

Wärmeeffekte bei der Lithiumabscheidung und -interkalation  
Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Reaktionsentropie in  
Lithium/Graphit-Halbzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Chem. Matthias Josef Schmid  
aus  
Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky  
Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster  
Korreferent: Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner  
Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2014

## summary

The electrochemical lithium bulk deposition and intercalation of lithium in graphite was studied. The entropy change upon these reactions was measured by electrochemical microcalorimetry under inert conditions.

The bulk deposition of lithium from a 1 M solution of  $\text{LiPF}_6$  in a 1:1 mixture of EC and DMC showed an entropy increase of  $165 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  which results primarily from the desolvation of lithium, i.e. from the liberation of coordinating solvent molecules. A coordination number of lithium for this electrolyte of 4.4 was derived from the entropy of the reaction.

A positive entropy of deposition is equivalent to the cooling of the working electrode. This could be a problem for lithium ion batteries, because cold electrolytes promote the deposition of lithium. Due to the measured cooling effect, the deposition of lithium on graphite at high current densities could be a self-reinforcing process which eventually will lead to a thermal runaway of the battery.

The intercalation of lithium in graphite was measured at various charging states. The intercalation entropy decreased upon further intercalation and converged on the bulk deposition entropy for fully lithiated electrodes. A linear correlation was found between the intercalation potential and the entropy of intercalation. The proportionality factor was equal to the Faraday constant. This shows that the change of the entropy of intercalation causes the change of the intercalation potential as a function of the charging state. The change of the entropy of intercalation can be explained within the lattice gas model and can be derived from the partial molar entropy of mixing of lithium in graphite.

A strong cooling of the electrode was found at potentials which are typical for the formation of a covering layer on graphite (SEI). The corresponding reaction is probably a step in the building of the SEI that is reversible on the timescale of the experiment. The measured entropy change can be explained by the decomposition of ethylene carbonate and the evolution of ethylene.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entropieänderung bei der elektrochemischen Lithiumbulkabscheidung und Interkalation von Lithium in Graphit untersucht. Die Messung der Entropieänderung erfolgte mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie unter inerten Bedingungen in einer Glovebox.

Für die Abscheidung von Lithium aus einer 1 M Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in einer 1:1 Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat wurde eine Entropiezunahme von  $165 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ermittelt, welche im Wesentlichen durch die Desolvatation von Lithium, d.h. durch die Freisetzung der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle, verursacht wird. Aus der Entropieänderung bei der Lithiumbulkabscheidung konnte die Koordinationszahl 4,4 für Lithium im verwendeten Elektrolyt bestimmt werden.

Eine positive Abscheidungsentropie bedeutet, dass die Arbeitselektrode sich bei der Abscheidung abkühlt, was die weitere Lithiumabscheidung begünstigt. Es könnte daher sein, dass die Lithiumabscheidung in Lithium-Ionen-Batterien bei hohen Stromdichten und schlechter Wärmeleitung durch die lokale Abkühlung der Elektrode und des Elektrolyten einen selbstverstärkenden Prozess darstellt, der schließlich zum Kurzschluss und zum Brand der Batterie führt.

Die Lithiuminterkalation in Graphit wurde in Abhängigkeit vom Ladezustand der Graphitelektrode untersucht. Mit fortschreitender Interkalation verringerte sich die Interkalationsentropie und näherte sich schließlich für vollständig geladene Elektroden dem Wert für die Bulkabscheidung von Lithium an. Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Interkalationspotential und der Interkalationsentropie gefunden. Der Proportionalitätsfaktor entsprach der Faraday-Konstante. Dies zeigt, dass die Änderung des Interkalationspotentials mit dem Interkalationsgrad durch die Änderung der Interkalationsentropie verursacht wird. Diese wird durch das Gittergasmodell beschrieben und kann als Mischungsentropie von Lithium in Graphit interpretiert werden.

Bei Potentialen, die der Bildung der SEI entsprechen, wurde eine starke Kälteentwicklung beobachtet. Die beobachtete Reaktion stellt vermutlich einen Schritt der SEI-Bildung dar, der auf der Zeitskala des Versuchs reversibel ist. Die beobachtete Entropieänderung lässt mit der Zersetzung von Ethylencarbonat unter Bildung von Ethylen erklären.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion</b>	<b>5</b>
2.1. Reversible Wärme . . . . .	6
2.2. Irreversible Wärme . . . . .	8
2.3. Transportwärme . . . . .	9
<b>3. Experimentelles</b>	<b>13</b>
3.1. Elektrochemische Mikrokalorimetrie . . . . .	13
3.2. Messprinzip . . . . .	15
3.3. Experimenteller Aufbau . . . . .	16
3.3.1. Lithiumbulkabscheidung . . . . .	16
3.3.2. Lithiuminterkalation . . . . .	19
3.4. Kalibrierung des Temperatursignals . . . . .	20
3.5. Verzögerung der Transienten . . . . .	21
3.6. Verwendete Chemikalien . . . . .	24
<b>4. Kalibrierung des Temperatursignals</b>	<b>25</b>
4.1. Kalibrierung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ . . . . .	25
4.1.1. Zykelvoltammetrie . . . . .	25
4.1.2. Mikrokalorimetrie . . . . .	26
4.2. Kalibrierung in nichtwässrigen Lösungsmitteln . . . . .	32
4.2.1. Tetramethylthiuramdisulfid . . . . .	37
4.2.2. Tetramethylthioharnstoff . . . . .	44
4.2.3. Ferrocen . . . . .	51
4.3. Fehlerabschätzung . . . . .	60
4.4. Zusammenfassung . . . . .	61
<b>5. Lithiumbulkabscheidung</b>	<b>63</b>
5.1. Einleitung . . . . .	63



## *Inhaltsverzeichnis*

5.2.	Stand der Forschung . . . . .	64
5.3.	Elektrochemische Eigenschaften des Systems . . . . .	65
5.4.	Experimentelle Durchführung . . . . .	66
5.5.	Ergebnisse . . . . .	67
5.6.	Diskussion . . . . .	72
5.6.1.	Transportentropie . . . . .	78
5.7.	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	79
<b>6.</b>	<b>Lithiuminterkalation</b>	<b>81</b>
6.1.	Einleitung . . . . .	81
6.1.1.	Interkalation von Lithium in Graphit . . . . .	82
6.1.2.	Solid Electrolyte Interphase . . . . .	86
6.2.	Experimentelles . . . . .	88
6.2.1.	Arbeitselektrode . . . . .	88
6.2.2.	Elektrochemische Zelle . . . . .	89
6.2.3.	Gegen- und Referenzelektrode . . . . .	89
6.3.	Zyklisieren einer Graphithalbzelle . . . . .	97
6.3.1.	Durchführung . . . . .	97
6.3.2.	Ergebnisse . . . . .	98
6.4.	Mikrokalorimetrische Pulseexperimente . . . . .	103
6.4.1.	Erste mikrokalorimetrische Pulseexperimente . . . . .	103
6.4.2.	Interkalationsexperimente in ausgewählten Ladezuständen	107
6.4.3.	Zyklisieren einer Graphitelektrode mit eingebetteten Puls- experimenten . . . . .	111
6.4.4.	Interkalationsexperimente zur SEI-Bildung . . . . .	120
6.5.	Diskussion . . . . .	124
6.5.1.	Potentialabhängigkeit der Reaktionsentropie . . . . .	124
6.5.2.	Literaturübersicht zur Reaktionsentropie der Lithiumin- terkalation in Graphit . . . . .	125
6.5.3.	Interpretation im Rahmen des Gittergasmodells . . . . .	129
6.5.4.	Entropieänderung während der SEI-Bildung . . . . .	134
6.6.	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	137
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>139</b>
<b>A.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
<b>B.</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>160</b>
<b>C.</b>	<b>Verwendete Chemikalien</b>	<b>165</b>

# 1. Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien haben in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Seit der Markteinführung 1991 durch Sony[1] haben Lithium-Ionen-Batterien andere wieder aufladbare Batterien, wie z.B. Nickel-Metallhydrid-Akkus, verdrängt. Ihr Vorteil liegt in der hohen spezifischen Kapazität, die durch die geringe Masse und das stark negative Redoxpotential von Lithium erreicht wird.[2]

Im Bereich der mobilen (Unterhaltungs-)Elektronik werden zur Zeit fast ausschließlich Lithium-Ionen-Batterien als Stromquellen verwendet. Immer leistungsfähigere Prozessoren, größere Displays und eine hohe tägliche Anwendungsdauer von Mobiltelefonen, Laptops und Tablets erfordern entsprechend leistungsfähigere Batterien. Die Entwicklung von neuen Elektrodenmaterialien und Elektrolyten wird daher weltweit an Universitäten und in Unternehmen vorangetrieben.

Mit der zunehmenden Anzahl von Solar- und Windkraftwerken wird die Energiespeicherung für die Versorgungssicherheit immer wichtiger. Bisher kommen hier vor allem Pumpspeicherkraftwerke zum Einsatz. Lithium-Ionen-Batterien werden auch hier neben anderen Batterietypen wie der Flow-Batterie als Option diskutiert.[3] Der größte Antrieb und gleichzeitig die größte Herausforderung für die Forschung ist der geplante Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien in der Elektromobilität.[4] Um dieses Vorhaben zu verwirklichen, sind allerdings deutlich leistungsfähigere Batterien und möglicherweise völlig neue Konzepte notwendig.

Aktuell verwendete Lithium-Ionen-Batterien besitzen eine Graphitelektrode und eine Übergangsmetalloxidelektrode.[5–7] Häufig werden Kobalt ( $\text{LiCoO}_2$ ), Mangan ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) oder Nickel bzw. eine Mischung der Elemente verwen-

## 1. Einleitung

det. Durch das Laden der Elektrode wird das Übergangsmetall oxidiert, wobei Lithiumionen aus der Elektrode freigesetzt werden. Diese wandern im Elektrolyten durch einen Separator zur Graphitelektrode, wo sie eingelagert, d.h. interkaliert, werden. Die Lithiumionen besetzen die Plätze zwischen den einzelnen Kohlenstoff- bzw. Graphenschichten. Auf der Seite der Übergangsmetalloxide werden vor allem verschiedene Zusammensetzungen und Dotierungen untersucht.[8] Alternativ werden seit einiger Zeit Übergangsmetallphosphate aus der Olivin-Klasse wie  $\text{LiFePO}_4$  erforscht.[5] Die Verwendung von  $\text{LiFePO}_4$  hat den Vorteil, dass Eisen weniger toxisch und günstiger als Kobalt, Mangan oder Nickel ist.

Es wird ebenfalls nach Alternativen zur Graphitelektrode gesucht. Hier verspricht die Verwendung von Silizium eine große Kapazitätssteigerung, allerdings sind irreversible Schäden an der Elektrode durch die Expansion bei der Interkalation ein grundlegendes Problem.[4, 9] Alle neuen Materialien müssen zudem hohen Anforderungen an die Reversibilität der Interkalation und an die Sicherheit genügen.[10] Vor allem für Anwendungen im Bereich der Elektromobilität sind auch neue Konzepte wie die Lithium-Luft-Batterie im Gespräch.[11]

Neben der wirtschaftlichen Relevanz ist die Lithiuminterkalation auch von wissenschaftlichem Interesse. Die elektrochemische Lithiuminterkalation beschreibt den Übergang eines Lithiumions aus dem Elektrolyten in ein kristallines Material. Dieser Prozess findet an der Grenzfläche zwischen einer festen und einer flüssigen Phase statt. Die Zusammensetzung und Morphologie dieser Grenzfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften des ganzen Systems. So ist z.B. die Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Graphitelektrode, die sich beim Laden einer Lithium-Ionen-Batterie bildet, essenziell für die Funktion der Batterie und daher Gegenstand intensiver Forschung. Ebenfalls von Interesse sind der Interkalationsmechanismus und die Rolle des Elektrolyten. Das Verständnis der ablaufenden Prozesse auf molekularer Ebene kann dabei nützlich sein, leistungsfähigere Materialien zu entwickeln.

Die Charakterisierung neuer Materialien erfolgt über die Bestimmung von

## 1. Einleitung

standardisierten Kennzahlen wie der Kapazität, dem Kapazitätsverlust über die Zeit und der maximalen Stromdichte. Darüber hinausgehende Untersuchungen verwenden zumeist spektroskopische Methoden wie elektrochemische Impedanzspektroskopie, Röntgenmethoden (z.B. XPS), Raman-Spektroskopie oder elektronenoptische bildgebende Verfahren wie Rasterelektronenmikroskopie oder Rastertunnelmikroskopie.[12] Thermodynamische Daten zur elektrochemischen Lithiuminterkalation sind schwer zugänglich und bisher kaum verfügbar. Eine Möglichkeit, um die Entropieänderung bei einer elektrochemischen Reaktion zu messen, ist die Mikrokalorimetrie. Da die Entropie Informationen über alle an einer Reaktion beteiligten Spezies enthält, kann sie elektrochemische Methoden wie die Strom- und Potentialmessung ergänzen und Aussagen über den Mechanismus einer Reaktion und die beteiligten Spezies ermöglichen.

