

# Mikrokalorimetrische Messung des Lösungsmittelbeitrags zur Entropieänderung bei der elektrochemischen Lithiumvolumenabscheidung\*\*

Matthias J. Schmid, Katrin R. Bickel, Petr Novák und Rolf Schuster\*

Seit Entwicklung der Lithiumionenbatterie ist Lithiumabscheidung aus organischen Lösungsmitteln ins Interesse der Forschung gerückt.<sup>[1]</sup> Zur Verbesserung der Leistung und Sicherheit des Akkus wurde Lithium als Anodenmaterial inzwischen durch Graphit ersetzt; die Vermeidung von Lithiumabscheidung auf der Elektrode ist allerdings weiterhin von großer Bedeutung. Beim Laden eines Lithiumionenakkus werden Lithiumionen in das Graphitgitter eingelagert, jedoch können verschiedene Faktoren stattdessen zur Abscheidung von metallischem Lithium auf der Elektrode führen. Niedrige Temperaturen und hohe Stromdichten begünstigen hierbei die Metallabscheidung.<sup>[2]</sup> Dendritisch abgeschiedenes Lithium kann dann zu Kurzschluss und Überhitzung der Batterie führen.

Elektrochemische Mikrokalorimetrie kann helfen, die thermodynamischen Aspekte der Lithiumabscheidung zu beleuchten. Da während einer elektrochemischen Reaktion elektrische Arbeit verrichtet wird, ist die ausgetauschte Wärme nicht von der Reaktionsenthalpie, sondern von der Reaktionsentropie abhängig, wie bereits Onsager feststellte (für eine detaillierte Diskussion des Zusammenhangs siehe z. B. Agar<sup>[3]</sup>). In der hier vorgestellten Arbeit bestimmten wir die Temperaturänderung an der Rückseite einer dünnen Elektrode, auf der über einen kurzen Zeitraum Lithium abgeschieden wurde. So konnte quantitativ die bei der Reaktion reversibel ausgetauschte Wärme bestimmt werden. Die ausgetauschte Wärme, die auch als Peltierwärme bezeichnet wird, ist von der Entropieänderung während der Reaktion abhängig und enthält daher Beiträge aller an der elektrochemischen Halbzellenreaktion beteiligten Spezies. Wir untersuchten die Lithiumvolumenabscheidung in einem typischen Batterieelektrolyten: LiPF<sub>6</sub> in einer Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC). In diesem Elektrolyten wird die Entropie der Li-Volumenab-

scheidung von Entropieänderungen durch die Solvation von Li<sup>+</sup> dominiert. Mithilfe eines einfachen Modells berechneten wir die Koordinationszahl von Li<sup>+</sup> in EC/DMC.

