

DAMALS *Hittorf'sche Überführungszahl*

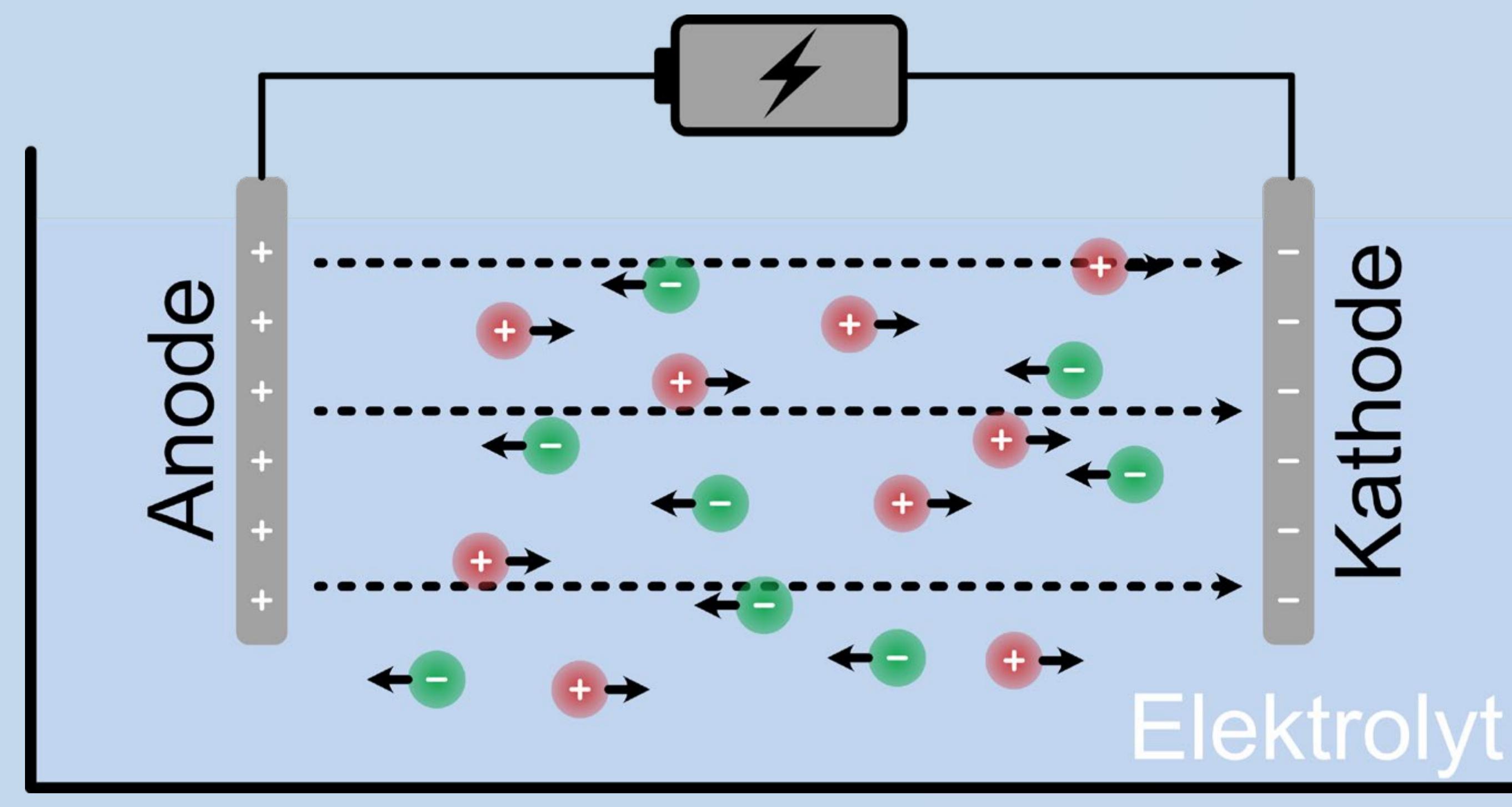
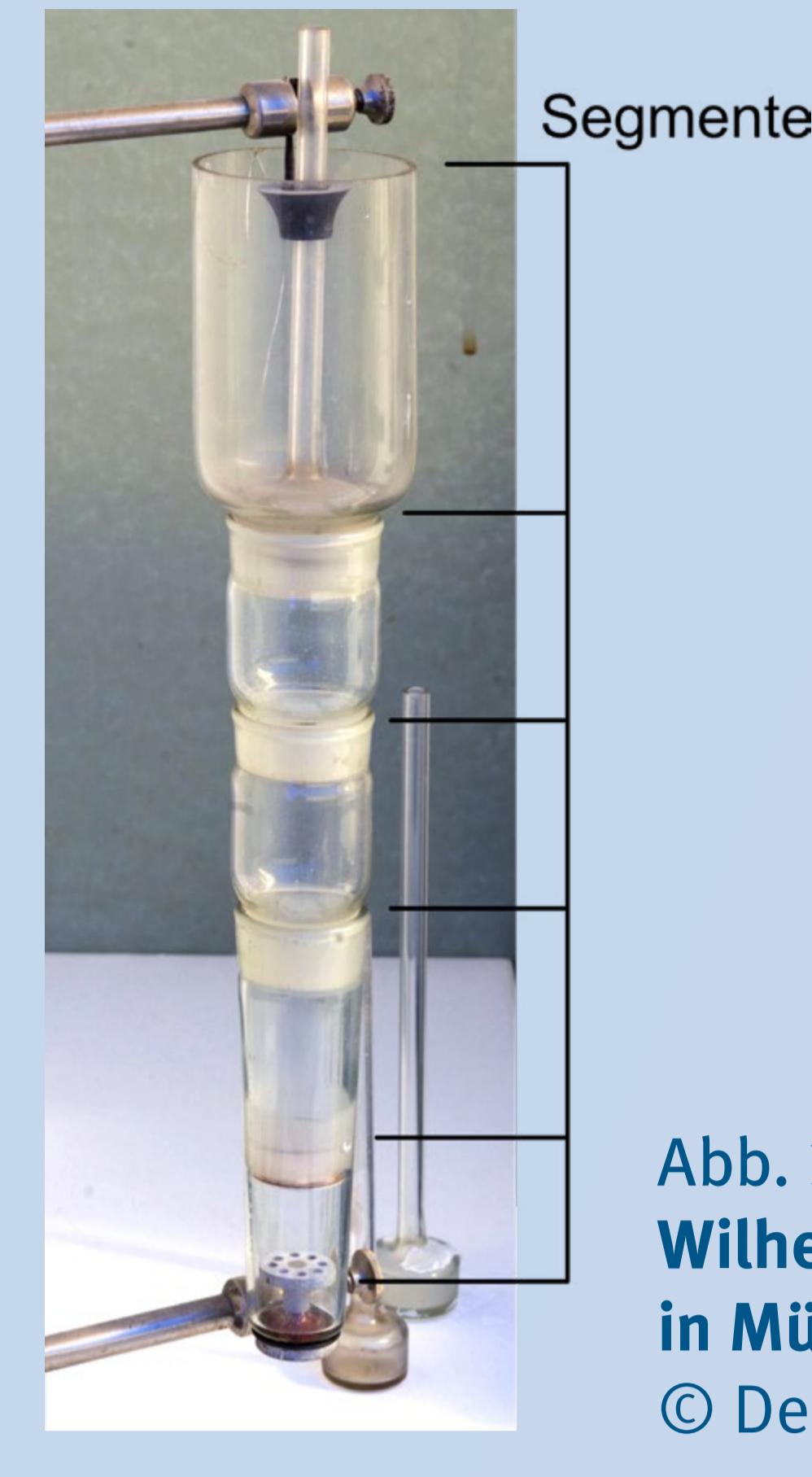