Ziel dieser Arbeit war es, mithilfe der elektrochemischen Mikrokalorimetrie Wärmeeffekte bei der Lithiuminterkalation in Graphit zu messen. Zunächst wurde die elektrochemische Abscheidung der Lithiumvolumenphase (Lithiumbulkabscheidung) untersucht, um ein Referenzsystem für den Übergang eines Lithiumions aus der flüssigen in die feste Phase zu schaffen (Kapitel 5). Technisch ist die Lithiumabscheidung als unerwünschte Nebenreaktion auf Graphitelektroden von Bedeutung. Da mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie die Entropie von Halbzellreaktionen zugänglich ist, kann so die Entropie der Lithiumionen im Elektrolyten, d.h. die Entropie der Solvatation, bestimmt werden. Diese Information bietet einen thermodynamischen Zugang zur Koordinationszahl von Lithium. Weiterhin kann aus der Reaktionsentropie bei der Bulkabscheidung der entropische Beitrag zum Reduktionspotential von Lithium bestimmt werden.

Der Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential und der Reaktionsentropie wurde auch für die Lithiuminterkalation untersucht (Kapitel 6). Graphit durchläuft bei der Interkalation von Lithium verschiedene Phasen bei charakteristischen Potentialen. Um die Bedeutung der Entropie für dieses Phänomen genauer zu studieren, wurde die Reaktionsentropie für die Lithiuminterkalation in Abhängigkeit vom Ladezustand gemessen. Mit Informationen

## 1. Einleitung

über die Entropieänderung mit dem Interkalationsgrad kann das mechanistische Verständnis der Interkalation weiterentwickelt werden. Von besonderem Interesse bei der Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien ist die Bildung einer Deckschicht (SEI, engl. solid electrolyte interphase) auf der Graphitelektrode beim ersten Laden der Batterie. In dieser Arbeit wurden daher auch die Wärmeeffekte während der SEI-Bildung untersucht.

Eine Schwierigkeit im Zusammenhang mit der Arbeit im nichtwässrigen Medium ergab sich bei der Kalibrierung des Temperatursignals, d.h. der Wärmemessung. Da die in der Arbeitsgruppe etablierte Standardkalibrierung nicht anwendbar war, wurden alternative Kalibrierungsmöglichkeiten gesucht (Kapitel 4). In den folgenden Kapiteln wird jedoch zunächst der theoretische Hintergrund der elektrochemischen Mikrokalorimetrie (Kapitel 2) und die Umsetzung der Methode (Kapitel 3) erläutert.

## 2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion

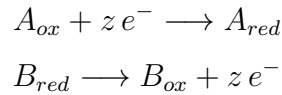
Elektrochemische Reaktionen sind mit dem Auftreten von Wärmeeffekten verknüpft. Diese entstehen durch die Reaktion der Ionen an den Elektroden und durch die Bewegung der Ionen durch die Lösung. Gibbs und Helmholtz[13, 14] zeigten unabhängig voneinander, dass elektrische Arbeit in einer elektrochemischen Zelle immer einen Wärmeaustausch mit der Umgebung erzeugt. Weiterhin konnten sie zeigen, dass der zuvor von u.a. Raoult und Thomsen[15, 16] in ersten kalorimetrischen Messungen an elektrochemischen Zellen gefundene Unterschied zwischen Enthalpie und elektrischer Arbeit der Zelle der Entropieänderung durch die Reaktion entspricht.[17] Eine Übersicht über die genannten Arbeiten findet sich bei Ostwald.[18]

Parallel dazu entdeckte Bouty den Wärmeeffekt elektrochemischer Halbzellen 1879, indem er bei der elektrochemischen Kupferabscheidung Thermometer als Elektroden einsetzte.[19] In Analogie zum Peltiereffekt an der Grenzfläche zwischen metallischen Leitern nannte er das Phänomen elektrochemischen Peltiereffekt. Später beschäftigten sich u.a. Lange et al.[20] sowie Sherfey et al.[21, 22] experimentell mit dem elektrochemischen Peltiereffekt. Die theoretische Beschreibung des elektrochemischen Peltiereffekts geht auf Eastman[23], Wagner[24, 25], Lange[26, 27] und Agar[28] zurück.

Angelehnt an [17], [28] und [29] werden im Folgenden die thermodynamischen Grundlagen des elektrochemischen Peltiereffekts vorgestellt. Es wird die übliche Vorzeichenkonvention der Thermodynamik verwendet, d. h. vom System aus der Umgebung aufgenommene Wärme erhält ein positives Vorzeichen und vom System abgegebene Wärme erhält ein negatives Vorzeichen.

## 2.1. Reversible Wärme

Eine reversible elektrochemische Reaktion lässt sich in zwei Halbzellenreaktionen aufteilen. Es wird angenommen, dass hierbei Stoff A reduziert und Stoff B oxidiert wird und dabei  $z$  Elektronen übertragen werden.



Zunächst wird der Fall eines isothermen Kalorimeters betrachtet.  $A_{ox}$  und  $B_{red}$  werden in einem Kalorimeter unter konstantem Druck zur Reaktion gebracht. Die Wärme der Reaktion soll von einem Reservoir unbegrenzter Kapazität in der Umgebung aufgenommen bzw. zugeführt werden, so dass die Temperatur konstant bleibt. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik kann die innere Energie  $U$  eines abgeschlossenen Systems nur in Form von Wärme  $Q$  oder Arbeit  $W$  verändert werden.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

Arbeit kann in dem hier betrachteten Fall nur als Volumenarbeit  $\delta W_{Vol}$  verrichtet werden.

$$\delta W_{Vol} = -p \cdot dV \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet  $p$  den Druck und  $V$  das Volumen. Aus der Definition

$$H = U + p \cdot V \quad (2.3)$$

erhält man das totale Differential der Enthalpie  $H$ .

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (2.4)$$

## 2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion

Setzt man (2.1) und (2.2) in (2.4) ein und beachtet, dass bei konstantem Druck  $V \cdot dp = 0$  gilt, erhält man unter reversiblen Bedingungen

$$dH = \delta Q \quad (2.5)$$

Im isothermen, isobaren Fall entspricht die ausgetauschte Wärme also der Enthalpieänderung.

Bei einer elektrochemischen Reaktion lassen sich Reduktion und Oxidation räumlich trennen und jeweils in einer Halbzelle durchführen. Die Halbzellen werden über einen Stromkreis verbunden, in den ein Verbraucher, z.B. ein elektrischer Widerstand, eingeführt werden kann. Neben der Volumenarbeit  $W_{Vol}$  verrichtet das System nun auch elektrische Arbeit  $W_{El}$ .

$$dU = \delta Q + \delta W_{Vol} + \delta W_{El} \quad (2.6)$$

Die ausgetauschte Wärme ist folglich die Differenz aus Enthalpie und elektrischer Arbeit.

$$\delta Q = dH - \delta W_{El} \quad (2.7)$$

Im Fall einer reversiblen Reaktionsführung ist die elektrische Arbeit mit dem Standardpotential  $E_0$  und als maximale Nichtvolumenarbeit mit der freien Enthalpie  $G$  der elektrochemischen Zelle verknüpft:

$$\delta W_{El} = -z \cdot F \cdot dE_0 = dG \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $z$  die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen und  $F$  die Faraday-Konstante. Mit dem Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie und der Enthalpie

$$dG = dH - T \cdot dS \quad (2.9)$$

ergibt sich:

$$\delta Q = T \cdot dS \quad (2.10)$$

$T$  bezeichnet die Temperatur des Systems und  $dS$  die Entropieänderung durch



## 2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion

die Reaktion. In elektrochemischen Reaktionen ist die ausgetauschte Wärme daher mit der Entropie verknüpft.

Betrachtet man Halbzellreaktionen, kann durch die räumliche Trennung der Halbzellen der Wärmedurchgang durch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt jeweils separat bestimmt werden. Wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, wird die reversibel ausgetauschte Wärme beim Stromdurchgang durch eine Phasengrenze als Peltierwärme  $II$  bezeichnet.

$$\delta II = T \cdot dS \quad (2.11)$$

### 2.2. Irreversible Wärme

Im letzten Abschnitt wurde eine reversible Reaktionsführung vorausgesetzt. Praktisch durchführbare Reaktionen verlaufen jedoch irreversibel. Für kleine Umsätze lassen sich meist Abweichungen wie die Konzentrationsänderung der beteiligten Stoffe und die (kurzzeitige) Temperaturänderung vernachlässigen. Eine Ausnahme bilden z.B. diffusionskontrollierte Reaktionen in Elektrolyten mit geringer Konzentration.[30] Berücksichtigt werden muss allerdings der Widerstand der elektrochemischen Zelle, wovon der Hauptteil durch den Elektrolyten verursacht wird. Fließt ein Strom  $I$  während einer Zeit  $dt$  durch einen Widerstand  $R$ , entsteht die sogenannte Joule'sche Wärme  $\delta Q_{Joule}$ .

$$\delta Q_{Joule} = R \cdot I^2 \cdot dt \quad (2.12)$$

Damit in einem System, das sich im Gleichgewicht befindet, eine elektrochemische Reaktion abläuft, muss das System aus dem Gleichgewicht ausgelenkt werden. Dies geschieht durch das Anlegen einer Überspannung  $\eta$ . Die dadurch verursachte Polarisierung von Elektrode und Doppelschicht erzeugt ebenfalls einen irreversiblen Beitrag zur Reaktionswärme.

$$\delta Q_{Pol} = z \cdot F \cdot |\eta| \cdot d\xi \quad (2.13)$$

## 2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion

Hier ist  $\xi$  die Reaktionslaufzahl. Die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme  $\delta Q_{exch}$  besteht daher aus einem reversiblen Anteil  $\delta Q_{rev}$  und einem irreversiblen Anteil  $\delta Q_{irrev}$ . Beachtet man, dass durch die irreversiblen Wärmeanteile Wärme an die Umgebung transferiert wird, ergibt sich

$$\delta Q_{exch} = \underbrace{T \cdot dS}_{\delta Q_{rev}} - \underbrace{R \cdot I^2 \cdot dt - z \cdot F \cdot |\eta| \cdot d\xi}_{\delta Q_{irrev}} \quad (2.14)$$

Um die reversibel ausgetauschte Wärme zu erhalten, müssen die irreversiblen Anteile vernachlässigbar klein sein oder separat bestimmt werden. Auf die Bestimmung der reversiblen und irreversiblen Anteile in der elektrochemischen Mikrokolorimetrie wird in Abschnitt 4.1.2 näher eingegangen.

### 2.3. Transportwärme

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, entsteht bei elektrochemischen Reaktionen ein reversibler Wärmeeffekt durch die Entropieänderung der Reaktionspartner. Betrachtet man jedoch Reaktionen in Halbzellen, stößt die klassische Thermodynamik an ihre Grenzen. Eine Betrachtung mithilfe der Nichtgleichgewichtsthermodynamik zeigt die Bedeutung der Transportentropie, einem weiteren Beitrag zur reversiblen Wärme, der bisher vernachlässigt wurde. Die folgende Argumentation stützt sich im Wesentlichen auf die Arbeit von Agar.[28] Eine umfassende Darstellung der Transportentropie und der historischen Entwicklung des Konzeptes der Peltierwärme findet sich in [17].

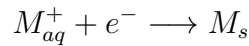
Man betrachtet eine Lösung homogener Temperatur und Zusammensetzung. Die Lösung ist von einem Wärmereservoir umgeben, mit dem reversibel Wärme ausgetauscht werden kann, so dass die Temperatur des Systems konstant bleibt. Eine gedachte Trennwand teilt die Lösung in einen linken Teil (L) und einen rechten Teil (R). Nun wird ein Mol eines Teilchens  $i$  von links nach rechts durch die Trennwand bewegt, wobei die Trennwand so verschoben wird, dass der Druck und die Anzahl der anderen Teilchen in beiden Bereichen unverändert bleiben. Die dadurch entstehende Wärme wird mit dem Reservoir

## 2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion

ausgetauscht. Durch das Verschieben der Teilchen  $i$  steigt die partielle molare Entropie in R um  $s_i$  und sinkt in L um den gleichen Betrag. Zusätzlich kann jede Seite Wärme mit der Umgebung austauschen. Wenn R die Wärme  $\hat{Q}_i$  aus der Umgebung aufnimmt, muss L entsprechend  $\hat{Q}_i$  an die Umgebung abgeben. Da dieser Wärmeaustausch durch den Ionentransport verursacht wird, bezeichnet man  $\hat{Q}_i$  als Transportwärme. Die zugehörige Entropie ist die (Eastman) Transportentropie  $\hat{S}_i$ . Die insgesamt durch die Trennwand transportierte Entropie  $\bar{\bar{S}}_i$  ergibt sich als Summe der partiellen molaren Entropie von  $i$  und der Eastman-Transportentropie.

$$\bar{\bar{S}}_i = s_i + \hat{S}_i \quad (2.15)$$

Dieser Zusammenhang soll beispielhaft an einer einfachen elektrochemischen Reaktion gezeigt werden. Dazu wird die elektrochemische Abscheidung eines Metalls in wässriger Lösung betrachtet.



