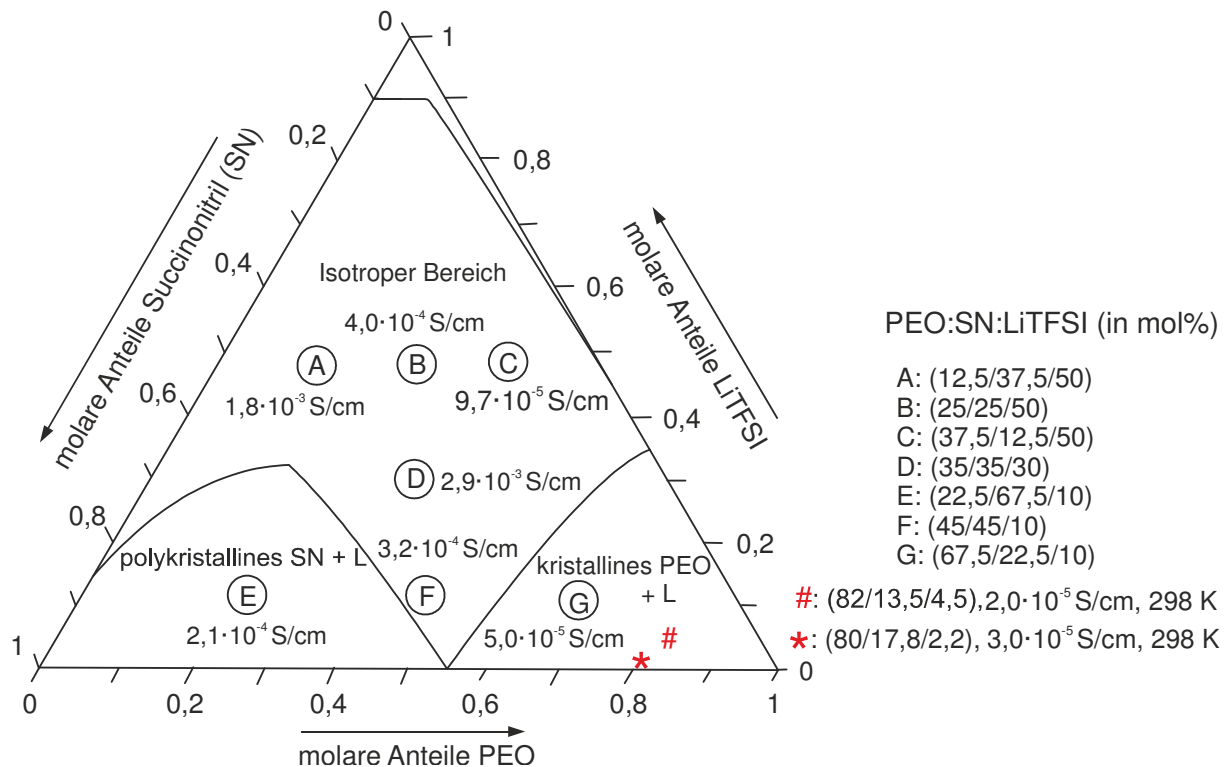


Abbildung 41: Ternäres Phasenfeld des Systems PEO:SN:LiTFSI, mit ausgewählten Leitfähigkeiten von SC-Proben bei RT von Kyu *et al.*<sup>88</sup> Mit \* und # sind die Zusammensetzungen, der in dieser Arbeit via Elektrospinning hergestellten PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit zugehörigen Leitfähigkeiten bei 298 K markiert.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden zum einen elektrogenesponnene PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit maximaler SN-Konzentration bei maximaler Salzkonzentration (82:13,5:4,5 Verhältnis in mol% bzw. 18:3:1 molares Verhältnis) und zum anderen eine Elektrolytmembran mit maximaler SN-Konzentration jedoch niedriger Salzkonzentration synthetisiert (80:17,8:2,2-Verhältnis in mol% bzw. 36:8:1-molares Verhältnis). Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels REM, XRD, DSC und elektrochemischer Methoden. Des Weiteren soll der Einfluss von Elektrospinning auf dieses System im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten SC-Proben untersucht werden.



### 5.2.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:LiTFSI

Für die Charakterisierung des Systems PEO:SN:LiTFSI wurden Elektrolytmembranen mit zwei unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen via Elektrosponnen synthetisiert. Der limitierende Faktor für die Zusammensetzung der Edukte ist das Elektrosponnen. Beim Elektrosponnen einer Membran mit maximaler Salz- und SN-Konzentration ergab sich eine noch spinnbare molare Zusammensetzung von PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> 18:3:1. Wurden die Salz- oder SN-Menge weiter erhöht, konnte kein kontinuierlicher Spinningprozess gewährleistet werden und die Lösung wurde ausschließlich versprüht. Um den Einfluss der SN-Konzentration auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde im nächsten Schritt die Salzkonzentration halbiert, wodurch die SN-Konzentration erhöht werden konnte. Daraus ergab sich eine maximale PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung von 36:8:1.

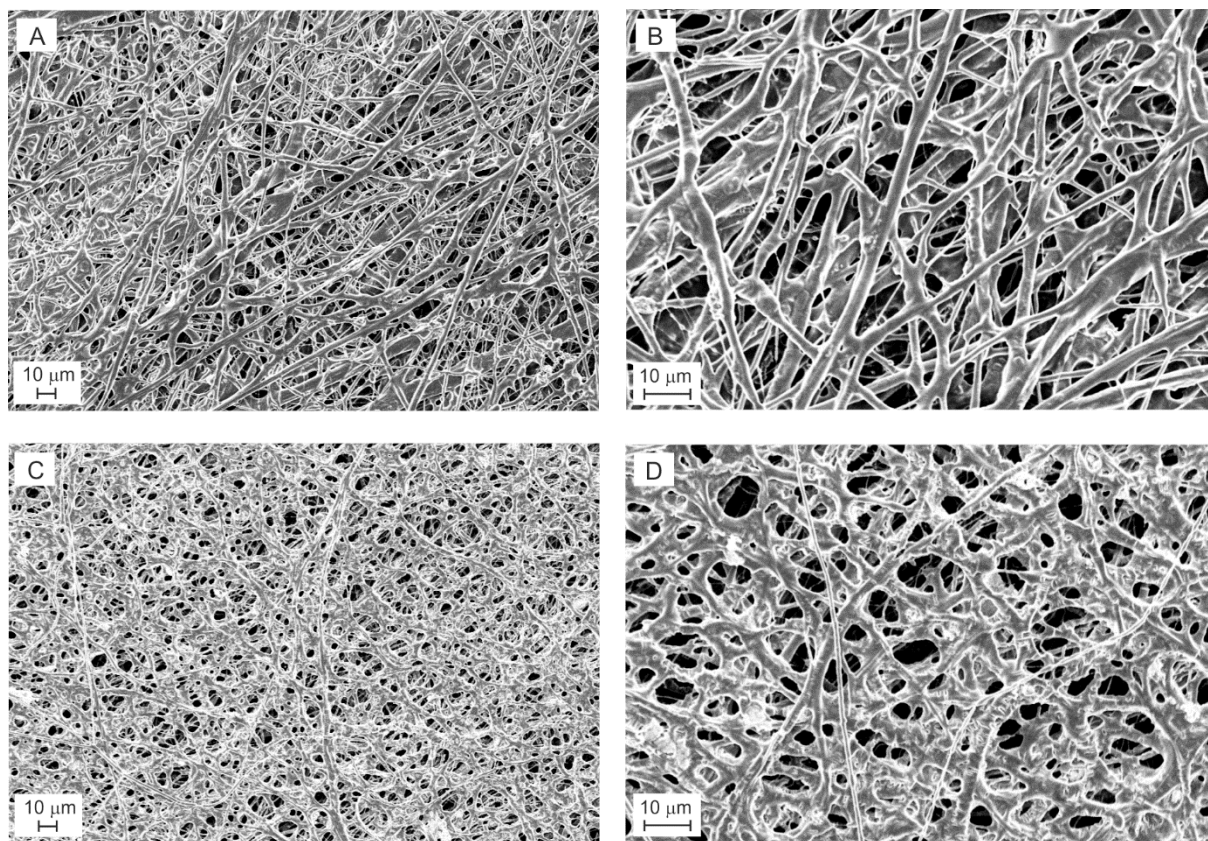


Abbildung 42: REM-Aufnahmen der PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen, A/B: einer 18:3:1-Membran, C/D: einer 36:8:1-Membran.

In Abbildung 42 sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der 18:3:1- (A, B) und 36:8:1- (C, D) Elektrolytmembranen zusammengefasst. Die Synthese via Elektrosponnen erfolgte bei gleichen externen Geräteparametern (20 kV, 3 mL/h, 0,9 mm Düsendurchmesser, 12 cm Düsen-Kollektor-Abstand,

Ringkollektor). Für beide Membranen ergibt sich ein dichtes, faserförmiges Gewebe, wobei die Dicke der Elektrolytmembranen ausschließlich über die Spinningdauer bestimmt wird. Die Dicke der Elektrolytmembranen betrug zwischen 40 und 100  $\mu\text{m}$ . Die Faserdurchmesser sind für beide Zusammensetzungen identisch und liegen zwischen 1 und 3,3  $\mu\text{m}$ . Der einzige Unterschied in der Morphologie der Elektrolytmembranen besteht darin, dass die 36:8:1-Membran auf Grund der höheren SN-Konzentration zum Verkleben der Fasern neigt.

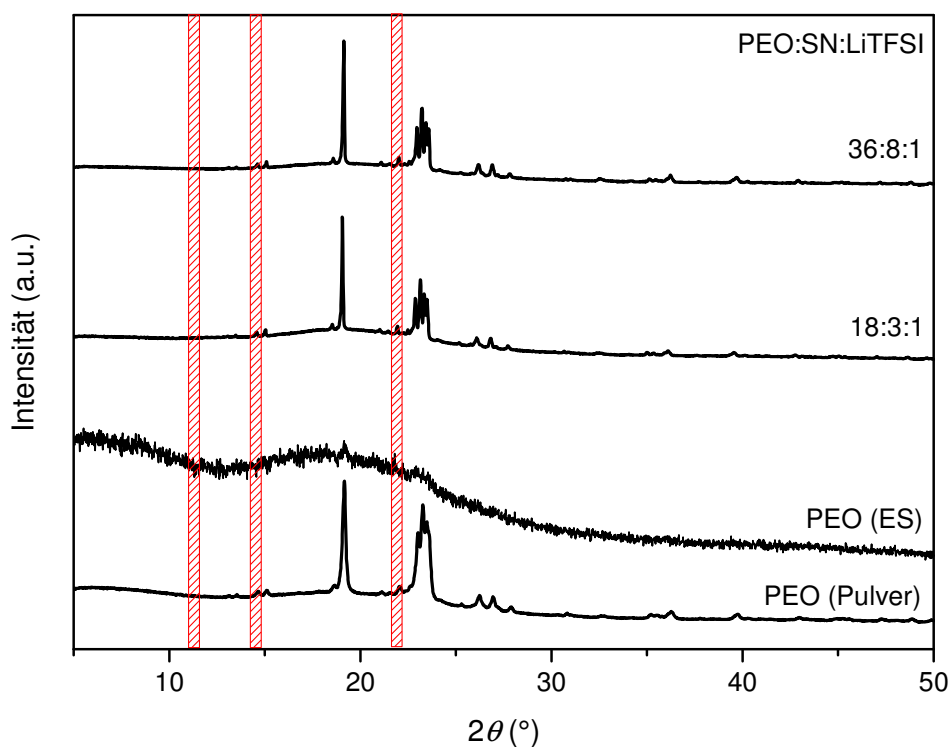


Abbildung 43: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrospinnenen PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1). Als Referenz sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, pulverförmigem und elektrospinnenen (ES) PEO dargestellt. Rot-schraffierter Bereich entspricht Lage der Hauptreflexe des (PEO)<sub>6</sub>LiTFSI-Komplexes. Raumtemperaturmessung mit Cu-K $\alpha$ 1-Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Monochromator).

Eine hohe Ionenmobilität kann nur dann gewährleistet werden, wenn kristalline Phasen wie PEO, SN und der (PEO)<sub>6</sub>LiTFSI-Komplex unterdrückt, beziehungsweise minimiert werden.<sup>88, 91</sup> Auf Grund dessen wurden beide Elektrolytmembranen einer röntgenographischen Analyse unterzogen und die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme mit denen von reinem, pulverförmigem und elektrospinnenen PEO verglichen. Für alle Messungen wurde die identische Probenmenge und das gleiche Messprogramm verwendet. In Abbildung 43 ist zu erkennen, dass PEO durch Zugabe von LiTFSI und SN teil-

weise wieder auskristallisiert, da die reine, elektrogewebene PEO Membran ausschließlich den Hauptreflex von PEO bei  $19^\circ 2\theta$  mit sehr geringer Intensität zeigt. Die Hauptphase liegt ansonsten amorph vor. Die Reflexe bei beiden PEO:SN:LiTFSI-Membranen (18:3:1 und 36:8:1) lassen sich den Reflexen von PEO zuordnen, wobei die Intensitätsverhältnisse gegenüber pulverförmigen, nicht gewebenen PEO unterschiedlich sind. Dies könnte durch einen Texturereffekt, bedingt durch die in den Fasern ausgerichteten PEO-Ketten, verursacht werden. Des Weiteren sind keine Reflexe des unerwünschten  $(\text{PEO})_6\text{LiTFSI}$ -Komplexes zu erkennen (rot-schraffierter Bereich würde den Hauptreflexen bei  $11,3, 14,6$  und  $22,7^\circ$  entsprechen<sup>91</sup>).

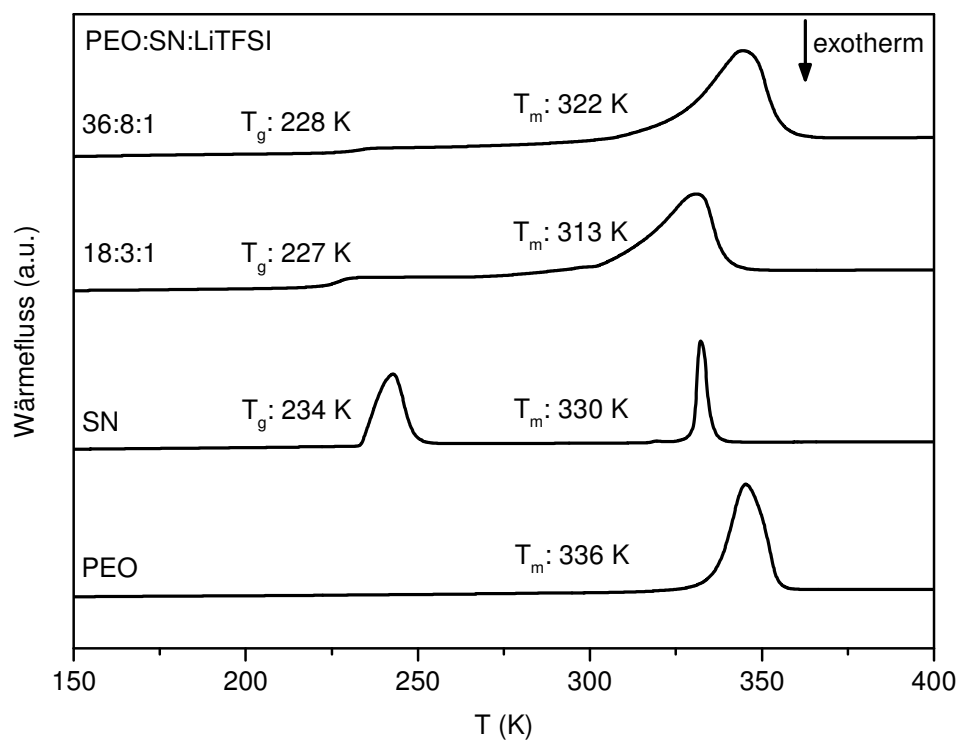


Abbildung 44: DSC-Kurven der elektrogewebenen PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1) im Temperaturbereich zwischen 150 und 400 K. Zum Vergleich sind die DSC-Kurven von SN und reinem, pulverförmigem PEO dargestellt.

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse der zwei PEO:SN:LiTFSI Membranen (18:1 und 36:1) mit zugehörigen Schmelz- ( $T_m$ ) und Glasübergangspunkten ( $T_g$ ), im Vergleich mit reinem PEO und SN im Temperaturbereich zwischen 150 und 400 K dargestellt. Für beide elektrogewebenen Elektrolytmembranen ist ein endothermes Signal sichtbar, welches weder dem Schmelzpunkt von PEO noch SN zugeordnet werden kann. Der Schmelzpunkt von reinem PEO liegt bei 336 K und der von SN bei 330 K. Da bei den 18:3:1- und 36:8:1-Membranen ein Signal in diesem Bereich auftritt, kann

davon ausgegangen werden, dass es sich um eine homogene, amorphe und salzhaltige Phase handelt. Durch den Zusatz des Salzes und SN sind die Schmelz- und Glasübergangspunkte deutlich gegenüber PEO, beziehungsweise SN erniedrigt und liegen für die 18:3:1-Elektrolytmembran bei 313 und 227 K und für die 36:8:1 Membran bei 322 und 228 K. Auffällig ist, dass der Schmelzpunkt der amorphen Phase der 18:3:1 Probe deutlich unter der der 36:8:1 Elektrolytmembran liegt. Dies könnte mit der höheren Salzkonzentration der 18:1- im Vergleich zur 36:1-Probe zusammenhängen.

### 5.2.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:LiTFSI

Für die Ermittlung der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten wurden alle PEO:SN:LiTFSI-Membranen einer impedanzspektroskopischen Untersuchung unterzogen. Abbildung 45 zeigt den Verlauf der temperaturabhängigen Nyquist-Diagramme der 18:3:1- (A) und 36:8:1- (B) Elektrolytmembranen, gemessen im Bereich zwischen 298 und 328 K. In der Detailansicht sind die Nyquist-Diagramme bei 318 und 328 K dargestellt. Die als durchgezogene Linien dargestellten Fit-Kurven wurden mit Hilfe des Ersatzschabildes (RQ)Q erstellt. Für beide Elektrolytmembranen nehmen die Durchmesser der Halbkreise mit steigender Temperatur ab. Dies bedeutet, dass die komplexen Widerstände kleiner werden und die Leitfähigkeiten steigen. Da die 36:8:1-Membran circa doppelt so dick war, können die absoluten Widerstände nicht direkt mit denen der 18:3:1-Elektrolytmembran verglichen werden.

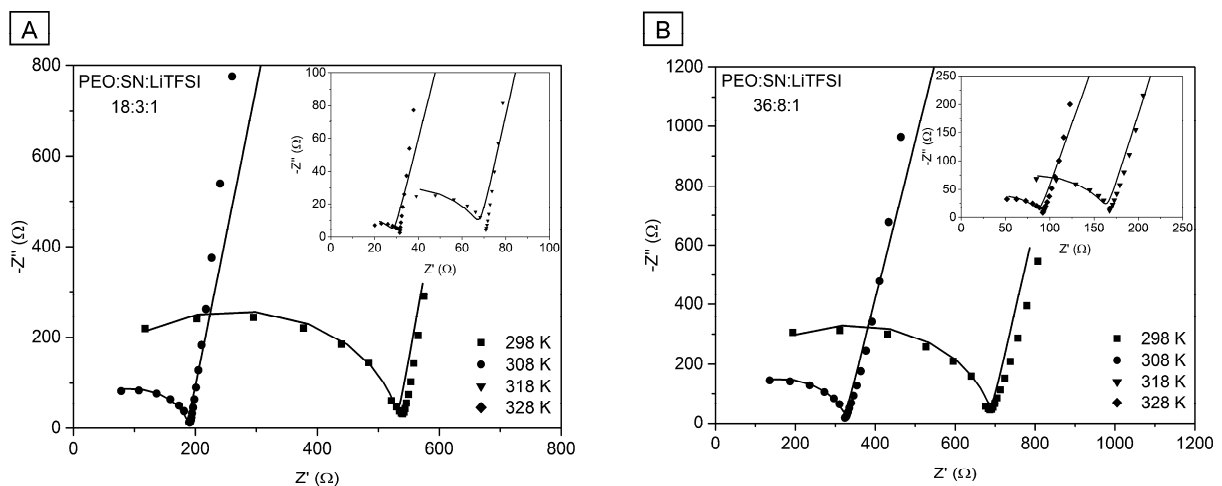


Abbildung 45: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:LiTFSI-Membranen, A: 18:3:1 und B: 36:8:1. Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

Abbildung 46 (A) zeigt die ionischen Leitfähigkeiten und (B) die Arrhenius-Graphen mit ermittelten Aktivierungsenergien der PEO:SN:LiTFSI-Membranen (18:3:1 und 36:8:1) in Abhängigkeit der Temperatur. Bei beide Elektrolytmembranen zeigt sich ein Anstieg der Leitfähigkeiten mit der Temperatur. Für eine 18:3:1-Membran ergibt sich bei 293 K eine Leitfähigkeit von  $9 \cdot 10^{-6}$  S/cm, welche damit kleiner als die der 36:8:1-Membran mit  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm ist. Beim Vergleich der Leitfähigkeiten einer 18:3:1 elektrogesponnenen Membran mit einer 14:3:1 SC-Probe bei 293 K, kann eine höhere Ionenleitfähigkeit für die SC-Probe mit  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm beobachtet werden.<sup>28</sup> Bei gleichem SN:LiTFSI- und einem größeren PEO:LiTFSI-Verhältnis konnte somit durch Elektrosponnen keine Verbesserung der Raumtemperaturleitfähigkeit erreicht werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die höhere Salzkonzentration im Vergleich mit der PEO-Konzentration für die höhere Raumtemperaturleitfähigkeit verantwortlich ist. Wird die Temperatur auf 318 K erhöht, kommt es zu einem Überschneiden der Leitfähigkeit der 18:3:1- und 36:8:1-Elektrolytmembranen bei  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Dies hängt mit dem bei dieser Temperatur beginnenden Schmelzen der Proben zusammen (siehe Abbildung 44). In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass die molaren Zusammensetzungen von PEO:LiTFSI oberhalb der Schmelzpunkte kaum noch einen Einfluss auf die Leitfähigkeiten haben.<sup>87</sup> Eine maximale Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm wird bei der 18:3:1-Membran bei 328 K erreicht.

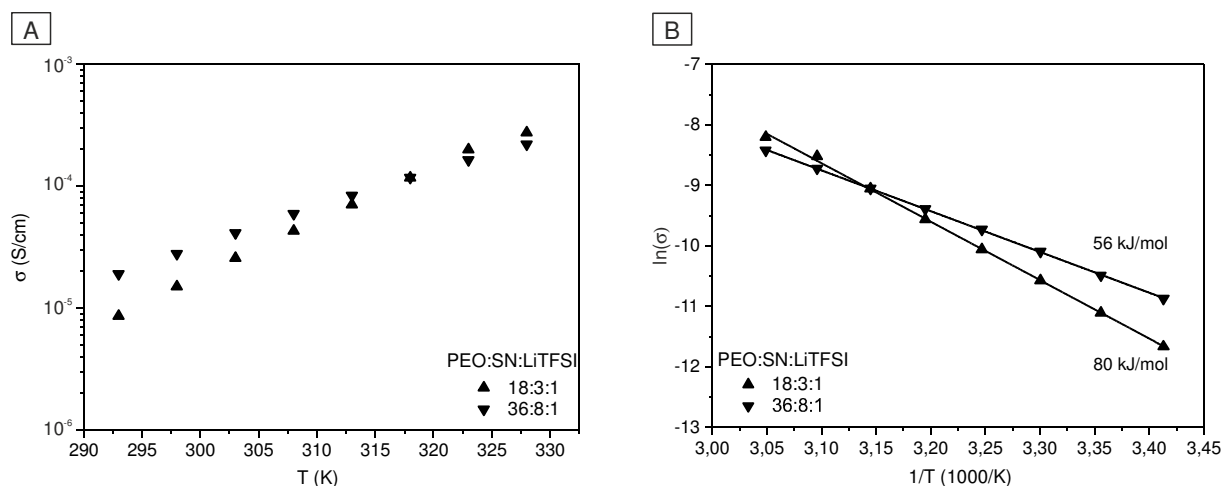


Abbildung 46: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit 18:3:1- und 36:8:1-Zusammensetzung.

Die Arrhenius-Graphen zeigen für beide Elektrolytmembranen einen linearen Verlauf, wobei es auch hier zu einer Überkreuzung bei 318 K kommt. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen für die 18:3:1 Membran bei 80 kJ/mol und für die 36:8:1-Membran bei 56 kJ/mol. Die geringere Aktivierungsenergie der 36:8:1-Membran steht in Zusammenhang mit den ebenfalls höheren Leitfähigkeiten im Vergleich zur 18:3:1-Membran.

Neben den ermittelten Leitfähigkeiten spielt auch die tatsächliche Diffusion der Lithiumionen durch die elektrogesponnenen Membranen eine entscheidende Rolle für die Anwendung als Festkörperelektrolyte in Lithiumionen-Akkumulatoren. Hierfür wurden die PEO:SN:LiTFSI-Membranen in einem symmetrischen Aufbau zwischen metallische Lithiumelektroden in einer Knopfzelle verbaut und in einem Spannungsbereich zwischen  $-1$  und  $1$  V bei  $298$  K zyklisiert. In Abbildung 47 (A) sind die CV-Kurven des 1. Zyklus der PEO:SN:LiTFSI-Membranen (18:1 und 36:1) dargestellt. Bei einem reversiblen Diffusionsprozess durch die Elektrolytmembranen müsste ein symmetrisches CV-Signal zu sehen sein. Bei beiden Membranen zeigen sich im ersten Zyklus keine ganz symmetrischen CV-Kuren, das heißt, dass nicht die gleiche Menge an Lithiumionen zurück durch die Membran diffundiert.

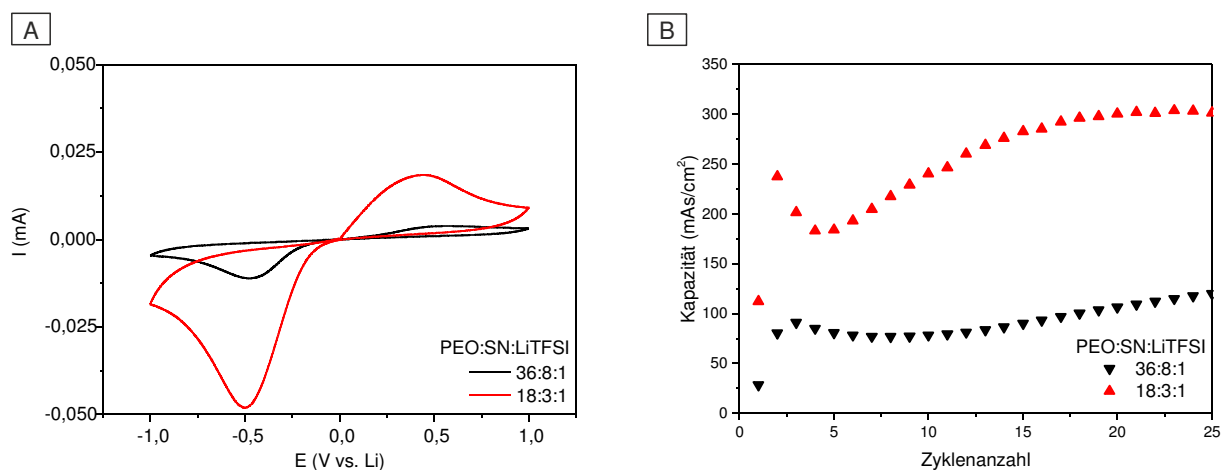


Abbildung 47: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenanzahl (B) von symmetrischen Li|PEO:SN:LiTFSI-Membranen|Li Zellen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1). Gemessen bei  $298$  K,  $0,1$  mV/s und zwischen  $-1$  und  $1$  V.