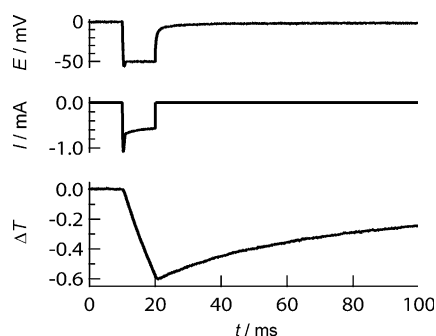
Erste quantitative Messungen der Peltierwärme von Reaktionen an einzelnen Elektroden wurden zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts durchgeführt. Eine Zusammenstellung früher Ergebnisse findet sich z. B. in Lit. [4]. Meist wurde die Metallvolumenabscheidung aus wässriger Lösung, z. B. von Ag, Cu, Cd und Zn untersucht. Durch experimentelle Fortschritte wurden auch verlässliche Messungen von Elektronentransferreaktionen, z. B. [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/-3-</sup>, möglich.<sup>[5]</sup> Der Einfluss von Kationen und Anionen und ihrem Transport auf die Wärmeänderung wurde ebenfalls detailliert untersucht, siehe z. B. Lit. [5a,6]. Conway und Donepudi lenkten die Aufmerksamkeit auf Batteriesysteme. Um das thermische Verhalten bei Lade- und Entladevorgängen in Batterien besser zu verstehen, untersuchten sie Zn- und Bromelektroden mithilfe von Kalorimetrie.<sup>[7]</sup> Im Zusammenhang mit Batterien konzentrieren sich die meisten Untersuchungen zu reversiblen Wärmeänderungen an einzelnen Elektroden auf die Wasserstoffentwicklung (siehe z. B. Lit. [8], zit. Lit.). Dagegen gibt es nur wenige Untersuchungen zu Lithiumionenbatterien, wobei meistens komplette Batterien untersucht wurden.<sup>[9]</sup> Maeda untersuchte die Wärmeänderung an einer Graphitelektrode durch die Interkalation von ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup> und Li<sup>+</sup>.<sup>[10]</sup> Die Empfindlichkeit seines experimentellen Aufbaus war aber unzureichend, um die Peltierwärme während der Lithiuminterkalation quantitativ zu messen. Es ist zu erwähnen, dass die oben erwähnten Untersuchungen relativ große Reaktionsumsätze (10–1000 Monolagen bezogen auf die Elektrodenoberfläche) benötigen, um quantitative Aussagen zur Wärme zu treffen. Erst seit kurzer Zeit ist es möglich, Reaktionen mit Submonolagenumsatz, wie die Oxidbildung auf einer Goldoberfläche,<sup>[11]</sup> Wasserstoffadsorption auf einer platinieren Platinfolie<sup>[12]</sup> oder die Kupferunterpotentialabscheidung auf einer Goldoberfläche,<sup>[13]</sup> zu untersuchen. Hier verwenden wir unseren mikrokalorimetrischen Ansatz,<sup>[14]</sup> um die Lithiumabscheidung zu untersuchen. Da mit dieser Methode Wärmeänderungen bei der Abscheidung oder Auflösung von wenigen Prozent einer Monolage Lithium verlässlich messbar sind, konnten wir die reversible Entropieänderung der Lithiumelektrode direkt messen.

Vor den kalorimetrischen Messungen wurde die Nickel-Arbeits Elektrode mit einer dicken Lithiumschicht bedeckt (ca. 1800 Monolagen). Anschließend wurde während kurzer Pulse Lithium auf dieser Oberfläche abgeschieden oder aufgelöst. Abbildung 1 zeigt die Potential-, Strom- und Temperaturtransienten, die während eines typischen Experiments aufgenommen wurden. Nach 10 ms wurde der Zelle ein Po-

[\*] M. J. Schmid, K. R. Bickel, Prof. R. Schuster  
Institut für Physikalische Chemie  
Karlsruher Institut für Technologie  
Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe (Deutschland)  
E-Mail: rolf.schuster@kit.edu  
Prof. P. Novák  
Labor für Elektrochemie, Paul Scherrer Institut  
CH-5232 Villigen PSI (Schweiz)

[\*\*] Wir danken Heino-Harald Sommer und Michael Heß für wertvolle Diskussionen und Unterstützung. Diese Arbeit wurde teilweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. M.J.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Chemiefonds-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305508> zu finden.

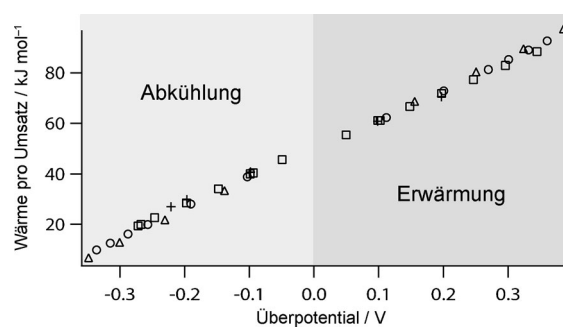


**Abbildung 1.** Potential- (oben), Strom- (Mitte) und Temperaturtransiente (unten) eines typischen Pulsexperiments. Die Lithiumabscheidung wurde auf einer ca. 1800 Monolagen dicken Lithiumschicht auf Nickel mit einem 10 ms langen  $-50\text{-mV}$ -Puls bei  $t = 10\text{ ms}$  durchgeführt. Dies führte zu einer Abkühlung der Elektrode. Bei  $t = 20\text{ ms}$  wurde der äußere Stromkreis unterbrochen, und die Temperatur kehrte auf einer Zeitskala von mehreren 100 ms zum Gleichgewicht zurück.