Bei einem Ladungsumsatz von  $d\xi$  wandern  $t^+ \cdot d\xi$  Metallionen  $M^+$  durch eine gedachte Grenzfläche zur Elektrode und gleichzeitig verlassen  $t^+ \cdot d\xi$  Gegenionen  $A^-$  das Volumen vor der Elektrode durch die Grenzfläche. Die Hittorf'schen Überföhrungszahlen  $t^+$  und  $t^-$  sind ein Maß für die Beteiligung der jeweiligen Spezies am Ladungstransport. Die Entropieänderung  $dS$  im betrachteten Volumen beträgt

$$dS = (s_M - s_{M^+} + t^+ \cdot s_{M^+} - t^- \cdot s_{A^-})d\xi \quad (2.16)$$

Die transportierte Entropie für diese Reaktion beträgt nach (2.15)

$$\begin{aligned} & (t^+ \cdot \bar{\bar{S}}_{M^+} - t^- \cdot \bar{\bar{S}}_{A^-} + \bar{\bar{S}}_{e^-})d\xi \\ & = (t^+(s_{M^+} + \hat{S}_{M^+}) - t^-(s_{A^-} + \hat{S}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{S}_{e^-}))d\xi \end{aligned} \quad (2.17)$$

Addiert man zur Entropieänderung durch Teilchentransport die Entropieän-

## 2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion

derung durch die Peltierwärme (2.11), erhält man wieder die Gesamtänderung der Entropie im betrachteten Volumen.

$$\begin{aligned} & (s_M - s_{M^+} + t^+ \cdot s_{M^+} - t^- \cdot s_{A^-}) d\xi \\ & = (t^+ (s_{M^+} + \hat{S}_{M^+}) - t^- (s_{A^-} + \hat{S}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{S}_{e^-}) + \frac{\Pi}{T}) d\xi \end{aligned} \quad (2.18)$$

Löst man nach der Peltierwärme auf, ergibt sich:

$$\frac{\Pi}{T} = \underbrace{s_M - s_{M^+} - s_{e^-}}_{\text{Umsatz}} - \underbrace{(t^+ \cdot \hat{S}_{M^+} - t^- \cdot \hat{S}_{A^-} + \hat{S}_{e^-})}_{\text{Transport}} \quad (2.19)$$

Die Peltierwärme kann also in zwei Bestandteile aufgeteilt werden: Die von der Reaktionsentropie  $\Delta_R S$  verursachte Wärme und die Transportwärme  $Q^*$ .

$$\Pi = T \Delta_R S - \underbrace{(t^+ \cdot \hat{Q}_{M^+} - t^- \cdot \hat{Q}_{A^-} + \hat{Q}_{e^-})}_{Q^*} \quad (2.20)$$

Die Transportwärme kann als lokaler Wärmeeffekt des Ions in der Lösung verstanden werden. [31] Wenn ein Ion sich durch ein Lösungsmittel bewegt, werden vor dem Ion neue Lösungsmittelmoleküle in der äußeren Solvatschale von der Wechselwirkung mit dem Ion erfasst, während hinter dem Ion die Wechselwirkung abklingt. Der durch die jeweilige Neuorientierung des Lösungsmittelmoleküls auftretende Wärmeeffekt führt zu einem Wärmetransport mit dem Ion. Das Vorzeichen des Wärmeeffekts ist dabei nicht a priori bekannt, sondern davon abhängig, ob die Ordnung des Lösungsmittels durch die Wechselwirkung mit dem Ion erhöht oder erniedrigt wird. [32] Im Rahmen dieser Vorstellung ist es anschaulich verständlich, dass in die Transportwärme auch Beiträge von nicht an der Reaktion teilnehmenden Stoffen einfließen können. Ein typisches Beispiel hierfür aus der Elektrochemie ist der Leitelektrolyt. Für den allgemeinen Fall gilt:

$$Q^* = z \sum_i \frac{t_i \cdot \hat{Q}_i}{z_i} + \hat{Q}_i \quad (2.21)$$

Hierbei ist  $z$  der Gesamtumsatz der Elektronen in der Reaktion. Der Index

## 2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion

$i$  durchläuft die verschiedenen Komponenten der Lösung mit der jeweiligen Ladungszahl  $z_i$ .

Die Transportwärme verschiedener ionischer Spezies kann in Tabellen nachgeschlagen werden.[28, 33] Für Transportwärmern in nichtwässrigen Lösungsmitteln existieren allerdings bisher keine Literaturwerte. Es ist jedoch möglich Transportwärmern abzuschätzen. Ausgehend von Eastmans Vorschlag[31], die Transportwärme auf lokale Wärmeeffekte zwischen Ion und Lösungsmittel zurückzuführen, entwickelte Agar eine Näherung[28], die zur Abschätzung von  $\hat{Q}$  dienen kann. Unter der Voraussetzung eines Ions sphärischer Symmetrie bei unendlicher Verdünnung in einem Lösungsmittel, das als Dielektrikum behandelt wird, gilt:

$$\hat{Q} = -c_{SI} \left( \frac{e^2 \cdot z^2}{2 \cdot h \cdot \epsilon} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right) \left( 1 - \frac{r^s}{2 \cdot h} \right) \quad (2.22)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $z_i$  die Ladungszahl,  $h$  der geringste Abstand zwischen Ion und Lösungsmittelmolekül,  $r^s$  der Stokesradius des Ions und  $\epsilon$  die relative Permittivität. Für praktische Zwecke sind  $r^s$  und  $h$  gleich zu setzen. Die Konstante  $c_{SI}$  wurde hier im Vergleich zur Originalveröffentlichung eingeführt, um die Gleichung in molare SI-Einheiten zu konvertieren.  $c_{SI}$  beträgt  $4,3 \cdot 10^{31} \text{ V m mol}^{-1} \text{ C}^{-1}$ .

## 3. Experimentelles

### 3.1. Elektrochemische Mikrokalorimetrie

Mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie kann der Wärmeumsatz elektrochemischer Reaktionen gemessen werden. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, entspricht die reversibel ausgetauschte Wärme bei elektrochemischen Reaktionen der Entropieänderung eines Systems. Die Entropie einer Reaktion enthält Beiträge aller ablaufenden Prozesse und bietet damit Informationen, die die Strom- und Spannungsmessung während einer elektrochemischen Reaktion ergänzen. Die elektrochemische Mikrokalorimetrie kann so einen Beitrag dazu leisten, den Mechanismus einer Reaktion aufzuklären.

Elektrochemische Kalorimetrie wurde von verschiedenen Gruppen verwendet, um die Entropieänderung bei der elektrochemischen Bulkabscheidung von Metallen zu bestimmen.[33–36] Die Messung der Temperaturänderung erfolgte in diesen Versuchen über einen temperaturabhängigen Halbleiterwiderstand, einen Thermistor. Mithilfe einer ähnlichen Methode untersuchten Donepudi und Conway die Halbzellreaktionen von Zinkbatterien[37], und Erikson und Söderqvist die Peltierwärme in Bleiakkumulatoren[38]. Auch Alkalizellen und verschiedene Batterietypen, die in Herzschrittmachern verwendet werden, wurden kalorimetrisch untersucht.[39, 40] Kjelstrup et al. verwendeten Thermolemente zur Messung der Wärme u. a. bei Untersuchungen zur Schmelzfluss-elektrolyse bei der Aluminiumherstellung und der Wärmeentwicklung in Polymermembranen für Brennstoffzellen.[41, 42] Auch in der Forschung an Lithiuminterkalationsverbindungen wurden Kalorimetriemethoden verwendet. Dabei kamen verstärkt differenzielle Kalorimeter zum Einsatz. Saito et al. untersuch-

### 3. Experimentelles

ten kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien[43], Kobayashi et al. verschiedene Zellkombinationen aus Graphit, Lithium und  $\text{LiCoO}_2$ [44], Maeda die Interkation von Lithium, Kalium und Anionen in Graphit[45] und McKinnon et al. die Interkalationsverbindung  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ [46]. Lu et al. verwendeten isotherme Mikrokolorimetrie u. a. zur Untersuchung von  $\text{LiNiCoO}_2$ -Elektroden.[47]

Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung von Oberflächenreaktionen ist der sehr geringe Stoffumsatz, der häufig weniger als eine Monolage beträgt. Daher wird zur Untersuchung dieser Reaktionen eine Messmethode mit hoher Empfindlichkeit benötigt. Die in der Arbeitsgruppe entwickelte elektrochemische Mikrokolorimetrie erreicht Empfindlichkeiten im Submonolagen- bzw. Mikrokkelvinbereich.[48, 49] Bemerkenswert ist, dass diese Methode einen Zugang zur absoluten Entropieänderung von Halbzellen liefert. Bisherige Messungen mit dieser Methode beschäftigen sich u. a. mit der Unterpotentialabscheidung von Kupfer und Silber auf Gold[50, 51], der Abscheidung von Kupfer und Silber aus unterschiedlichen Komplexen[52], der Wasserstoffadsorption an Platin[50] und dem Schwellverhalten von Polyelektrolytschichten[52, 53].

Eine andere Methode zur Bestimmung der Entropie einer Reaktion ist die temperaturabhängige Messung des offenen Zellpotentials.[29] Das offene Zellpotential  $E^0$  ist über die freie Reaktionsenthalpie mit der Entropie verknüpft.

$$dG = -z \cdot F \cdot dE^0 = dH - T \cdot dS \quad (3.1)$$

Durch Differenzieren nach  $T$  erhält man die Entropieänderung  $dS$ .

$$dS = -z \cdot F \cdot \left( \frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p \quad (3.2)$$

Mit diesen Ansatz ist man von der Messgenauigkeit kalorimetrischer Methoden unabhängig. Die Präzision der Methode ist im Wesentlichen durch die Genauigkeit der Potentialmessung gegeben. Allerdings ergeben sich dadurch auch einige Einschränkungen. Um aussagekräftige Potentialdifferenzen zu erhalten, wird die Temperatur häufig in Schritten von 5 K bis 10 K variiert. In vielen Systemen ist die Möglichkeit der Temperaturvariation durch Phasenübergän-

### 3. Experimentelles

ge oder Zersetzungsreaktionen eingeschränkt, so dass sich meistens nur wenige Messpunkte aufnehmen lassen. Es muss außerdem beachtet werden, dass das Potential einer Elektrode immer nur gegen eine Referenz angegeben werden kann. Die Temperaturabhängigkeit des Referenzpotentials wird in den meisten Arbeiten vernachlässigt. Eine weitere Einschränkung ist, dass mit dieser Methode nur Systeme im Gleichgewicht untersucht werden können. Die Entropie von Nichtgleichgewichtsreaktion ist so nicht zugänglich, da mögliche irreversible Reaktionen zunächst abgetrennt werden müssten.

#### 3.2. Messprinzip

In dieser Arbeit wurde ein elektrochemisches Mikrokalorimeter in einer mit Argon gefüllten Glovebox verwendet. Die Temperaturmessung erfolgte über einen in der Arbeitsgruppe entwickelten pyroelektrischen Sensor, in diesem Fall eine 9  $\mu\text{m}$  dicke Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Folie. Da unter quasi-adiabatischen Bedingungen gearbeitet wurde, konnte aus der Temperaturänderung die ausgetauschte Wärme bestimmt werden. Bei einer Temperaturänderung der PVDF-Folie kommt es zu einer Verschiebung der Atome der Elementarzelle, die zu einer Veränderung der Polarisierung führt. Makroskopisch resultiert dieser Effekt in einer Potentialdifferenz zwischen der Ober- und Unterseite der Folie, ähnlich wie bei einem Kondensator. Dadurch bildet sich die sogenannte Verschiebungsladung. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Sensoren wurden die Ober- und Unterseite der PVDF-Folie mit einer 100 nm dicken Schicht Gold bedampft. Die beiden Goldschichten wurden über einen externen Stromkreis verbunden und der Entladestrom bei einer Temperaturänderung gemessen. Die Verschiebungsladung ist proportional zur Temperaturänderung des Sensors und kann daher nach der Kalibrierung als Wärmesignal interpretiert werden. Die Herstellung des Sensors ist in [50] beschrieben.