In Abbildung 47 (B) ist die Kapazität gegen die Zyklenanzahl aufgetragen. Die 18:3:1-Elektrolytmembran zeigt in den ersten 14 Zyklen einen unregelmäßigen Verlauf, geht aber ab dem 15. Zyklus in einen annähernd stationären Zustand über. Wird die SN-Konzentration auf ein Verhältnis von 36:8:1 erhöht, kann bereits ab dem dritten Zyklus ein stationärer Zustand beobachtet werden. Dies lässt auf eine gleichmäßige Hin- und Rück-Diffusion der Lithiumionen durch die Membran schließen. Eine höhere SN-Konzentration erhöht damit nicht nur die Leitfähigkeit, sondern führt auch zu einer stabileren Diffusion der Lithiumionen durch die Membran. Dies könnte mit der durch den festen Weichmacher zusammenhängenden stabileren Grenzschicht zwischen Elektrolytmembran und metallischer Lithiumelektrode zusammenhängen. Kim *et al.* zeigen, dass der Grenzflächenwiderstand in einer symmetrischen Li|SPE|Li

(engl. *Solid Polymer Electrolyte*) Zelle bei Verwendung von EC (Ethylencarbonat) als festen Weichmacher deutlich niedriger ist beziehungsweise innerhalb von sieben Tagen weniger stark zunimmt. Der Grenzflächenwiderstand ist ein ausschlaggebender Faktor für die erreichbaren Kapazitäten.<sup>92</sup>

### 5.3 Übergreifende Diskussion

Der Fokus dieses Teilprojekts lag darauf, im System PEO:SN:LiX den Einfluss des Anions (X: TFSI<sup>-</sup>) und den der Synthesemethode Elektrosponning auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. In Kapitel 5 wurden zunächst elektrogewebene PEO:LiTFSI-Membranen synthetisiert und anschließend mittels REM, DSC, XRD, Festkörper-NMR und elektrochemischer Methoden charakterisiert. Zur Steigerung der Ionen- und Segmentmobilität kam der feste Weichmacher SN zum Einsatz. Mittels Elektrosponning wurden PEO:SN:LiTFSI-Elektrolytmembranen mit maximal spinnbarer Salz- und SN-Konzentration dargestellt und untersucht. Im Folgenden wird das System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> (Kapitel 4) dem System PEO:(SN):LiTFSI gegenüber gestellt, die Ergebnisse eingeordnet und diskutiert.

Beim Vergleich der REM-Aufnahmen weisen alle Elektrolytmembranen (LiBF<sub>4</sub> oder LiTFSI sowohl mit als auch ohne SN) ein dichtes faserförmiges Gewebe auf. Die Faserdurchmesser variieren zwischen 800 nm und 5 µm. In den röntgenographischen Untersuchungen treten für alle Elektrolytmembranen ausschließlich die Reflexe für kristallines PEO auf. Dabei zeigt sich jedoch, dass die Reflexintensitäten durch den Zusatz von SN erhöht werden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Elektrolytmembranen mit LiTFSI als Leitsalz zeigen einen deutlich geringeren amorphen Untergrund als die entsprechenden Elektrolytmembranen mit LiBF<sub>4</sub>. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit hergestellten Solution Casting Proben (PEO:LiBF<sub>4</sub>, siehe Kapitel 4.1) und den aus der Literatur bekannten PEO:LiTFSI SC-Proben konnte gezeigt werden, dass durch Elektrosponning die Anteile an unerwünschten kristallinen Phasen (PEO, (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>, (PEO)<sub>6</sub>LiTFSI) minimiert werden. Bei der thermischen Analyse zeigt sich, dass alle Proben, bis auf die 18:1 PEO:LiTFSI-Elektrolytmembran, nur ein endothermes Signal besitzen, was für eine einzige, salzhaltige und amorphe Phase spricht. Die DSC-Kurven veranschaulichen, dass sowohl die SN-freien als auch SN-haltigen LiTFSI-Elektrolytmembranen deutlich geringere Schmelzpunkte (bis zu 17 K niedriger) im Vergleich zu den LiBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen besitzen.

Ein ausschlaggebender Faktor für die Effizienz eines Festkörperelektrolyten ist die Ionenleitfähigkeit. In Abbildung 48 sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der PEO:SN:LiTFSI- (A) und der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>- (B) Membranen gegenübergestellt. Es ergeben sich für SN-freien PEO:LiTFSI-Elektrolytmembranen im gesamten Temperaturbereich um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten. Bei 293 K zeigt sich für eine 18:1 PEO:LiTFSI-Membran eine Leitfähigkeit von rund  $1 \cdot 10^{-5}$  S/cm, wobei für eine 18:1 PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm gemessen wurde. Wird zu beiden Systemen SN gegeben, dreht sich dieser Trend um. Für eine PEO:SN:LiTFSI-Membran mit 36:8:1-Zusammensetzung ergab sich bei 293 K eine Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm.



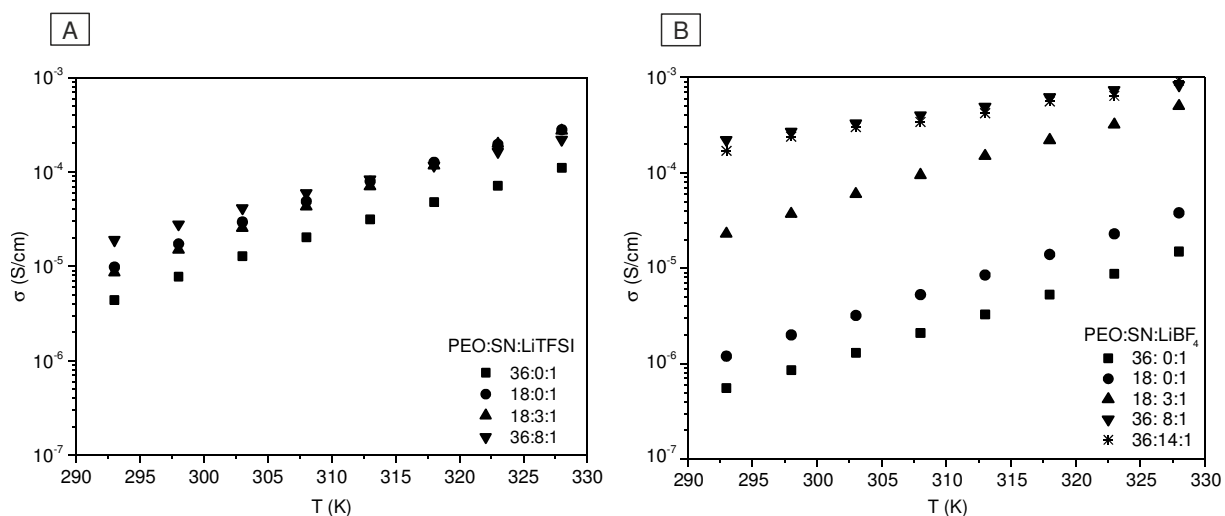


Abbildung 48: Temperaturabhängige Ionenleitfähigkeiten der PEO:(SN):LiX-Membranen. X: TFSI<sup>-</sup> (A) vs. X: BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (B).

Demgegenüber liegt diese für eine PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran mit gleicher molarer Zusammensetzung bei  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Beim Einsatz von LiTFSI als Leitsalz ist der positive Einfluss von SN auf die Leitfähigkeiten im Vergleich zu LiBF<sub>4</sub> nicht so stark ausgeprägt. Des Weiteren konnte im Gegensatz zu LiBF<sub>4</sub> beobachtet werden, dass ab einer Temperatur von 318 K die Leitfähigkeiten der PEO:SN:LiTFSI Membranen fast identisch sind. Dies hängt mit den um circa 10 K niedrigeren Schmelzpunkten der PEO:SN:LiTFSI-Membranen zusammen. Es wurde bereits gezeigt, dass die Zusammensetzung in geschmolzenen Systemen nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Beim Gegenüberstellen der aus den Arrhenius-Diagrammen ermittelten Aktivierungsenergien zeigen sich für die SN-freien Elektrolytmembranen ähnliche Aktivierungsenergien zwischen 77 und 73 kJ/mol. Die ermittelte Aktivierungsenergie der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran mit 36:8:1-Zusammensetzung beläuft sich jedoch auf 35 kJ/mol und ist damit deutlich niedriger als die für eine 36:8:1 PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit 56 kJ/mol.

Zusätzlich zur Impedanzspektroskopie wurde eine PEO:SN:LiTFSI-Membran (18:3:1) mittels statischer <sup>7</sup>Li und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie untersucht. Der Verlauf der temperaturabhängigen Linienbreiten und die daraus ermittelten Onset-Temperaturen geben Aufschluss über die Li<sup>+</sup>- und TFSI<sup>-</sup>-Dynamiken. Abbildung 49 zeigt den Verlauf der statischen <sup>7</sup>Li-Linienbreiten und Abbildung 50 den der statischen <sup>19</sup>F-Linienbreiten für eine PEO:SN:LiTFSI-Membran im Vergleich zu einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran. Eine grobe Approximation der Aktivierungsenergie der Li- und F-Dynamik kann mittels Waugh-Fedin-Beziehung (siehe Gleichung (3), Kapitel 4.2.3) ermittelt werden. Die PEO:SN:LiTFSI-Membran zeigt um circa 10 K höhere Onset-Temperaturen, sowohl für die Dynamiken des <sup>7</sup>Li-Kations als auch für die des <sup>19</sup>F-Anions. Hieraus ergeben sich für die PEO:SN:LiTFSI-Membran Aktivierungsenergien von 37 (<sup>7</sup>Li-Kation) beziehungsweise 38 kJ/mol (<sup>19</sup>F-Anion). Damit besitzt das Kation und das Anion der

PEO:SN:LiTFSI-Membran die höheren Aktivierungsenergien und damit die geringeren Ionenmobilitäten im Vergleich zur Membran mit LiBF<sub>4</sub>. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen aus der Impedanzspektroskopie überein.

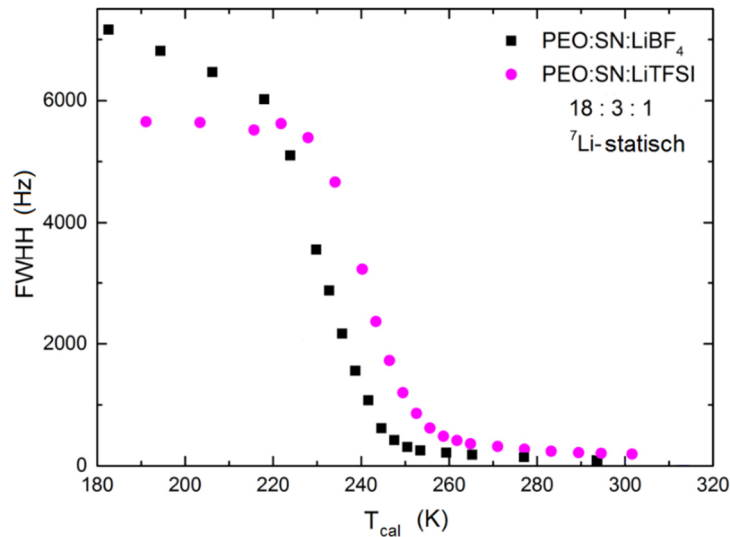


Abbildung 49: Verlauf der statischen <sup>7</sup>Li-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membranen (X: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, LiTFSI<sup>-</sup>) mit 18:3:1-Zusammensetzung.

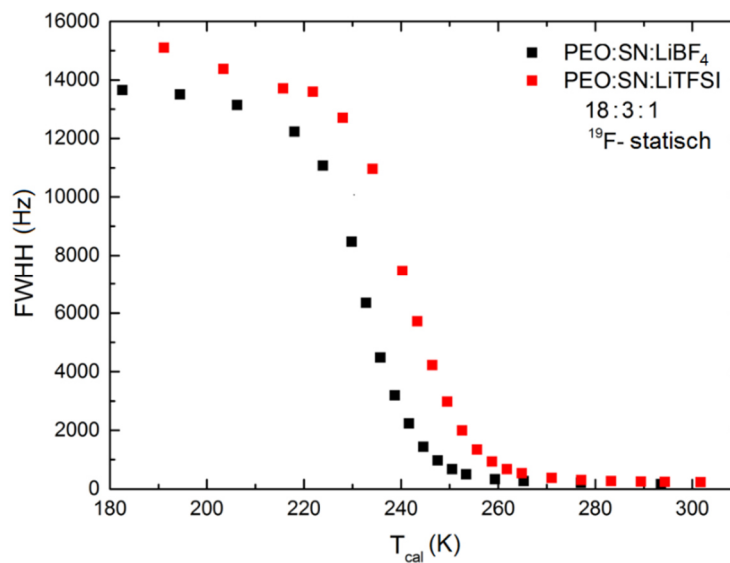


Abbildung 50: Verlauf der statischen <sup>19</sup>F-Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membranen (X: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>) mit 18:3:1-Zusammensetzung.

Weitere wichtige Faktoren für die Beurteilung der Effizienz der Elektrolytmembranen untereinander sind die elektrochemische Stabilität und die Lithiumionendurchlässigkeit der Membranen über mehrere Zyklen. Bei beiden Systemen zeigt sich, dass die SN-freien Elektrolytmembranen geringere Zyklenstabilitäten für den Lithiumionentransport besitzen. Werden jedoch die SN-haltigen Elektrolytmembranen betrachtet, so ist festzustellen, dass die PEO:SN:LiTFSI-Membranen über 25 Zyklen deutlich konstantere Kapazitäten im Gegensatz zu den PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen aufweisen. Damit findet eine stabilere Lithiumionendiffusion durch die PEO:SN:LiTFSI-Membranen statt.

Durch den Austausch des Leitsalzes LiBF<sub>4</sub> durch LiTFSI der elektrogesponnenen PEO:SN:LiX-Membranen konnten die flüssigkeitsfreien Elektrolytmembranen hinsichtlich ihrer elektrochemischen Stabilität verbessert werden. Lediglich im Bezug auf die Ionenmobilität bedarf das System PEO:SN:LiTFSI weiterer Optimierungen, beispielsweise durch Doping mit Oxiden.<sup>17</sup>

## 6 PEO-basierte LiBOB-Elektrolytmembranen

Ein Schlüsselfaktor für die Wahl des Lithiumsalzes (LiX) in PEO-basierten Festkörperelektrolyten ist eine gute Löslichkeit des Salzes und damit eine möglichst hohe Dissoziation von LiX in der PEO-Matrix. Dadurch ist es möglich, freie Ionen zu generieren, welche zu einer hohen Ionenleitfähigkeit führen. In diesem Kapitel soll der Einfluss des Leitsalzes LiBOB (Lithium Bis(oxalato)borat) (Abbildung 51) in Form von PEO:(SN):LiBOB-Membranen untersucht werden. LiBOB besitzt ein sterisch anspruchsvolleres Anion mit delokalisierte negativer Ladung und geringer Basizität. Auf Grund dessen wird das Auskristallisieren unerwünschter Nebenphasen verringert, die amorphen Anteile vergrößert und damit die Ionenleitfähigkeit verbessert. Ein Nachteil bei der Verwendung von sperrigen Anionen ist der erhöhte Glasübergangspunkt im Vergleich zu PEO. Dadurch wird die Segmentmobilität der PEO-Ketten herabgesetzt. Da die Ionenleitfähigkeit an die Segmentdynamik gekoppelt ist, führt dies zu einer geringen Ionenleitfähigkeit (siehe Kapitel 4.2.3). Neben den in Kapitel 4 und 5 vorgestellten PEO-basierten Membranen mit LiBF<sub>4</sub> und LiTFSI als Leitsalz, erweist sich LiBOB als kostengünstige Alternative. Neben seiner hohen thermischen Stabilität (bis 575 K) ist es umweltfreundlicher, da sowohl die Zersetzungsprodukte als auch seine Hydrolyseprodukte (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>) deutlich weniger toxisch sind als diejenigen der fluoridhaltigen Leitsalze (LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub> und LiTFSI). Ein weiterer großer Vorteil von LiBOB ist seine Fähigkeit, die SEI der Kohlenstoffanode zu stabilisieren, wodurch eine höhere Zyklenstabilität erreicht wird.<sup>94-96</sup>

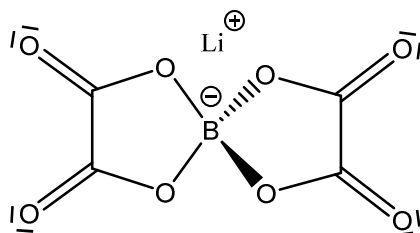


Abbildung 51: Strukturformel des Lithiumsalzes: LiBOB.

In diesem Teil der Arbeit wurde in dem System PEO:(SN):LiX das X durch BOB<sup>-</sup> ersetzt und elektrogesponnene PEO:LiBOB-Elektrolytmembranen mit und ohne SN synthetisiert. Im Anschluss daran wurde der Einfluss von Elektrospinning und der Zusatz von SN auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit dem System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> und PEO:(SN):LiTFSI verglichen und eingeordnet.

## 6.1 Untersuchung des Systems PEO:LiBOB

Einer der Ersten, die das System PEO:LiBOB hinsichtlich seiner thermischen und strukturellen Eigenschaften untersucht haben, waren Scrosati *et al.* im Jahre 2004.<sup>97</sup> Die Membranen wurden mittels einer Heißpresse synthetisiert und auf ihre Ionenleitfähigkeit und Lithiumionenüberführungszahl hin untersucht. Die Thermogramme der heißgepressten Membranen mit 20:1- und 35:1-Zusammensetzung zeigen je zwei endotherme Signale. Das erste zwischen 315 und 320 K und das zweite um die 328 K. Diese zwei Schmelzpunkte ( $T_m$ ) sprechen für die Koexistenz zweier, nebeneinander vorliegender, noch nicht identifizierter PEO:LiBOB-Phasen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser zwei Proben weisen, neben den Reflexen des kristallinen PEO, einen zusätzlichen Reflex bei  $23^\circ 2\theta$  auf. Dieser Reflex könnte einem kristallinen PEO:LiBOB-Komplex zugeordnet werden. Aus der Impedanzspektroskopie ergeben sich für die 20:1-Probe Leitfähigkeiten bei 303 K von  $2 \cdot 10^{-5}$  und für eine 35:1 Probe von  $4 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 323 K zeigen sich für beide Zusammensetzungen eine Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm und bei 333 K erreichen beide Proben circa  $8 \cdot 10^{-4}$  S/cm.<sup>97</sup> Mit Hilfe der Arrhenius-Graphen lassen sich für den Niedrig-Temperaturbereich (bis zum Schmelzen der Proben) die Aktivierungsenergien ermitteln. Für eine 20:1-Probe ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $108 \pm 5$  und für eine 35:1 Probe  $101 \pm 8$  kJ/mol.<sup>97</sup> In einer weiteren Studie von Scrosati *et al.* wurde das Grenzschichtverhalten an einer symmetrischen Li|PEO:LiBOB (20:1)|Li Zelle mit und ohne keramischen Füller ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 wt%) untersucht.<sup>98</sup> Hierbei zeigte sich, dass die Zelle ohne keramischen Füller deutlich höhere Widerstände aufweist und durch den Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Zyklenstabilität erhöht wird.<sup>98</sup>

Guo und Lee *et al.* untersuchten ebenfalls das System PEO:LiBOB, jedoch verwendeten sie für die Synthese die SC-Methode. Hierbei ergaben sich für eine 20:1 Probe bei 293 K eine Leitfähigkeit von  $9 \cdot 10^{-7}$  beziehungsweise bei 323 K von  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Die Raumtemperaturleitfähigkeit der SC-Probe ist kleiner als die der heißgepressten Probe bei gleicher Zusammensetzung. Jedoch sind die Leitfähigkeiten der SC-Probe bei 323 K in einer ähnlichen Größenordnung wie die heißgepressten Proben.<sup>95</sup> Anhand dessen kann davon ausgegangen werden, dass die Synthesemethode für die elektrochemischen Eigenschaften, zumindest bis zu einer gewissen Temperatur, eine entscheidende Rolle spielt.

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss des Elektrosinnings auf die material- und die elektrochemischen Eigenschaften des Systems PEO:LiBOB im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten heißgepressten beziehungsweise SC-Proben untersucht werden. Hierfür wurden die Elektrolytmembranen mittels REM, DSC, XRD und elektrochemischer Methoden untersucht.

### 6.1.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:LiBOB

Für die Untersuchung des Systems PEO:LiBOB wurden Membranen mit zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:1 und 36:1) via Elektrospinning synthetisiert. Die PEO zu Salzkonzentration wurde identisch zu den PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen gewählt (siehe Kapitel 4.1), wobei das maximale PEO:LiBOB-Verhältnis von 18:1 durch den Elektrospinningprozess bedingt ist. Bei höheren Salzkonzentrationen kommt es zu keinem kontinuierlichen Spinningprozess und die Lösung wird versprüht. Um den Einfluss der Salzkonzentration auf das System zu untersuchen, wurde stattdessen die Menge an LiBOB halbiert (36:1). Zusätzlich war eine Verringerung der Salzkonzentration notwendig, um bei SN-Zugabe einen kontinuierlichen Spinningprozess zu gewährleisten (siehe Kapitel 5.2).

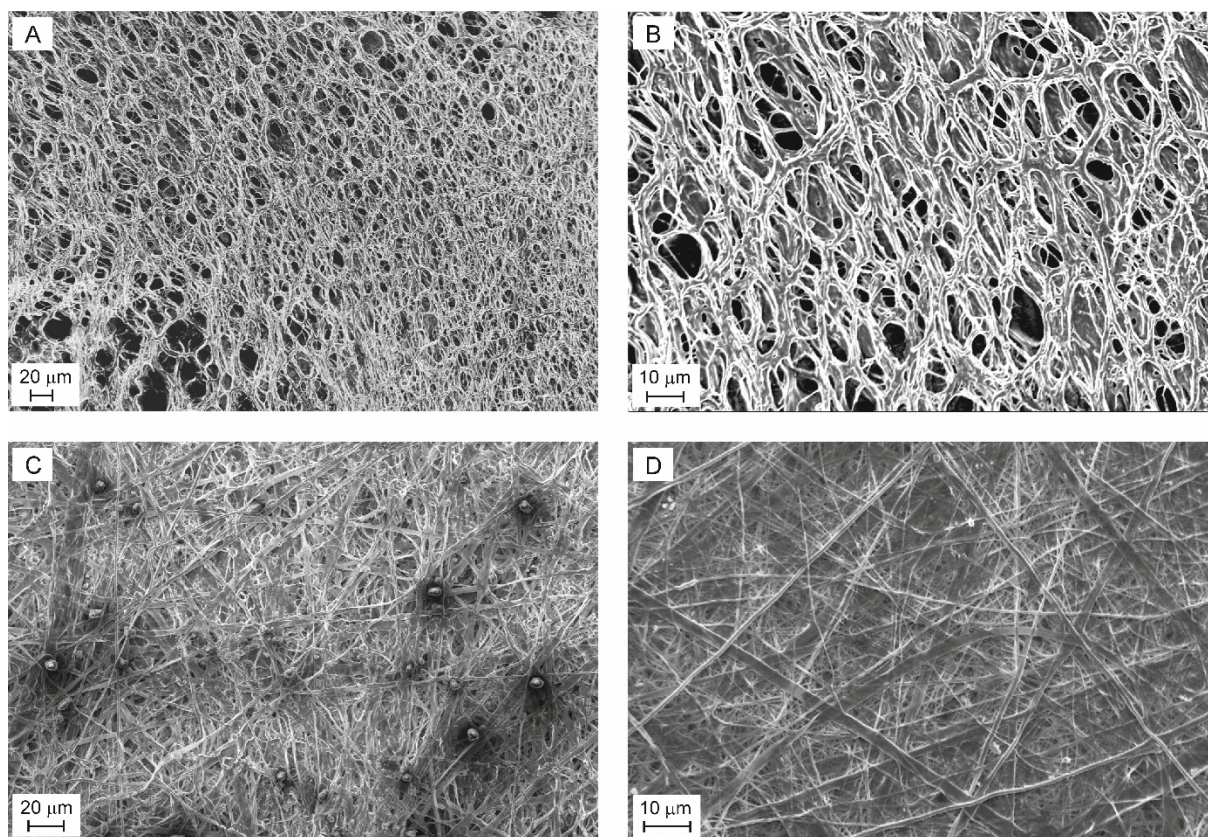


Abbildung 52: REM-Aufnahmen der PEO:LiBOB-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen, A/B: einer 18:1-Membran, C/D: einer 36:1-Membran.

In Abbildung 52 sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der 18:1- (A, B) und 36:1- (C, D) Elektrolytmembranen bei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Beide Membranen wurden bei identischen externen Geräteparameter (17 kV, 3 mL/h, Düsendurchmesser 0,9 mm, 12 cm Düsen-Kollektor-Abstand, Ringkollektor) dargestellt. Für beide Membranen ergibt sich ein dichtes Fasergewebe,

wobei die Dicke der Membranen durch die Elektrospinningdauer eingestellt werden kann. Für eine 18:1-Membran zeigen sich Faserdurchmesser zwischen 1,2 und 3,7  $\mu\text{m}$ , wobei die für eine 36:1 Membran zwischen 0,5 und 3  $\mu\text{m}$  liegen.

Um eine möglichst große Ionenleitfähigkeit in PEO-basierten Festkörperelektrolyten zu erzielen, ist es notwendig, die Ausbildung von kristallinen Bereichen möglichst klein zu halten beziehungsweise sie vollständig zu unterdrücken. Aus der Literatur ist bekannt, dass große, sterisch anspruchsvolle Anionen wie LiBOB die Kristallisation der PEO-Ketten einschränkt.<sup>97, 98</sup> Auf Grund dessen wurden die in dieser Arbeit via Elektrospinning synthetisierten PEO:LiBOB Membranen hinsichtlich ihrer Kristallinität mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

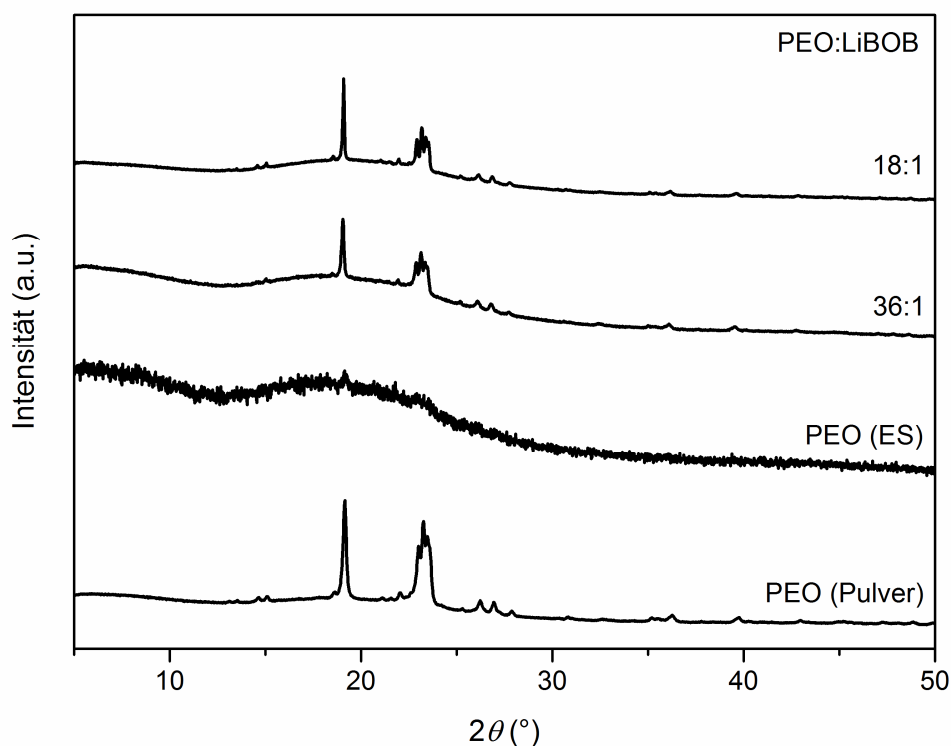


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrospinnenen PEO:LiBOB-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (36:1 und 18:1). Als Referenz sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, pulverförmigem und reinem, elektrospinnenen (ES) PEO dargestellt. Raumtemperaturmessungen mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Monochromator).