tentialpuls mit einer Dauer von 10 ms aufgeprägt. Die Amplitude des Pulses betrug  $-50\text{ mV}$  ausgehend vom  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -Gleichgewichtspotential, d.h., das Überpotential betrug  $-50\text{ mV}$ . Am Ende des Pulses, d.h. bei  $t = 20\text{ ms}$ , wurde der externe Stromkreis durch einen elektronischen Schalter unterbrochen. Das Potential relaxierte in Richtung des  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -Ausgangspotentials. Während des negativen Potentialpulses wurde ein negativer Strom gemessen, der Lithiumabscheidung anzeigt. Durch Integration der Stromtransienten erhält man für die Ladung im gezeigten Experiment  $6.3\text{ }\mu\text{C}$ . Dies entspricht 20 % einer Monolage Lithium, wenn man von einer Oberflächendichte von  $10^{-15}\text{ Atome cm}^{-2}$  ausgeht. Unmittelbar mit Beginn des Potentialpulses, d.h. mit Beginn der Lithiumabscheidung, sank die Temperatur der Elektrode. Nach Ende des Pulses sank die Temperatur eine kurze Zeit (ca. 2 ms) weiter, bevor eine vergleichsweise langsame Relaxation zur Ausgangstemperatur einsetzte. Die Temperaturänderung während der Lithiumabscheidung gibt direkt die während des Prozesses ausgetauschte Wärme wieder. Zur quantitativen Bestimmung der ausgetauschten Wärme wurde das Kalorimeter mithilfe der Halbzellenreaktion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^-$  kalibriert (Details finden sich in Lit. [14]).

Der Versuch wurde mit verschiedenen Pulsamplituden, d.h. verschiedenen Überpotentialen, jeweils für Lithiumauflösung und -abscheidung durchgeführt. Der gemessene Wärmeeintrag wurde auf die Ladung des faradayschen Prozesses, d.h. auf den Lithiumumsatz der jeweiligen Reaktion, normiert. Abbildung 2 zeigt die Auftragung der normierten Wärmeänderung während eines Pulses gegen das Überpotential des jeweiligen Pulses. In unserer Vorzeichenkonvention entspricht dabei negative Ladung der Lithiumabscheidung bei negativem Überpotential und umgekehrt positive Ladung der Lithiumauflösung bei positivem Überpotential. Die Wärmeänderung wird negativ gezählt, wenn sich die Elektrodentemperatur verringert. Bei der Lithiumabscheidung (negatives Überpotential) entspricht eine positive normierte Wärme daher einer Abkühlung der Elektrode.

Wir stellten für positive Potentialpulse eine Erwärmung der Elektrode fest, während sich die Elektrode bei negativen



**Abbildung 2.** Normierte Wärme, d.h. Wärme pro Umsatz, gegen Überpotential der Reaktion. Die während des Pulses ausgetauschte Wärme wurde auf den Reaktionsumsatz normiert. Dargestellt sind die Datenpunkte von vier Messreihen, die aufeinanderfolgend aufgenommen wurden. Um die reversible Wärme ohne überpotentialabhängige irreversible Wärmeeffekte zu erhalten, wurde auf verschwindendes Überpotential extrapoliert.

Pulsen abkühlte (Abbildung 2), was die Reversibilität der Reaktion belegt. Mit zunehmendem Betrag des Überpotentials, d.h. mit zunehmender Abweichung vom Gleichgewicht, kühlte sich die Elektrode bei der Abscheidung weniger ab bzw. erwärmte sich stärker bei der Auflösung von Lithium.