Um den Temperatursensor für die quantitative Bestimmung der Wärme einer Reaktion verwenden zu können, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein. Zunächst muss sichergestellt sein, dass die Wärme, die auf der Vorderseite der



### 3. Experimentelles

Arbeitselektrode entsteht, schnell durch die Elektrode geleitet wird, um auf der Rückseite an den Sensor weitergegeben zu werden. Dazu hat es sich bewährt, Arbeitselektroden mit einer maximalen Dicke von 100  $\mu\text{m}$  zu verwenden. Weiterhin muss der thermische Kontakt zwischen Arbeitselektrode und Sensor gewährleistet sein. Dazu wird das Volumen zwischen Elektrode und Sensor evakuiert, sodass die Komponenten durch den Umgebungsdruck zusammengepresst werden. Um den thermischen Kontaktwiderstand zu erniedrigen, kann zusätzlich zwischen Elektrode und Sensor ein dünner Ölfilm aufgebracht werden.

Ein prinzipielles Problem ist die Dissipation der Wärme in den Elektrolyten. Um einen solchen Wärmeabfluss zu vermeiden, wird die Reaktion nur während kurzer Zeitintervalle durchgeführt. Bei kurzen Reaktionsdauern können Wärmeverluste vernachlässigt werden, da die Wärmeleitfähigkeit der Elektrode üblicherweise um mehr als 100 mal größer ist als die des Elektrolyten. Es hat sich gezeigt, dass eine Pulsdauer von 10 ms am besten geeignet ist, um die Wärme der Reaktion zu messen, da der Gesamtwärmeeintrag bei dieser Pulsdauer unabhängig vom zeitlichen Verlauf des Wärmeeintrags während des Pulses ist.[49]

## 3.3. Experimenteller Aufbau

### 3.3.1. Lithiumbulkabscheidung

Für erste Messungen der Lithiumbulkabscheidung wurde eine Mikrokalorimetrieapparatur in einem Edelstahlgehäuse entworfen und angefertigt. Diese kann in Kombination mit einer Glovebox betrieben werden und ermöglicht so die Messung unter inerten Bedingungen.[54] Eine ausführlichere Beschreibung von Aufbau und Prinzip der Methode findet sich in [51]. In dieser Arbeit wurden die Messungen mit der beschriebenen Apparatur fortgesetzt.

In Abbildung 3.1 ist die Apparatur schematisch dargestellt. Als Arbeitselektrode wurden je nach untersuchtem System unterschiedliche Materialien verwendet. Für die Lithiumbulkabscheidung wurde eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Nickelfo-



### 3. Experimentelles

lie verwendet, für die Lithiuminterkalation eine 25  $\mu\text{m}$  dicke Kupferfolie, auf der ca. 12  $\mu\text{m}$  Graphit aufgetragen war. Die Arbeitselektrode wurde über eine vergoldete Kupferfeder kontaktiert. Die Wärmemessung erfolgte auf der Rückseite der Arbeitselektrode mithilfe des pyroelektrischen Sensors. Um möglichst guten thermischen Kontakt zu erreichen, wurde das Volumen zwischen Sensor und Arbeitselektrode mit einer Drehschieberpumpe auf einen Druck von weniger als 1 mbar evakuiert. Gleichzeitig wurden Sensor und Arbeitselektrode durch den Außendruck von ca. 1 bar aneinandergespresst. Die Dichtung erfolgte über O-Ringe.

Über der Arbeitselektrode befand sich die elektrochemische Zelle. Sie bestand aus einem flachen zylinderförmigen Block aus Polychlortrifluorethylen (Kel-F) mit einem Durchmesser von 2 cm. Für die Untersuchung der Lithiuminterkalation wurde eine neue Zelle entwickelt, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird. Der Elektrolyt in der Zelle befand sich auf einer Fläche von 0,2  $\text{cm}^2$  im Kontakt mit der Arbeitselektrode. Als Gegenelektrode diente ein ringförmiges Platinblech. Die Referenzelektrode bestand aus einem Platindraht, der mit einem Teflonschlauch so isoliert wurde, dass nur die Spitze mit dem Elektrolyten in Kontakt stand. Durch die Isolation erfolgte die Messung des Referenzpotentials in direkter Nähe zur Arbeitselektrode.

Das Potential der Gegenelektrode wurde mit einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Potentiostaten bzw. Galvanostaten über eine National Instruments Karte gesteuert. Die Ausgabe von Steuersignalen für den Potentiostaten erfolgte über eine in der Arbeitsgruppe entwickelte Software in Igor Pro (Wave-metrics).

Das Temperatursignal aus dem Sensor wurde in einem eigens für diese Anwendung in der Arbeitsgruppe entwickelten Ladungsverstärker verarbeitet und ebenfalls über eine National Instruments Karte aufgenommen. Für die Datenaufnahme und -verarbeitung wurde eine selbstgeschriebene Software in Igor Pro verwendet. Das Softwarepaket wurde im Rahmen dieser Arbeit an die Erfordernisse der Untersuchungen angepasst und erweitert.

Das Vakuum zwischen Arbeitselektrode und Sensor wurde mit einer Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus, Trivac D8B) erzeugt. Zum Evakuieren der

### 3. Experimentelles

Edelstahlkammer wurden ein Pumpstand mit einer Drehschieber-Vorvakuum-pumpe (Leybold-Heraeus, Trivac D8B) und einer Turbomolekularpumpe (Leybold-Heraeus, Turobvac 150) verwendet. Nach einer Stunde Evakuieren wurde ein Druck von ca.  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar erreicht. Ein weiterer Gasanschluss ermöglichte das Spülen der Edelstahlkammer mit Argon aus der Glovebox.

#### 3.3.2. Lithiuminterkalation

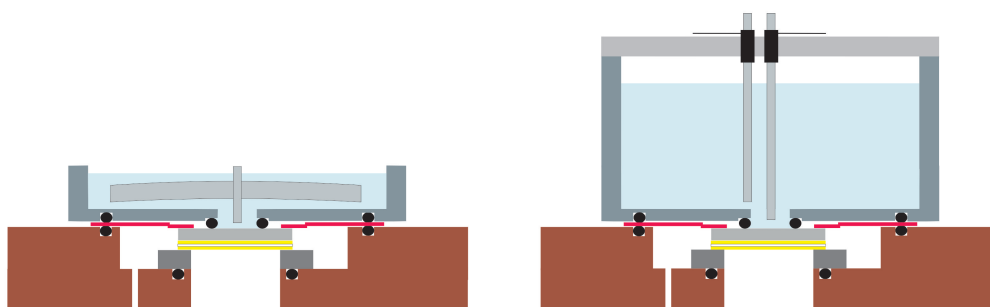


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der verwendeten elektrochemischen Zellen. Links: Zelle mit Platinelektroden für die Versuche zur Lithiumbulkabscheidung. Rechts: Zelle mit Lithiumelektroden und Deckel für die Versuche zur Lithiuminterkalation in Graphit.

Für die Versuche zur Lithiuminterkalation mussten Änderungen am Versuchsaufbau vorgenommen werden. Als Material für die neue Zelle wurde Polyethylen gewählt, da bei Polychlortrifluorethylen die Gefahr der Reaktion mit metallischem Lithium besteht. Der verwendete Elektrolyt enthielt eine flüchtige Komponente. Um bei längeren Versuchen auch über mehrere Tage hinweg eine konstante Zusammensetzung des Elektrolyten zu gewährleisten, wurde daher ein Glasdeckel für die Zelle konstruiert.

Als wichtigste Änderung wurde für die Referenz- und Gegenelektrode Lithiumdraht statt Platindraht verwendet. Dies war notwendig, da mit Platinelektroden die Interkalation von Lithium in Graphit beim Laden mit mittlerer oder

### 3. Experimentelles

geringer Stromstärke nicht möglich war. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 6.3 näher eingegangen. Der Lithiumdraht wurde auf einen Durchmesser von 3 mm reduziert und wie in Abbildung 3.2 gezeigt durch zwei Edelstahlinsätze im neu konstruierten Deckel geführt und mit einer Schraube fixiert. Die Edelstahlinsätze dienten ebenfalls zur Kontaktierung der Elektroden.

#### 3.4. Kalibrierung des Temperatursignals

Wie bereits erwähnt ist die Ladung, die zwischen der Ober- und der Unterseite des Sensors transportiert wird, von der Temperaturänderung durch die Reaktion abhängig. Unter Beachtung aller in 3.2 beschriebenen Bedingungen kann diese Größe daher als proportional zum Wärmeeintrag durch die Reaktion betrachtet werden. Die Proportionalitätskonstante muss experimentell bestimmt werden, was in dieser Arbeit als Kalibrierung des Temperatursignals bezeichnet wird.

Die Kalibrierung kann durch die Messung der reversibel ausgetauschten Wärme bei einer Reaktion mit bekanntem Wärmeeintrag erfolgen.[48] Verwendet man Literaturdaten aus Bulkmessungen, ist zu beachten, dass sich der mittels Mikrokalorimetrie bestimmte Wert auf die Abscheidung von typischerweise weniger als einer Monolage bezieht und daher vom Bulkwert abweichen kann. Idealerweise betrachtet man eine Elektronentransferreaktion der äußeren Schale, da bei dieser kein Einfluss der Elektrodenoberfläche zu erwarten ist. In der Arbeitsgruppe hat sich die Verwendung von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  als Redoxpaar etabliert. Daneben wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Möglichkeiten zur Kalibrierung mit Redoxpaaren in nichtwässrigen Lösungsmitteln untersucht. Auf die Kalibrierung und die Ergebnisse der Versuche unter Verwendung von neuen Redoxpaaren für die Kalibrierung soll im nächsten Kapitel eingegangen werden.

### 3.5. Verzögerung der Transienten

In einer vorherigen Arbeit [54] wurden die Lithiumbulkabscheidung untersucht und die hier vorgestellte Apparatur entwickelt und aufgebaut. Die Arbeit gibt eine erste Einschätzung für die Größenordnung der Wärmeentwicklung bei der Lithiumabscheidung, jedoch wurde noch nicht die volle Messgenauigkeit der Methode ausgeschöpft. Dies hing vor allem mit dem Auftreten von verzögerten Wärmetransienten zusammen, deren Ursache sich im Rahmen der genannten Arbeit nicht aufklären ließ. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde in dieser Arbeit die Ursache für die Verzögerung der Transienten gesucht.

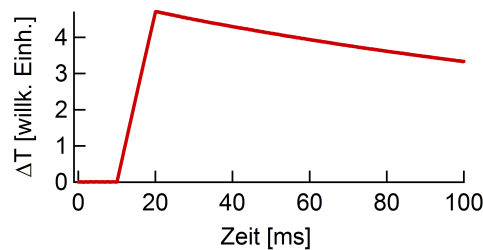


Abbildung 3.3.: Temperaturtransiente bei direkter Bestrahlung eines Sensors mit einem Laser zwischen 10 ms und 20 ms. Für diesen Versuch wurden keine weiteren Komponenten eingebaut.

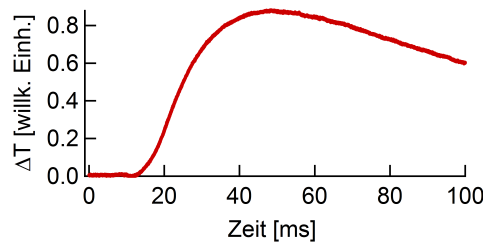


Abbildung 3.4.: Temperaturtransiente eines Laserpulses für eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Nischelektrode. Die Elektrode wurde zwischen 10 ms und 20 ms bestrahlt und lag direkt auf dem Temperatursensor auf. In diesem Versuch wurde kein Elektrolyt verwendet.

### 3. Experimentelles

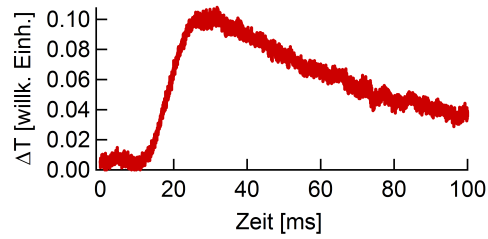


Abbildung 3.5.: Temperaturtransiente eines Laserpulses für eine 25  $\mu\text{m}$  dicke Goldelektrode. Die Elektrode wurde zwischen 10 ms und 20 ms bestrahlt und lag direkt auf dem Temperatursensor auf. In diesem Versuch wurde kein Elektrolyt verwendet.

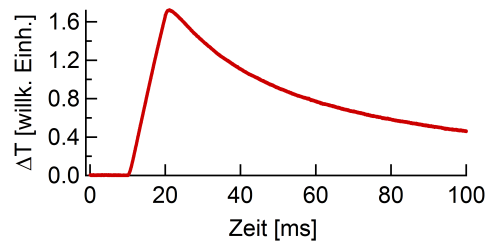


Abbildung 3.6.: Temperaturtransiente eines Laserpulses für eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Nickelelektrode. Die Elektrode wurde zwischen 10 ms und 20 ms bestrahlt. Zwischen Temperatursensor und Elektrode befand sich eine dünne Schicht Öl. In diesem Versuch wurde kein Elektrolyt verwendet.