Abbildung 53 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der 18:1- und 36:1-Membranen im Vergleich mit dem von reinem, pulverförmigem und reinem, elektrospinnenen PEO. Für alle Proben wurde das

identische Messprogramm und die gleiche Probenmenge verwendet. Beim Vergleich der elektrogenesponnenen Elektrolytmembranen (18:1, 36:1) mit einer reinen, elektrogenesponnenen PEO-Membran zeigt sich, dass durch den LiBOB Zusatz die Reflexintensitäten zunehmen, wobei ausschließlich Reflexe auftreten, die kristallinem PEO zugeordnet werden können.

Es kann festgehalten werden, dass Elektrosponnen zum einen den amorphen Anteil der Elektrolytmembranen erhöht und zum anderen im Vergleich zu den heißgepressten Proben von Scrosati *et al.* keine zusätzlichen Reflexe auftreten, welche einer unerwünschten  $(\text{PEO})_x\text{LiBOB}$ -Phase zugeordnet werden könnten.<sup>97</sup>

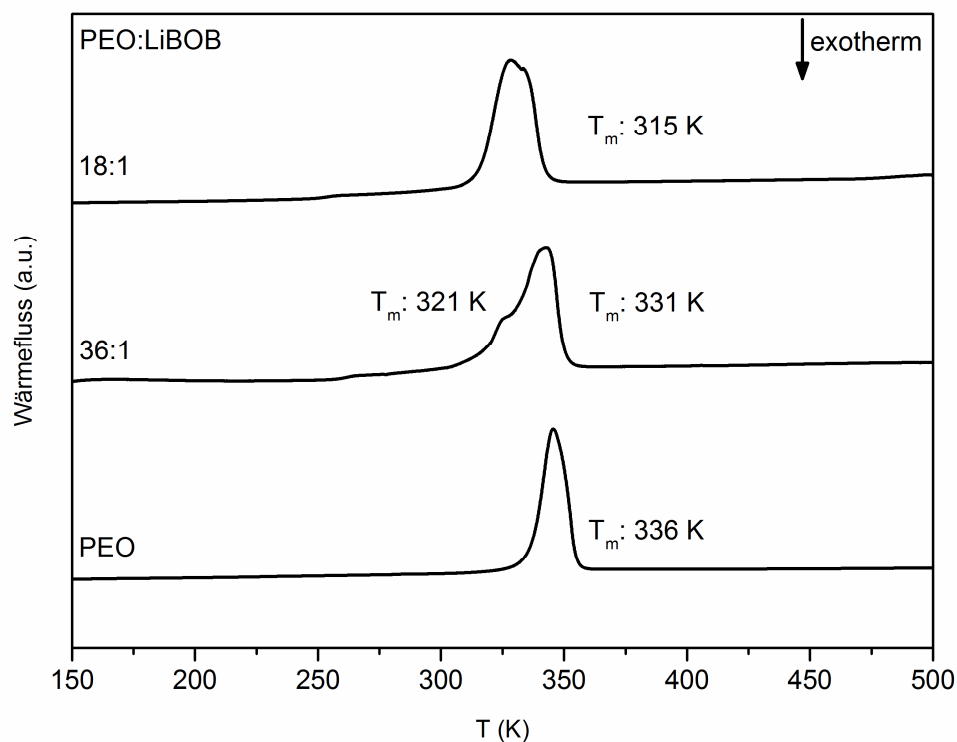


Abbildung 54: DSC-Kurven der elektrogenesponnenen PEO:LiBOB-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (36:1 und 18:1) im Temperaturbereich zwischen 250 und 500 K und den zugehörigen Schmelzpunkten ( $T_m$ ). Zum Vergleich ist die DSC-Kurve von reinem, pulverförmigem PEO dargestellt.

Die Thermogramme der PEO:LiBOB-Membranen inklusiv der zugehörigen Schmelzpunkte ( $T_m$ ) sind zusammen mit dem des reinen, pulverförmigen PEO im Temperaturbereich zwischen 150 und 500 K in Abbildung 54 dargestellt. Die ermittelten Schmelzpunkte entsprechen den Onset-Temperaturen der Signale. Das Thermogramm der 36:1-Membran zeigt zwei sich überlagernde, endotherme Signale. Das Signal bei 331 K kann dem Schmelzpunkt des kristallinen PEOs zugeordnet werden, wobei eine leichte Schmelzpunktniedrigung auftritt, welche durch den Salzzusatz bedingt ist. Die kristallinen Anteile



von PEO innerhalb der Elektrolytmembran können durch das in Abbildung 53 gezeigte XRD bestätigt werden. Das zweite endotherme Signal liegt bei 321 K. Dieses entspricht dem von Scrosati bereits beschriebenen Schmelzpunkt einer noch nicht genau definierten  $(\text{PEO})_x\text{LiBOB}$ -Phase.<sup>94</sup> Da im XRD keine zusätzlichen Reflexe auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine salzhaltige, amorphe Phase handeln muss. Bei der Analyse des Thermogramms der salzreicheren 18:1-Membran zeigt sich ein endothermes Signal mit einem Schmelzpunkt bei 315 K. Dieser Schmelzpunkt liegt deutlich unterhalb dem von reinem, kristallinem PEO. Dieser Effekt kann durch den weichmachenden Einfluss von LiBOB begründet werden, welcher zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes von kristallinem PEO führt.<sup>98</sup>

### 6.1.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:LiBOB

Alle PEO:LiBOB Elektrolytmembranen waren Teil temperaturabhängiger, impedanzspektroskopischer Untersuchungen im Bereich zwischen 293 und 328 K. In Abbildung 55 sind die erhaltenen Nyquist-Diagramme für eine 36:1- (A) und 18:1- (B) Membran im Temperaturbereich zwischen 298 und 328 K abgebildet. Zusätzlich sind die 318 und 328 K Messungen in der Detailansicht gezeigt. Die Messdaten wurden mit Hilfe eines (RQ)Q Ersatzschaltbildes angepasst und sind anhand der durchgezogenen Linien zu erkennen. Die Durchmesser der Halbkreise im Hochfrequenzbereich nehmen für beide Membranen mit steigender Temperatur ab. Damit nimmt der komplexe Widerstand der Membranen ebenfalls ab und die Leitfähigkeiten steigen. Da beide Elektrolytmembranen die identischen Dicken aufweisen (52  $\mu\text{m}$ ), können die komplexen Widerstände, ermittelt durch den Schnittpunkt der Halbkreise mit der X-Achse (Z'), direkt miteinander verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass die 18:1-Elektrolytmembran geringfügig niedrigere Widerstände im gesamten Temperaturbereich im Vergleich zur 36:1 Membran aufweist.

Die aus der Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten der PEO:LiBOB 36:1- und 18:1-Elektrolytmembranen sind in Abbildung 56 (A) gegen die Temperatur aufgetragen. Bei beiden Proben steigen die Leitfähigkeiten im Temperaturbereich zwischen 293 und 328 K um mehr als eine Größenordnung an, wobei die 18:1-Membran gegenüber der 36:1 Membran geringfügig höhere Leitfähigkeiten zeigt. Bei 293 K wird bei einer 36:1-Membran eine Leitfähigkeit von  $7 \cdot 10^{-7}$  und bei einer 18:1-Membran von  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm erzielt. Wird die Temperatur auf 303 K erhöht, so ergeben sich für eine 36:1- und 18:1-Membran jeweils Leitfähigkeiten von  $3 \cdot 10^{-6}$  beziehungsweise  $4 \cdot 10^{-6}$  S/cm. Scrosati *et al.* ermittelten für heißgepresste Proben mit einer 35:1- und 20:1-Zusammensetzung Leitfähigkeiten von  $4 \cdot 10^{-5}$  beziehungsweise  $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm.<sup>97</sup> Diese sind somit um eine Größenordnung höher als die in dieser Arbeit via Elektrosponning synthetisierten PEO:LiBOB-Membranen.

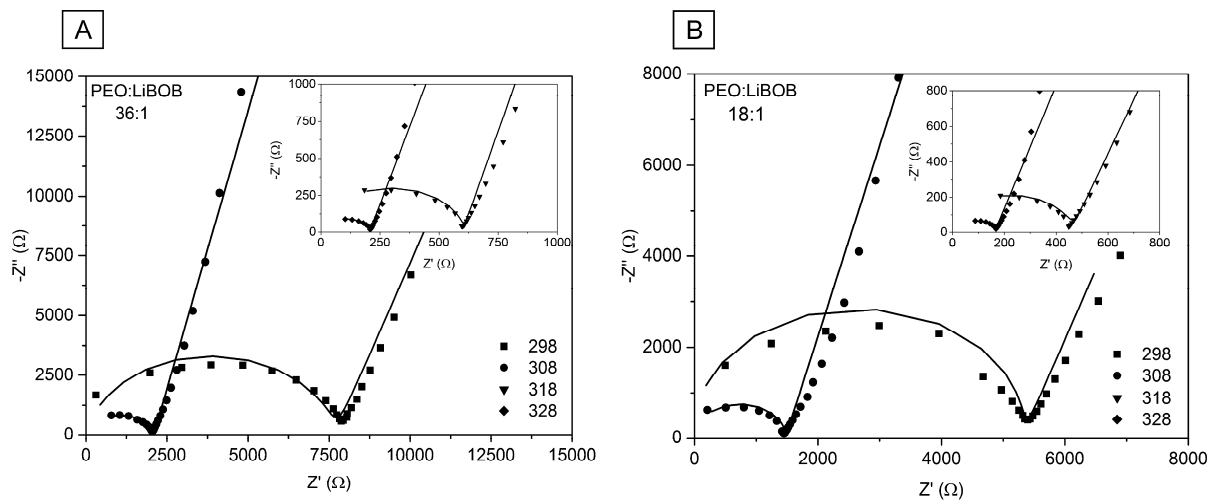


Abbildung 55: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:LiBOB-Membranen, A: 36:1 und B: 18:1. Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

Beim Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Raumtemperaturleitfähigkeit einer 18:1 Membran mit einer über SC hergestellten 20:1 Probe ( $9 \cdot 10^{-7}$  S/cm)<sup>95</sup> ist jedoch eine minimale Verbesserung zu erkennen. Durch weiteres Erhitzen der Elektrolytmembranen auf 323 K, das heißt knapp unterhalb der Schmelzpunkte, ergeben sich für eine 36:1- und 18:1-Membran Leitfähigkeiten von  $3 \cdot 10^{-5}$  beziehungsweise  $4 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Die vergleichbaren heißgepressten Proben von Scrosati *et al.* (35:1 und 20:1) weisen auch bei dieser Temperatur um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten auf, wobei auch hier kaum ein Unterschied zwischen den zwei Zusammensetzungen festgestellt wurde.<sup>97</sup> Eine maximale Leitfähigkeit von  $6 \cdot 10^{-5}$  S/cm konnte in dieser Arbeit für eine 18:1-Membran bei 328 K erreicht werden. Die geringeren Leitfähigkeiten der elektrogenesponnenen Membranen könnten dadurch bedingt sein, dass diese im Vergleich zu den heißgepressten Membranen eine deutlich höhere Porosität besitzen.

In Abbildung 56 (B) sind die Arrhenius-Graphen der elektrogenesponnenen Elektrolytmembranen im Temperaturbereich zwischen 293 und 328 K aufgetragen. Beide Proben zeigen einen linearen Verlauf. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen für eine 36:1-Membran bei 99 und für eine 18:1 Membran bei 96 kJ/mol. Die heißgepressten Proben mit 35:1- und 20:1-Zusammensetzung zeigen in einem ähnlichen Temperaturbereich Aktivierungsenergien von  $101 \pm 8$  beziehungsweise  $108 \pm 5$  kJ/mol.<sup>97</sup> Diese sind damit höher als die der elektrogenesponnenen Membranen mit ähnlicher Zusammensetzung.

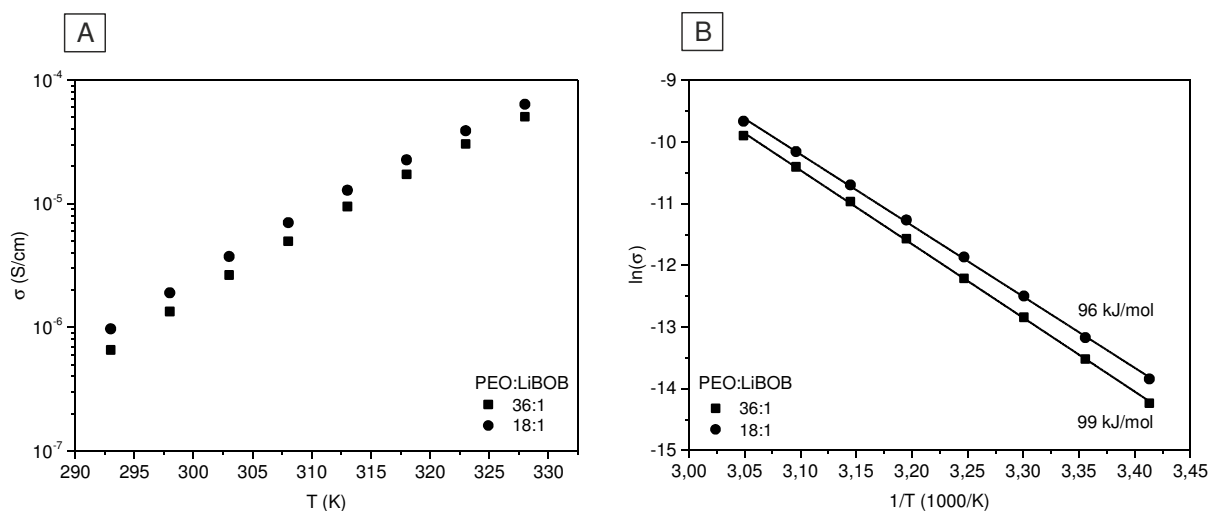


Abbildung 56: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:LiBOB-Membranen mit 18:1- und 36:1-Zusammensetzung.

Zur weiteren elektrochemischen Untersuchung der Elektrolytmembranen wurden symmetrische Li|PEO:LiBOB-Membran||Li Zellen, in einem Potential zwischen  $-1$  und  $1$  V bei  $298$  K zyklisiert. Hierbei sollten die Membranen auf ihre Lithiumionendurchlässigkeit über  $25$  Zyklen untersucht werden. In Abbildung 57 (A) sind die CV-Kurven der 36:1- (grau) und 18:1- (blau) Membranen während des sechsten Zyklus gezeigt. Beide Membranen zeigen ein symmetrisches Signal, was für eine reversible Lithiumionendiffusion durch die Membranen ab dem sechsten Zyklus spricht.

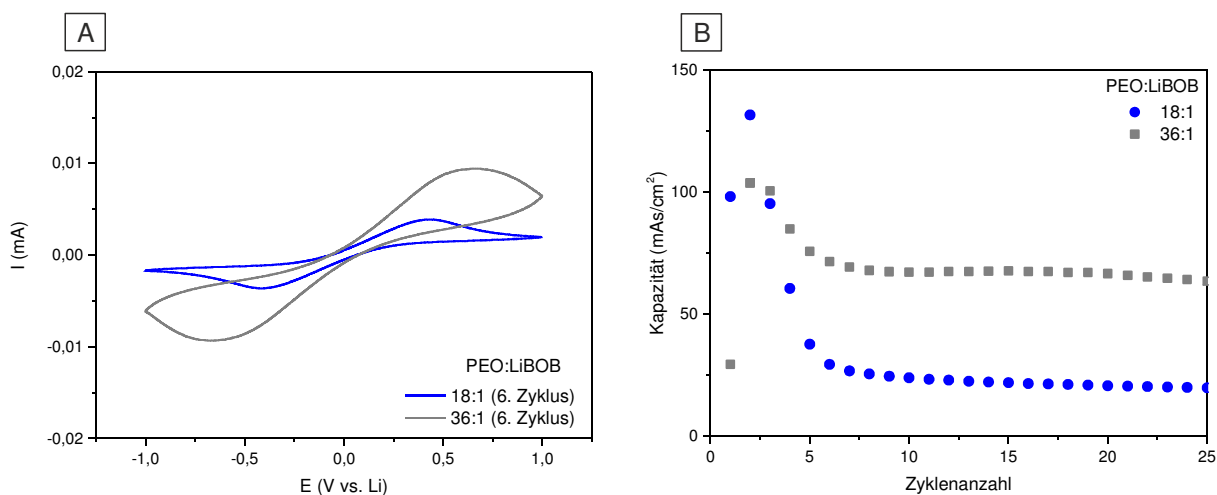


Abbildung 57: CV-Diagramme (6. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenanzahl (B) von symmetrischen Li|PEO:LiBOB-Membran||Li Zellen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18: 1 (blau) und 36: 1 (grau)). Gemessen bei  $298$  K,  $0,1$  mV/s und zwischen  $-1$  und  $1$  V.

In Abbildung 57 (B) sind die Kapazitäten gegen die Zyklenzahl aufgetragen. Die absoluten Werte der Kapazitäten für beide Membranen können nicht direkt miteinander verglichen werden, da sie von der Dicke der Membranen abhängen und diese auf Grund der Synthesemethode nicht identisch ist. Jedoch zeigt sich für beide Membranen ein vergleichbarer Trend. Zunächst steigen die Kapazitäten und fallen dann wieder ab, bis sich nach dem sechsten Zyklus ein stabiler Zustand einstellt. Nach dem Erreichen des stabilen Zustandes ist die Lithiumionendiffusion durch die Membran konstant. In der Literatur wurde beschrieben, dass sich der Grenzschichtwiderstand einer heißgepressten Membran (PEO:LiBOB, 20:1) in einer symmetrischen Lithiumzelle mit der Zeit, vor allem innerhalb der ersten sieben Tage, verdoppelt.<sup>98</sup> Dies hätte eine negative Auswirkung auf die Lithiumionendiffusion. Bei den in dieser Arbeit via Elektrospinning hergestellten Proben zeigt sich dieser Trend jedoch nicht. Ein erhöhter Grenzschichtwiderstand würde mit einem Absinken der Kapazitäten innerhalb der 25 Zyklen einhergehen, da die Messdauer für alle Zyklen zusammen circa 14 Tage betrug.

## 6.2 Untersuchung des Systems PEO:SN:LiBOB

In Kapitel 6.1 wurden die material- und elektrochemischen Eigenschaften von elektrogewonnenen PEO:LiBOB-Membranen untersucht. Die mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten von maximal  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm bei 293 K sind für die Anwendung in Lithiumionen-Akkumulatoren zu gering. Auf Grund dessen muss dieses System weiter verbessert werden. Eine Steigerung der Ionen- und PEO-Segmentmobilitäten konnte in dieser Arbeit erreicht werden, indem dem System PEO:LiBF<sub>4</sub> und PEO:LiTFSI SN beigemischt wurde. Dadurch war es möglich, die Leitfähigkeiten zum Teil um mehr als eine Größenordnung zu steigern.

Guo und Lee *et al.* haben gezeigt, dass durch die Zugabe des festen Weichmachers SN im System PEO:LiBOB-Steigerungen der Ionenleitfähigkeit um eine Größenordnung möglich sind. Hierbei wurden die Proben via SC synthetisiert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der PEO:SN:LiBOB SC-Proben weisen ausschließlich Reflexe auf, die dem PEO zugeordnet werden konnten. Durch Zugabe von SN zu diesem System nehmen die Intensitäten der PEO Reflexe ab, was darauf schließen lässt, dass die kristallinen Anteile an PEO abnehmen.<sup>95,99</sup> Die thermischen Analysen der SC-Proben zeigten eine deutliche Senkung der Schmelzpunkte. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur von 339 (reines PEO) auf 328 K bei einer 20:1 PEO:LiBOB-Probe konnte durch Zugabe von SN (PEO:SN:LiBOB 20:3:1) auf 318 K weiter verringert werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse aus dem XRD, dass durch Zugabe von SN die Anteile an kristallinem PEO reduziert werden können. Als Faustregel gilt: je amorpher die Probe, desto höher ihre Ionenmobilität. Dieser Zusammenhang wurde von Guo und Lee *et al.* ebenfalls untersucht. Hierbei ergaben sich bei 293 K für eine 20:3:1-Probe Leitfähigkeiten von  $8 \cdot 10^{-6}$  beziehungsweise  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm bei 328 K.<sup>95</sup>

Auf Grund dieser deutlichen Verbesserung der Leitfähigkeiten durch SN-Zusatz wurden zum einen elektrogewonnene PEO:SN:LiBOB Membranen mit maximaler SN-Konzentration bei maximaler Salzkonzentration (18:3:1) und zum anderen eine Elektrolytmembran mit reduzierter Salzkonzentration bei maximaler SN-Konzentration (36:8:1) synthetisiert. Die Untersuchung der flüssigkeitsfreien Elektrolytmembranen erfolgte mittels REM, XRD, DSC und elektrochemischer Methoden. Zusätzlich soll der Einfluss von Elektrosponning auf das System im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen SC-Proben herausgearbeitet werden.

### 6.2.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:LiBOB

Für die Untersuchung des System PEO:SN:LiBOB wurden zwei Elektrolytmembranen mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen synthetisiert. Der limitierende Faktor für die Zusammensetzungen ist der Elektrospinningprozess. Bei einer maximalen PEO:Salz-Konzentration von 18:1 ergab sich eine maximal noch zu spinnende molare Zusammensetzung von PEO:SN:LiBOB von 18:3:1. Bei weiterer Erhöhung der SN-Menge ergab sich eine maximal noch spinnbare Zusammensetzung von 36:8:1. Bei weiterer Zugabe von SN ging der Spinningprozess in einen Sprühprozess über und es konnten keine faserförmigen Membranen erhalten werden. Das Gleiche gilt für eine Erhöhung der Salzmenge.

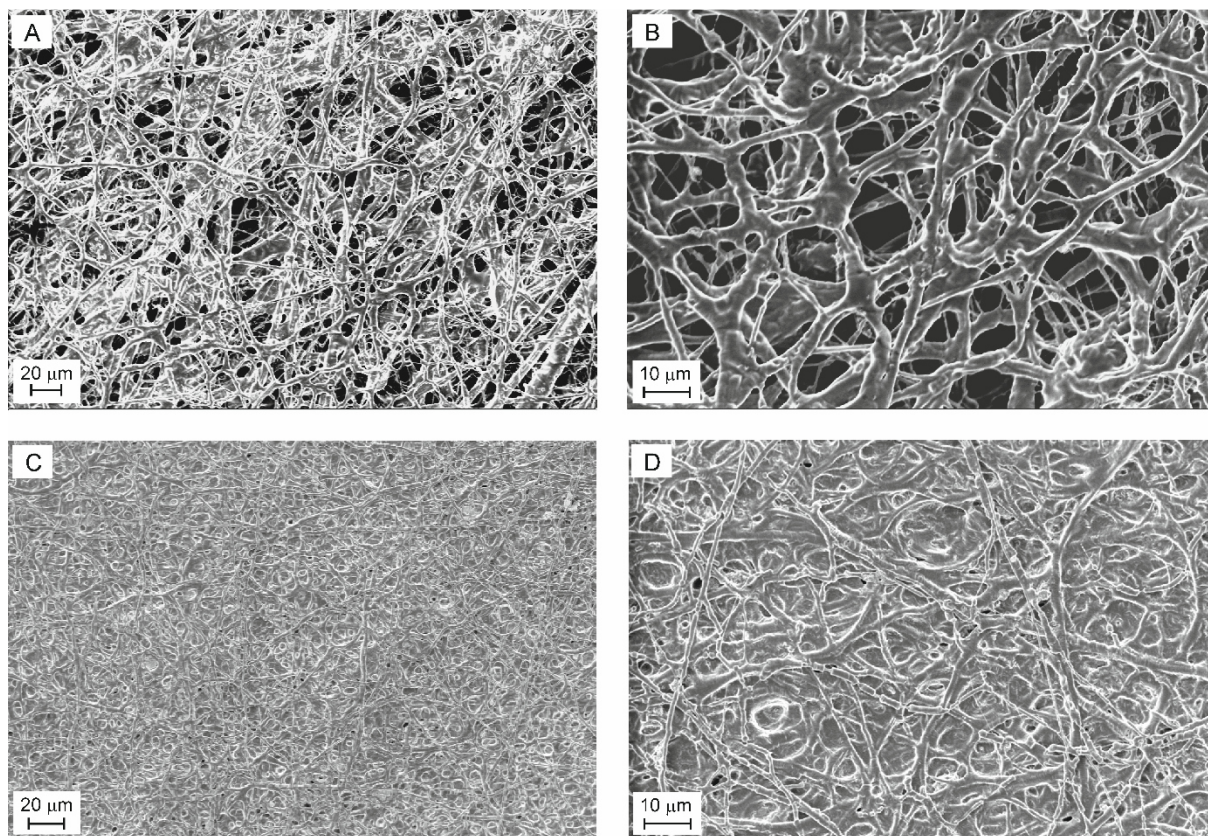


Abbildung 58: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der PEO:SN:LiBOB-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen. A/B: einer 18:3:1-Membran, C/D: einer 36:8:1-Membran.

In Abbildung 58 sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer 18:3:1- (A, B) und einer 36:8:1- (C, D) Membran bei unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die Synthese der Membranen erfolgte bei identischen externen Elektrospinningparametern (17 kV, 3 mL/h, 12 cm Düsen-Kollektor-Abstand, 0,9 mm Düsendurchmesser, Ringkollektor). Die Dicke der Elektrolytmembranen kann durch die Spinningdauer variiert werden. Für beide Membranen ergibt sich ein kompaktes Fasergewebe. Die

Faserdurchmesser der 18:3:1 Membran liegen zwischen 1,2 und 6,2  $\mu\text{m}$ . Die 36:8:1-Membran weist Faserdurchmesser zwischen 1,2 und 3,7  $\mu\text{m}$  auf, wobei die Fasern miteinander verklebt sind. Dies hängt mit dem höheren SN-Gehalt zusammen.

Einer der wichtigsten Faktoren für den Einsatz von Elektrolytmembranen in Lithiumionen-Akkumulatoren ist eine gute Ionenleitfähigkeit. Hierfür sollten die Proben möglichst amorph sein beziehungsweise kristalline Phasen unterdrückt werden.<sup>95</sup> Abbildung 59 fasst die Ergebnisse aus den röntgenographischen Untersuchungen zusammen. Zur besseren Zuordnung der Reflexe ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des reinen, pulverförmigen und elektrogesponnenen PEO dargestellt. Bei allen Messungen wurde das identische Messprogramm und die gleiche Probenmenge verwendet.

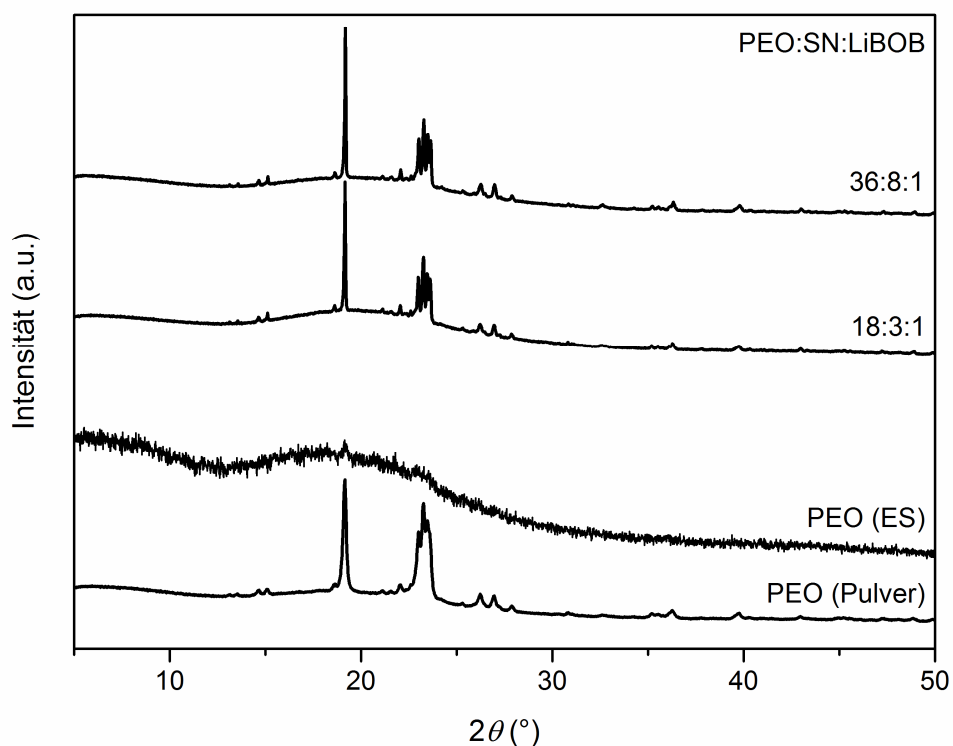


Abbildung 59: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBOB-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1). Als Referenz sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, pulverförmigem und elektrogesponnenem (ES) PEO dargestellt. Raumtemperaturmessung mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Monochromator).