Für die Diskussion der Ergebnisse müssen die Beiträge der verschiedenen Wärmeeffekte detaillierter betrachtet werden. Die Wärmeeffekte haben hauptsächlich zwei Ursachen: 1) reversibler Wärmeeintrag durch die elektrochemische Reaktion, d.h. Peltierwärme, und 2) irreversibler Wärmeeintrag durch das Antreiben der Reaktion.<sup>[3,6a]</sup> In unserem Fall entstehen die irreversiblen Wärmeeffekte hauptsächlich durch die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht beim Antreiben der elektrochemischen Reaktion durch das Überpotential.<sup>[15]</sup> Joulesche Wärme, die durch den Stromfluss durch den Elektrolyten entsteht, wird in unserem Experiment wegen der kurzen Pulsdauern und der begrenzten Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyten nicht gemessen.<sup>[14]</sup> Die reversible Wärme entspricht der molaren Entropieänderung  $\Delta S$  während der elektrochemischen Reaktion.  $\Delta S$  berücksichtigt sowohl die molare Entropie der elektrochemischen Reaktion selbst als auch die Entropie möglicher Nebenreaktionen und Entropieänderungen, die durch den strombedingten Transport von Ionen und Elektronen verursacht werden.<sup>[3]</sup> Für die Wärmeänderung  $\delta q$  gilt daher:  $\delta q = T \Delta S d\xi - |\eta| n_e F d\xi$  mit Temperatur  $T$ , Umsatzvariable  $\xi$  der Reduktionsreaktion, Faradaykonstante  $F$ , Überpotential  $\eta$  und stöchiometrischer Zahl der beteiligten Elektronen  $n_e$ .  $\delta q$  ist negativ, wenn Wärme aus dem System an die Umgebung abgegeben wird. Der reversible Beitrag zur Wärme, d.h. die Wärmeänderung im Grenzfall verschwindenden Überpotentials, wird Peltierwärme genannt, in Analogie zu Wärmeeffekten an isothermen Kontakten zweier verschiedener elektrischer Leiter bei Stromfluss. Die entsprechende molare Wärme  $T \Delta S$  wird Peltierkoeffizient  $\Pi$  genannt. Die Extrapolation der in Abbildung 2 gezeigten Daten ergibt eine reversible Wärmeänderung von  $50\text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Mittelwert aus insgesamt 23 Pulsreihen ist  $\Pi = (48 \pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$ . Aus der Kalibrierung erwarten wir einen weiteren Fehler in der Größenordnung von ca.  $5\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Wärmebeiträge durch den Transport von Ionen und Elektronen, d.h. Korrekturen für die Eastman-Transportwärme, können in unserem Fall vernachlässigt werden, wie in den Hintergrundinformationen detailliert ausgeführt wird. Die hier bestimmte Peltierwärme entspricht daher direkt der Reaktionsentropie des Lithiumabscheidungsprozesses und beläuft sich auf  $\Delta_R S \approx \Pi/T \approx 165 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$ . Compton und Mitarbeiter ermittelten die Entropie für die Abscheidung von Lithium aus Tetrahydrofuran durch temperaturabhängige Messung des Halbzellpotentials gegen eine Ferrocen-Referenzelektrode und gaben für die Reaktionsentropie  $(-89 \pm 5) \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$  an. Dieser Wert berücksichtigt jedoch die Entropieänderung der gesamten Zellreaktion. Eine Korrektur der Temperaturabhängigkeit der Referenzelektrode erfolgte nicht, daher kann Comptons Wert nicht direkt mit unserem verglichen werden.<sup>[16]</sup>

Eine positive Reaktionsentropie für die Lithiumabscheidung, wie in unserer Untersuchung gefunden, ist auf den ersten Blick kontraintuitiv. Man würde erwarten, dass gelöste, mobile  $\text{Li}^+$ -Ionen eine größere Entropie aufweisen als Atome in der festen Phase. Für die Entropieänderung durch die Immobilisierung von  $\text{Li}^+$ -Ionen ergäbe sich daher ein negativer Wert. Diese Vorstellung berücksichtigt jedoch nicht die Solvathülle des Ions. Eine starke Solvation setzt die Freiheitsgrade der Lösungsmittelmoleküle herab, was zu einer Entropieverringerung durch Solvation von  $\text{Li}^+$  führen sollte. Tatsächlich ist die Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen in der Solvathülle normalerweise der dominierende Beitrag zur Solvationsentropie. Dieses Konzept wurde zuerst vor ca. 80 Jahren von Ulich vorgeschlagen, um die Zahl der Moleküle in der Solvathülle bei Ionen in wässriger Lösung zu berechnen.<sup>[17]</sup> Im Wesentlichen nahm er an, dass Wasser in der ersten Solvathülle des Ions ähnlich wie Wasser in einem Eiskristall immobilisiert wird. Später übernahm Marcus diesen Ansatz für die Bestimmung von Solvationszahlen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.<sup>[18]</sup> Er benannte drei Beiträge zur Solvationsentropie, d.h. der Entropie beim Übergang eines Ions aus der idealen Gasphase in ein Lösungsmittel. Der erste Beitrag entsteht durch den Transfer des Ions aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand, wobei alle Wechselwirkungen zunächst vernachlässigt werden. Die entsprechende Entropieänderung kann direkt berechnet werden. Der zweite Beitrag resultiert aus der Immobilisierung der Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvatschale,  $\Delta S_{\text{immob}}$ . Der dritte Teil der Entropieänderung wird durch die Wechselwirkung des Ions mit Lösungsmittelmolekülen jenseits der ersten Solvatschale verursacht. Marcus schätzte diesen Beitrag,  $\Delta S_{\text{Born}}$ , mithilfe der Born-Gleichung ab, die elektrostatische Wechselwirkungen des Ions mit einem nur durch seine dielektrische Konstante charakterisierten Medium betrachtet.  $\Delta S_{\text{immob}}$  kann daher aus dem Wert für die Solvationsentropie berechnet werden. Unter der Annahme, dass die Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvatschale ähnlich wie im gefrorenen Zustand immobilisiert werden, kann die Koordinationszahl berechnet werden, indem man  $\Delta S_{\text{immob}}$  durch die Gefrierentropie des Lösungsmittels teilt, wobei letztere zuvor auf die entsprechende Temperatur der Lösung extrapoliert wurde.