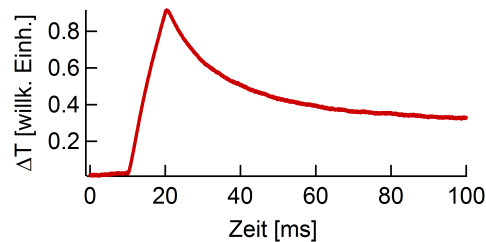


Abbildung 3.7.: Temperaturtransiente eines Laserpulses für eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Nickelelektrode. In diesem Versuch wurde die Zelle mit Wasser gefüllt.

### 3. Experimentelles

Zunächst sollten experimentelle Gründe ausgeschlossen werden. Dazu wurde ein Wärmeeintrag wie in [51] beschrieben mit einem Laserpuls erzeugt. Abbildung 3.3 zeigt die Temperaturtransiente eines Laserpulses, der direkt auf den Temperatursensor traf. In diesem Versuch wurden kein Elektrolyt und keine elektrochemische Zelle eingesetzt. Zwischen 0 ms und 10 ms wurde der Ausgangszustand des Systems gemessen. Der Laserpuls wurde zwischen 10 ms und 20 ms eingestrahlt. Während der restlichen Versuchszeit blieb der Laser ausgeschaltet. Die Temperaturänderung erfolgte ohne erkennbare Verzögerung. Mit dem Ende des Laserpulses begann die Temperatur zu relaxieren.

Als Nächstes wurde ein typischer Zellaufbau mit einer 50  $\mu\text{m}$  dicken Nickelelektrode getestet. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, zeigte sich eine Verzögerung im Temperatursignal. Die Temperaturtransiente erreichte ihr Maximum bei 49 ms, also erst 29 ms nach Ende des Wärmeeintrags. Abbildung 3.5 zeigt das gleiche Experiment mit einer 25  $\mu\text{m}$  dicken Goldelektrode. Die Transiente erreichte ihr Maximum bei 29 ms, d.h. auch hier wurde eine geringe Verzögerung beobachtet.

Abbildung 3.6 zeigt die Transiente eines Versuchs mit einer Nickelelektrode, bei dem ein Ölfilm zwischen Sensor und Elektrode aufgebracht wurde. Das Maximum des Temperatursignals lag hier am Pulsende bei 20 ms. Auch wenn die Zelle mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln gefüllt war, zeigten die Transienten keine Verzögerung (siehe Abbildung 3.7). Es fällt auf, dass bei der Verwendung eines Elektrolyten die Temperaturänderung geringer war. Dies ist durch die zusätzliche Reflektivität und die Absorbanz des Elektrolyten zu erklären.

Insgesamt lässt sich aus diesen Versuchen schließen, dass der Grund für die Verzögerung der Temperaturtransiente nicht spezifisch für Nickelelektroden ist, sondern im experimentellen Aufbau liegt. Vermutlich ist der thermische Kontakt zwischen Sensor und Elektrode unzureichend, um die entstandene Wärme von der Elektrode in den Sensor zu transportieren. Wird ein Ölfilm verwendet, werden beide Oberflächen vollständig benetzt und dadurch ein ausreichender thermischer Kontakt hergestellt. Alle weiteren Versuche in dieser Arbeit wurden mit einem Kontaktölfilm durchgeführt, soweit nicht anders angegeben.



### 3.6. Verwendete Chemikalien

Alle Versuche wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox (MBraun, MB200 MOD1-I) mit weniger als 2 ppm Sauerstoff und weniger als 1 ppm Wasser durchgeführt. Die elektrochemische Zelle und alle Glasgeräte wurden vor jedem Versuch mit Caro'scher Säure (2:1 Mischung aus 96 %-iger Schwefelsäure und 30 %-igem Wasserstoffperoxid) gereinigt und anschließend mit Reinstwasser ( $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , Sartorius, Arium) gespült. Wenn dem Versuch keine Kalibrierung mit einer wässrigen Lösung vorausging, wurde zusätzlich mit Aceton (p.a.) gespült. Eine vollständige Liste mit allen verwendeten Chemikalien, ihrer Reinheit und den Herstellern findet sich im Anhang. Die verwendeten Graphitelektroden wurden aus einer Folie gestanzt, die in einer Glovebox unter Argonatmosphäre gelagert wurde. Um eine Dichtungsfläche zu schaffen, wurde das Graphit außerhalb der aktiven Elektrodenfläche von  $0,2 \text{ cm}^2$  mittels einer Schablone und eines Skalpells manuell abgetragen. Die Elektroden wurden anschließend unter vermindertem Druck bei ca.  $110^\circ\text{C}$  für 15 Stunden getrocknet und in einer Glovebox unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

## 4. Kalibrierung des Temperatursignals

### 4.1. Kalibrierung mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

#### 4.1.1. Zyklovoltammetrie

Bei der Kalibrierung von Versuchen zur Lithiumbulkabscheidung wurde eine 0,1 M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  / 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Lösung verwendet. Die Kalibrierung mit dieser Lösung wurde in vorherigen Arbeiten als Standardkalibrierung etabliert.[51] Zunächst wurde ein Zyklovoltammogramm (CV) aufgenommen. Dazu wurde das Potential ausgehend vom offenen Zellpotential mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  verringert. Nach Überschreiten des Reduktionspeaks des Redoxpaars wurde der Potentialvorschub umgekehrt. Gleichermaßen wurde nach Überschreiten des Oxidationspeaks der Potentialvorschub erneut umgekehrt. Diese Prozedur wurde drei bis fünf mal wiederholt um die Reproduzierbarkeit des Versuchs, insbesondere die zeitliche Stabilität des Potentials, zu prüfen.

Vergleicht man das Zyklovoltammogramm mit einer Nickelelektrode in Abbildung 4.1 mit dem Zyklovoltammogramm der gleichen Lösung mit einer Goldelektrode, fällt vor allem die Asymmetrie des ersteren auf. Der Reduktionspeak zeigt eine niedrigere Stromstärke, ist dafür aber breiter. Dieses Verhalten deutet auf einen gehinderten Elektronentransfer bei der Reduktion hin. Vermutlich ist dies auf eine dünne Oxidschicht auf der Nickelelektrode zurück-

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

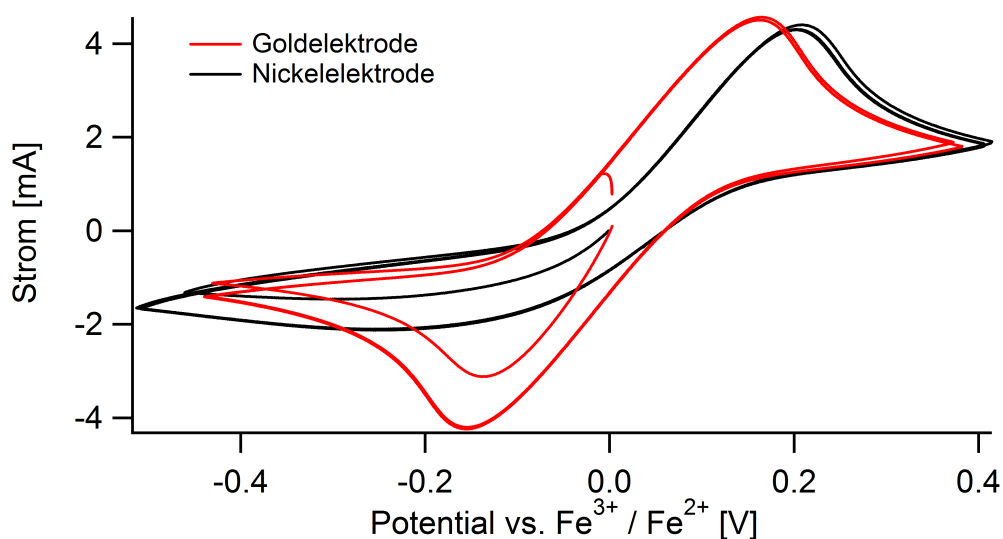


Abbildung 4.1.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  / 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Lösung mit einer Goldarbeitselektrode (rot) bzw. mit einer Nickelarbeitsselektrode (schwarz). Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

zuführen.

Wie auf Abbildung 4.1 zu sehen ist, verläuft die Stromstärke über mehrere Zyklen hinweg konstant, d.h. das CV ändert seine Form nach dem ersten Zyklus nicht mehr. Es kann daher auf ein reversibles Verhalten des Redoxpaars geschlossen werden. Die mikrokalorimetrische Messung, die im nächsten Abschnitt vorgestellt wird, macht sich diese Reversibilität zu Nutze.

##### 4.1.2. Mikrokalorimetrie

Für die mikrokalorimetrische Messung wurde das offene Zellpotential des Redoxpaars eingestellt, so dass kein oder nur ein minimaler Hintergrundstrom von wenigen nA floss. Ausgehend vom offenen Zellpotential (engl. „open cell potential“, OCP) wurden eine Reihe von Pulsexperimenten durchgeführt, wobei zwischen zwei Experimenten ausreichend Zeit verging, um das System wieder ins thermische Gleichgewicht relaxieren zu lassen.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

Zu Beginn eines jeden Pulses wurde zunächst für 10 ms der Ruhezustand des Systems gemessen. Anschließend wurde durch den Galvanostaten für 10 ms ein konstanter Strom eingestellt. Es ist prinzipiell auch möglich, die Reaktion potentiostatisch zu steuern. Nach Ende des Strompulses wurde durch Öffnen des Stromkreises wieder das offene Zellpotential eingestellt und so ein externer Stromfluss unterdrückt. Innerhalb einer Pulsreihe wurde die Höhe der Pulsamplitude variiert. Zusätzlich hatten aufeinanderfolgende Pulse unterschiedliche Vorzeichen, so dass Oxidation und Reduktion des Systems gleichermaßen untersucht wurden. Typische Transienten für die ersten 100 ms eines Pulses werden in Abbildung 4.2 und 4.3 gezeigt.

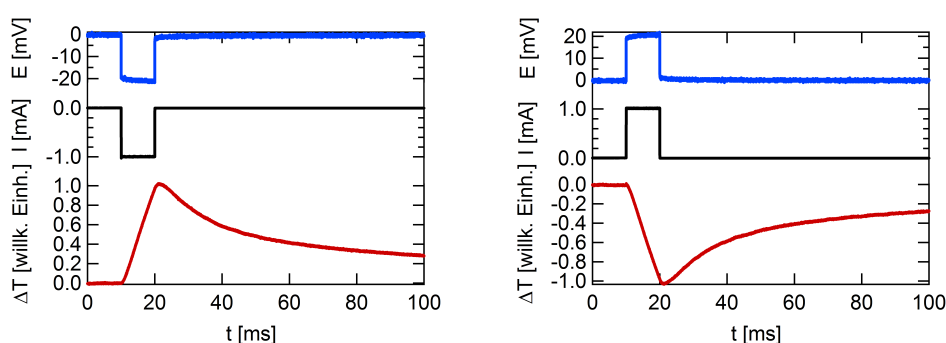


Abbildung 4.2.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) eines Pulsexperiments zur Kalibrierung mit einer  $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$  Lösung. Als Arbeitselektrode wurde eine  $25\ \mu\text{m}$  dicke Goldfolie verwendet. Links: Negative Stromamplitude. Rechts: Positive Stromamplitude.

Es ist zu erkennen, dass das Temperatursignal in der Zeit zwischen 10 ms und 20 ms linear zu- bzw. abnahm. Das Anlegen eines Pulses mit umgekehrtem Vorzeichen und gleicher Amplitude verursachte eine Wärmetransiente mit umgekehrtem Vorzeichen und nahezu gleicher Amplitude. Dies zeigt, dass die beobachtete Temperaturänderung und damit die ausgetauschte Wärme auf eine reversible elektrochemische Reaktion zurückzuführen ist. Der Vergleich zwischen den Transienten bei Versuchen mit einer Gold- bzw. mit einer Nিকেlelektrode zeigt keine qualitativen Unterschiede.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

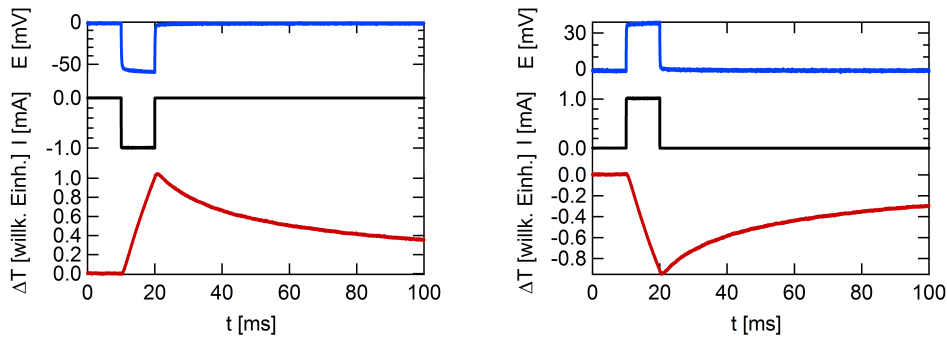


Abbildung 4.3.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) eines Pulsexperiments zur Kalibrierung mit einer  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Lösung. Als Arbeitselektrode wurde ein  $50 \mu\text{m}$  dickes Nickelblech verwendet. Links: Negative Stromamplitude. Rechts: Positive Stromamplitude.