Bei den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Elektrolytmembranen (36:1 und 18:1) treten ausschließlich Reflexe auf, die kristallinem PEO zugeordnet werden können, wobei die Intensitätsverhältnisse unterschiedlich sind. Dies könnte durch einen Textureffekt bedingt sein, da die PEO-Ketten innerhalb der Fasern ausgerichtet sind. Des Weiteren wird veranschaulicht, dass durch Zugabe von LiBOB und SN PEO auskristallisiert, da das Röntgenpulverdiffraktogramm einer elektrogesponnenen, reinen PEO-

Membran ausschließlich schwache Reflexe zwischen  $19$  und  $23^\circ 2\theta$  aufweist. Im Vergleich zum reinen, pulverförmigen PEO weisen beide Membranen immer noch einen leicht erhöhten, amorphen Untergrund auf. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse aus der XRD-Analyse stimmen mit der Literatur überein. Für eine 20:3:1 SC-Probe von Guo und Lee *et al.* ergaben sich ebenfalls nur Reflexe, die kristallinem PEO zugeordnet werden konnten.<sup>95</sup>

In Abbildung 60 sind die Thermogramme der PEO:SN:LiBOB-Membranen (36:1 und 18:1) zusammen mit denen von reinem, pulverförmigen PEO und SN im Temperaturbereich zwischen  $150$  und  $500$  K dargestellt. Die zugehörigen Glasübergangspunkte ( $T_g$ ) und Schmelzpunkte ( $T_m$ ) beschreiben die Onset-Temperaturen der endothermen Signale.

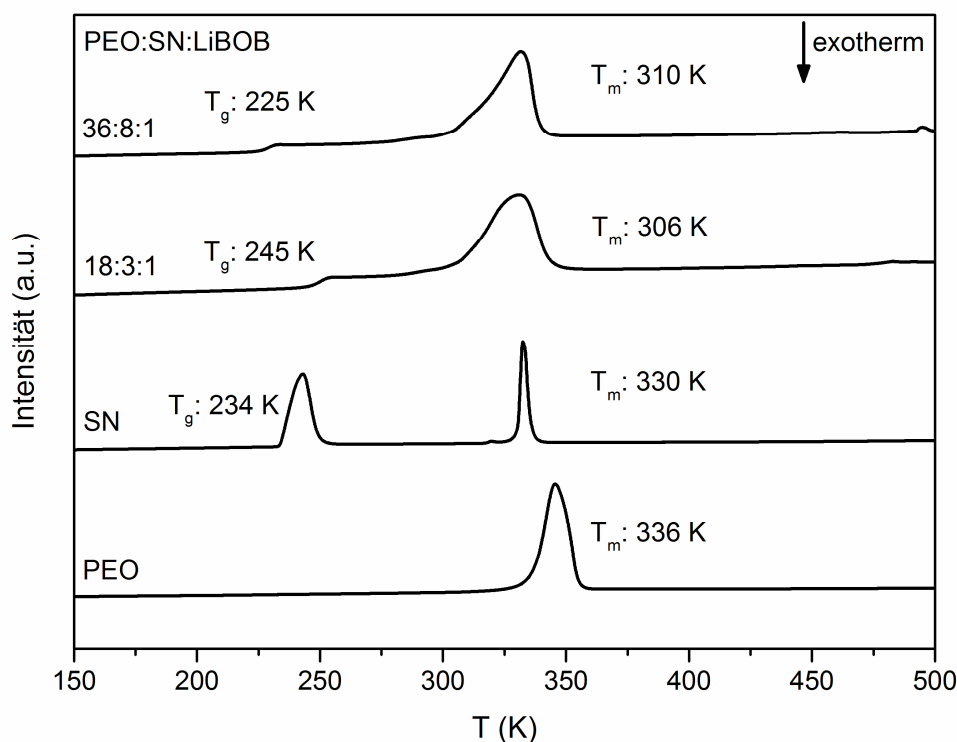


Abbildung 60: DSC-Kurven der elektrogewonnenen PEO:SN:LiBOB-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1) im Temperaturbereich zwischen  $150$  und  $500$  K. Zum Vergleich sind die DSC-Kurven von SN und reinem, pulverförmigem PEO dargestellt.

Beide Elektrolytmembranen weisen zwei endotherme Signale auf. Die erhaltenen Schmelzpunkte von  $306$  K für eine 18:3:1-Membran beziehungsweise  $310$  K für eine 36:8:1 Membran liegen deutlich unterhalb der Schmelzpunkte für PEO ( $T_m$ :  $336$  K) und SN ( $T_m$ :  $330$  K). Die Röntgenpulverdiffrakto-



gramme zeigen bei beiden Membranen Reflexe von kristallinem PEO, jedoch treten in den Thermogrammen keine Signale auf, die dem Schmelzpunkt von kristallinem PEO zugeordnet werden können. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der detektierte Schmelzpunkt zu einer amorphen, salzhaltigen Phase gehört, welche Teile von kristallinem PEO einschließt. Dieser Trend konnte auch von Guo und Lee *et al.* bestätigt werden. Sie beschrieben ebenfalls eine deutliche Erniedrigung der Schmelzpunkte für SN-haltige PEO:LiBOB SC-Proben. Eine 20:3:1 SC-Probe wies einen Schmelzpunkt von 318 K auf.<sup>95</sup> Beim Vergleich der Glasübergangstemperaturen der elektrogewonnenen Membranen zeigt sich kein eindeutiger Trend. Bei der 18:3:1-Membran liegt die Glasübergangstemperatur bei 245 und bei der 36:8:1 bei 225 K. Auch bei den SC-Proben von Guo und Lee *et al.* konnten Glasübergangstemperaturen detektiert werden. Diese variierten je nach SN-Gehalt zwischen 240 und 231 K.<sup>95</sup> Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen in dieser Arbeit gefundenen Glasübergangstemperaturen.

## 6.2.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:LiBOB

Für die Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten wurden alle PEO:SN:LiBOB-Membranen impedanzspektroskopisch im Temperaturbereich zwischen 293 und 328 K untersucht. In Abbildung 61 sind die Nyquist-Diagramme der 18:3:1- (A) und 36:8:1- (B) Membranen im Temperaturbereich zwischen 298 und 328 K, wobei die bei 318 und 328 K in der Detailansicht zu sehen sind, dargestellt.

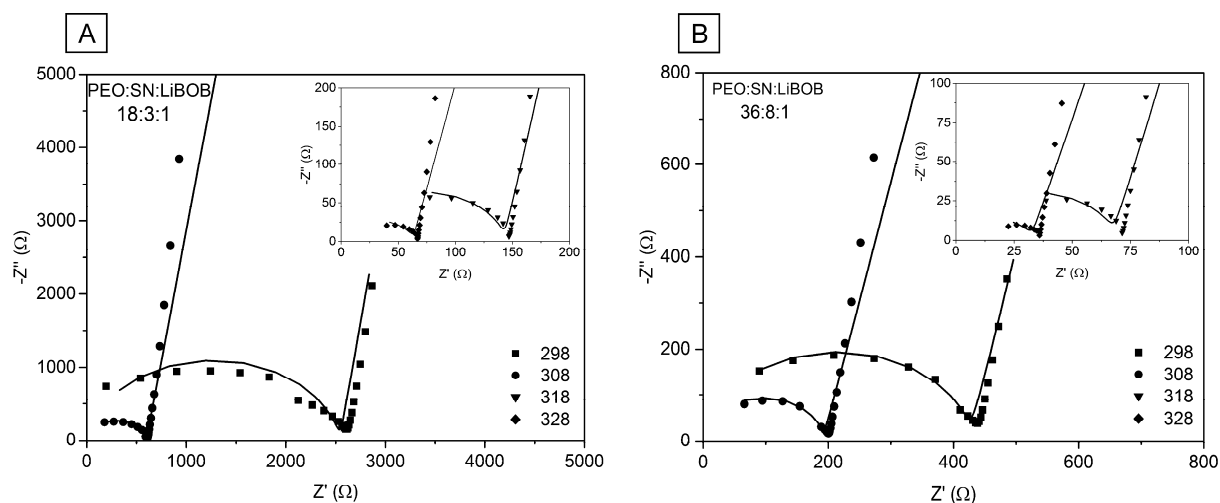


Abbildung 61: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:LiBOB-Membranen A: 18:3:1 und B: 36:1. Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

Die Messdaten wurden mit Hilfe eines (RQ)Q Ersatzschaltbildes gefittet. Die Fit-Kurven sind als durchgezogene Linien dargestellt. Beide Membranen zeigen im Hochfrequenzbereich einen Halbkreis, dessen Durchmesser mit steigender Temperatur abnimmt. Da der gemessene komplexe Widerstand ( $Z'$ ) an der Stelle bestimmt wird, an der der Halbkreis die X-Achse schneidet, nehmen die Widerstände mit steigender Temperatur ab, das heißt die Leitfähigkeiten der Membranen steigen. Da die 18:3:1-Membran im Vergleich zur 36:8:1-Membran dreimal so dick ist, können die absoluten komplexen Widerstände nicht miteinander verglichen werden.

Die aus den Nyquist-Diagrammen ermittelten ionischen Leitfähigkeiten der PEO:SN:LiBOB-Membranen sind in Abbildung 62 (A) gegen die Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich für beide Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1) ein Anstieg der Leitfähigkeiten um fast zwei Größenordnungen zwischen 293 und 328 K. Bei 293 K ergibt sich für eine 18:3:1-Membran eine Leitfähigkeit von  $9 \cdot 10^{-6}$  S/cm und ist damit um eine halbe Größenordnung kleiner als die für eine 36:8:1-Membran mit  $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm bei gleicher Temperatur. Guo und Lee *et al.* haben für eine 20:3:1 SC-Probe eine Leitfähigkeit von

$8 \cdot 10^{-6}$  S/cm erhalten,<sup>95</sup> diese ist damit geringfügig niedriger als die der 18:3:1 elektrogewonnenen Probe, jedoch deutlich kleiner im Vergleich zur SN-reichen 36:8:1-Membran.

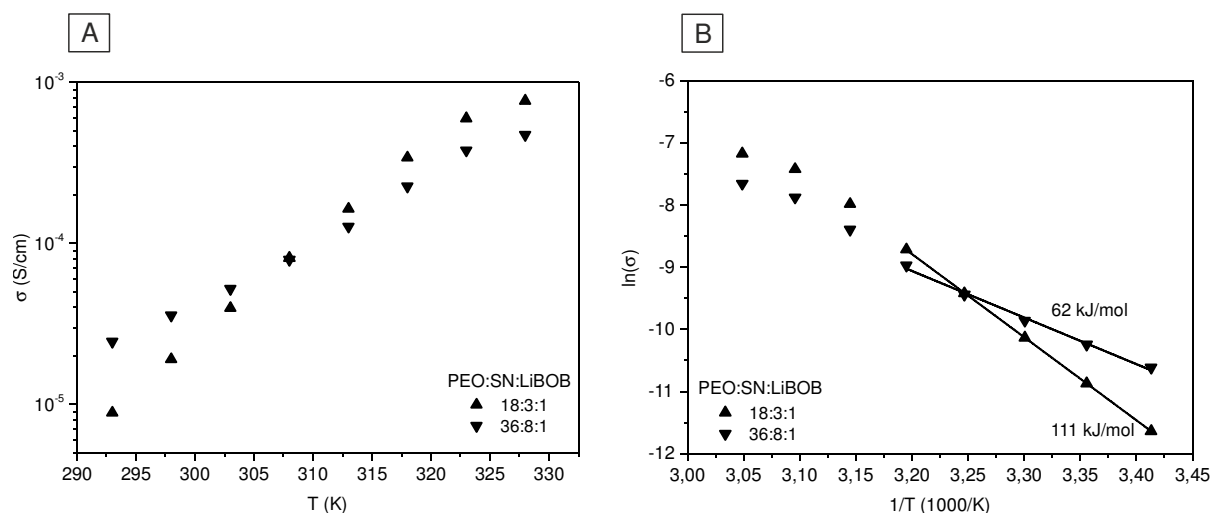


Abbildung 62: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:SN:LiBOB-Membranen mit 18:3:1 und 36:8:1 Zusammensetzung.

Wird die Temperatur bis zum Schmelzpunkt (siehe Abbildung 60) auf 308 K erhöht, zeigt sich eine Überschneidung der Leitfähigkeiten beider Membranen, wobei diese bei  $8 \cdot 10^{-5}$  S/cm liegt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 328 K dreht sich der Trend um und die 18:3:1-Membran weist die höheren Leitfähigkeiten gegenüber der 36:8:1-Membran auf. Eine maximale Leitfähigkeit von  $8 \cdot 10^{-4}$  S/cm wird für eine 18:3:1-Membran bei 328 K gemessen. Guo und Lee *et al.* erreichten bei 328 K für ihre SC-Probe (20:3:1) eine Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm,<sup>95</sup> womit sie unterhalb der Leitfähigkeit der elektrogewonnenen 18:3:1-Membran liegt. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass durch Elektrosponnen eine Verbesserung der Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu SC-Proben erreicht wurde. Zusätzlich konnte durch weitere Erhöhung der SN-Konzentration auf eine molare Zusammensetzung von 36:8:1 eine Steigerung der Raumtemperaturleitfähigkeit um mehr als eine Größenordnung erzielt werden.

In Abbildung 62 (B) sind die Arrhenius-Graphen mit linearem Fit (bis zum Schmelzpunkt) der beiden elektrogewonnenen Membranen aufgetragen. Es zeigt sich bis zu einer Temperatur von 313 K ein linearer Verlauf. Wird die Temperatur weiter erhöht, so schmelzen die Membranen auf und die Ionenmobilität verändert sich. Die Aktivierungsenergie für den Temperaturbereich zwischen 293 und 313 K der 18:3:1 Membran liegt mit 111 kJ/mol deutlich über der 36:8:1-Membran mit 62 kJ/mol.

Nicht nur eine gute Leitfähigkeit spielt für die Anwendung von Elektrolytmembranen in Festkörper-Lithiumionen-Akkumulatoren eine wichtige Rolle, sondern auch eine tatsächliche und stabile Lithiumionendiffusion durch die flüssigkeitsfreie Membran. Hierfür wurden die PEO:SN:LiBOB in symmetrische Li|PEO:SN:LiBOB|Li Zellen eingebaut und zwischen  $-1$  und  $1$  V bei 298 K zyklisiert. Abbildung

63 (A) zeigt die CV-Kurven der 18:3:1- und 36:8:1-Membranen beim ersten Zyklus. Für beide Proben wird ein annähernd symmetrisches Signal erhalten, was für eine reversible Lithiumionendiffusion durch die Membranen spricht.

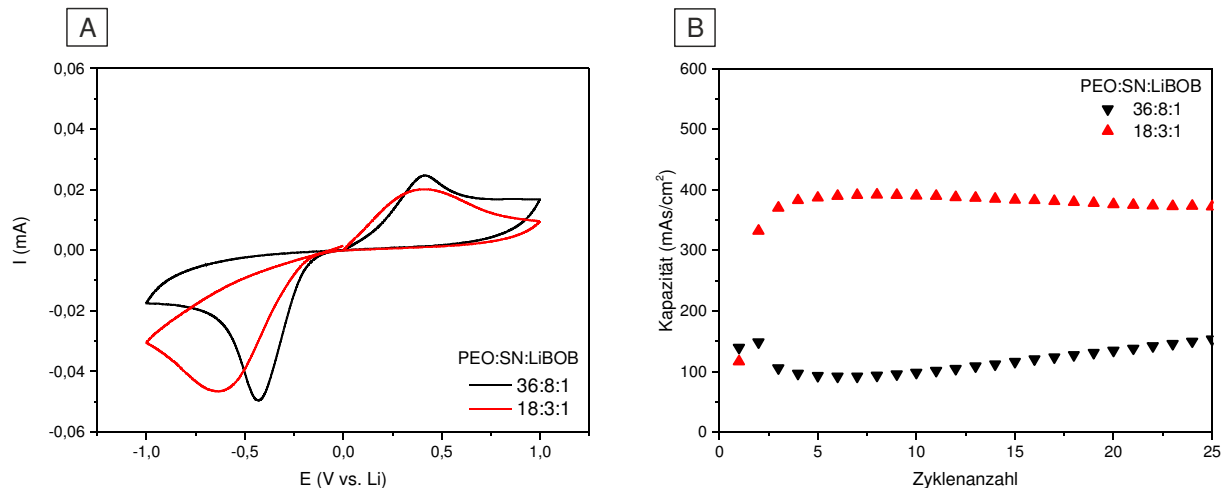


Abbildung 63: CV-Diagramme (1. Zyklus) (A) und Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklanzahl (B) von symmetrischen LiI (PEO:SN:LiBOB-Membranen) |Li Zellen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 (schwarz) und 36:8:1 (rot)). Gemessen bei 298 K, 0,1 mV/s und zwischen -1 und 1 V.

In Abbildung 63 (B) sind die aus den CV-Messungen ermittelten Kapazitäten gegen die Zyklanzahl aufgetragen. Es wurden insgesamt 25 Zyklen gemessen. Für beide Membranen stellte sich ab dem dritten Zyklus ein stationärer Zustand ein. Dies bedeutet, dass eine reversible Lithiumionendiffusion über 22 Zyklen stattfindet. Die Absolutwerte der Kapazitäten für die beiden Membranen können nicht direkt miteinander verglichen werden, da sie von der Dicke und dem Gewicht der Membranen abhängen und diese nicht identisch sind.

### 6.3 Übergreifende Diskussion

In Kapitel 6 wurde im System PEO:(SN):LiX das Anion X durch  $\text{BOB}^-$  ersetzt und sowohl SN-freie als auch SN-haltige elektrogewebene Membranen synthetisiert. Das Augenmerk dieses Teilprojekts lag auf dem Einfluss von Elektrogewebung und SN-Zugabe auf das System. Hierfür wurden zunächst PEO:LiBOB-Membranen mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen elektrogewoben und diese hinsichtlich ihrer Salzkonzentration auf ihre material- und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Für eine Verbesserung der Ionenleitfähigkeit und elektrochemischen Stabilität wurde SN zugemischt. Zunächst wurden elektrogewebene PEO:SN:LiBOB-Membranen mit maximaler SN-Konzentration bei maximaler noch spinnbarer Salzkonzentration synthetisiert. Im Anschluss wurden Membranen mit verringerter Salz- jedoch maximaler SN-Konzentration dargestellt und charakterisiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse des Systems PEO:(SN):LiBOB mit PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> und PEO:(SN):LiTFSI verglichen, diskutiert und eingeordnet.

Bei Betrachtung der Morphologie der PEO:(SN):LiBOB-Elektrolytmembranen illustrieren die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen, wie auch bei den anderen Systemen, ein dichtes, faserförmiges Gewebe mit Faserdurchmessern zwischen 1 und 4  $\mu\text{m}$ . Die röntgenographische Analyse zeigt, dass die reine, elektrogewebene PEO-Membran fast vollständig amorph ist. Bei Zugabe von LiBOB (beziehungsweise LiBF<sub>4</sub> oder LiTFSI) und SN kristallisiert das PEO teilweise wieder aus. Jedoch treten weder in den Röntgenpulverdiffraktogrammen von PEO:LiBOB noch in denen von PEO:SN:LiBOB Reflexe auf, die einer unerwünschten, kristallinen (PEO)<sub>x</sub>LiBOB-Phase zugeordnet werden könnten. Diese Beobachtung konnte auch bei den anderen Systemen gemacht werden. Die Thermogramme der PEO:(SN):LiBOB-Membranen ergaben hingegen um bis zu 24 K niedrigere Schmelzpunkte der salzhaltigen, amorphen Phasen im Vergleich zu PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>- und PEO:(SN):LiTFSI-Membranen.

Eine der wichtigsten Kenngrößen für den Einsatz von PEO-basierten Festkörperelektrolyten in Lithiumionen-Akkumulatoren ist die Ionenleitfähigkeit. In Abbildung 64 sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der 18:1 PEO:LiX- (A) und der 36:8:1 PEO:SN:LiX- (X: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BOB<sup>-</sup>) (B) Membranen zusammengefasst. Für die SN-freien PEO:LiBF<sub>4</sub>- und PEO:LiBOB-Proben ergeben sich bei 293 K identische Leitfähigkeiten von  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm, wohingegen die PEO:LiTFSI-Membran eine um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit besitzt. Wird die Temperatur auf 328 K erhöht, so weisen alle Membranen um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten auf, wobei die PEO:LiBOB-Membran gegenüber der PEO:LiBF<sub>4</sub>-Probe eine geringfügig größere Leitfähigkeit besitzt ( $6 \cdot 10^{-5}$  vs.  $4 \cdot 10^{-5}$  S/cm). Dies hängt mit dem niedrigeren Schmelzpunkt der PEO:LiBOB- im Vergleich zur PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran zusammen (315 vs. 330 K). Bei Zugabe von SN zu den Systemen konnten bei 293 K für eine 36:8:1 PEO:SN:LiTFSI- und eine PEO:SN:LiBOB-Membran praktisch identische Leitfähigkeiten von  $2 \cdot 10^{-5}$  beziehungsweise  $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm gemessen werden. Die Ausnahme stellt hier die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran

dar, sie besitzt bei 293 K eine um eine Größenordnung höhere Ionenleitfähigkeit. Durch Erhöhung der Temperatur auf 328 K stiegen die Leitfähigkeiten unterschiedlich stark an. Es ergeben sich für die LiTFSI-, LiBOB- und LiBF<sub>4</sub>-haltigen Membranen Leitfähigkeiten von  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  beziehungsweise  $8 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Auch hier spielen die unterschiedlichen Schmelzpunkte eine Rolle (322 K, 310 K, 329 K), da die Membranen unterschiedlich schnell aufgeschmolzen sind und dadurch die Leitfähigkeit positiv beeinflusst wird. Beim Gegenüberstellen der Arrhenius-Graphen, sowohl der SN-freien als auch SN-haltigen Elektrolytmembranen, zeigten sich für die Membranen mit LiBOB die höchsten Aktivierungsenergien von 96 für die SN-freien beziehungsweise 62 kJ/mol für die SN-haltigen. Für die anderen Salze (LiBF<sub>4</sub> beziehungsweise LiTFSI) ergaben sich für die SN-freien Membranen Aktivierungsenergien von 73 und 77 kJ/mol und für die SN-haltigen 35 und 56 kJ/mol.

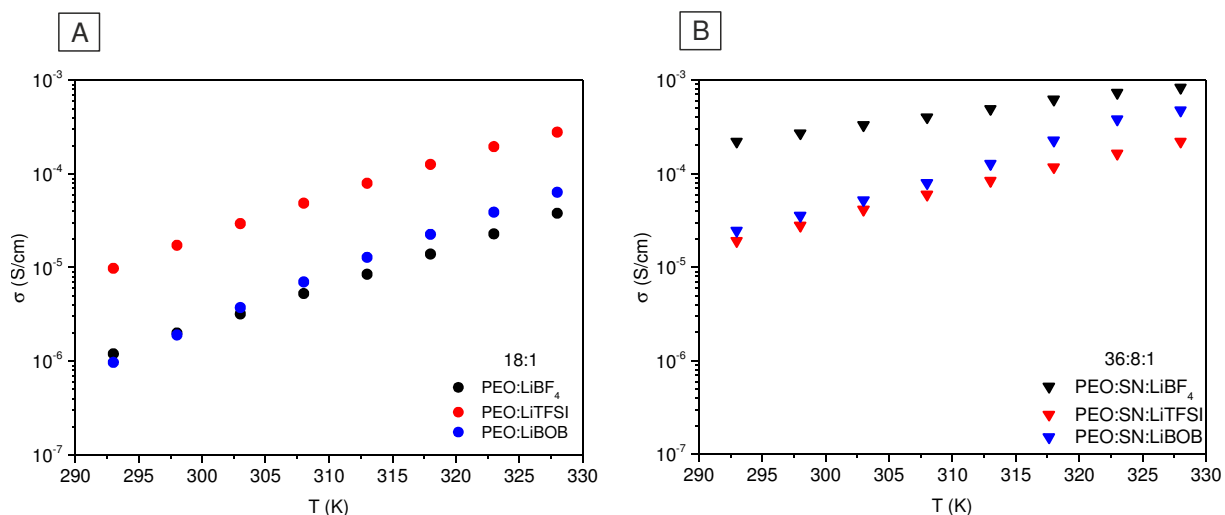


Abbildung 64: Temperaturabhängige Ionenleitfähigkeiten der 18:1 PEO:LiX- (A) und 36:8:1 PEO:SN:LiX-Membranen (B). X: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup>, BOB<sup>-</sup>.

Neben der impedanzspektroskopischen Untersuchung wurde eine PEO:SN:LiBOB-Membran (18:3:1) mittels statischer <sup>7</sup>Li und <sup>11</sup>B-NMR-Spektroskopie untersucht. Der Verlauf der temperaturabhängigen Linienbreiten und die daraus ermittelten Onset-Temperaturen geben Aufschluss über die Li<sup>+</sup>- und BOB<sup>-</sup>-Dynamiken. Abbildung 65 verbildlicht den Verlauf der statischen <sup>7</sup>Li-Linienbreiten und Abbildung 66 den der statischen <sup>11</sup>B-Linienbreiten für eine PEO:SN:LiBOB-Membran im Vergleich mit einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>- und PEO:SN:LiTFSI-Membran. Eine grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie der Li- und B-Dynamik kann mittels Waugh-Fedin-Beziehung (siehe Gleichung (3), Kapitel 4.2.3) ermittelt werden. Die PEO:SN:LiBOB-Membran weist sowohl für die Dynamiken des <sup>7</sup>Li-Kations als auch für die des <sup>11</sup>B-Anions um circa 20 K beziehungsweise 10 K höhere Onset-Temperaturen auf als für die

vergleichbare Membran mit  $\text{LiBF}_4$  beziehungsweise  $\text{LiTFSI}$ . Hieraus ergeben sich für die PEO:SN:LiBOB Membran Aktivierungsenergien von 39 ( $^7\text{Li}$ -Kation) beziehungsweise 40 kJ/mol ( $^{11}\text{B}$ -Anion). Damit besitzt das Kation und das Anion der PEO:SN:LiBOB-Membran die höheren Aktivierungsenergien und damit die geringeren Ionenmobilitäten im Vergleich zu den beiden anderen Systemen mit  $\text{LiBF}_4$  und  $\text{LiTFSI}$ . Der Trend für die Ionenmobilitäten stimmt mit dem aus der Impedanzspektroskopie überein.