In unserem Experiment bestimmten wir direkt die Reaktionsentropie für die Lithiumvolumenabscheidung. Diese besteht zum einen aus der Entropieänderung durch die Immobilisierung eines  $\text{Li}^+$ -Ions,  $\Delta S_{\text{Li}}$ , wobei in diesem Beitrag die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel vernachlässigt werden. Der zweite Beitrag ist die Entropieänderung durch die Solvation. Verwendet man für den letzteren Beitrag die Notation von Marcus und berücksichtigt man, dass  $\Delta S_{\text{immob}}$  und  $\Delta S_{\text{Born}}$  durch die Lithiumabscheidung freigesetzt werden, ergibt sich für die Reaktionsentropie Gleichung (1).

$$\Delta_R S = \Delta S_{\text{Li}} - \Delta S_{\text{immob}} - \Delta S_{\text{Born}} \quad (1)$$

Wir haben hierbei die Entropie des Elektrons in der Elektrode vernachlässigt. Diese ist jedoch gegenüber der ionischen Entropie sehr klein.<sup>[3]</sup>  $\Delta S_{\text{Born}}$  kann aus dem Radius des Ions inklusive der ersten Solvatschale, der Dielektrizitätskonstante und deren Temperaturabhängigkeit abgeschätzt werden. Unter Verwendung der Angaben aus Lit. [19] berechneten wir  $\Delta S_{\text{Born}} = -3.1 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$  für eine 1M Lösung von  $\text{Li}^+$  in Ethylencarbonat. Für eine 1:1-Mischung von EC und DMC erhielten wir wegen der geringeren Dielektrizitätskonstante der Mischung einen etwas größeren Wert:  $\Delta S_{\text{Born}} = -16 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$ . Für die Rechnung nahmen wir an, dass die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Mischung den gleichen Verlauf hat wie die von reinem EC. Die Dielektrizitätskonstante von EC/DMC im Verhältnis 1:1 ist ungefähr halb so groß wie die von reinem EC. Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante maßen wir die Kapazität zwischen zwei Pt-Elektroden, die in das entsprechende Dielektrikum eingetaucht waren, bei Frequenzen zwischen 10 kHz und 1 MHz. Zur Kalibrierung wurde die Kapazität in Wasser mit der gleichen Zelle bestimmt.