Die Ermittlung der ausgetauschten Wärme erfolgt aus der Temperaturtransiente. Dazu wird die Differenz zwischen der Temperatur bei Strompulsende und Strompulsbeginn gebildet. Dieser Wert ist proportional zur ausgetauschten Wärme. Da die ausgetauschte Wärme vom Reaktionsumsatz abhängig ist, muss die molare Wärme betrachtet werden. Dazu wird die berechnete Pulswärme durch die Ladung des Pulses dividiert. Die Pulsladung lässt sich durch Integration der Stromtransiente über die Pulsdauer ermitteln. Die so ermittelte auf den Stoffmengenumsatz normierte molare Größe wird im Folgenden auch als „normierte Wärme“ bezeichnet. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, entspricht die normierte Wärme der Peltierwärme.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert, erhält man bei der Messung des Wärmeeintrags einer elektrochemischen Reaktion immer reversible und irreversible Anteile.

$$\delta Q_{exch} = \underbrace{T \cdot dS}_{\delta Q_{rev}} - \underbrace{R \cdot I^2 \cdot dt - z \cdot F \cdot |\eta| \cdot d\xi}_{\delta Q_{irrev}} \quad (2.14)$$

Um den reversiblen Anteil der ausgetauschten Wärme  $\delta Q_{rev}$  zu erhalten, müssen die irreversiblen Anteile minimiert werden. Die Joule'sche Wärme, der zweite Term in Gleichung (2.14), entsteht entlang des Stromkreises. Die Wär-

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

me fällt dabei proportional zum Widerstand des jeweiligen Abschnitts ab. Da der Elektrolyt den überwiegenden Anteil des Widerstands ausmacht, und der Wärmeaustausch zwischen Elektrolyt und Elektrode auf der Zeitskala des Experiments zu vernachlässigen ist, kann dieser Beitrag vernachlässigt werden.

Geht man von einer einwertigen Reaktion aus, erhält man:

$$\delta Q_{exch} = \underbrace{T \cdot dS}_{\delta Q_{rev}} - \underbrace{F \cdot |\eta| \cdot d\xi}_{\delta Q_{irrev}} \quad (4.1)$$

Im Grenzfall verschwindenden Überpotentials ( $\eta = 0$ ) ist die ausgetauschte Wärme gleich der reversiblen Wärme. Es ist nicht möglich, eine Reaktion herbeizuführen, ohne ein Überpotential anzulegen. Führt man die Reaktion jedoch bei verschiedenen Überpotentialen durch und trägt die ausgetauschte Wärme gegen das Überpotential  $\eta$  auf, erhält man eine Gerade, deren Wert für  $x = 0$  der Wärme im überpotentialfreien Grenzfall entspricht. Im Idealfall entspricht die Steigung dieser Gerade der Faraday-Konstanten  $F$ . Durch Effekte wie die Potentialdifferenz zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode (den sogenannten IR-Drop) kann es zu Abweichungen kommen, die an den jeweiligen Stellen ihres Auftretens diskutiert werden.

Entsprechend der Vorzeichenkonvention hat der Reduktionsstrom ein negatives Vorzeichen. Eine Erwärmung (positives Vorzeichen) bei der Reduktion (negatives Vorzeichen) ergibt daher einen negativen Wert für die normierte Wärme. Beim gleichen Prozess wird unter Oxidation eine Abkühlung beobachtet, wodurch die normierte Wärme wiederum ein negatives Vorzeichen erhält.

Abbildung 4.4 zeigt die normierte Wärme bei verschiedenen mittleren Überpotentialen für die Kalibrierung eines Aufbaus mit einer Goldelektrode. Wie aus den Transienten in den Abbildungen 4.2 und 4.3 zu erkennen ist, entsprechen die Werte bei negativem Überpotential einer Erwärmung der Elektrode und die Werte bei positivem Überpotential einer Abkühlung der Elektrode.

Im Abstand von je 10 Minuten wurde dreimal eine Kalibrierung durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden durch eine lineare Extrapolation mit der Software Igor Pro angepasst. Die Daten aus dem Oxidations-

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

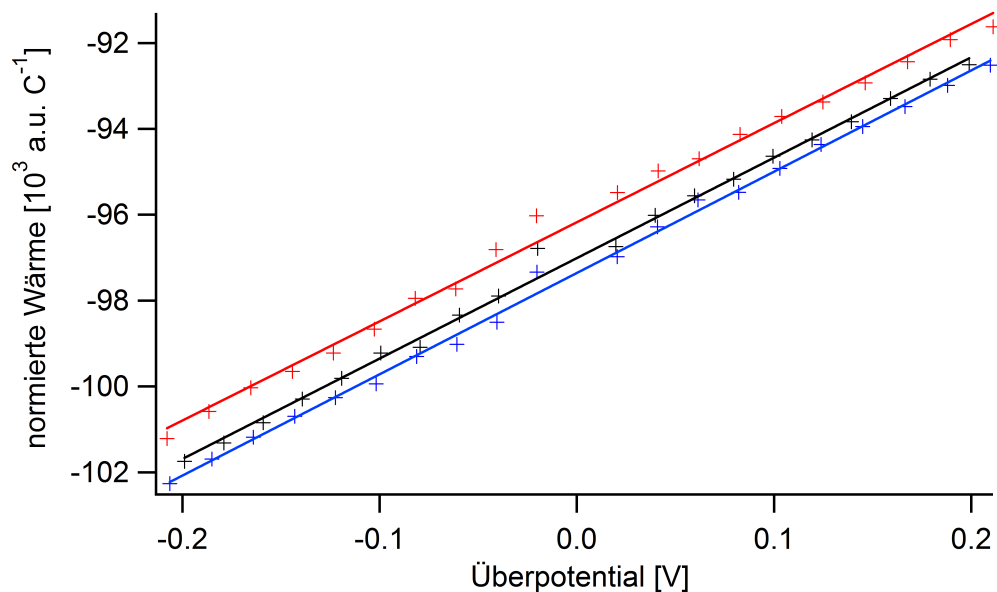


Abbildung 4.4.: Ausgetauschte normierte Wärme für die Kalibrierung mit einer Goldelektrode. Jeder Punkt entspricht einem Pulsexperiment. Auf der y-Achse ist die normierte Wärme, d.h. die während eines Pulses ausgetauschte Wärme pro Ladung, aufgetragen; auf der x-Achse ist das gemittelte Überpotential des jeweiligen Strompulses aufgetragen. Für drei Pulsreihen (rot, schwarz und blau) wurde jeweils eine lineare Regression durchgeführt.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

zweig und dem Reduktionszweig der Reaktion wurden gleichberechtigt verwendet. Der Mittelwert für die reversibel ausgetauschte normierte Wärme beträgt  $(96,8 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ a.u. C}^{-1}$ . Die maximale Abweichung von weniger als 1 % zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Messung. Zur Kalibrierung wird der erhaltene Wert mit dem Literaturwert für die Peltierwärme von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  von  $-45,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [34] verglichen. Aus dieser Verknüpfung ergibt sich die Kalibrierkonstante, die zur Kalibrierung von Messungen an anderen Redoxpaaren verwendet werden kann.

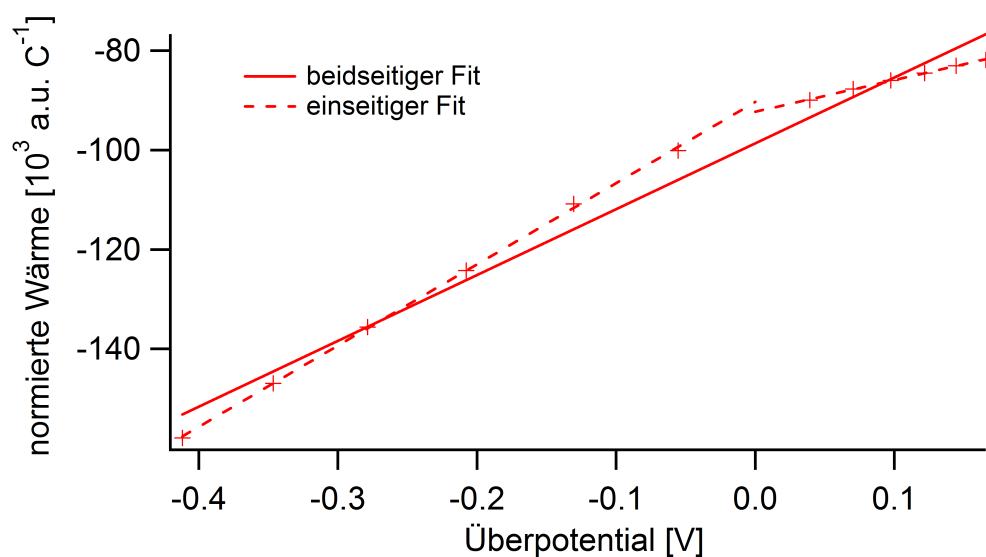


Abbildung 4.5.: Ausgetauschte normierte Wärme für die Kalibrierung mit einer Nickelelektrode. Jeder Punkt entspricht einem Pulsexperiment. Auf der y-Achse ist die normierte Wärme, d.h. die während eines Pulses ausgetauschte Wärme pro Ladung, aufgetragen; auf der x-Achse ist das gemittelte Überpotential des jeweiligen Strompulses aufgetragen. Zur Ermittlung der reversiblen Wärme wurde zum einen eine lineare Regression mit allen Datenpunkte durchgeführt (durchgezogene Linie), zum anderen wurden die Oxidations- und Reduktionspulse jeweils separat mit einer linearen Regression angepasst (gestrichelte Linie).



#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

Abbildung 4.5 zeigt die gleiche Auftragung für die Kalibrierung eines Aufbaus mit einer Nickelelektrode. Es ist zu erkennen, dass der Oxidations- und der Reduktionszweig unterschiedliche Steigungen besitzen. Dies ist auf die Oxidschicht auf der Nickelelektrode zurückzuführen, die schon im Zyklovoltammogramm (siehe letzter Abschnitt) festgestellt werden konnte. Die Transienten der Oxidations- und Reduktionspulse zeigten allerdings keine qualitativen Unterschiede (siehe Abb. 4.3). Dieser Versuch stellt einen Extremfall bezüglich des Unterschieds zwischen Oxidation und Reduktion dar. In vielen Versuchen war der Unterschied zwischen Oxidation und Reduktion geringer oder nicht erkennbar. Zur Kalibrierung wurden zum einen alle Daten gleichberechtigt in die lineare Regression einbezogen. Zum anderen wurden die Oxidationspulse und Reduktionspulse jeweils separat linear angepasst. Dieser Ansatz ist sinnvoll, wenn die Reaktion nicht ideal reversibel ist, wie z.B. hier durch die Hemmung der Reduktion durch die Oxidschicht. Auf diese Weise erhält man zwei verschiedene Werte für die reversible Wärme. Zur Kalibrierung wurde der Mittelwert aus den Werten der beiden Methoden  $(95 \pm 3) \cdot 10^3 \text{ a.u. } \text{C}^{-1}$  verwendet. Aus dem Vergleich der beiden Regressionsgeraden kann eine Maximalabschätzung für den Fehler durch Unterschiede zwischen Oxidation und Reduktion erfolgen. Ausgehend von der gezeigten Messung beträgt der Fehler für die Kalibrierung von Nickelelektroden maximal 3 %.

## 4.2. Kalibrierung in nichtwässrigen Lösungsmitteln

In dieser Arbeit wurde ein Elektrolyt mit dem Lithiumsalz  $\text{LiPF}_6$  verwendet.  $\text{LiPF}_6$  ist äußerst wasserempfindlich, daher besteht bei Verwendung einer wässrigen Kalibrierlösung neben der Gefahr der Kontamination zusätzlich die Gefahr der Elektrolytzersetzung. Zunächst wurde versucht, erst nach der eigentlichen Messung zu kalibrieren. Durch die Bildung einer Deckschicht auf der Arbeitselektrode im Versuchsverlauf war dies jedoch nicht möglich. Wie ein Vergleich der Zyklovoltammogramme in den Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigt,

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

ist nach einem Versuch zur Lithiumbulkabscheidung die Stromstärke deutlich niedriger und das Maximum bzw. das Minimum sind zu negativeren Potentialen verschoben.