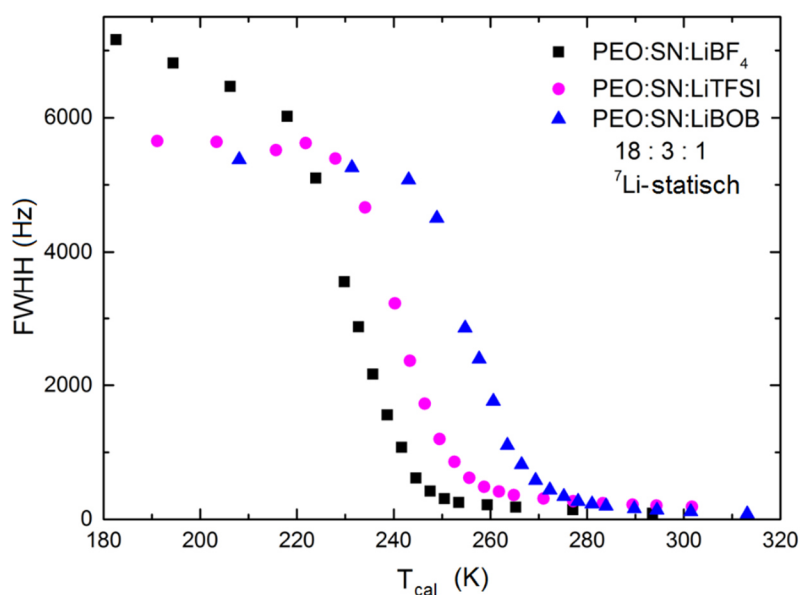


Abbildung 65: Verlauf der statischen  $^7\text{Li}$ -Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membran (X:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ ,  $\text{BOB}^-$ ) mit 18:3:1-Zusammensetzung.

Neben einer guten Ionenleitfähigkeit spielt auch die elektrochemische Stabilität und eine reversible Lithiumionendurchlässigkeit der Elektrolytmembranen über mehrere Zyklen eine wichtige Rolle. Sowohl bei den  $\text{LiBF}_4$ - als auch bei den  $\text{LiTFSI}$ -basierten Membranen kann ausschließlich bei den SN-haltigen Membranen eine gute Zyklenstabilität erreicht werden, wobei erst ab dem 15. Zyklus die Lithiumionendiffusion in eine Art Gleichgewichtszustand übergeht. Im Gegensatz dazu stehen die PEO:LiBOB-Membranen, welche auch ohne SN-Zusatz eine stabile und reversible Lithiumionendiffusion ab dem sechsten Zyklus zeigen. Die Lithiumionendiffusion durch die PEO:SN:LiBOB-Membranen befindet sich bereits ab dem dritten Zyklus in einem konstanten Zustand.

Durch den Einsatz des Leitsalzes LiBOB im elektrogenesponnenen System PEO:SN:LiX, war es möglich, vor allem bei den SN-freien PEO:LiBOB Membranen eine deutliche Steigerung der elektrochemischen Stabilität zu erreichen. Auch die Ionenleitfähigkeit zeigte leichte Verbesserungen gegenüber den

PEO:SN:LiTFSI Membranen. Jedoch bedarf es diesbezüglich noch weitere Verbesserungen, zum Beispiel durch den Zusatz von inerten, nanoskaligen Oxiden.<sup>17</sup>

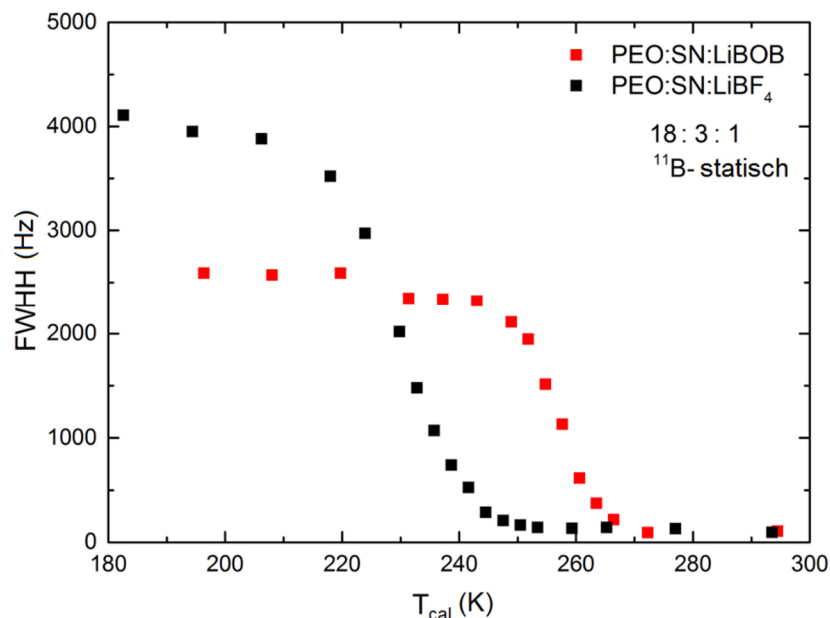


Abbildung 66: Verlauf der statischen  $^{11}\text{B}$ -Linienbreite als Funktion der Temperatur für PEO:SN:LiX-Membranen (X:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BOB}^-$ ) mit 18:3:1 Zusammensetzung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei den Systemen mit LiTFSI und LiBOB das PEO:Salz-Verhältnis soweit optimiert wurde, dass selbst durch Zugabe von SN keine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeiten erreicht wurde. Im Gegensatz dazu steht das System mit  $\text{LiBF}_4$ , denn hier wurde beobachtet, dass durch Hinzumischen von SN eine signifikante Steigerung der Leitfähigkeiten im Vergleich mit den SN-freien PEO: $\text{LiBF}_4$ -Membranen erzielt wurde.



## 7 PEO-basierte NaBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen

Polymerelektrolyte sind nicht nur geeignet für Lithiumionen-Akkumulatoren, sondern eignen sich auch für die Anwendung als flüssigkeitsfreie Separator-Elektrolyte in Natriumionen-Akkumulatoren. PEO zeichnet sich zum einen durch seine gute Löslichkeit von Alkalisalzen (hohes Dissoziationsvermögen) und zum anderen durch sein geringes Gewicht, seine mechanische Stabilität und große Flexibilität, was die Zellkonstruktion betrifft, aus.<sup>10, 11, 34, 35</sup> Analog zu den Lithiumsalzen (LiPF<sub>6</sub>, LiI, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>) wurden die entsprechenden Natriumsalze in dem System PEO:NaX eingesetzt und untersucht.

Bereits 1981 stellten Shriver *et al.* einen 4,5:1 PEO:NaBF<sub>4</sub>-Elektrolyten vor, welcher bei 303 K eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-7}$  und bei 363 K von  $7 \cdot 10^{-5}$  S/cm besitzt. Zusätzlich wurde gezeigt, dass PEO:NaBF<sub>4</sub>, genau wie PEO:LiBF<sub>4</sub> zur Ausbildung von kristallinen (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Komplexen neigt, was zu einer Verringerung der Leitfähigkeiten führt.<sup>40, 41</sup> Daher ist es notwendig, kristalline Phasen zu minimieren. Hashmi *et al.* untersuchten das System PEO:NaPF<sub>6</sub>. Hierbei konnte die höchste Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-6}$  S/cm für eine molare Zusammensetzung von 15:1 bei RT erreicht werden.<sup>39</sup> Zihlif *et al.* ermittelten für eine 19:1 PEO:NaI SC-Probe eine Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-7}$  S/cm bei 303 K. Eine PEO:NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> SC-Probe zeigte bei 363 K eine Leitfähigkeit von  $4 \cdot 10^{-4}$  S/cm.<sup>37</sup> Patel *et al.* untersuchten den Einfluss von SN auf das System PEO:NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Hierbei zeigte sich, dass durch den Zusatz von SN (PEO:SN:NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 6:3:1 molares Verhältnis) die RT-Leitfähigkeit der Solution Casting Proben von  $3 \cdot 10^{-6}$  auf  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm gesteigert werden konnte. Diese Leitfähigkeitssteigerungen werden durch die Minimierung der kristallinen Anteile an PEO beziehungsweise des Polymer-Salz-Komplexes durch den SN-Zusatz begünstigt.<sup>47</sup>

In diesem Kapitel wurde in dem System PEO:(SN):YBF<sub>4</sub> das Kation (Y) durch Na<sup>+</sup> ersetzt und elektrogesponnene PEO:NaBF<sub>4</sub>-Elektrolytmembranen mit und ohne SN synthetisiert. Anschließend wurde der Einfluss von Elektrospinning und SN-Zusatz auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften untersucht, die erhaltenen Ergebnisse mit dem System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> verglichen und eingeordnet.

## 7.1 Untersuchung des Systems PEO:NaBF<sub>4</sub>

Im folgenden Kapitel wurden PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit 18:1 und 36:1 Zusammensetzung via Elektrosponning dargestellt und mittels REM, DSC, XRD und elektrochemischer Methoden charakterisiert. Im Vergleich zu der aus der Literatur bekannten SC-Methode soll der Einfluss von Elektrosponning auf dieses System untersucht werden.

### 7.1.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:NaBF<sub>4</sub>

Für die Untersuchung des Systems PEO:NaBF<sub>4</sub> wurden Membranen mit zwei unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen via Elektrosponning synthetisiert. Der limitierende Faktor für die eingesetzte Salzmenge ist das Elektrosponning. Hierbei war es möglich, ein maximales PEO:NaBF<sub>4</sub>-Verhältnis von 18:1 zu spinnen. Um den Einfluss der Salzkonzentration auf die material- und elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde im nächsten Schritt die Salzkonzentration halbiert.

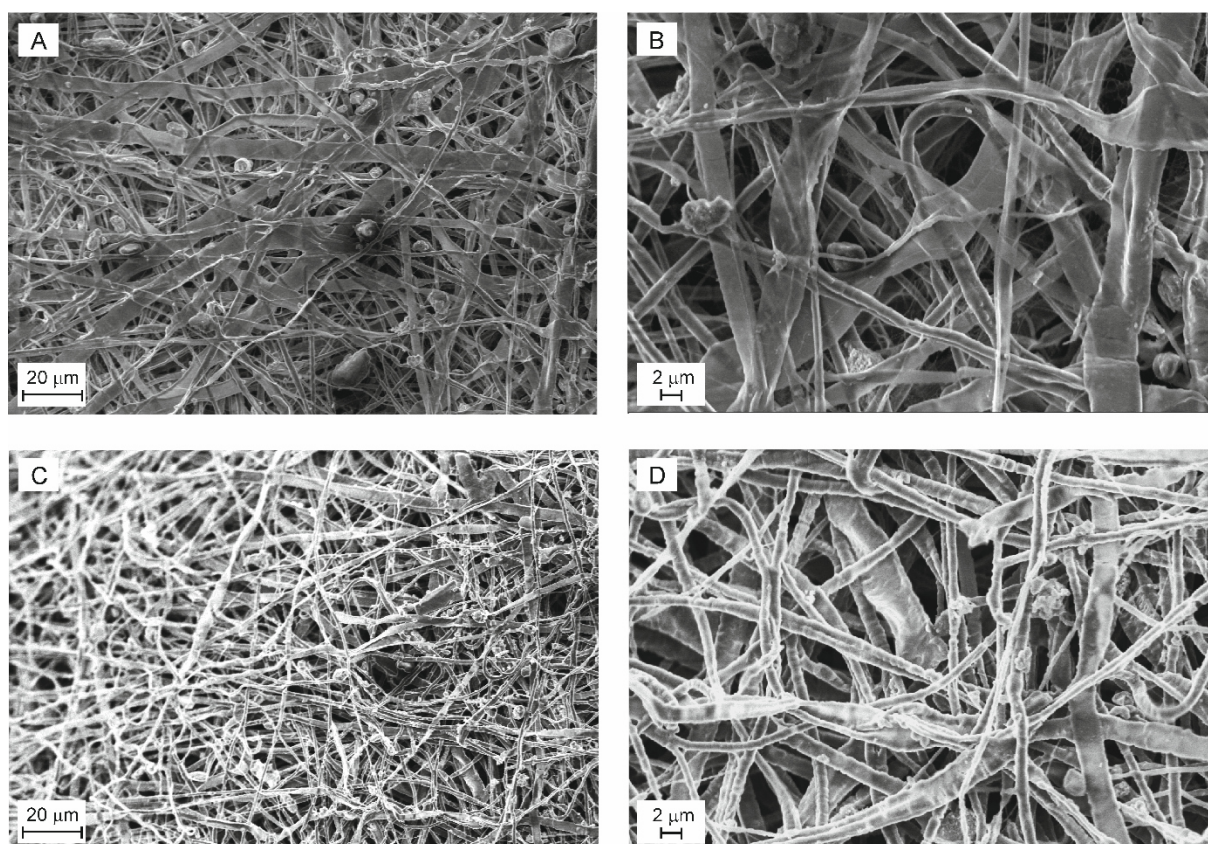


Abbildung 67: REM-Aufnahmen der PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membrane mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen, A/B: einer 36:1-Membran, C/D: einer 18:1-Membran.

In Abbildung 67 sind die REM-Aufnahmen einer elektrogewonnenen 36:1 (A, B) und 18:1 (C,D) PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran bei unterschiedlichen Vergrößerungen illustriert. Für beide Membranen ergibt sich bei identischen externen Geräteparametern (17 kV, 2 mL/h, 0,9 mm Düsendurchmesser, 12 cm Düsen-Kollektor-Abstand, Flachbettkollektor) ein dichtes, faserförmiges Gewebe mit Faserdurchmesser zwischen 1 und 5 µm. Bei genauerer Betrachtung der Faserformen zeigen sich sowohl dünnere, im Durchschnitt runde und breitere, bandähnliche Fasern. Die bandähnlichen Formen entstehen immer dann, wenn das Lösungsmittel beim Spinningprozess zu schnell verdampft.<sup>60</sup> Die Dicke der Membranen kann durch die Spinningdauer eingestellt werden und liegt zwischen 70 und 77 µm.

Shriver *et al.* haben bereits 1981 gezeigt, dass die Ausbildung kristalliner PEO:NaBF<sub>4</sub>-Komplexe zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führt.<sup>40,41</sup> Des Weiteren hat eine hohe Segmentmobilität der PEO-Ketten einen positiven Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit, wodurch die Anteile an kristallinem PEO ebenfalls auf ein Minimum reduziert werden müssen.<sup>100</sup>

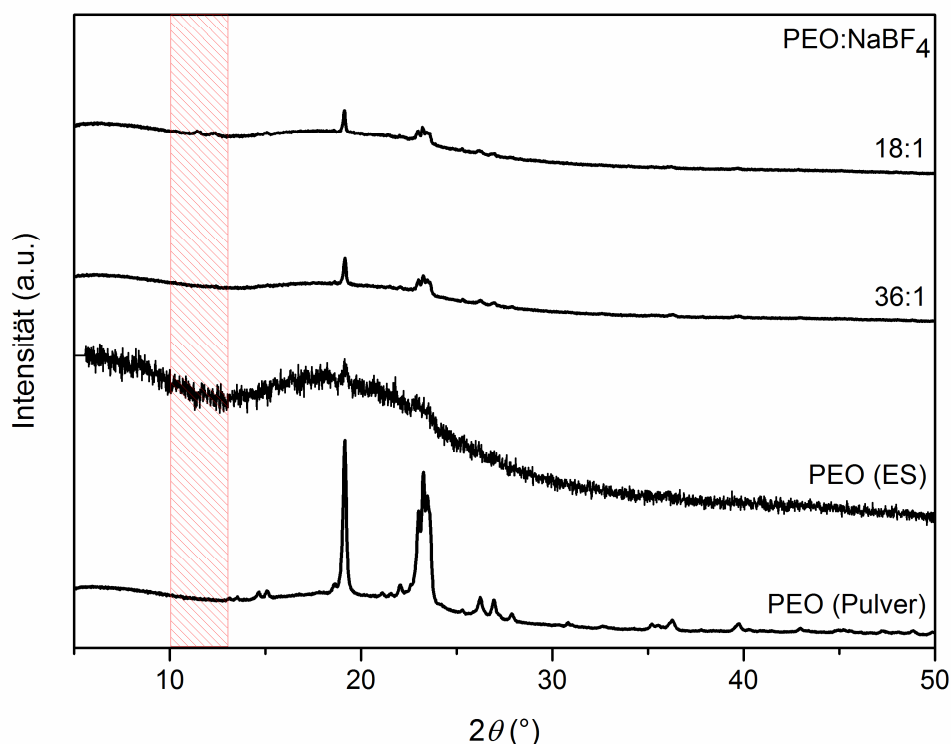


Abbildung 68: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogewonnenen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (36:1 und 18:1). Als Referenz sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, pulverförmigem und elektrogewonnenem (ES) PEO dargestellt. Raumtemperaturmessungen mit Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Monochromator).

Um die elektrogewonnenen Elektrolytmembranen auf ihre Kristallinität zu untersuchen, wurden sie mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Abbildung 68 fasst die Röntgenpulverdiffraktogramme der 36:1- und 18:1-Membranen, im Vergleich mit denen von reinem, elektrogewonnenen und pulverförmigen PEO, zusammen. Für alle Messungen wurde das gleiche Messprogramm und die gleiche Probenmenge verwendet. Beim Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme ist zu erkennen, dass die reine, elektrogewonnene Membran einen hohen amorphen Untergrund aufweist, wobei ausschließlich der Hauptreflex von PEO bei  $19^\circ 2\theta$  sichtbar ist. Durch Zugabe von NaBF<sub>4</sub> kristallisiert PEO teilweise wieder aus. Jedoch ist die Kristallisation bei beiden Elektrolytmembranen im Vergleich zu pulverförmigem, kristallinem PEO stark unterdrückt. Beide Elektrolytmembranen weisen Reflexe auf, die dem Reflexmuster von reinem, kristallinem PEO entsprechen. Bei der salzreicheren Elektrolytmembran (18:1) sind zwei zusätzliche Reflexe zwischen  $10$  und  $15^\circ 2\theta$  (rot-schraffierter Bereich) zu erkennen. Die zusätzlichen Reflexe entsprechen in der Lage der Hauptreflexe des (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Komplexes (siehe Abbildung 15). Daher kann davon ausgegangen werden, dass auch bei der 18:1 PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran ein geringer Anteil eines (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Komplexes vorliegen muss. Bei der 36:1 Membran treten keine Reflexe im rot-schraffierten Bereich auf. Dies hängt mit der geringeren NaBF<sub>4</sub>-Konzentration zusammen, wodurch sich keine kristalline (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Phase ausbilden kann.

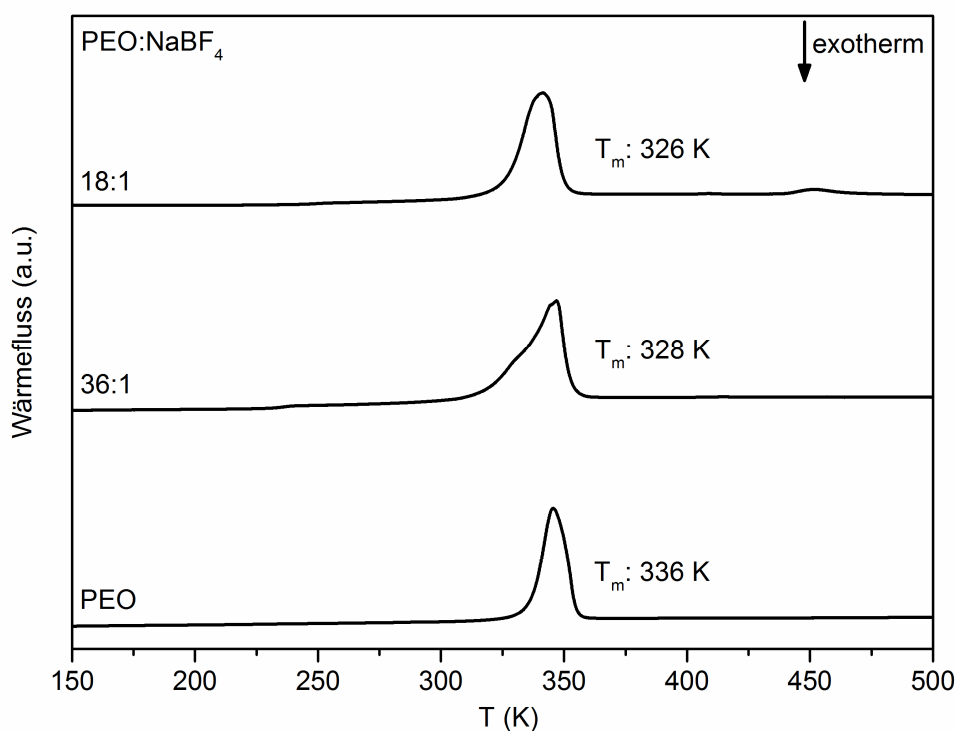


Abbildung 69: DSC-Kurven der elektrogewonnenen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (36:1 und 18:1) im Temperaturbereich zwischen 150 und 500 K und den zugehörigen Schmelzpunkten (T<sub>m</sub>). Zum Vergleich ist die DSC-Kurve von reinem, pulverförmigem PEO dargestellt.

In Abbildung 69 sind die Thermogramme der zwei PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen (36:1 und 18:1) und das von reinem, pulverförmigen PEO mit entsprechenden Schmelzpunkten ( $T_m$ ) dargestellt. Die Schmelzpunkte entsprechen den Onset-Temperaturen der endothermen Signale. Bei Betrachtung der DSC-Kurve der 18:1-Membran zeigt sich ein endothermes Signal bei 326 K. Dieses entspricht dem Schmelzpunkt der Elektrolytmembran. Der ermittelte Schmelzpunkt liegt 10 K unterhalb dessen von reinem PEO. Der Schmelzpunkt für den kristallinen (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Komplex kann mittels DSC auf Grund der geringen Probenmenge nicht detektiert werden. Das Thermogramm der 36:1-Membran zeigt ein sehr breites Signal, welches eine Onset-Temperatur von 328 K besitzt.

### 7.1.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:NaBF<sub>4</sub>

Für die Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten wurden alle PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen impedanzspektroskopisch im Temperaturbereich zwischen 293 und 328 K untersucht. Abbildung 70 fasst die Nyquist Diagramme für eine 36:1- (A) und 18:1- (B) Elektrolytmembran zwischen 298 und 328 K zusammen, wobei in der Detailansicht die der 318 und 328 K Messungen dargestellt sind.

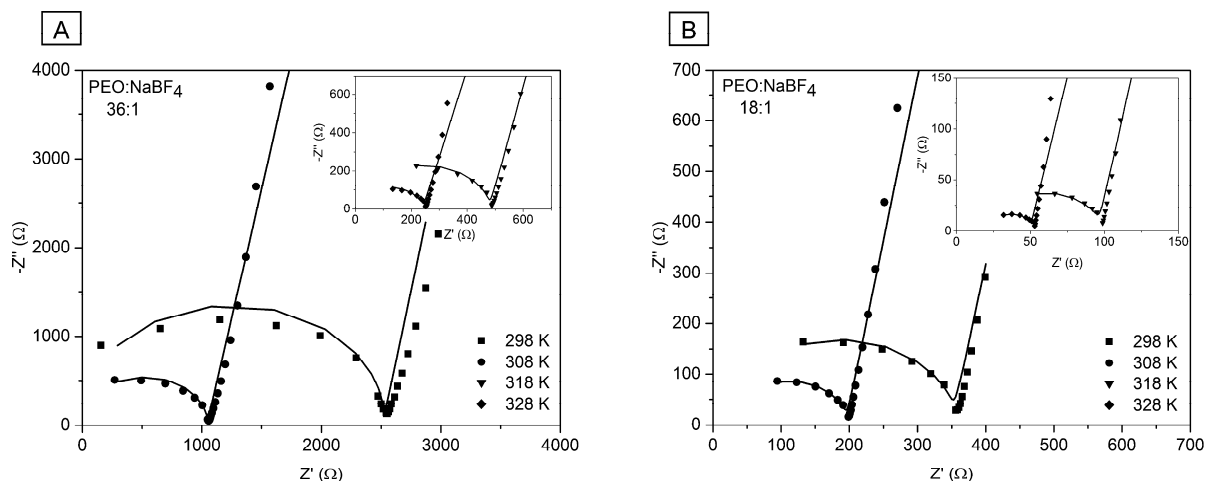


Abbildung 70: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen, A: 36:1 und B: 18:1. Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

Alle Messkurven wurden mit einem (RQ)Q Ersatzschaltbild gefittet und die erhaltenen Fit-Kurven als durchgezogene Linien in die Graphen eingezeichnet. Bei allen Nyquist-Diagrammen ist ein Halbkreis im Hochfrequenzbereich zu erkennen, dessen Durchmesser mit der Temperatur abnimmt. Der Schnittpunkt des Halbkreises mit der X-Achse entspricht dem komplexen Widerstand ( $Z'$ ) der Membranen. Das

heißt, je kleiner der komplexe Widerstand ist desto höher ist die Leitfähigkeit. Da beide Elektrolytmembranen eine fast identische Dicke (70 bzw. 77  $\mu\text{m}$ ) besitzen, können die komplexen Widerstände ( $Z$ ) miteinander verglichen werden. Die 18:1 Membran weist über den kompletten Temperaturbereich deutlich kleinere Widerstände auf.

In Abbildung 71 (A) sind die aus der Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten der 36:1 und 18:1 PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen gegen die Temperatur aufgetragen. Für beide Elektrolytmembranen steigen die Leitfähigkeiten linear mit der Temperatur, wobei sich für beide Membranen die Leitfähigkeiten zwischen 293 und 328 K um eine Größenordnung erhöhen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die 18:1 Membran deutlich höhere Leitfähigkeiten über den gesamten Temperaturbereich besitzt. Beim Vergleich der Leitfähigkeiten bei 298 K ergibt sich für eine 36:1-Membran  $6 \cdot 10^{-6}$  und für eine 18:1-Membran  $4 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Hashmi *et al.* haben die höchste RT-Leitfähigkeit von  $5 \cdot 10^{-6}$  S/cm (298 K) bei einer 15:1 PEO:NaPF<sub>6</sub> SC-Probe gemessen.<sup>39</sup> Wird die Temperatur auf 303 K erhöht, so ergeben sich für eine 36:1- beziehungsweise 18:1-Membran Leitfähigkeiten von  $1 \cdot 10^{-5}$  und  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Eine 4,5:1 SC-Probe von Shriver *et al.* zeigte bei 303 K eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-7}$  S/cm. Bei dieser Zusammensetzung hat sich vermutlich hauptsächlich eine kristalline (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Phase ausgebildet, welche deutlich schlechtere Leitfähigkeiten zeigt.<sup>40, 41</sup> Die deutlich höheren Leitfähigkeiten der elektrogenesponnenen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen hängen somit vor allem mit dem Unterdrücken kristalliner (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Phasen zusammen (siehe Abbildung 68) beziehungsweise dem geringen Grad an auskristallisiertem PEO. Durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 328 K konnten die Leitfähigkeiten der elektrogenesponnenen 36:1- und 18:1-Membranen auf ein Maximum von  $6 \cdot 10^{-5}$  beziehungsweise  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm gesteigert werden.