Der Entropieverlust durch Lithiumimmobilisierung,  $\Delta S_{\text{Li}}$ , kann ähnlich zur Immobilisierungsentropie des Lösungsmittels aus der Schmelzentropie von Lithium abgeschätzt werden. An seinem Schmelzpunkt von 453.69 K beträgt die molare Schmelzentropie  $10.2 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$ .<sup>[20]</sup> Durch Extrapolation wurde der Wert bei Raumtemperatur ermittelt, wobei eine durchschnittliche Wärmekapazitätsdifferenz von  $7.1 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$ <sup>[20,21]</sup> zwischen flüssigem und festem Lithium angenommen wurde. Ebenfalls berücksichtigt wurde die Änderung des Volumens, das Li in 1M Lösung bzw. der flüssigen Li-Phase zur Verfügung steht.<sup>[19,20]</sup> Unter Beachtung der genannten Korrekturen betrug der Beitrag der Immobilisierung von  $\text{Li}^+$  zur Reaktionsentropie  $\Delta S_{\text{Li}} \approx -42 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$ . Eine Verringerung der Entropie durch lokale Strukturbildung in der Lithiumschmelze wurde bei dieser Rechnung vernachlässigt. Dieser Effekt würde den Entropieverlust durch die Immobilisierung von  $\text{Li}^+$  weiter verringern. Mit  $\Delta S_{\text{Born}} \approx -16 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$ , wie bereits oben berechnet, ergibt sich aus unseren Messungen eine Entropieänderung von  $\Delta S_{\text{immob}} \approx -192 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$  durch die Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen in der ersten Solvatschale in unserem Elektrolyten. Aus diesem Wert kann die Koordinationszahl für die erste Solvatschale analog zu Ulich und Marcus berechnet werden. Die Gefrierentropien von DMC und EC betragen  $-41.6 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$  bzw.  $-41.8 \text{ J}(\text{mol K})^{-1}$ .<sup>[22]</sup> Geht man von einem ähnlichen Wert bei einer 1:1-Mischung von

EC und DMC aus, wie sie in unserem Versuch verwendet wurde, ergibt sich für die Koordinationszahl von  $\text{Li}^+$   $n \approx 4.6$  in der ersten Solvatschale.

Die Koordinationszahl von Lithium in EC/DMC-Mischungen wurde bereits mit verschiedenen Methoden bestimmt. Raman-spektroskopisch wurde die Abhängigkeit der Ringatmungsmodus von der Lithiumkonzentration bestimmt.<sup>[23]</sup> Die Temperaturabhängigkeit des Impedanzwiderstandes bei der Desolvation von  $\text{Li}^+$  wurde mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie in Lösungsmitteln mit verschiedenen EC/DMC-Mischungsverhältnissen untersucht.<sup>[24]</sup> Mit Elektronenspray-Ionisations-Massenspektroskopie wurde die Koordinationszahl in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestimmt.<sup>[25]</sup> In theoretischen Untersuchungen, darunter DFT- und Hartree-Fock-Methoden, wurde die Energie der Solvation berechnet.<sup>[23b,26]</sup> In den genannten Untersuchungen liegt die ermittelte Koordinationszahl in carbonatbasierten Lösungsmitteln wie EC und DMC zwischen 3 und 5. Die Koordinationszahl 4.6 aus unseren Messungen ist damit in Einklang mit den Koordinationszahlen, die mit anderen Methoden ermittelt wurden. Es ist zu beachten, dass unser Wert nur die Moleküle der ersten Solvatschale einbezieht, gleiches gilt allerdings zumindest auch für die zitierten Raman-spektroskopischen Untersuchungen und die Rechnungen.

Mithilfe elektrochemischer Mikrokalorimetrie bestimmten wir direkt die Entropieänderung bei elektrochemischer Lithiumabscheidung aus einer EC/DMC-Mischung. Die Reaktionsentropie der Abscheidungsreaktion ist stark positiv. Der dominierende Beitrag stammt von der Freisetzung von Lösungsmolekülen aus der Solvathülle des  $\text{Li}^+$ -Ions, wodurch sich die Elektrode in unserem adiabatischen Kalorimeter merklich abkühlte. Aus unseren Experimenten konnte eine Koordinationszahl für  $\text{Li}^+$  von 4.6 abgeleitet werden. Dies ist in Einklang mit bisherigen Rechnungen und Experimenten. Bemerkenswert ist, dass der entropische Beitrag zur freien Reaktionsenthalpie ca.  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt und somit ca. 0.5 V des Halbzellenpotentials ausmacht.

Abschließend möchten wir auf einen wichtigen praktischen Aspekt unserer Befunde eingehen. Mit sinkender Temperatur erhöht sich das Risiko von Lithium-Plating, also der Abscheidung von metallischem Lithium auf der negativen Graphitelektrode, in Lithiumionenbatterien. Möglicherweise kann der hier beschriebene Abkühlungseffekt dazu führen, dass in Bereichen, in denen metallisches Lithium auf der Elektrode abgeschieden wird, die lokale Temperatur weiter sinkt und damit weitere Lithiumabscheidung begünstigt wird. Dies könnte die Sicherheit der gesamten Batterie gefährden.