Abb. 38 Schemabild der Elektrolyse-Prozess



$$t_i = \frac{I_i}{I_{\text{ges}}}$$

Abb. 40 Formel zur Berechnung der Hittorf'schen Überführungszahl

Abb. 39 Original Elektrolyse Messaufbau von Wilhelm Hittorf aus dem Deutschen Museum in München
© Deutsches Museum, Hubert Czech

Beim Vorgang der Elektrolyse befinden sich zwei Metallkontakte (Anode und Kathode) in einer Flüssigkeit, dem sogenannten Elektrolyten. Wie in Abbildung 38 gezeigt, bewegen sich die positiven und negativen Ladungsträger (Ionen) durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Anode und Kathode im Elektrolyten in unterschiedliche Richtungen. In einem Elektrolyten befinden sich typischerweise mehrere Ionenarten, die sich im elektrischen Feld bewegen können. Anhand einer Messung des Gesamtstroms können ihre jewei-

ligen Beiträge allerdings nicht identifiziert werden. Hittorf entwickelte die Apparatur in Abbildung 39, in der er durch Konzentrationsmessungen in verschiedenen Segmenten unterscheiden konnte, welche Ionenart schneller im elektrischen Feld wandert und damit einen größeren Strom trägt. Er führte das Konzept der Hittorf'schen Überführungszahl t_i ein, die angibt, welcher Anteil des Stroms I_i von einer Ionenart i am Gesamtstrom I_{ges} getragen wird (Abb. 40).