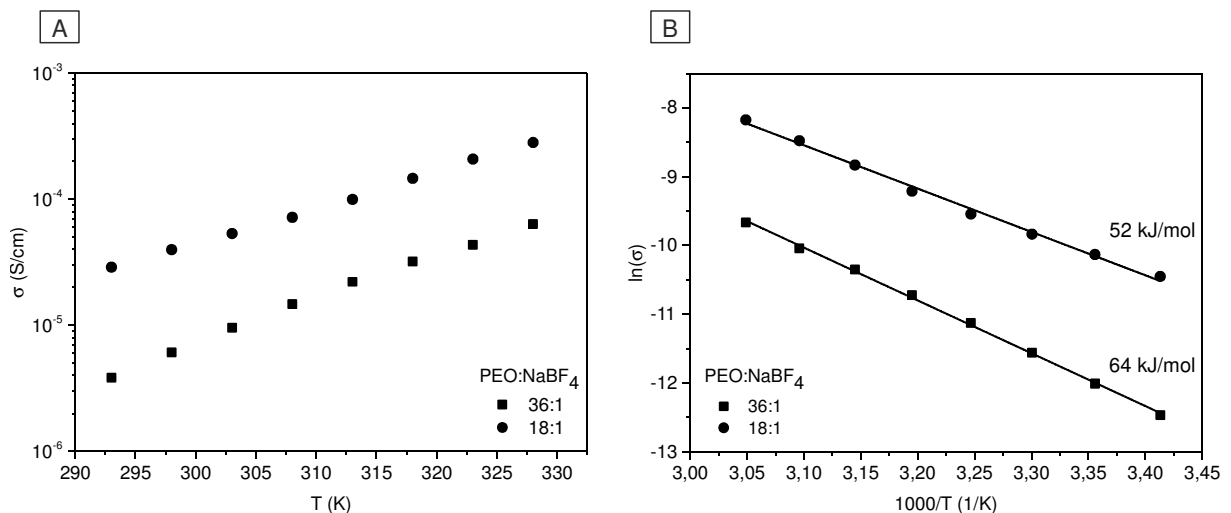


Abbildung 71: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit 18:3:1- und 36:8:1-Zusammensetzung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es durch Elektrospinning möglich war, eine 18:1-Membran zu synthetisieren, welche um eine Größenordnung höhere Raumtemperaturleitfähigkeit im Vergleich zu SC-Proben mit vergleichbarer Zusammensetzung zeigt. In Abbildung 71 (B) sind die Arrhenius-Graphen der zwei PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen dargestellt. Es zeigt sich für beide Proben ein linearer Verlauf, wobei die bestimmten Aktivierungsenergien eine 36:1- beziehungsweise 18:1-Membran bei 64 und 52 kJ/mol liegen. Dieser Trend bestätigt den der Leitfähigkeiten und zeigt ebenfalls, dass die 18:1-Membran die leitfähigere Probe mit der geringeren Aktivierungsenergie ist.

Von den PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen wurde ebenfalls versucht symmetrische NaI Elektrolytmembran I/Na Zellen zu bauen und diese zu zyklisieren. Jedoch war es bis jetzt noch nicht möglich, durch Anlegen eines Potentials Na<sup>+</sup>-Ionen reversibel durch die Membran diffundieren zu lassen.

## 7.2 Untersuchung des Systems PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>

Patel *et al.* untersuchten den Einfluss von SN auf das System PEO:NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Hierbei zeigte sich, dass durch den Zusatz von SN (PEO:SN:NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 6:3:1 molares Verhältnis) die RT-Leitfähigkeiten der Solution Casting Proben von  $3 \cdot 10^{-6}$  auf  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm erhöht werden konnten.<sup>47</sup> Auf Grund dieser deutlichen Steigerung der Leitfähigkeiten durch SN-Zusatz wurden einerseits eine elektrogewebene PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit maximaler SN-Konzentration bei maximaler Salzkonzentration (18:3:1) und andererseits eine Elektrolytmembran mit reduzierter Salzkonzentration bei maximaler SN-Konzentration (36:8:1) synthetisiert. Die Untersuchung der elektrogewebenen Elektrolytmembranen erfolgte mittels REM, XRD, DSC und Impedanzspektroskopie.

### 7.2.1 Materialcharakterisierung des Systems PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>

Für die Untersuchung des System PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> wurden zwei Elektrolytmembranen mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen synthetisiert. Der limitierende Faktor für die Zusammensetzungen ist der Elektrogewebeprozess. Bei einem maximalen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Verhältnis von 18:1 ergab sich eine maximal noch zu gewebende molare Zusammensetzung mit SN von 18:3:1 (PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>). Durch weitere Erhöhung der SN-Menge wurde eine maximal noch gewebbare Zusammensetzung von 36:8:1 erzielt. Bei weiterer Zugabe von SN stellte sich kein kontinuierlicher Gewebeprozess ein, die Lösung wurde versprüht und es konnten keine faserförmigen Membranen erhalten werden. Das Gleiche gilt für eine Erhöhung der Salzmenge.

In Abbildung 72 sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der elektrogewebenen 18:3:1 (A) und 36:8:1 (B) PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen illustriert. Die Darstellung der Elektrolytmembranen erfolgte bei identischen externen Elektrogewebeparametern (17 kV, 2 mL/h, 12 cm Düsen-Kollektor-Abstand, 0,9 mm Düsendurchmesser, Flachbettkollektor). Es ergaben sich Membrandicken zwischen 67 und 167  $\mu\text{m}$  variiert. Die Struktur beider Membranen zeigt ein dichtes, faserförmiges Gewebe, wobei die Faserdurchmesser der 18:3:1-Membran zwischen 0,5 und 2  $\mu\text{m}$  schwanken. Die Faserdurchmesser der 36:8:1-Membran liegen zwischen 0,25 und 2,5  $\mu\text{m}$  und befinden sich damit in einer ähnlichen Größenordnung. Es ist festzuhalten, dass die Faserdurchmesser hauptsächlich durch die externen Geräteparameter beeinflusst werden und weniger durch die Zusammensetzung der Gewebelösung.



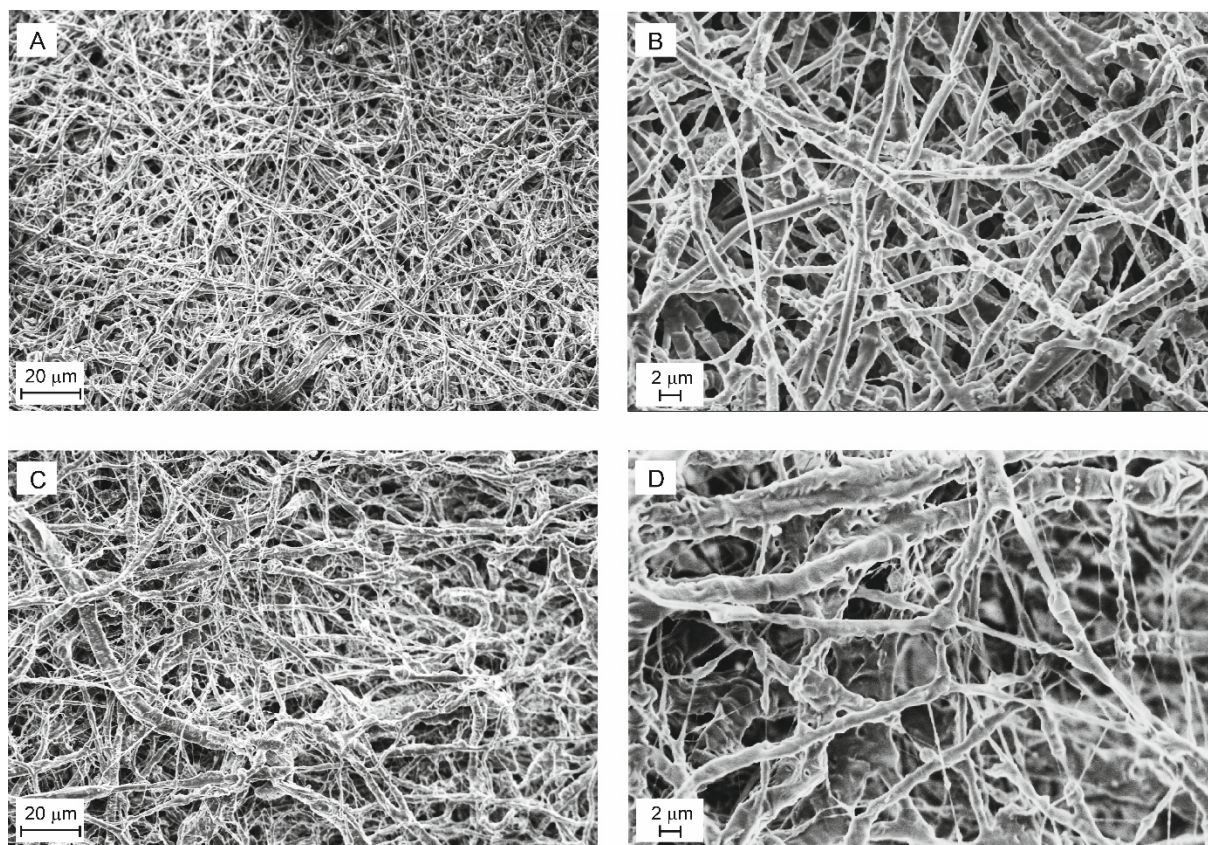


Abbildung 72: REM-Aufnahmen der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Vergrößerungen, A/B: einer 18:3:1-Membran, C/D: einer 36:8:1-Membran.

Eine hohe Ionenleitfähigkeit der Elektrolytmembranen ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz in Natriumionen-Akkumulatoren. Um dies zu gewährleisten, wurde gezeigt, dass durch die Minimierung der kristallinen Anteile an PEO beziehungsweise des kristallinen Polymer-Salz-Komplexes hohe Leitfähigkeiten begünstigt sind.<sup>47</sup> Auf Grund dessen wurden alle PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Um die auftretenden Reflexe besser zuordnen zu können, sind zusätzlich die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, elektrogewonnenem und reinem, pulverförmigem PEO dargestellt. Bei allen Proben wurden das gleiche Messprogramm und die identischen Probenmengen verwendet. Es ist zu beobachten, dass die reine, elektrogewonnene Membran einen hohen amorphen Untergrund besitzt, wobei ausschließlich der Hauptreflex von kristallinem PEO bei  $19^\circ 2\theta$  zu erkennen ist. Durch Zugabe von NaBF<sub>4</sub> und SN kristallisiert PEO teilweise wieder aus. Dies zeigt sich dadurch, dass bei beiden Elektrolytmembranen das Reflexmuster von kristallinem PEO zu erkennen ist. Jedoch zeigen beide Elektrolytmembranen immer noch einen leicht erhöhten, amorphen Untergrund. Auffällig ist, dass bei der salzreichen 18:3:1-Membran zwei zusätzliche Reflexe mit geringer Intensität im Bereich zwischen  $10$  und  $15^\circ 2\theta$  auftreten (rot-schraffierter Bereich). In Kapitel 4.1.1 (Abbildung 15) waren diese zwei Reflexe ebenfalls bei dem kristallinen (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Komplex zu beobachten. Dies

spricht dafür, dass bei der 18:3:1 PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran kristalline Anteile eines (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Komplexes vorliegen.

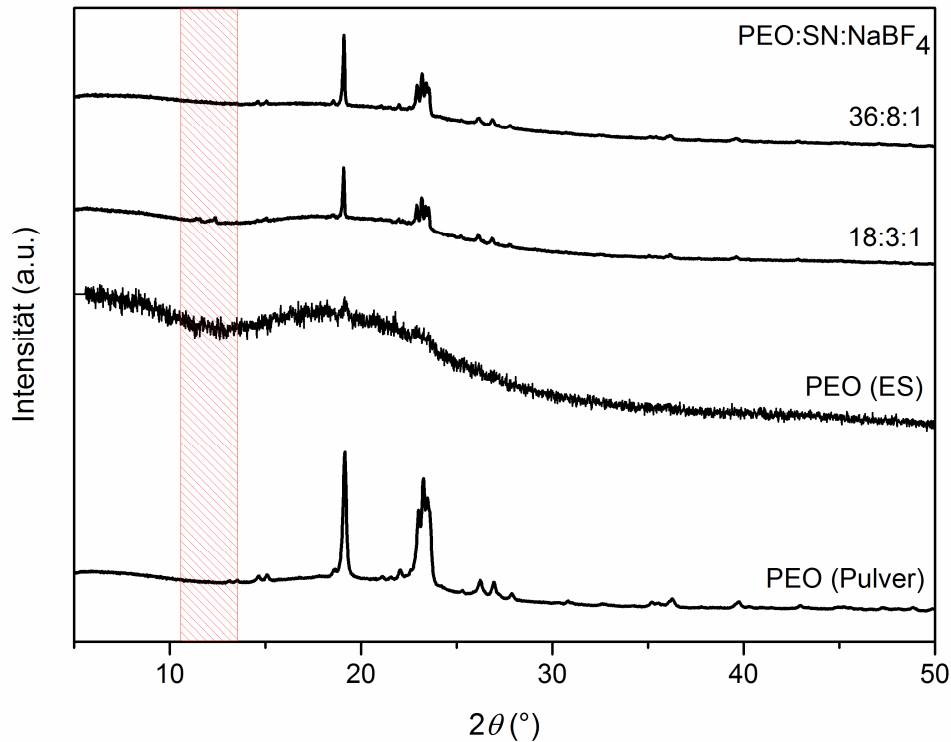


Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramme der elektrogewonnenen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1). Als Referenz sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem, pulverförmigem und elektrogewonnenem (ES) PEO dargestellt. Raumtemperaturmessung mit Cu-K $\alpha$ 1-Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Germanium-Monochromator).

Für die Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden alle Elektrolytmembranen mittels DSC untersucht und die erhaltenen Thermogramme zusammen mit denen von reinem, pulverförmigem PEO und SN in Abbildung 74 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Schmelz- ( $T_m$ ) und Glasübergangspunkte ( $T_g$ ) in die Abbildung eingetragen. Die Schmelzpunkte entsprechen den Onset-Temperaturen der endothermen Signale. Für beide Elektrolytmembranen ergibt sich ein sehr breites endothermes Signal. Der ermittelte Schmelzpunkt der 18:3:1-Membran mit 325 K liegt deutlich unterhalb dessen von PEO mit 336 K beziehungsweise dessen von SN mit 330 K. Ein zusätzliches endothermes Signal für den Schmelzpunkt der kristallinen (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Phase ist im Thermogramm nicht zu erkennen. Dies hängt mit der zu geringen Menge zusammen, welche damit mittels DSC nicht detektiert werden können. Durch eine weitere Erhöhung der SN-Konzentration auf eine molare Zusammensetzung von 36:8:1 sinkt der Schmelzpunkt weiter auf 319 K ab. Beide Elektrolytmembranen weisen je ein schwaches, endothermes

Signal auf, welches dem Glasübergangspunkt entspricht. Dieser liegt bei der 18:3:1-Membran bei 236 und bei der 36:8:1-Membran bei 226 K. Glasübergangstemperaturen können immer dann beobachtet werden, wenn amorphe, polymerhaltige Phasen vorliegen.<sup>93</sup> Das bedeutet, dass bei beiden Elektrolytmembranen salzhaltige, amorphe Phasen vorliegen müssen.

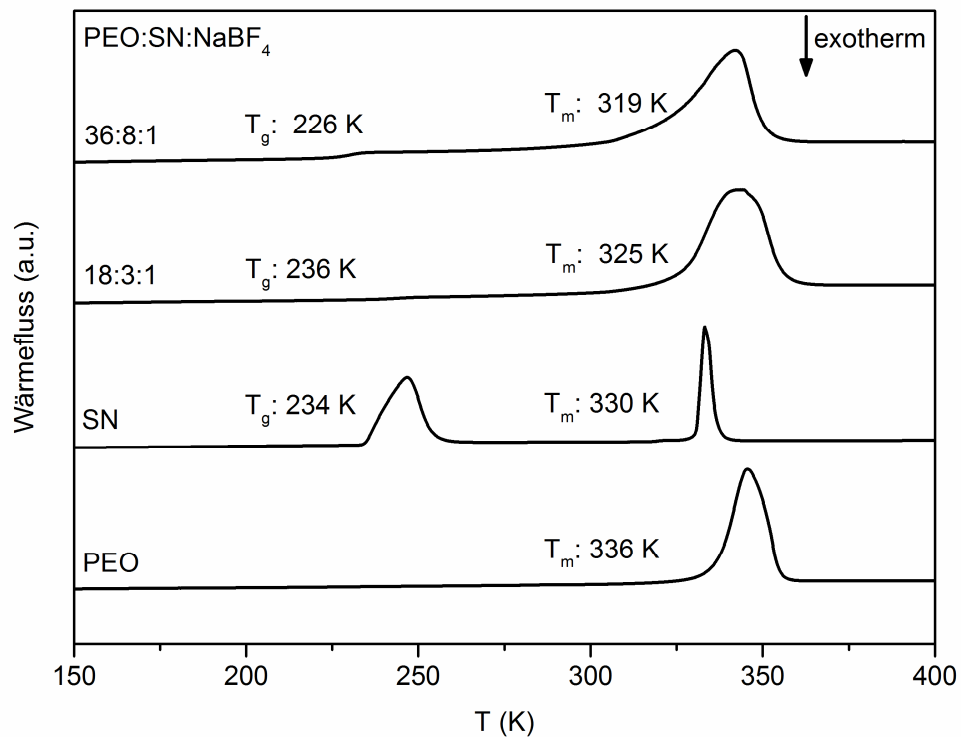


Abbildung 74: DSC-Kurven der elektrogesponnenen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (18:3:1 und 36:8:1) im Temperaturbereich zwischen 150 und 400 K. Zum Vergleich sind die DSC-Kurven von SN und reinem, pulverförmigem PEO dargestellt.

### 7.2.2 Elektrochemische Charakterisierung des Systems PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>

Für die Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten wurden alle PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen impedanzspektroskopisch zwischen 293 und 328 K untersucht. Abbildung 75 zeigt die erhaltenen Nyquist-Diagramme einer 18:3:1- (A) und einer 36:8:1- (B) Membran zwischen 298 und 328 K, wobei in der Detailansicht die Nyquist-Diagramme bei 318 und 328 K dargestellt sind. Alle Messdaten wurden mit einem (RQ)R Ersatzschaltbild angepasst, wobei die erhaltenen Fit-Kurven als durchgezogene Linien eingezeichnet sind.

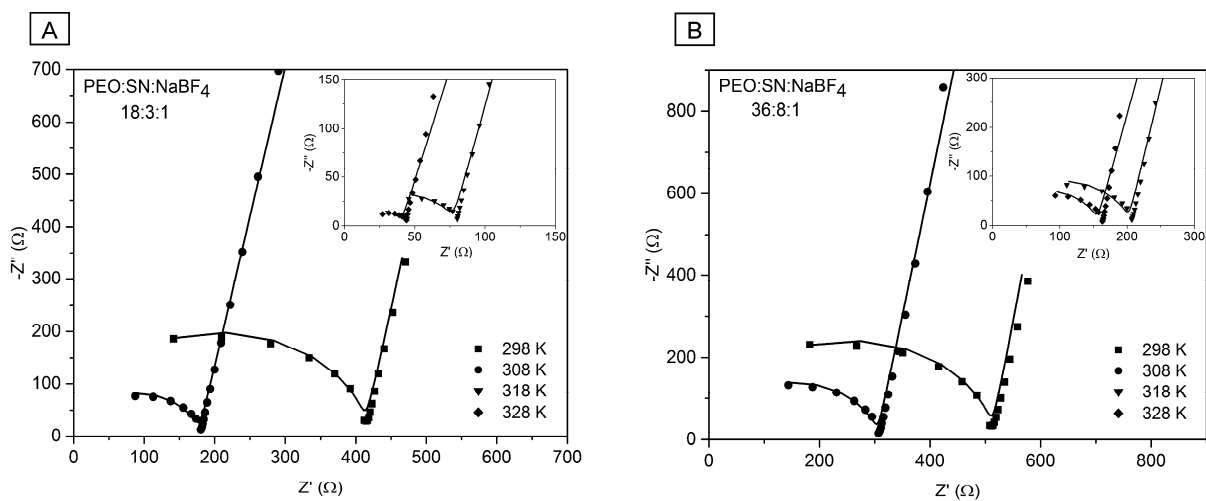


Abbildung 75: Nyquist-Diagramme mit zugehörigen Fits der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen, A: 18:3:1 und B: 36:8:1. Gemessen wurde zwischen 298 und 328 K und in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 0,1 Hz. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus dem Hochfrequenzbereich.

Für beide Membranen zeigt sich im Hochfrequenzbereich ein Halbkreis, dessen Durchmesser mit steigender Temperatur abnimmt. Der Schnittpunkt der Halbkreise mit der X-Achse ergibt den komplexen Widerstand ( $Z'$ ) der Membranen. Dies bedeutet, dass der komplexe Widerstand mit der Temperatur für beide Elektrolytmembranen abnimmt und damit die Leitfähigkeiten steigen. Da die Dicke der Membranen einen nicht unerheblichen Einfluss auf den gemessenen komplexen Widerstand hat, können die Absolutwerte in diesem Fall nicht miteinander verglichen werden. Die 18:3:1-Membran besitzt eine Dicke von 167 und die 36:8:1-Membran eine von 67  $\mu\text{m}$ .

Aus den Nyquist-Diagrammen lassen sich zusammen mit der Dicke und dem Durchmesser die ionischen Leitfähigkeiten berechnen. Diese sind für die 18:3:1- und 36:8:1-Membran in Abbildung 76 (A) in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefasst. Für beide Membranen wird ein Anstieg der Leitfähigkeiten zwischen 293 und 328 K um eine Größenordnung beobachtet. Bei 293 K ergibt sich für eine

18:3:1-Membran eine Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5}$  und für eine 36:8:1-Membran eine von  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Dies zeigt, dass die Membran mit der höheren SN-Konzentration, jedoch geringeren Salzkonzentration, eine bessere Ionenleitfähigkeit besitzt. Dieser Trend konnte ebenfalls beim System PEO:SN:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> beobachtet werden<sup>47</sup> und setzt sich bis zu einer Temperatur von 318 K fort. Bei dieser Temperatur weisen beide PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen eine Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm auf. Die höheren Leitfähigkeiten der 36:8:1 Membran bis zu einer Temperatur von 318 K können dadurch erklärt werden, dass bei der 18:3:1 Membran die Natriumionen teilweise in einem kristallinen (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Komplex gebunden sind (siehe Abbildung 73). Dadurch stehen die Kationen für den Ladungstransport nicht zur Verfügung und die Leitfähigkeit ist herabgesetzt. Wird die Temperatur weiter erhöht, schmelzen beide Proben teilweise auf (siehe Abbildung 74, 18:3:1 (325 K), 36:8:1 (329 K)) und damit werden die kristallinen Phasen aufgelöst, wodurch bei der 18:3:1-Membran mehr mobile Ladungsträger zur Verfügung stehen. Auf Grund dessen dreht sich der zuvor beschriebene Trend um und die 18:3:1-Membran zeigt höhere Leitfähigkeiten. Die maximale Leitfähigkeit von  $4 \cdot 10^{-4}$  S/cm wird bei einer 18:3:1-Membran bei 328 K erreicht. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die elektrogenesponnene 36:8:1 PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran bei 298 K die höchste Leitfähigkeit von  $7 \cdot 10^{-5}$  S/cm erzielte, wohingegen eine 6:3:1 PEO:SN:NaCF<sub>3</sub>S<sub>3</sub> SC-Probe bei deutlich höherer Salzkonzentration eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-4}$  S/cm erreicht.

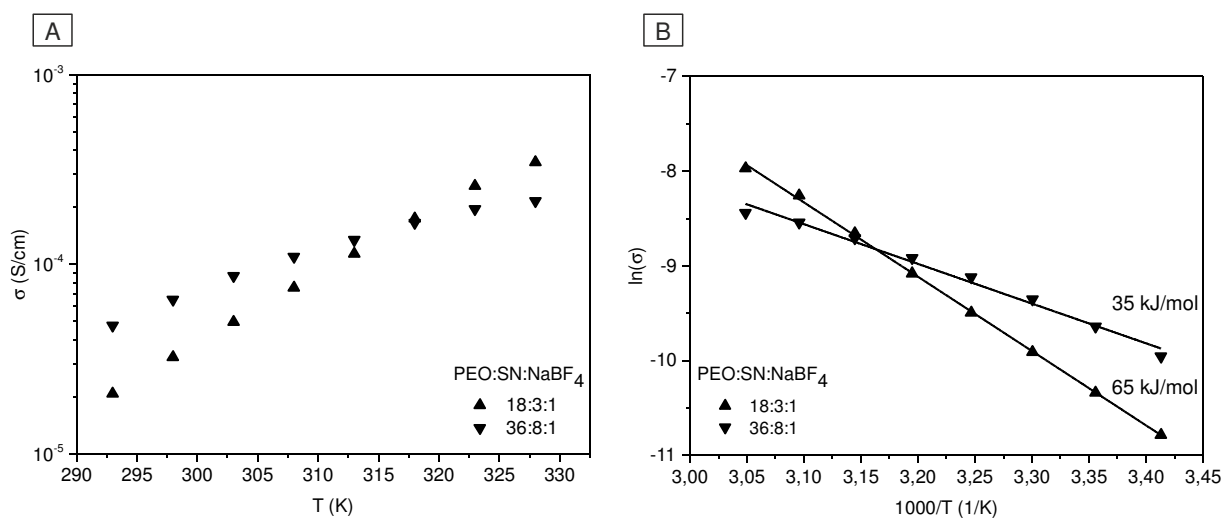


Abbildung 76: Ionische Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur (A) und Arrhenius-Graphen mit linearem Fit und  $E_A$  (B) für die PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit 18:3:1 und 36:8:1 Zusammensetzung.

In Abbildung 76 (B) sind die Arrhenius-Graphen der zwei Membranen dargestellt. Es zeigt sich bis zu einer Temperatur von 318 K ein linearer Verlauf. Im Anschluss liegen die Membranen teilweise aufge-

schmolzen vor, wodurch die Ionen teilweise besser beweglich sind und sich der Ladungstransportmechanismus verändert. Die erhaltenen Aktivierungsenergien betragen 65 kJ/mol für eine 18:3:1 Membran und 35 kJ/mol für eine 36:8:1-Membran.

Zusätzlich wurde versucht, von den PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen symmetrische NaI Elektrolytmembran INa Zellen zu bauen und diese zu zyklisieren. Jedoch war es bis dato noch nicht möglich, durch Anlegen eines Potentials Na<sup>+</sup>-Ionen reversibel durch die Membran diffundieren zu lassen.

### 7.3 Übergreifende Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurde im System PEO:(SN):YBF<sub>4</sub> das Kation Li<sup>+</sup> durch Na<sup>+</sup> ausgetauscht und sowohl SN-freie als auch SN-haltige elektrogessponnene Membranen dargestellt. Der Fokus lag auf dem Einfluss von Elektrosponning und SN-Zugabe auf das System. Zuerst wurden SN-freie PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen elektrogessponnen und die erhaltenen Elektrolytmembranen auf ihre material- und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Durch Zugabe von SN sollte die PEO-Segmentmobilität und Ionenleitfähigkeit gesteigert werden. Hierfür wurden elektrogessponnene PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen mit maximaler SN-Konzentration bei maximal noch spinnbarer Salzkonzentration (18:3:1) und Membranen mit maximaler SN-Konzentration bei verringerter Salzkonzentration synthetisiert und anschließend charakterisiert. Im Folgenden werden die Eigenschaften des Systems PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub> mit dem von PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> verglichen, diskutiert und eingeordnet.

Beim Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>-Membranen ergibt sich für alle Zusammensetzungen, genau wie bei den PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Membranen, ein dichtes, faserförmiges Netzwerk mit Faserdurchmessern zwischen 0,25 und 5 µm. Bei der röntgenographischen Analyse zeigte sich, dass sowohl durch Zugabe von NaBF<sub>4</sub> als auch in Kombination mit SN, PEO im Vergleich mit der reinen, elektrogessponnenen PEO-Membran teilweise wieder auskristallisiert. Zusätzlich wurde beobachtet, dass bei den salzreichen Elektrolytmembranen ohne SN (18:1) und mit SN (18:3:1) zusätzliche Reflexe zwischen 10 und 15 °2θ auftreten, welche auf Grund ihrer Position einer kristallinen (PEO)<sub>x</sub>NaBF<sub>4</sub>-Phase zugeordnet werden können. Diese zusätzlichen zwei Reflexe wurden ebenfalls bei den in dieser Arbeit dargestellten PEO:LiBF<sub>4</sub> SC-Proben mit molaren Verhältnis von 3:1 und 18:1 beobachtet und können den Hauptreflexen des kristallinen (PEO)<sub>3</sub>LiBF<sub>4</sub>-Komplexes zugeordnet werden. Alle PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>-Membranen waren Teil einer thermischen Analyse. Hierbei zeigten die SN-freien Membranen Schmelzpunkte zwischen 326 und 328 K und lagen damit in einem ähnlichen Bereich wie die entsprechenden PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen. Bei den 36:8:1 und 18:3:1 PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membranen ergaben sich Schmelzpunkte zwischen 319 und 325 K. Diese sind damit kleiner als die der entsprechenden PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit 329 und 330 K.