## Experimentelles

Die Versuche wurden mit einem elektrochemischen Mikrokalorimeter in einer mit Argon gefüllten Glovebox ausgeführt. Details zum Kalorimeter finden sich in Lit. [14,27]. Kurz zusammengefasst bestand das Kernstück des Kalorimeters aus einem  $50 \mu\text{m}$  dicken Nickelblech, das in engem thermischem Kontakt mit einer goldbeschichteten Polyvinylidenfluorid(PVDF)-Folie stand, die als Temperatursensor fungierte. Mit unserer Apparatur kann die Temperaturänderung der Nickelelektrode auf der Rückseite der Elektrode mit einer Verzögerung von nur wenigen 100  $\mu\text{s}$  gemessen werden. Dieses

Konzept wurde erstmals von der Gruppe um King verwendet, um die Adsorptionswärme auf der Rückseite von dünnen Proben in UHV-Umgebung zu messen.<sup>[28]</sup> Später verwendeten Campbell et al. PVDF-Folie als pyroelektrischen Sensor.<sup>[29]</sup> Um den bestmöglichen Kontakt zwischen der Nickelelektrode und der PVDF-Folie zu erhalten, wurde das Volumen zwischen Folie und Elektrode evakuiert, sodass sie durch den Luftdruck zusammengepresst wurden. Die elektrochemische Zelle wurde auf der Nickelelektrode montiert und mit einem O-Ring abgedichtet. Die aktive Fläche des Nickelblechs, die als Arbeitselektrode wirkte, betrug ungefähr  $0.2 \text{ cm}^2$ . Als Gegen- und Referenzelektrode fungierte Platindraht. Um Wärmeabfluss in den Zellaufbau und den Elektrolyt zu vermeiden, wurden nur sehr kurze Potentialpulse mit einer Dauer von 10 ms verwendet, um die Reaktion zu treiben. Auf dieser Zeitskala ist der Wärmeverlust in den Elektrolyten und das Kalorimeter sehr gering, während sich der Elektroden-Sensor-Aufbau bereits nahe am thermischen Gleichgewicht befindet. Die Temperaturänderung der Elektrode während des Pulses ist daher proportional zur Wärme, die von der elektrochemischen Reaktion erzeugt wird. Zur Kalibrierung der Messwerte verwendeten wir die Wärmeentwicklung einer gut untersuchten Ein-Elektronen-Transferreaktion, der Oxidation und Reduktion einer wässrigen Lösung von  $0.1 \text{ M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/0.1 \text{ M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , für die die Peltierwärme aus der Literatur bekannt ist.<sup>[3a]</sup>

Der bei allen Versuchen verwendete Elektrolyt enthielt  $1 \text{ M LiPF}_6$  in einer 1:1-Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC; LP30, Batteriequalität, Merck). Für die Kalibrierung wurden analysenreines  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Merck) sowie ultrareines Wasser (Arium, Sartorius) verwendet. Die Elektroden wurden aus einem  $50 \mu\text{m}$  dicken Nickelblech geschnitten, anschließend mit Diamantpaste (dia-plus, Walter Messner GmbH) poliert und mit ultrareinem Wasser und Aceton (Merck, p.a.) gereinigt. Für die Volumenabscheidung von Lithium wurde eine Nickelelektrode verwendet, da Nickel eines der wenigen Metalle ist, das keine Legierung mit Lithium bildet.<sup>[30]</sup> Vor Beginn der kalorimetrischen Versuche wurden ca. 1800 Monolagen Lithium in situ elektrochemisch auf die Nickelelektrode abgeschieden. Die dadurch verursachte Veränderung der Lithiumkonzentration im Elektrolyten betrug ungefähr 0.2 % und kann daher im Rahmen dieser Untersuchung vernachlässigt werden. Um den Einfluss des ohmschen Potentialabfalls auf die Referenzelektrode zu minimieren, wurde der Schaft der Pt-Quasireferenzelektrode durch einen Teflonschlauch isoliert, und die Spitze der Referenzelektrode wurde nahe über der Arbeitselektrode positioniert. Alle Potentiale werden hier gegen das  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -Gleichgewichtspotential im Cyclovoltammogramm angegeben. Jeder Versuch begann mit der Kalibrierung des Aufbaus. Danach wurde die Zelle gründlich mit ultrareinem Wasser und analysereinem Aceton gereinigt. Anschließend wurde der Aufbau an die Glovebox angeflanscht und mithilfe einer Turbomolekularpumpe durch Evakuieren bei  $p \approx 10^{-5}$  getrocknet. Mit Cyclovoltammetrie wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle untersucht und ebenso Verunreinigungen durch Sauerstoff oder geringe Wasserrückstände ausgeschlossen (siehe Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 26. Juni 2013,  
veränderte Fassung am 4. September 2013  
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2013