HEUTE Batterieentwicklung (Institut für Physikalische Chemie)

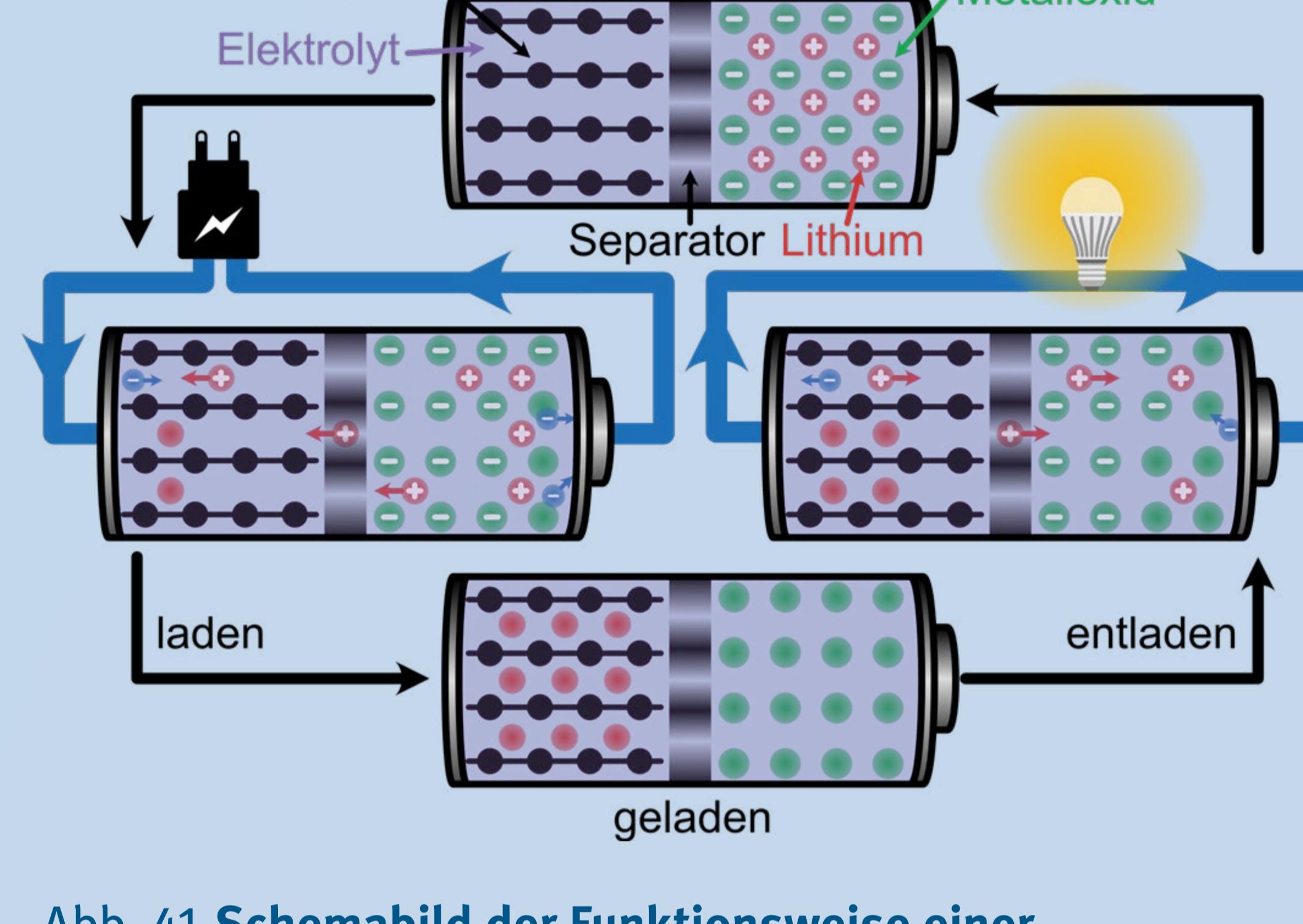


Abb. 41 Schemabild der Funktionsweise einer Lithium-Batterie
Linke Seite: Ladevorgang. Rechte Seite: Entladevorgang