Für die Ermittlung der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeiten wurden alle Elektrolytmembranen impedanzspektroskopisch untersucht. In Abbildung 77 (A) sind die Leitfähigkeiten der PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>- und in (B) der PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Membranen gegen die Temperatur zusammengefasst. Beim Betrachten der SN-freien PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen ergeben sich im gesamten Temperaturbereich um mehr als eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten als bei den PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen. Die beste RT-Leitfähigkeit (293 K) weist eine 18:1 PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran mit 3·10<sup>-5</sup> S/cm gegenüber einer 18:1 PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran mit 1·10<sup>-6</sup> S/cm auf. Wird die Temperatur auf 328 K erhöht, so ergibt

sich für eine 18:1 PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran eine Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-4}$  S/cm, welche um eine Größenordnung höher ist als die entsprechende 18:1 PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran mit  $4 \cdot 10^{-5}$  S/cm.

Im nächsten Schritt wurde dem Systemen SN beigemischt und abermals die Leitfähigkeiten untersucht. Es zeigte sich bei 293 K für beide 18:3:1 Membranen eine Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm, wohingegen die 36:8:1 PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran mit  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm eine um eine Größenordnung niedrigere Leitfähigkeit besitzt. Durch Erhöhung der Temperatur auf 328 K zeigten die PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>- beziehungsweise PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen (18:3:1) fast identische Leitfähigkeiten von  $4 \cdot 10^{-4}$  und  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Beim Vergleich der bei dieser Temperatur ermittelten Leitfähigkeiten für die 36:8:1-Membranen ergibt sich für die NaBF<sub>4</sub>-haltige eine geringfügig niedrigere Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm gegenüber der entsprechende LiBF<sub>4</sub>-Membran mit  $8 \cdot 10^{-4}$  S/cm.

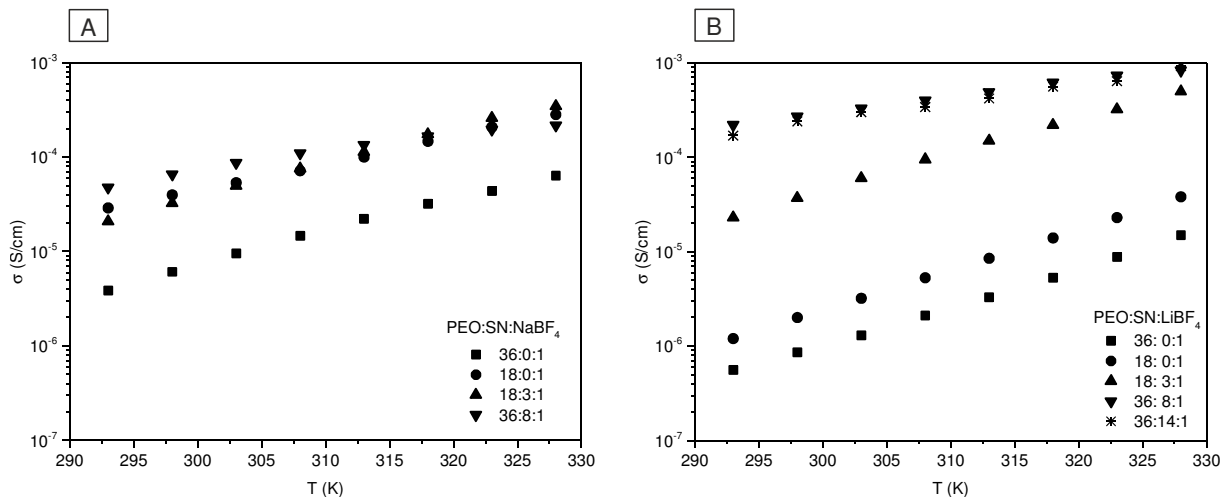


Abbildung 77: Temperaturabhängige Ionenleitfähigkeiten der PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>- (A) und PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>- (B) Membranen.

Beim Gegenüberstellen der aus den Arrhenius-Graphen ermittelten Leitfähigkeiten zeigte sich, dass die Aktivierungsenergie der SN-freien 18:1 PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran niedriger ist (52 kJ/mol) als die der entsprechenden PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran (73 kJ/mol). Dieser Trend spiegelte sich auch in den Leitfähigkeiten wider. Für die PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran wurden höhere Leitfähigkeiten gemessen als für die PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran. Beim Gegenüberstellen der Aktivierungsenergien der 36:8:1 NaBF<sub>4</sub>- und LiBF<sub>4</sub>-Membran ergeben sich für beide identische Aktivierungsenergien von 35 kJ/mol.

Zusätzlich zu den Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde eine PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran (18:3:1) mittels statischer <sup>23</sup>Na- und <sup>19</sup>F-Festkörper-NMR-Spektroskopie im Bereich zwischen 180 und 300 K untersucht. Der temperaturabhängige Verlauf der Linienbreiten und die sich daraus ermittelten Onset-Tem-



peraturen geben Aufschluss über die Na<sup>+</sup> und F<sup>-</sup>-Dynamik. Abbildung 78 illustriert den temperaturabhängigen Verlauf der <sup>23</sup>Na- und <sup>7</sup>Li-Linienbreite und Abbildung 79 den der <sup>19</sup>F-Linienbreite einer 18:3:1 PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>- beziehungsweise PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran. Eine grobe Näherung der Aktivierungsenergie der Li- und F-Dynamik lässt sich mittels Waugh-Fedin-Beziehung (siehe Gleichung (3), Kapitel 4.2.3) berechnen. Die PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran zeigt sowohl für die Dynamiken des <sup>23</sup>Na-Kations als auch für die des <sup>19</sup>F-Anions um 20 K höhere Onset-Temperaturen. Hieraus ergeben sich für die PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran Aktivierungsenergien von 39 (<sup>23</sup>Na-Kation) beziehungsweise 38 kJ/mol (<sup>19</sup>F-Anion). Damit besitzen das Kation und das Anion der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran die höheren Aktivierungsenergien und damit die geringeren Ionenmobilitäten im Vergleich zur PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran. Diese Tendenz für die Ionenmobilitäten ist in guter Übereinstimmung mit denen aus der Impedanzspektroskopie erhaltenen Leitfähigkeiten, was beim Vergleich der Ionenradien auch zu erwarten war. Das Na<sup>+</sup>-Kation (KZ 6, 1,02 Å) besitzt einen größeren Ionenradius als das Li<sup>+</sup>-Kation (KZ 6, 0,76 Å) und ist damit immobilere.<sup>101</sup>

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch den Austausch des Kations (Y) Li<sup>+</sup> durch Na<sup>+</sup> im System PEO:(SN):YBF<sub>4</sub>-Membranen erhalten wurden, welche ohne SN eine um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten zeigten als die des vergleichbaren Systems mit LiBF<sub>4</sub>. Durch Zugabe von SN zum System PEO:NaBF<sub>4</sub> wurde eine Steigerung der Leitfähigkeiten erreicht, wobei diese immer noch geringfügig unterhalb der von PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> lag. Jedoch bedarf es diesbezüglich noch weiterer Optimierungen, zum Beispiel durch den Austausch des Anions.

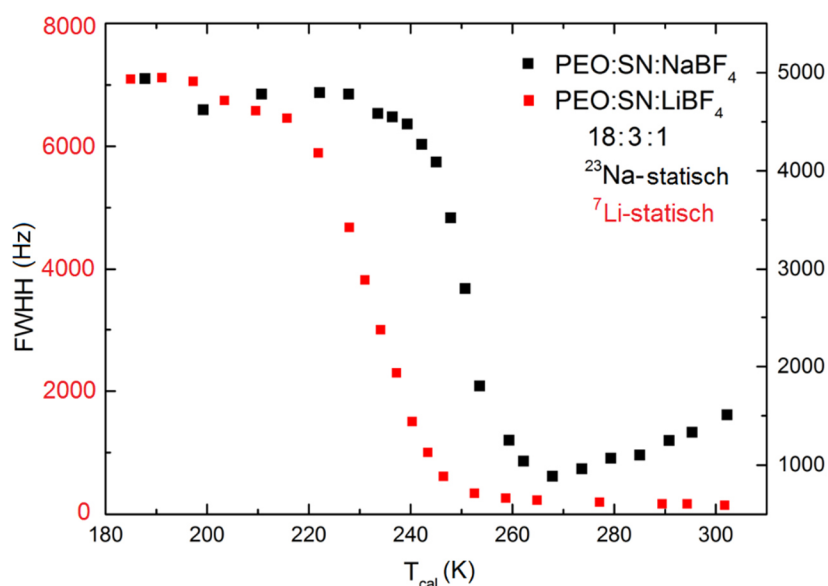


Abbildung 78: Verlauf der statischen <sup>7</sup>Li- und <sup>23</sup>Na-Linienbreite als Funktion der Temperatur für eine PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>- und PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran mit 18:3:1 Zusammensetzung.

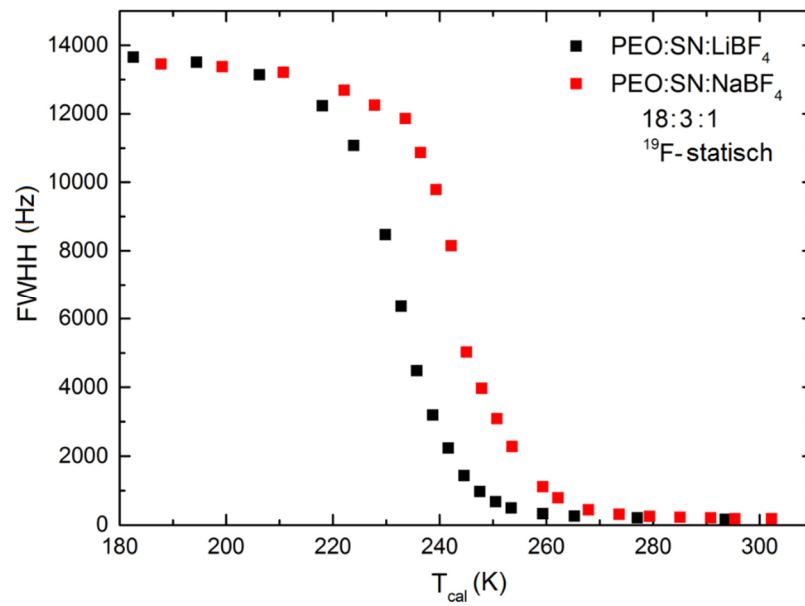


Abbildung 79: Verlauf der statischen  $^{19}\text{F}$ -Linienbreite als Funktion der Temperatur für eine PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>- und eine PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran mit 18:3:1 Zusammensetzung.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden flüssigkeitsfreie, PEO-basierte Elektrolytmembranen unter Verwendung unterschiedlicher Leitsalze und des festen Weichmachers Succinonitril (SN) synthetisiert. Elektrosponning (ES) bietet hierbei eine Methode zur direkten Synthese von faserförmigen Membranen, welche für die Verwendung als Separator-Elektrolytmembranen in Akkumulatoren einsetzbar sind. Im Anschluss erfolgte eine detaillierte material- und elektrochemische Charakterisierung dieser Elektrolytmembranen. Der Fokus lag hierbei auf dem Einfluss der Synthesemethode ES im Vergleich zur herkömmlichen Solution Casting (SC) Methode und dem von SN auf die Eigenschaften der Elektrolytmembranen.

Zunächst wurde eine ES-Apparatur mit unterschiedlichen Kollektorarten (Flachbett-, Ring-, Rotationskollektor) konstruiert und gebaut. Im nächsten Schritt erfolgte die Implementierung der Elektrosponning-Methode durch Spinnen unterschiedlicher Polymermembranen. Daraufhin wurden *in situ* LiCoPO<sub>4</sub>/C Fasern dargestellt, jedoch sind neben LiCoPO<sub>4</sub> auch kristalline Anteile an metallischem Cobalt und Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> beim Kalzinieren entstanden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Elektrosponning eine elegante und schnelle Synthesemethode für die Darstellung von PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Festkörper-Elektrolytmembranen mit vielversprechenden Ionenmobilitäten ist. Für die Untersuchung dieses Systems wurden PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit unterschiedlichen molaren Anteilen an Leitsalz und SN synthetisiert und charakterisiert. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass amorphe, faserförmige Elektrolytmembranen mit geringen Anteilen an kristallinem PEO vorlagen. Durch die Optimierung des Salz- beziehungsweise SN-Gehaltes wurde eine Steigerung der RT-Leitfähigkeit um das 100-Fache auf  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm erreicht, wobei eine maximale Leitfähigkeit von  $9 \cdot 10^{-4}$  S/cm bei 328 K und eine Aktivierungsenergie von circa 30 kJ/mol erzielt wurde. CV-Messungen zeigten zusätzlich, dass durch Anlegen eines Potentials Lithiumionen reversibel über 25 Zyklen durch die Membran diffundieren können. Um den Einfluss von ES im Vergleich zur SC-Methode auf die Ionen- und Segmentmobilität des PEOs zu untersuchen, wurden Festkörper-NMR-Studien durchgeführt. Hierbei zeigte sich anhand des temperaturabhängigen Verlaufs der <sup>7</sup>Li- und <sup>19</sup>F-Linienbreite, dass sowohl die Anionen- als auch Kationenmobilität innerhalb der elektrosponnenen Membranen im Vergleich zu den über SC hergestellten Proben mit gleicher Zusammensetzung deutlich erhöht ist. Zusätzlich konnte über <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektroskopie eine deutlich höhere Segmentmobilität der PEO-Ketten nachgewiesen werden, welche einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtionenleitfähigkeit hat. Der größte Vorteil dieser elektrosponnenen Elektrolytmembranen liegt darin, dass die hohen Mobilitäten und Leitfähigkeiten auch ohne den Einsatz

von flüssigen Komponenten erreicht wurden. Alle so dargestellten Elektrolytmembranen sind direkt für den Einsatz in Festkörper-Akkumulatoren verwendbar.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde im System PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> das Anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> durch TFSI<sup>-</sup> ausgetauscht und elektrogewonnene Elektrolytmembranen mit unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen synthetisiert und charakterisiert. Hierbei zeigte sich, dass die SN-freien PEO:LiTFSI-Membranen über den gesamten Temperaturbereich um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten besitzen als die vergleichbaren Elektrolytmembranen mit LiBF<sub>4</sub>. Im Gegensatz dazu weisen die SN-haltigen PEO:LiTFSI-Membranen um eine Größenordnung niedrigere Leitfähigkeiten auf. Eine deutliche Verbesserung konnte jedoch bei der Zyklenstabilität der PEO:SN:LiTFSI-Membranen im Vergleich zu den PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen erzielt werden. Die SN-haltigen PEO:LiTFSI-Membranen zeigten höhere Zyklenstabilitäten und damit eine stabilere, reversible Lithiumionendiffusion durch die Membranen. Dies äußert sich dadurch, dass sich bereits nach dem dritten Zyklus eine reversible Lithiumionendiffusion einstellte und die Kapazitäten konstant blieben.

Im vierten Teil dieser Arbeit wurde das Leitsalz im elektrogewonnenen System PEO:SN:LiX durch LiBOB ersetzt. Dadurch war es möglich, insbesondere bei den SN-freien PEO:LiBOB-Membranen, eine signifikante Steigerung der elektrochemischen Stabilität zu erreichen. Dies bedeutet, dass die Lithiumionendiffusion bereits nach wenigen Zyklen in eine Art konstanten Zustand übergeht. Auch bei den Ionenleitfähigkeiten konnte gegenüber den PEO:SN:LiTFSI-Membranen eine leichte Steigerung erreicht werden.

Für ein tieferes Verständnis der Ionenmobilitäten in allen drei Systemen wurden 18:3:1 PEO:SN:LiX- (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TFSI<sup>-</sup> und BOB<sup>-</sup>) Membranen mittels statischer <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei ergaben sich aus dem temperaturabhängigen Verlauf der <sup>7</sup>Li-Linienbreiten unterschiedliche Onset-Temperaturen und damit auch unterschiedlich hohe Lithiumionen-Dynamiken. Die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran zeigte höhere Li<sup>+</sup>-Dynamiken als die entsprechende mit LiTFSI und diese wiederum höhere als die mit LiBOB. Die aus der Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten folgen dem gleichen Trend.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde das Kation Li<sup>+</sup> im System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> gegen Na<sup>+</sup> ersetzt. Die elektrogewonnenen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membranen wiesen um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeiten auf als die entsprechenden mit LiBF<sub>4</sub>. Dies spricht für eine optimierte PEO:NaBF<sub>4</sub>-Zusammensetzung. Durch Zugabe von SN zum System PEO:NaBF<sub>4</sub> wurde eine Steigerung der Leitfähigkeiten erreicht, wobei diese immer noch geringfügig unterhalb der von PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> lag. Für eine PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran konnte bei 328 K eine maximale Leitfähigkeit von 5 · 10<sup>-4</sup> S/cm gemessen werden. Zum besseren Vergleich dieser beiden Systeme wurden auch hier von den 18:3:1 PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>- beziehungsweise NaBF<sub>4</sub>-Membranen der temperaturabhängige Verlauf der <sup>7</sup>Li- <sup>23</sup>Na- und <sup>19</sup>F-Linienbreiten mittels statischer NMR-Spektroskopie ermittelt. Für die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran zeigten sich gegenüber der

entsprechenden Membran mit  $\text{NaBF}_4$  sowohl für die Kationen als auch für die Anionen höhere Dynamiken. Dieser Trend konnte durch die ermittelten Leitfähigkeiten bestätigt werden.

Diese Arbeit legt deutlich den großen Vorteil von Elektrospinning als Synthesemethode für die Darstellung von neuen Festkörper-Elektrolyten und die Optimierung von bekannten Polymerelektrolyt-Systemen bezüglich einer Verbesserung der Leitfähigkeiten und Zyklenstabilitäten dar. Im elektrogewebenen System  $\text{PEO:SN:LiBF}_4$  konnte durch Optimierung der Salz- und SN-Konzentration deutlich höhere Ionen- und Segmentmobilitäten erzielt werden. Durch den Austausch der Anionen im System  $\text{PEO:(SN):LiX}$  war es möglich, die Zyklenstabilität deutlich zu verbessern. Des Weiteren konnte dieses System durch den Austausch von  $\text{Li}^+$  mit  $\text{Na}^+$  auf eine mögliche Anwendung in Natriumionen-Akkumulatoren übertragen werden.

### Ausblick

Die untersuchten Elektrolytmembranen sollten zusätzlich auf ihre Potentialstabilität getestet werden, um zu prüfen, ob sich diese für den Einsatz in Lithium- beziehungsweise Natriumionen-Akkumulatoren eignen. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Ermittlung der Leitfähigkeiten entlang der Fasern. Dafür müssen Membran mit parallel ausgerichteten Fasern dargestellt werden. Ein Vorteil dieser könnte ein dichteres Fasergewebe mit reduzierten Hohlräumen sein, wodurch sich die Leitfähigkeit deutlich verbessern sollte. Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Leitfähigkeiten wäre der Einsatz anderer Weichmacher oder Oxide. Für die Anwendung elektrogewebener Elektrolytmembranen in Hochvoltakkumulatoren sollte PEO gegen ein elektrochemisch stabileres Polymer, wie zum Beispiel PVDF ausgetauscht und zusammen mit dem Leitsalz und SN zu Membranen gesponnen werden. In Bezug auf das System  $\text{PEO:SN:NaX}$  sollte das in dieser Arbeit verwendete Anion  $\text{BF}_4^-$  gegen andere Anionen, wie  $\text{TFSI}^-$  oder  $\text{BOB}^-$  ausgetauscht werden und den Einfluss des Anions in Kombination mit einem größeren Kation ( $\text{Na}^+$ ) auf die Leitfähigkeiten zu untersuchen.

Als übergeordnetes Ziel sollten Festkörper-Halbzelle gebaut werden, wobei nicht nur die Elektrolytmembranen elektrogewoben werden sollten, sondern auch die Kathode beziehungsweise Anode. Hierfür eignen sich gängige Kathodenmaterialien, wie NMC, LFP oder Anodenmaterialien wie LTO. Diese müssen in nanopartikulär Form in die Elektrolytmembran mit eingesponnen werden. Das Mischen des Elektrolytmaterials mit dem Elektrodenmaterial ist notwendig, um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit, auch ohne den Zusatz von flüssigem Elektrolyten, zu gewährleisten.

## Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

### Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit und als Koautorin:

- 03/2017      „Electrospun-LiX@PEO (X: TFSI<sup>-</sup> or BOB<sup>-</sup>) Separator Membranes for Li Ion Batteries,  
Freitag, K. M.; Kirhhain, H.; van Wüllen, L.; Nilges, T., **2017**, in Vorbereitung.
- 03/2017      „Elektrospun-NaBF<sub>4</sub>@PEO Membranes for Solvent-Free Sodium Ion Transport in Separator Membranes for Sodium Ion Batteries“,  
Freitag, K. M.; Kirhhain, H.; van Wüllen, L.; Nilges, T., **2017**, in Vorbereitung.
- 02/2017      „Enhancement of Li Ion Conductivity by Electrospun Polymer Fibers and Direct Fabrication of Solvent-Free Separator Membranes for Li Ion Batteries“,  
Freitag, K. M.; Kirhhain, H.; van Wüllen, L.; Nilges, T., *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, 2100-2107.
- 07/2016      Polymorphism in Zintl Phases ACd<sub>4</sub>P<sub>n3</sub>: The modulated structures of NaCd<sub>4</sub> with P<sub>n</sub> = P,As“,  
Grotz, C.; Baumgartner, M.; Freitag, K. M.; Baumer, F.; Nilges, T., *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 7764-7776.

### Konferenzbeiträge:

- 09/2016      „Electrospun Solid Electrolytes for Lithium Ion Batteries“, Vortrag  
Freitag, K. M.; Kirhhain, H.; van Wüllen, L.; Nilges, T., *ZAAC*, **2016**, 642, 1008.  
*Thick and Thin Multifaceted Properties of Layered Materials* GDCH, Innsbruck, Österreich, 19.-21. September **2016**.
- 08/2014      „Construction of an Electrospinning Device for fast Nano-Material Synthesis“, Poster  
Freitag, K. M.; Nilges, T. *3rd International Conference on Electrospinning*, American Ceramic Society, San Francisco, USA, 04.-07. August **2014**.

## Literaturverzeichnis

1. Kim, J. G.; Son, B.; Mukherjee, S.; Schuppert, N.; Bates, A.; Kwon, O.; Choi, M. J.; Chung, H. Y.; Park, S., *Journal of Power Sources* **2015**, 282, 299-322.
2. van Wüllen, L.; Echelmeyer, T.; Voigt, N.; Köster Thomas, K. J.; Schiffmann, G., Local Li Cation Coordination and Dynamics in Novel Solid Electrolytes. In *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2010; Vol. 224, pp 1735-1769.
3. Knauth, P., *Solid State Ionics* **2009**, 180, 911-916.
4. Marcinek, M.; Syzdek, J.; Marczewski, M.; Piszcz, M.; Niedzicki, L.; Kalita, M.; Plewa-Marczewska, A.; Bitner, A.; Wieczorek, P.; Trzeciak, T.; Kasprzyk, M.; P.Łęzak; Zukowska, Z.; Zalewska, A.; Wieczorek, W., *Solid State Ionics* **2015**, 276, 107-126.
5. Manthiram, A.; Yu, X.; Wang, S., *Nature Reviews Materials* **2017**, 2, 16103.
6. Inaguma, Y.; Liquan, C.; Itoh, M.; Nakamura, T.; Uchida, T.; Ikuta, H.; Wakihara, M., *Solid State Communications* **1993**, 86, 689-693.
7. Allen, J. L.; Wolfenstine, J.; Rangasamy, E.; Sakamoto, J., *Journal of Power Sources* **2012**, 206, 315-319.
8. Morimoto, H.; Awano, H.; Terashima, J.; Shindo, Y.; Nakanishi, S.; Ito, N.; Ishikawa, K.; Tobishima, S.-i., *Journal of Power Sources* **2013**, 240, 636-643.
9. Hayashi, A.; Hama, S.; Morimoto, H.; Tatsumisago, M.; Minami, T., *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, 477-79.
10. Tealdi, C.; Quartarone, E.; Mustarelli, P., Solid-State Lithium Ion Electrolytes. In *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends*, Zhang, Z.; Zhang, S. S., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 311-335.
11. Golodnitsky, D.; Strauss, E.; Peled, E.; Greenbaum, S., *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, 162, A2551-A2566.
12. Manuel Stephan, A.; Nahm, K. S., *Polymer* **2006**, 47, 5952-5964.
13. Olabisi, O., *Handbook of Thermoplastics*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1997; p 1035.
14. Andreev, Y. G.; Seneviratne, V.; Khan, M.; Henderson, W. A.; Frech, R. E.; Bruce, P. G., *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 767-772.
15. Meyer, W. H., *Advanced Materials* **1998**, 10, 439-448.
16. Singh, P. K.; Bhattacharya, B.; Nagarale, R. K., *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 118, 2976-2980.
17. Fan, L.; Nan, C.-W.; Zhao, S., *Solid State Ionics* **2003**, 164, 81-86.
18. Croce, F.; Persi, L.; Scrosati, B.; Serraino-Fiory, F.; Plichta, E.; Hendrickson, M. A., *Electrochimica Acta* **2001**, 46, 2457-2461.

19. Sun, H. Y.; Sohn, H. J.; Yamamoto, O.; Takeda, Y.; Imanishi, N., *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 1672-1676.
20. Tarascon, J. M.; Gozdz, A. S.; Schmutz, C.; Shokoohi, F.; Warren, P. C., *Solid State Ionics* **1996**, *86-88, Part 1*, 49-54.
21. Alarco, P.-J.; Abu-Lebdeh, Y.; Abouimrane, A.; Armand, M., *Nat Mater* **2004**, *3*, 476-481.
22. Gupta, R. K.; Rhee, H.-W., *Electrochimica Acta* **2012**, *76*, 159-164.
23. Wang, Q.; Fan, H.; Fan, L.-Z.; Shi, Q., *Electrochimica Acta* **2013**, *114*, 720-725.
24. Patel, M.; Menezes, P. V.; Bhattacharyya, A. J., *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 5233-5240.
25. Yue, R.; Niu, Y.; Wang, Z.; Douglas, J. F.; Zhu, X.; Chen, E., *Polymer* **2009**, *50*, 1288-1296.
26. Patel, M.; Chandrappa, K. G.; Bhattacharyya, A. J., *Electrochimica Acta* **2008**, *54*, 209-215.
27. Fan, L. Z.; Hu, Y. S.; Bhattacharyya, A. J.; Maier, J., *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2800-2807.
28. Fan, L.-Z.; Maier, J., *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1753-1756.
29. Voigt, N.; van Wüllen, L., *Solid State Ionics* **2014**, *260*, 65-75.
30. Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102 ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 2007; p 2149.
31. Pan, H.; Hu, Y.-S.; Chen, L., *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2338-2360.
32. Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Ma, X.; Ceder, G.; Kang, K., *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 710-721.
33. Grosjean, C.; Miranda, P. H.; Perrin, M.; Poggi, P., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 1735-1744.
34. Vignarooban, K.; Kushagra, R.; Elango, A.; Badami, P.; Mellander, B. E.; Xu, X.; Tucker, T. G.; Nam, C.; Kannan, A. M., *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 2829-2846.
35. Ponrouch, A.; Monti, D.; Boschin, A.; Steen, B.; Johansson, P.; Palacin, M., *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 22-42.
36. Al-Faleh, R. S.; Zihlif, A. M., *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2012**, *27*, 816-830.
37. Park, C.-W.; Ryu, H.-S.; Kim, K.-W.; Ahn, J.-H.; Lee, J.-Y.; Ahn, H.-J., *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 450-454.
38. Sreekanth, T.; Jaipal Reddy, M.; Ramalingaiah, S.; Subba Rao, U. V., *Journal of Power Sources* **1999**, *79*, 105-110.
39. Hashmi, S. A.; Chandra, S., *Materials Science and Engineering: B* **1995**, *34*, 18-26.
40. Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1981**, *42*, 493-500.
41. Papke, B. L.; Dupon, R.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F., *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 685-688.
42. Osman, Z.; Isa, K. B. M.; Ahmad, A.; Othman, L., *Ionics* **2010**, *16*, 431-435.