**Stichwörter:** Elektrochemie · Kalorimetrie · Koordinationszahl · Lithiumionenbatterien · Metallabscheidung

[1] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, 414, 359–367.

[2] a) A. H. Whitehead, M. Perkins, J. R. Owen, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L92–L94; b) M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A379–A389.

- [3] J. N. Agar in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3 (Hrsg.: P. Delehay), Interscience Publishers, London, **1963**, S. 31–118.
- [4] E. Lange, J. Monheim, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1930**, *150*, 177–202.
- [5] a) P. Boudeville, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *226*, 69–78; b) Z. Jiang, J. Zhang, L. Dong, J. Zhuang, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *469*, 1–10; c) Z. Fang, S. Wang, Z. Zhang, G. Qiu, *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 40–44.
- [6] a) T. Ozeki, N. Ogawa, K. Aikawa, I. Watanabe, S. Ikeda, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *145*, 53–65; b) Y. V. Kuz'minskii, A. V. Gorodyskii, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *252*, 21–37.
- [7] V. S. Donepudi, B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1477–1485.
- [8] S. Kjelstrup, P. J. S. Vie, L. Akyalcin, P. Zefaniya, J. G. Pharoah, O. S. Burheim, *Electrochim. Acta* **2013**, *99*, 166–175.
- [9] a) W. R. McKinnon, J. R. Dahn, J. J. Murray, R. R. Haering, R. S. McMillan, A. H. Rivers-Bowerman, *J. Phys. C* **1986**, *19*, 5135–5148; b) W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, K. Amine, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 673–677.
- [10] Y. Maeda, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3047–3052.
- [11] B. Hai, D. Scherson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18244–18250.
- [12] S. Shibata, M. P. Sumino, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *193*, 135–143.
- [13] K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1416–1424.
- [14] K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 034101.
- [15] K. R. Bickel, K. D. Etzel, V. Halka, R. Schuster, *Electrochim. Acta* **2013**, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.056.
- [16] C. A. Paddon, S. E. W. Jones, F. L. Bhatti, T. J. Donohoe, R. G. Compton, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 677–684.
- [17] H. Ulich, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1930**, *36*, 497–506.
- [18] Y. Marcus, *J. Solution Chem.* **1986**, *15*, 291–306.
- [19] Y. Marcus, *Ion solvation*, Wiley, Chichester, **1985**.
- [20] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71. Aufl., CRC, Boca Raton, **1990**.
- [21] E. S. Domalski, E. D. Hearing in *NIST Chemistry WebBook Standard Reference Database Number 69* (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, retrieved January 29, **2013**.
- [22] J. William Acree, J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2010**, *39*, 043101.
- [23] a) S.-A. Hyodo, K. Okabayashi, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1551–1556; b) B. Klassen, R. Aroca, M. Nazri, G. A. Nazri, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4795–4801.
- [24] K. Xu, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A162–A167.
- [25] T. Fukushima, Y. Matsuda, H. Hashimoto, R. Arakawa, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A127–A128.
- [26] a) R. J. Blint, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 696–702; b) Y. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P. B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11708–11718; c) Y. Wang, P. B. Balbuena in *Lithium Ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase* (Hrsg.: P. B. Balbuena, Y. Wang), Imperial College Press, London, **2004**.
- [27] R. Schuster, R. Rösch, A. E. Timm, *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 1479–1491.
- [28] C. E. Borroni-Bird, D. A. King, *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 2177–2185.
- [29] a) W. Lew, O. Lytken, J. A. Farmer, M. C. Crowe, C. T. Campbell, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 024102; b) J. T. Stuckless, N. A. Frei, C. T. Campbell, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2427–2438.
- [30] a) T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, Vol. 3, 2. Aufl., ASM International, Materials Park, **1990**, S. 3542; b) A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1547–1549.