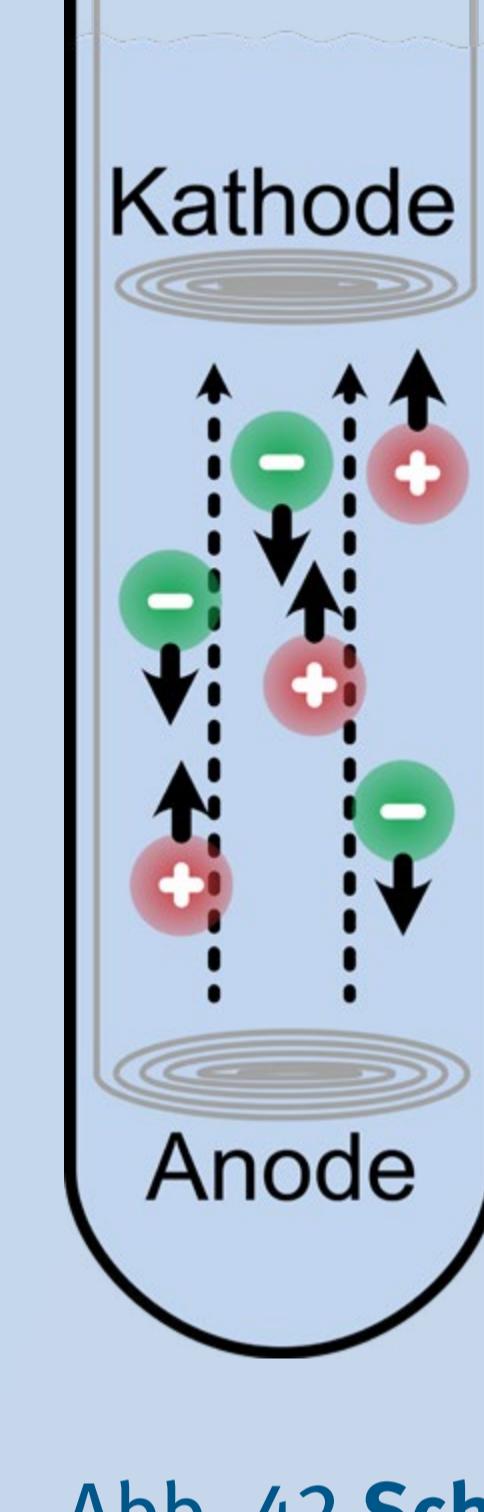


Abb. 42 Schema einer Sonde für die elektrophoretische NMR

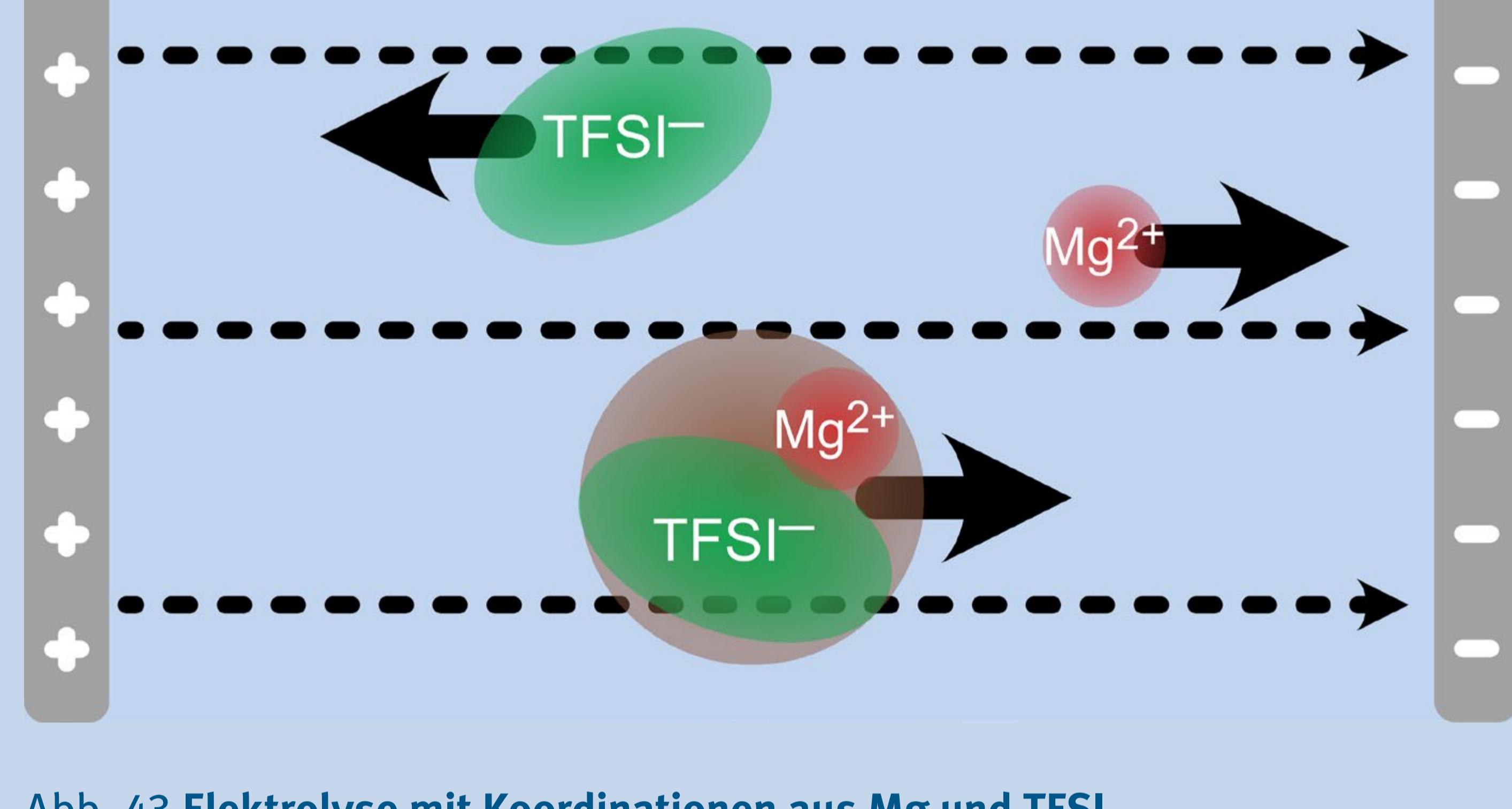


Abb. 43 Elektrolyse mit Koordinationen aus Mg und TFSI

Die in Abbildung 41 gezeigte Funktionsweise von Lithium-(Li)-Batterien basiert auf der Wanderung von Li⁺-Ionen in einem Elektrolyten zwischen einem Metallocid-Kristall und Graphit. Ein dazwischenliegender Separator mit Elektrolyt lässt Ionen passieren, aber nicht Elektronen. Beim Entladen wandern die Li⁺-Ionen zurück in das Metallocid. Für die Entwicklung der Lithium-Batterie wurden John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham und Akira Yoshino mit dem Nobelpreis 2019 für Chemie ausgezeichnet. Bei der Entwicklung von Batterieelektrolyten spielt die Überführungszahl der Li⁺-Ionen eine entscheidende Rolle: Für ein effizientes Laden und Entladen sollen vor allem die Li⁺-Ionen den Strom tragen, ihre Überführungszahl t_{Li} soll also so groß wie möglich sein. Überführungszahlen werden heute entweder elektrochemisch bestimmt oder mit Methoden der Kernspinresonanz (NMR).

Die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Schönhoff verwendet elektrophoretische NMR, mit der die Driftgeschwindigkeiten von Li⁺-Ionen v_{Li} und Anionen v_{-} in einem elektrischen Feld in einer Sonde (Abb. 42) gemessen werden können. Dazu wird der Ort eines Moleküls zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt, ähnlich wie in der Magnetresonanztomographie (MRT). Aus den Geschwindigkeiten ergibt sich die Überführungszahl:

$$t_{\text{Li}} = v_{\text{Li}} / (v_{\text{Li}} - v_{-})$$

Mit dieser Methode konnte gezeigt werden, dass der Ionentransport durch die Verbindung der verschiedenen Ladungen zu sogenannten Koordinationen dominiert werden kann. Abbildung 43 zeigt ein Beispiel für Magnesium (Mg) und Bistriflimid (TFSI). Diese Ergebnisse sind entscheidend für die Weiterentwicklung der Batterien über Lithium hinaus.