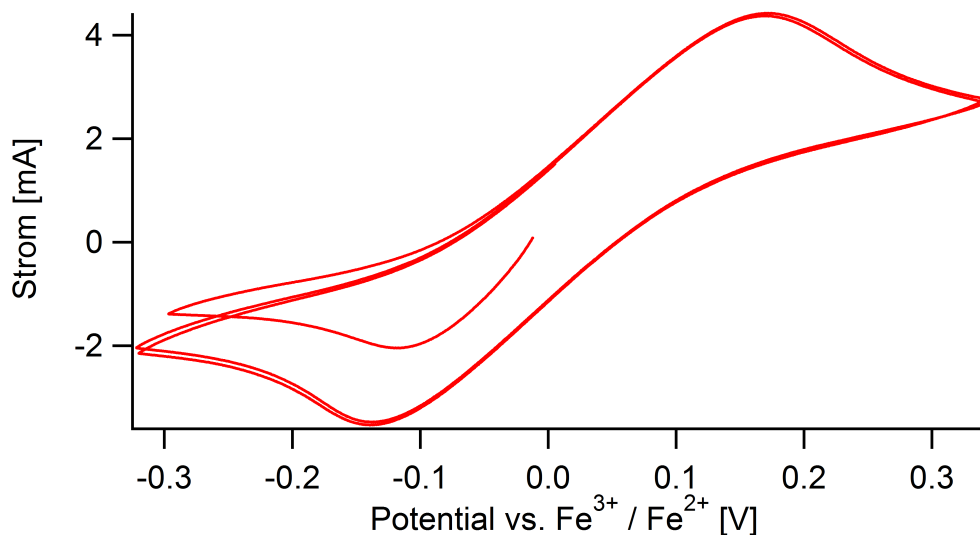


Abbildung 4.6.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  / 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Lösung mit einer Graphitarbeitselektrode zu Versuchsbeginn. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Abbildung 4.8 zeigt die normierte Wärme von mikokalorimetrischen Pulsen einer Standardkalibrierung vor Versuchsbeginn. Abbildung 4.9 zeigt die normierte Wärme von mikokalorimetrischen Pulsen einer Kalibrierung mit dem gleichen Ablauf, die nach dem Versuch zur Lithiuminterkalation in Graphit durchgeführt wurde. Bei gleicher Stromstärke der Pulse wurde ein deutlich höheres Überpotential benötigt. Weiterhin erreichte die nachträgliche Kalibrierung nicht mehr den Wert der ursprünglichen Kalibrierung, was darauf hindeutet, dass andere elektrochemische Prozesse abliefen.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

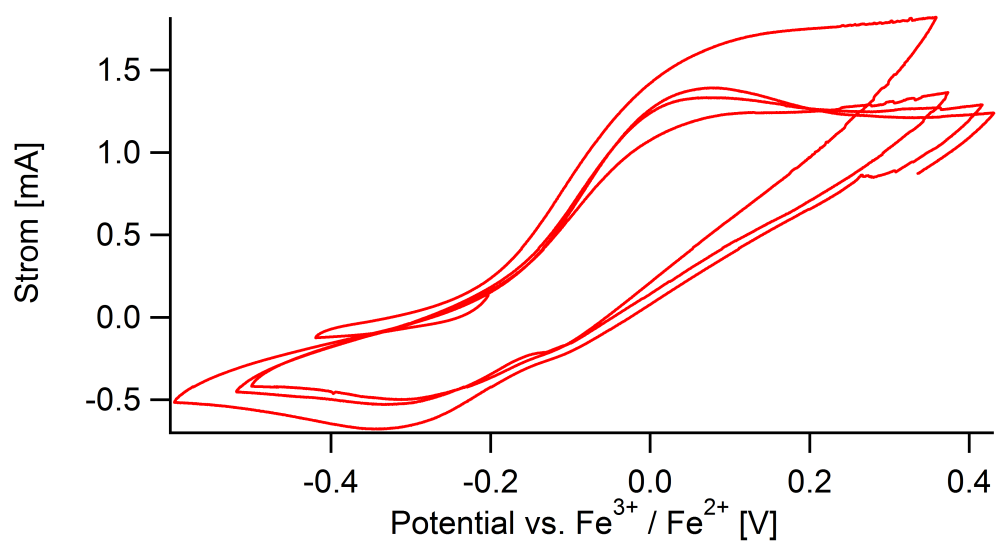


Abbildung 4.7.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  / 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Lösung mit einer Graphitarbeits Elektrode nach einem Versuch zur Lithiuminterkalation. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

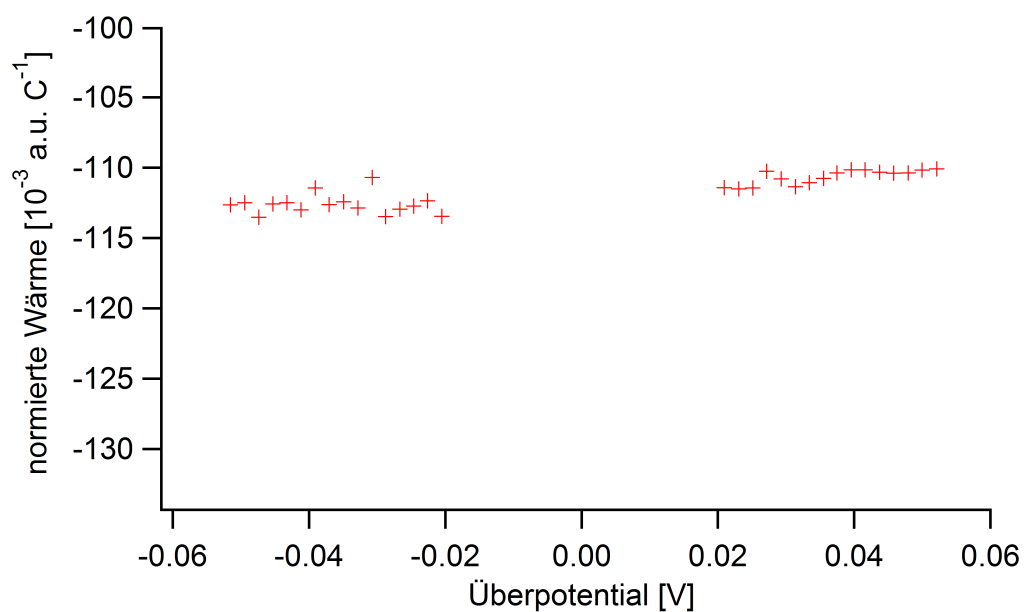


Abbildung 4.8.: Ausgetauschte normierte Wärme für die Kalibrierung mit einer 0,1 M  $K_3[Fe(CN)_6]$  / 0,1 M  $K_4[Fe(CN)_6]$  Lösung mit einer Graphitarbeits Elektrode zu Beginn eines Versuchs zur Lithiumbulkabscheidung.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

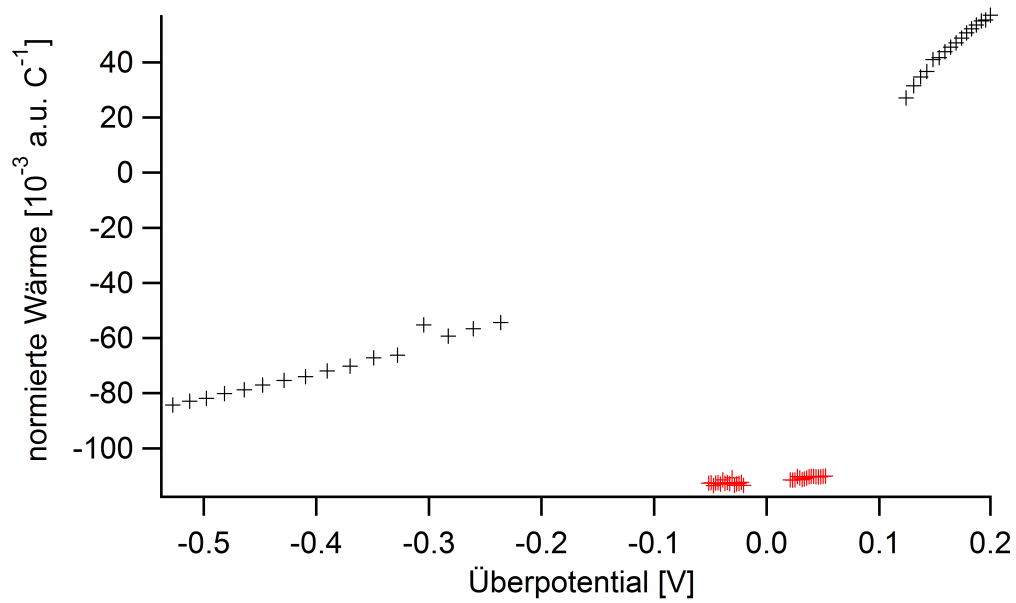


Abbildung 4.9.: Ausgetauschte normierte Wärme für die Kalibrierung mit einer  $0,1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Lösung mit einer Graphitarbeitselektrode zu Beginn (rot) eines Versuchs und nach einem Versuch (schwarz) zur Lithiumbulkabscheidung.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

Als praktische Konsequenz dieser Beobachtung wurden Nickelelektroden vor Versuchsbeginn kalibriert und anschließend gründlich gereinigt. Für die in Teilen der Arbeit verwendeten Graphitelektroden war auch die vorherige Kalibrierung mit einer wässrigen  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Lösung nicht möglich. Durch die poröse Struktur der Elektroden wäre eine Kontamination mit Wasser durch die Kalibrierung nicht vermeidbar gewesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher alternative Möglichkeiten zur Kalibrierung des Temperatursignals bei der Verwendung von Graphitelektroden gesucht.

Um für die Kalibrierung der Wärmemessung bei einem Versuch mit Graphitelektroden geeignet zu sein, muss ein Redoxpaar folgende Kriterien erfüllen:

- Das Redoxpaar ist in einem organischen Lösungsmittel löslich, bevorzugt im gleichen Lösungsmittel, das auch für den Elektrolyten verwendet wird.
- Das Redoxpotential liegt innerhalb der Stabilitätsgrenzen der Graphitelektrode.
- Es existieren Literaturwerte für die Peltierwärme. Diese sollte mindestens  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen.

Es zeigte sich, dass kein Redoxpaar in der Literatur beschrieben ist, das alle Forderungen erfüllte. Es existieren nur wenige Literaturwerte zur Peltierwärme von Redoxpaaren, darunter keine für organische Lösungsmittel. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher drei vielversprechende Systeme identifiziert und die jeweilige Peltierwärme bestimmt.

##### 4.2.1. Tetramethylthiuramdisulfid

Als erste Substanz wurde Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) untersucht. TMTD gehört zu einer Reihe von Verbindungen, bei der durch Reduktion die Schwefel-Schwefel Bindung unter Bildung von zwei Anionen (in diesem Fall Dimethyldithiocarbamat, DMDC) gebrochen werden kann. Durch die Bildung von geladenen Teilchen bei der Reduktion ist eine relativ große Reaktionsentropie zu erwarten.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

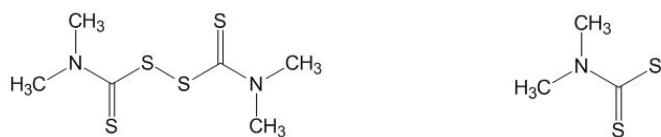
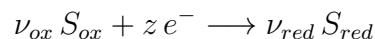


Abbildung 4.10.: a) Strukturformel von Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD)  
b) Strukturformel von Dimethyldithiocarbamat (DMDC)

Das Redoxverhalten von TMTD und ähnlichen Verbindungen, vor allem in Bezug auf ihren Stabilitätsbereich und die Reversibilität der Oxidation bzw. der Reduktion, sowie die Adsorption auf Elektroden wurde von Liu et al. untersucht.[55] TMTD/DMDC<sup>-</sup> wurde als Kandidat für die Kalibrierung gewählt, da es von allen untersuchten Verbindungen dieser Klasse die größte Reversibilität zeigt.