43. Bhargav, P. B.; Mohan, V. M.; Sharma, A.; Rao, V. N., *International Journal of Polymeric Materials* **2007**, *56*, 579-591.
44. Bhargav, P. B.; Mohan, V. M.; Sharma, A.; Rao, V., *Ionics* **2007**, *13*, 441-446.
45. Yang, Y. Q.; Chang, Z.; Li, M. X.; Wang, X. W.; Wu, Y. P., *Solid State Ionics* **2015**, *269*, 1-7.
46. Kumar, D.; Hashmi, S. A., *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 5101-5108.
47. Patel, M.; Chandrappa, K. G.; Bhattacharyya, A. J., *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 844-848.
48. Morton, W. J., Method of dispersing fluids. In US Patent: 1902.
49. Persano, L.; Camposeo, A.; Tekmen, C.; Pisignano, D., *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, *298*, 504-520.
50. Grafahrend, D.; Heffels, K.-H.; Beer, M. V.; Gasteier, P.; Möller, M.; Boehm, G.; Dalton, P. D.; Groll, J., *Nat Mater* **2011**, *10*, 67-73.
51. Okuda, T.; Tominaga, K.; Kidoaki, S., *Journal of Controlled Release* **2010**, *143*, 258-264.
52. Gibson, P.; Schreuder-Gibson, H.; Rivin, D., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *187-188*, 469-481.
53. Zhang, X.; Aravindan, V.; Kumar, P. S.; Liu, H.; Sundaramurthy, J.; Ramakrishna, S.; Madhavi, S., *Nanoscale* **2013**, *5*, 5973-5980.
54. Reddy, M. V.; Jose, R.; Teng, T. H.; Chowdari, B. V. R.; Ramakrishna, S., *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 3109-3117.
55. Chen, Q.; Qiao, X.; Peng, C.; Zhang, T.; Wang, Y.; Wang, X., *Electrochimica Acta* **2012**, *78*, 40-48.
56. Moore, R. B., *Meeting Abstracts* **2015**, *MA2015-01*, 2051.
57. Aravindan, V.; Sundaramurthy, J.; Suresh Kumar, P.; Lee, Y.-S.; Ramakrishna, S.; Madhavi, S., *Chemical Communications* **2015**, *51*, 2225-2234.
58. Aravindan, V.; Shubha, N.; Cheah, Y. L.; Prasanth, R.; Chuilin, W.; Prabhakar, R. R.; Madhavi, S., *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 308-316.
59. Choi, S. W.; Kim, J. R.; Ahn, Y. R.; Jo, S. M.; Cairns, E. J., *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 104-115.
60. Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.-E.; Lim, T.-C.; Ma, Z., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 2005; p 381.
61. Wang, G.; Dong, Q.; Ling, Z.; Pan, C.; Yu, C.; Qiu, J., *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 21819-21823.
62. Stoe *Stoe WinXPow*, 3.0.2.1; Stoe & Cie GmbH: Darmstadt, 2011.
63. Villars, K.; Cenzual, P. *Pearson's Crystal Data* 1.4; ASM International: Ohio USA, 2013/2014.
64. Netsch *Netsch Proteus-Thermal-Analysis*, V.5.2.0; Netsch: Selb, Deutschland, 2006.

65. Meister, E., *Gerundpraktikum Physikalische Chemie*. vdf Hochschulverlag AG: Zürich, 2012; Vol. 2.
66. Metrohm Nova, 2.0.1; Metrohm Autolab B.V.: 2016.
67. Instruments, B.-L.-S. *EC-Lab*, V10.40; Bio-Logic: 2014.
68. Agarwal, S., *Engineering Chemistry*. Cambridge University Press: India, 2015.
69. Bielecki, A.; Burum, D. P., *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *116*, 215-220.
70. Takahashi, T.; Kawashima, H.; Sugisawa, H.; Toshihide, B., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1999**, *15*, 119-123.
71. Graeser, M.; Bognitzki, M.; Massa, W.; Pietzonka, C.; Greiner, A.; Wendorff, J. H., *Advanced Materials* **2007**, *19*, 4244-4247.
72. Sarapulova, A.; Mikhailova, D.; Schmitt, L. A.; Oswald, S.; Bramnik, N.; Ehrenberg, H., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, *62*, 98-110.
73. Bramnik, N. N.; Nikolowski, K.; Baetz, C.; Bramnik, K. G.; Ehrenberg, H., *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 908-915.
74. Bulyk, I. I.; Markovych, V. I.; Trostyanchyn, A. M.; Chervatyuk, V. A., *Materials Science* **2007**, *43*, 675-681.
75. Du, Y. A.; Holzwarth, N. A. W., *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, A999-A1004.
76. Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V., *Polymer* **1973**, *14*, 589.
77. Armand, M. B.; Duclot, M. J.; Rigaud, P., *Solid State Ionics* **1981**, *3*, 429-430.
78. Wright, P. V., *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 1137-1143.
79. Fan, L.-Z.; Wang, X.-L.; Long, F., *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 775-778.
80. Freitag, K. M.; Kirchhain, H.; Wüllen, L. v.; Nilges, T., *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 2100-2107.
81. Zahurak, S. M.; Kaplan, M. L.; Rietman, E. A.; Murphy, D. W.; Cava, R. J., *Macromolecules* **1988**, *21*, 654-660.
82. Freitag, K. M.; Kirchhain, H.; Wüllen, L. v.; Nilges, T., *Inorganic Chemistry* **2017**.
83. Waugh, J. S.; Fedin, E. I., *Soviet Physics-Solid State* **1963**, *4*, 1633.
84. Younesi, R.; Veith, G. M.; Johansson, P.; Edstrom, K.; Vegge, T., *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 1905-1922.
85. Xu, K., *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303-4418.
86. Ngai, K. S.; Ramesh, S.; Ramesh, K.; Juan, J. C., *Ionics* **2016**, *22*, 1259-1279.
87. Marzantowicz, M.; Dygas, J. R.; Krok, F.; Łasińska, A.; Florjańczyk, Z.; Zygadło-Monikowska, E.; Affek, A., *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3969-3977.
88. Echeverri, M.; Kim, N.; Kyu, T., *Macromolecules* **2012**, *45*, 6068-6077.
89. Lascaud, S.; Perrier, M.; Vallee, A.; Besner, S.; Prud'homme, J.; Armand, M., *Macromolecules* **1994**, *27*, 7469-7477.

90. Vallée, A.; Besner, S.; Prud'Homme, J., *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 1579-1583.
91. Marzantowicz, M.; Dygas, J. R.; Krok, F.; Nowiński, J. L.; Tomaszewska, A.; Florjańczyk, Z.; Zygadło-Monikowska, E., *Journal of Power Sources* **2006**, *159*, 420-430.
92. Kim, Y.-T.; Smotkin, E. S., *Solid State Ionics* **2002**, *149*, 29-37.
93. Schmidt, V. M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA: 2003.
94. Xue, Z.; He, D.; Xie, X., *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 19218-19253.
95. Wu, X.-L.; Xin, S.; Seo, H.-H.; Kim, J.; Guo, Y.-G.; Lee, J.-S., *Solid State Ionics* **2011**, *186*, 1-6.
96. Li, L. F.; Xie, B.; Lee, H. S.; Li, H.; Yang, X. Q.; McBreen, J.; Huang, X. J., *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 539-542.
97. Appetecchi, G. B.; Zane, D.; Scrosati, B., *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1369-A1374.
98. Croce, F.; Settimi, L.; Scrosati, B.; Zane, D.; Gallegos, A.; Martinez, S.; Reyes, J., *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2006**, *9*, 3-9.
99. Li, Y.-H.; Wu, X.-L.; Kim, J.-H.; Xin, S.; Su, J.; Yan, Y.; Lee, J.-S.; Guo, Y.-G., *Journal of Power Sources* **2013**, *244*, 234-239.
100. Shriver, D. F.; Dupon, R.; Stainer, M., *Journal of Power Sources* **1983**, *9*, 383-388.
101. Shannon, R. t.; Prewitt, C. T., *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1969**, *25*, 925-946.

# Anhang

## Ergänzung zu Kapitel 2.1.1

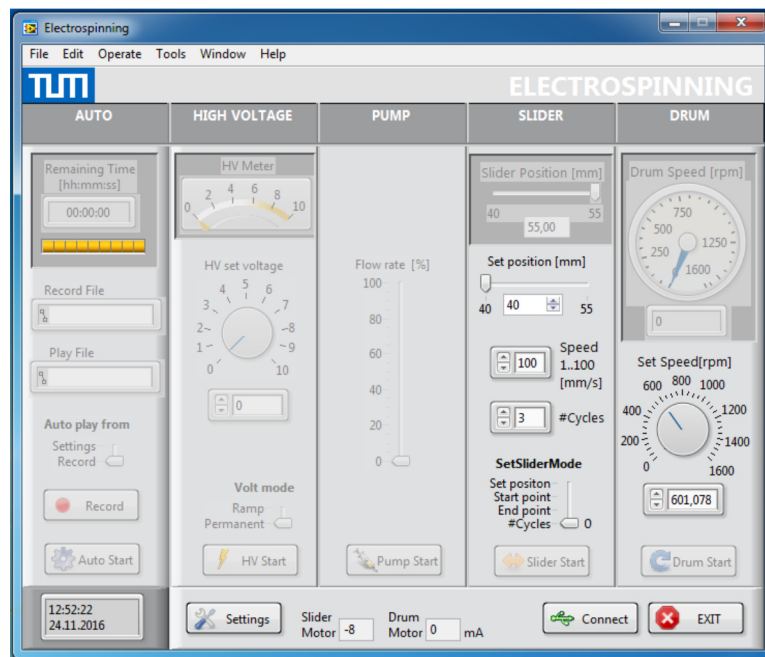


Abbildung A1: Benutzeroberfläche für die Steuerung der Elektrospinning-Apparatur.

## Ergänzung zu Kapitel 4

Tabelle A1: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran (36:1). Die Dicke der Membran beträgt 30  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	10190	$5,6 \cdot 10^{-7}$	-14,4
298	6580	$8,6 \cdot 10^{-7}$	-14,0
303	4250	$1,3 \cdot 10^{-6}$	-13,6
308	2720	$2,1 \cdot 10^{-6}$	-13,1
313	1720	$3,3 \cdot 10^{-6}$	-12,6
318	1070	$5,3 \cdot 10^{-6}$	-12,2
323	645	$8,8 \cdot 10^{-6}$	-11,6
328	388	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-11,1

Tabelle A2: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membran (18:1). Die Dicke der Membran beträgt 50  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	8050	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-13,4
298	4800	$2 \cdot 10^{-6}$	-12,7
303	2922	$3,2 \cdot 10^{-6}$	-12,2
308	1800	$5,3 \cdot 10^{-6}$	-11,7
313	1114	$8,5 \cdot 10^{-6}$	-11,2
318	685	$1,4 \cdot 10^{-5}$	-10,8
323	416	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-10,5
328	250	$3,8 \cdot 10^{-5}$	-10,1

Tabelle A3: Zyklanzahl mit entsprechenden Kapazitäten aus den CV-Messungen für die PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit einer Zusammensetzung von 36:1 und 18:1. Der maximale Fehler der Kapazitäten wird mit 5 % geschätzt und ergibt sich aus den CV-Messungen von zwei Zellen und dem Fehler beim Bestimmen der Dicke der Membranen.

Zyklanzahl	Kapazität (mAs/cm <sup>2</sup> )	
	(36:1)	(18:1)
1	8,9	5,7
2	15,3	6,9
3	15,5	6,3
4	14,78	5,9
5	14,2	5,6
6	13,8	5,4
7	13,5	5,2
8	13,1	5,0
9	12,9	4,9
10	12,6	4,8
11	12,4	4,8
12	12,2	4,7
13	12,0	4,7
14	11,7	4,6
15	11,6	4,6
16	11,3	4,5
17	11,2	4,5
18	11,0	4,4
19	10,8	4,4
20	10,7	4,4
21	10,5	4,3
22	10,4	4,3
23	10,3	4,2
24	10,2	4,2
25	10,0	4,2

Tabelle A 4: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran (18:3:1). Die Dicke der Membran beträgt 70 µm. Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	615	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-10,7
298	378	$3,7 \cdot 10^{-5}$	-10,21
303	233	$6,0 \cdot 10^{-5}$	-9,7
308	147	$9,5 \cdot 10^{-5}$	-9,3
313	96	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-8,8
318	64	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-8,4
323	43	$3,2 \cdot 10^{-4}$	-8,1
328	28	$5,0 \cdot 10^{-4}$	-7,6

Tabelle A5: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der gepressten PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen (18:3:1). Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ . Die Membranen wurden vor der Messung bei 0, 625, 1250, 1875 und 2500 bar gepresst.

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
ungepresst (d = 122 $\mu\text{m}$ )			
293	1380	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-11,0
303	631	$3,9 \cdot 10^{-5}$	-10,2
313	251	$9,7 \cdot 10^{-5}$	-9,3
323	83	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-8,1
328	48	$5,1 \cdot 10^{-4}$	-7,6
mit 625 bar gepresst (d = 28 $\mu\text{m}$ )			
293	2951	$1,9 \cdot 10^{-6}$	-13,2
303	955	$5,8 \cdot 10^{-6}$	-12,1
313	240	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-10,7
323	74,	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-9,5
328	38	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-8,8
mit 1250 bar gepresst (d = 47 $\mu\text{m}$ )			
293	6310	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-13,4
303	2512	$3,7 \cdot 10^{-6}$	-12,5
313	676	$1,4 \cdot 10^{-5}$	-11,2
323	204	$4,6 \cdot 10^{-5}$	-10,0
328	112	$8,3 \cdot 10^{-5}$	-9,4
mit 1875 bar gepresst (d = 61 $\mu\text{m}$ )			
293	10000	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-13,6
303	4677	$2,6 \cdot 10^{-6}$	-12,9
313	1349	$9,0 \cdot 10^{-6}$	-11,6
323	363	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-10,3
328	182	$6,7 \cdot 10^{-5}$	-9,6
mit 2500 bar gepresst (d = 56 $\mu\text{m}$ )			
293	12883	$8,7 \cdot 10^{-7}$	-14,0
303	5495	$2,0 \cdot 10^{-6}$	-13,1
313	1549	$7,2 \cdot 10^{-6}$	-11,8
323	380	$2,9 \cdot 10^{-5}$	-10,4
328	174	$6,4 \cdot 10^{-5}$	-9,7



Tabelle A6: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran (36:8:1). Die Dicke der Membran beträgt 135  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	121	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-8,4
298	99	$2,7 \cdot 10^{-4}$	-8,2
303	82	$3,3 \cdot 10^{-4}$	-8,0
308	68	$4,0 \cdot 10^{-4}$	-7,8
313	55	$4,9 \cdot 10^{-4}$	-7,6
318	44	$6,2 \cdot 10^{-4}$	-7,4
323	37	$7,3 \cdot 10^{-4}$	-7,2
328	32	$8,3 \cdot 10^{-4}$	-7,1

Tabelle A7: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membran (36:14:1). Die Dicke der Membran beträgt 90  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	106	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-8,7
298	76	$2,4 \cdot 10^{-4}$	-8,3
303	59	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-8,1
308	49	$3,4 \cdot 10^{-4}$	-8,0
313	40	$4,2 \cdot 10^{-4}$	-7,8
318	32	$5,6 \cdot 10^{-4}$	-7,5
323	24	$6,4 \cdot 10^{-4}$	-7,3
328	20	$9,2 \cdot 10^{-4}$	-7,0

Tabelle A8: Zyklenanzahl mit entsprechenden Kapazitäten aus den CV-Messungen für die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen mit Zusammensetzung von 18:3:1 und 36:14:1. Der maximale Fehler der Kapazitäten wird mit 5 % geschätzt und ergibt sich aus den CV-Messungen von zwei Zellen und dem Fehler beim Bestimmen der Dicke der Membranen.

Zyklenanzahl	Kapazität (mAs/cm <sup>2</sup> )	
	(18:3:1)	(36:14:1)
1	308,5	128,9
2	282,7	153,0
3	239,2	150,7
4	223,2	153,0
5	211,5	160,5
6	200,2	165,0
7	191,4	177,9
8	182,9	180,9
9	176,6	185,4
10	169,9	193,7
11	164,9	191,4
12	159,6	202,0
13	154,9	195,2
14	150,0	213,3
15	146,1	205,0
16	141,4	218,5
17	137,7	215,5
18	134,1	219,3
19	130,2	213,3
20	126,9	212,5
21	123,7	199,0
22	121,2	196,7
23	117,9	197,4
24	115,7	189,9
25	113,1	203,5

## Ergänzung zu Kapitel 5

Tabelle A9: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:LiTFSI-Membran (18:1). Die Dicke der Membran beträgt 76  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	1540	$9,8 \cdot 10^{-6}$	-11,5
298	872	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-11,0
303	512	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-10,4
308	309	$4,9 \cdot 10^{-5}$	-9,9
313	190	$8,0 \cdot 10^{-5}$	-9,4
318	119	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-9,0
323	77	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-8,5
328	54	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-8,2

Tabelle A10: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:LiTFSI-Membran (36:1). Die Dicke der Membran beträgt 72  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	3250	$4,4 \cdot 10^{-6}$	-12,3
298	1850	$7,7 \cdot 10^{-6}$	-11,8
303	1120	$1,3 \cdot 10^{-5}$	-11,3
308	705	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-10,8
313	454	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-10,34
318	299	$4,8 \cdot 10^{-5}$	-10,0
323	201	$7,1 \cdot 10^{-5}$	-9,6
328	129	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-9,1

Tabelle A11: Zyklanzahl mit entsprechenden Kapazitäten aus den CV-Messungen für die PEO:LiTFSI-Membranen mit Zusammensetzungen von 18:1 und 36:1. Der maximale Fehler der Kapazitäten wird mit 5 % geschätzt und ergibt sich aus den CV-Messungen von zwei Zellen und dem Fehler beim Bestimmen der Dicke der Membranen.

Zyklanzahl	Kapazität (mAs/cm <sup>2</sup> )	
	(18:1)	(36:1)
1	6	17
2	8	53
3	8	62
4	9	70
5	9	80
6	9	89
7	9	94
8	9	104
9	9	112
10	9	118
11	9	124
12	9	130
13	9	135
14	9	140
15	9	146
16	9	152
17	10	159
18	10	166
19	10	172
20	10	178
21	11	185
22	12	192
23	12	198
24	13	204
25	14,	211

Tabelle A12: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:LiTFSI-Membran (18:3:1). Die Dicke der Membran beträgt 40  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	925	$8,6 \cdot 10^{-6}$	-11,7
298	530	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-11,1
303	311	$2,6 \cdot 10^{-5}$	-10,6
308	186	$4,3 \cdot 10^{-5}$	-10,0
313	113	$7,0 \cdot 10^{-5}$	-9,6
318	68	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-9,1
323	40	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-8,5
328	29	$2,7 \cdot 10^{-4}$	-8,2

Tabelle A13: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:LiTFSI-Membran (36:8:1). Die Dicke der Membran beträgt 96  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	1004	$1,9 \cdot 10^{-5}$	-10,9
298	685	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-10,5
303	463	$4,1 \cdot 10^{-5}$	-10,1
308	321	$6,0 \cdot 10^{-5}$	-9,7
313	228	$8,4 \cdot 10^{-5}$	-9,4
318	163	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-9,1
323	117	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-8,7
328	87	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-8,4

Tabelle A14: Zyklanzahl mit entsprechenden Kapazitäten aus den CV-Messungen für die PEO:SN:LiTFSI-Membranen mit Zusammensetzungen von 18:3:1 und 36:8:1. Der maximale Fehler der Kapazitäten wird mit 5 % geschätzt und ergibt sich aus den CV-Messungen von zwei Zellen und dem Fehler beim Bestimmen der Dicke der Membranen.

Zyklanzahl	Kapazität (mAs/cm <sup>2</sup> )	
	(18:3:1)	(36:8:1)
1	112,2	28,4
2	237,5	80,3
3	201,5	90,9
4	183,1	85,0
5	184,0	80,8
6	193,1	78,2
7	204,7	77,0
8	217,6	76,8
9	229,1	77,2
10	240,4	78,2
11	246,4	79,3
12	260,1	81,12
13	268,9	83,6
14	275,9	86,6
15	282,5	90,0
16	285,3	93,3
17	292,2	96,9
18	296,2	100,2
19	297,7	103,4
20	300,1	106,4
21	302,1	109,3
22	301,1	112,1
23	303,7	115,0
24	303,3	117,6
25	301,5	119,8

## Ergänzung zu Kapitel 6

Tabelle A15: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:LiBOB-Membran (36:1). Die Dicke der Membran beträgt 52  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	15700	$6,6 \cdot 10^{-7}$	-14,2
298	7670	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-13,5
303	3900	$2,7 \cdot 10^{-6}$	-12,8
308	2080	$5,0 \cdot 10^{-6}$	-12,2
313	1090	$9,5 \cdot 10^{-6}$	-11,6
318	598	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-11,0
323	340	$3,0 \cdot 10^{-5}$	-10,4
328	205	$5,1 \cdot 10^{-5}$	-9,9

Tabelle A16: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:LiBOB-Membran (18:1). Die Dicke der Membran beträgt 52  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	10600	$9,8 \cdot 10^{-7}$	-13,8
298	5430	$1,9 \cdot 10^{-6}$	-13,2
303	2760	$3,8 \cdot 10^{-6}$	-12,5
308	1470	$7,0 \cdot 10^{-6}$	-11,9
313	804	$1,3 \cdot 10^{-5}$	-11,3
318	456	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-10,7
323	265	$3,9 \cdot 10^{-5}$	-10,2
328	162	$6,4 \cdot 10^{-5}$	-9,7

Tabelle A17: Zyklanzahl mit entsprechenden Kapazitäten aus den CV-Messungen für die PEO:LiBOB-Membranen mit Zusammensetzungen von 18:1 und 36:1. Der maximale Fehler der Kapazitäten wird mit 5 % geschätzt und ergibt sich aus den CV-Messungen von zwei Zellen und dem Fehler beim Bestimmen der Dicke der Membranen.

Zyklanzahl	Kapazität (mAs/cm <sup>2</sup> )	
	(36:1)	(18:1)
1	29,5	98,1
2	103,6	131,5
3	100,5	95,2
4	84,9	60,5
5	75,7	37,67
6	71,5	29,4
7	69,3	26,8
8	67,9	25,5
9	67,4	24,6
10	67,2	24,0
11	67,2	23,4
12	67,4	23,0
13	67,5	22,6
14	67,5	22,2
15	67,7	21,9
16	67,5	21,6
17	67,4	21,4
18	67,0	21,2
19	67,0	21,0
20	66,5	20,8
21	65,9	20,6
22	65,1	20,4
23	64,7	20,2
24	64,1	20,
25	63,5	19,8



Tabelle A18: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:LiBOB-Membran (18:3:1). Die Dicke der Membran beträgt 243  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	5470	$8,8 \cdot 10^{-6}$	-11,6
298	2540	$1,9 \cdot 10^{-5}$	-10,9
303	1220	$4,0 \cdot 10^{-5}$	-10,1
308	597	$8,1 \cdot 10^{-5}$	-9,4
313	295	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-8,7
318	142	$3,4 \cdot 10^{-4}$	-8,0
323	81	$6,0 \cdot 10^{-4}$	-7,4
328	63	$7,7 \cdot 10^{-4}$	-7,2

Tabelle A19: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:LiBOB-Membran (36:8:1). Die Dicke der Membran beträgt 76  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	617	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-10,6
298	425	$3,6 \cdot 10^{-5}$	-10,2
303	290	$5,2 \cdot 10^{-5}$	-9,9
308	191	$8,0 \cdot 10^{-5}$	-9,4
313	119	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-9,0
318	67	$2,6 \cdot 10^{-4}$	-8,4
323	40	$3,8 \cdot 10^{-4}$	-7,9
328	32	$4,7 \cdot 10^{-4}$	-7,7

Tabelle A20: Zyklanzahl mit entsprechenden Kapazitäten aus den CV-Messungen für die PEO:SN:LiBOB-Membranen mit Zusammensetzungen von 18:3:1 und 36:8:1. Der maximale Fehler der Kapazitäten wird mit 5 % geschätzt und ergibt sich aus den CV-Messungen von zwei Zellen und dem Fehler beim Bestimmen der Dicke der Membranen.

Zyklanzahl	Kapazität (mAs/cm <sup>2</sup> )	
	(18:3:1)	(36:8:1)
1	117,0	140,0
2	332,0	148,5
3	370,23	106,0
4	382,4	97,1
5	386,9	93,4
6	389,81	91,9
7	391,3	92,3
8	392,01	93,9
9	391,3	96,0
10	390,3	98,6
11	389,6	101,9
12	387,8	105,1
13	386,5	108,8
14	385,2	112,6
15	383,7	116,4
16	382,6	120,3
17	381,3	124,2
18	379,6	127,7
19	378,1	131,3
20	375,8	134,7
21	374,9	138,5
22	373,9	142,4
23	372,9	146,0
24	373,5	150,1
25	372,01	153,3

## Ergänzung zu Kapitel 7

Tabelle A21: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran (36:1). Die Dicke der Membran beträgt 77 µm. Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (R)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	3982	$3,8 \cdot 10^{-6}$	-12,5
298	2511	$6,1 \cdot 10^{-6}$	-12,0
303	1605	$1,0 \cdot 10^{-5}$	-11,56
308	1042	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-11,1
313	6923	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-10,71
318	478	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-10,4
323	352	$4,4 \cdot 10^{-5}$	-10,0
328	241	$6,4 \cdot 10^{-5}$	-9,7

Tabelle A22: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:NaBF<sub>4</sub>-Membran (18:1). Die Dicke der Membran beträgt 70 µm. Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (R)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	481	$2,9 \cdot 10^{-5}$	-10,5
298	350	$4,0 \cdot 10^{-5}$	-10,1
303	260	$5,4 \cdot 10^{-5}$	-9,8
308	194	$7,2 \cdot 10^{-5}$	-9,5
313	139	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-9,2
318	95	$1,5 \cdot 10^{-4}$	-8,8
323	67	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-8,5
328	49	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-8,2

Tabelle A23: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran (18:3:1). Die Dicke der Membran beträgt 67  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	642	$2,1 \cdot 10^{-5}$	-10,8
298	411	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-10,3
303	268	$5,0 \cdot 10^{-5}$	-9,9
308	177	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-9,5
313	117	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-9,1
318	77	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-8,7
323	51	$2,6 \cdot 10^{-4}$	-8,3
328	39	$3,5 \cdot 10^{-4}$	-8,0

Tabelle A24: Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Membran (36:8:1). Die Dicke der Membran beträgt 167  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die gemessenen Widerstände (R), erhalten aus dem Fit mit dem Ersatzschaltbild (RQ)Q, die ermittelten Leitfähigkeiten ( $\sigma$ ) und der  $\ln(\sigma)$ .

Temperatur (K)	R ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/cm)	$\ln(\sigma)$ (S/cm)
293	700	$4,8 \cdot 10^{-5}$	-10,0
298	510	$6,5 \cdot 10^{-5}$	-9,6
303	383	$8,7 \cdot 10^{-5}$	-9,4
308	303	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-9,1
313	247	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-8,9
318	201	$1,7 \cdot 10^{-4}$	-8,7
323	170	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-8,5
328	154	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-8,4