Für alle Versuche wurde eine 10 mM Lösung von TMTD in einer 1:1-Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat verwendet. Als Leitsalz wurde 0,1 M NBU<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> zugegeben. Zunächst wurden die elektrochemischen Eigenschaften des Redoxpaars unter Verwendung einer 50 µm dicken Platinarbeits Elektrode untersucht. Für die Referenz- und Gegenelektrode wurde ebenfalls Platin verwendet. Abbildung 4.11 zeigt das erste bei diesem Versuch aufgenommene Zyklovoltammogramm. Lage und Form der Extremwerte stimmen mit der Literatur überein.[55]

Im Laufe des Versuchs verschoben sich die beobachteten Extremwerte zu positiveren Potentialen. Bei der Verwendung einer Platinreferenzelektrode ist das Referenzpotential von den elektrochemisch aktiven Spezies und ihrer jeweiligen Aktivität in der Lösung abhängig. Für eine allgemeine Reaktion mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu$  und mit  $z$  übertragenen Elektronen



wird dieser Zusammenhang in der Nernst-Gleichung ausgedrückt:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{ox}^{\nu_{ox}}}{a_{red}^{\nu_{red}}} \right) \quad (4.2)$$

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

Hierbei ist  $E^0$  das Standardpotential des Redoxpaars,  $R$  die universelle Gas-konstante,  $T$  die Temperatur des Systems,  $F$  die Faraday-Konstante und  $a_i$  die Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Spezies. Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Aktivität mit der Konzentration gleichgesetzt.[29] Ändert sich die Konzentration der oxidierten oder reduzierten Spezies, kann es zu einer gewissen Instabilität des Referenzpotentials kommen. Insbesondere ist Gleichung (4.2) nur anwendbar, wenn beide Spezies ausreichend konzentriert sind, um ein definiertes Redoxpotential zu bilden. Da im Elektrolyten zu Beginn des Versuchs nur TMTD vorlag, war das Redoxpotential schlecht definiert. Erst im Versuchsverlauf entstand durch die Reduktion von TMTD eine genug DMDC<sup>-</sup>, um ein definiertes Redoxpotential zu bilden.

Im Zyklovoltammogramm am Versuchsende (Abbildung 4.12) wurde ein weiterer Potentialbereich untersucht. Bei ca.  $-0,7\text{ V}$  wurde ein weiterer Reduktionspeak gefunden. Der nachfolgende Scan in positiver Richtung zeigte den zugehörigen Oxidationspeak bei ca.  $0,2\text{ V}$ . Dieses zweite Extremwertpaar ist in der Literatur nicht beschrieben. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine weitere Zersetzungsreaktion des Anions oder des Elektrolyten.

Zur Ermittlung der Peltierwärme wurden im Abstand von 20 Minuten mikrokalorimetrische Pulsreihen aufgenommen. Das offene Zellpotential verschob sich über die Versuchsdauer zu positiveren Potentialen. Zu Beginn jeder Pulsreihe wurde das aktuelle OCP als Ausgangspotential gewählt. Abbildung 4.13 zeigt typische Transienten der Pulse.

Abbildung 4.14 zeigt die vier Pulsreihen, die zwischen den genannten Zyklovoltammogrammen aufgenommen wurden. Aus diesen Versuchen lässt sich kein sicherer Wert für die Peltierwärme des Redoxpaars ablesen; insgesamt scheint der Wert jedoch nicht größer als  $10\text{ kJ mol}^{-1}$  zu sein.

In einem weiteren Versuch wurde die gleiche TMTD-Lösung mit einer Graphitarbeits-elektrode verwendet. Das Zyklovoltammogramm, das zu Beginn des Versuchs aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4.15 zu sehen. Der Oxidationspeak wurde vom Beginn der Oxidation der Elektrode überdeckt. Das offene Zellpotential blieb während des Versuchs fast konstant bei ca.  $0\text{ V}$ . Ausgehend vom OCP wurden im Abstand von jeweils 20 Minuten fünf mikrokalorimetri-



#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

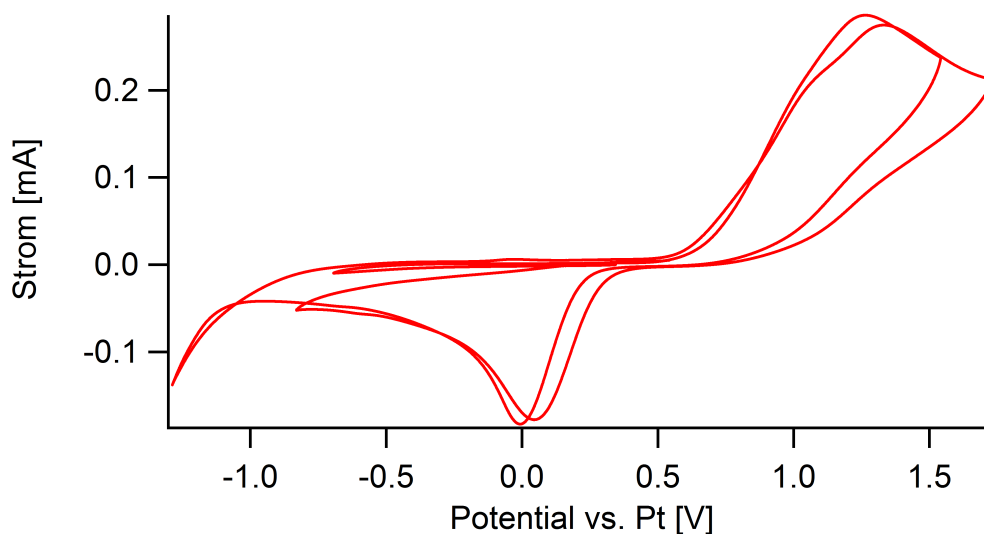


Abbildung 4.11.: Zyklovoltammogramm einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Platinarbeitsselektrode. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

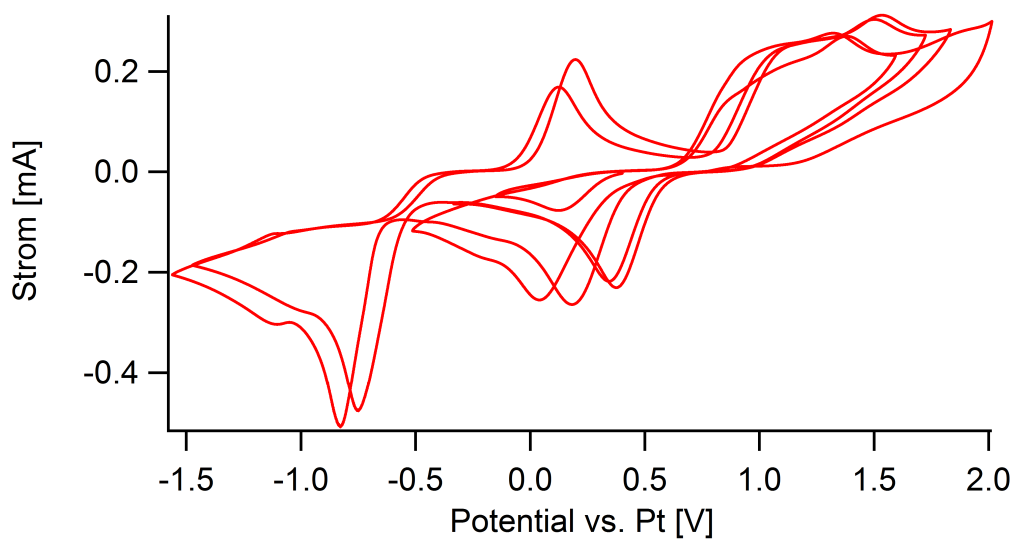


Abbildung 4.12.: Zyklovoltammogramm einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Platinarbeitsselektrode bei Versuchsende. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

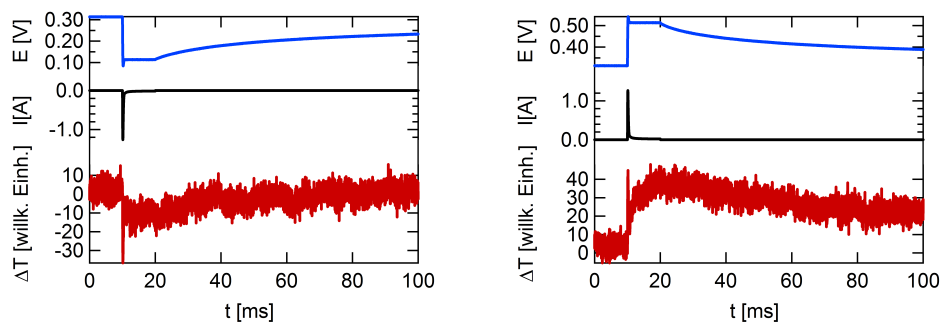


Abbildung 4.13.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) für einen Potentialpuls mit einer Platinarbeits­elektrode. Der Elektrolyt war eine 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz. Links: Negative Potentialamplitude, rechts: Positive Potentialamplitude.

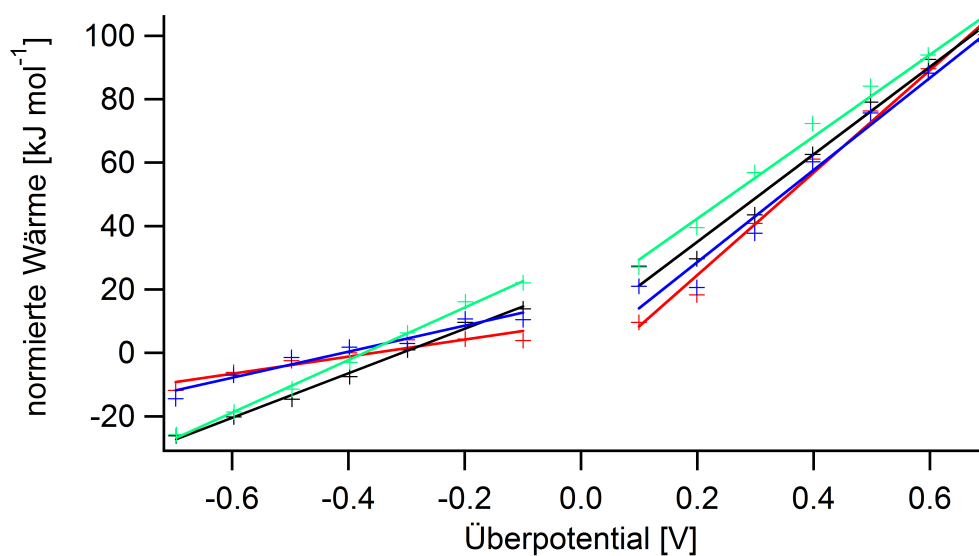


Abbildung 4.14.: Normierte Wärme einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Platinarbeits­elektrode. Es wurden vier Pulsreihen mit steigender Amplitude im Abstand von je 20 Minuten aufgenommen. Reihenfolge der Aufnahme: 1. rot, 2. schwarz 3. blau, 4. grün.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

sche Pulsreihen aufgenommen. Abbildung 4.16 zeigt das Ergebnis der Messungen. Die reversible Wärme variierte zwischen  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die Steigung der Geraden betrug zwischen  $50 \text{ kC mol}^{-1}$  und  $62 \text{ kC mol}^{-1}$ . Bei einer Wiederholung des Versuchs unter gleichen Bedingungen und mit gleichem Ablauf der Messung lag die reversible Wärme bei  $14 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

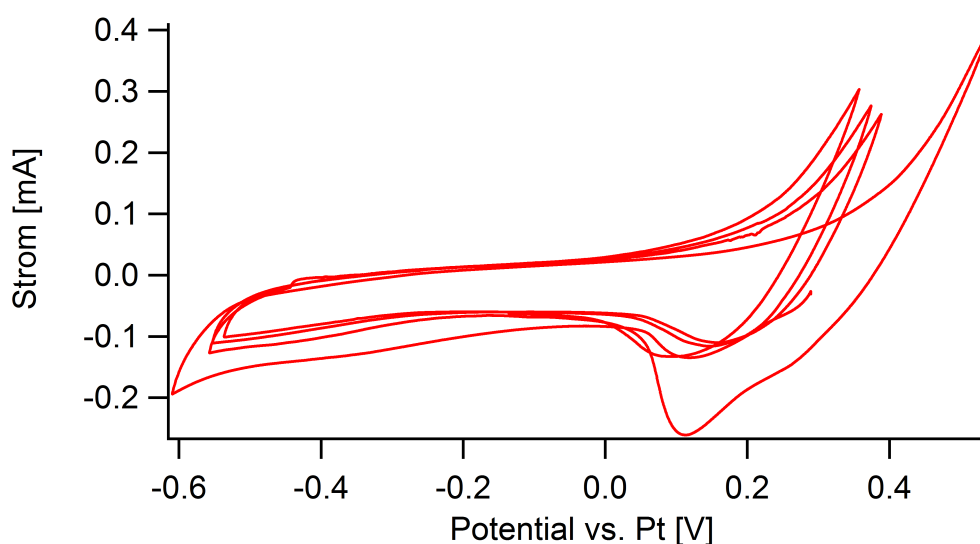


Abbildung 4.15.: Zyklovoltammogramm einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBU}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Graphitarbeitselektrode. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ein möglicher Grund für die verhältnismäßig niedrige reversible Wärme, d.h. für die verhältnismäßig niedrige Entropieänderung, ist der Wechsel in ein weniger polares Medium als Wasser. Weiterhin ist möglicherweise die negative Ladung des Anions an der Dithiocarbamatgruppe resonanzstabilisiert. Durch diese Ladungsverteilung würden effektiv schwächere Coulombkräfte auf das Lösungsmittel ausgeübt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass TMTD prinzipiell als Reagenz für die Kalibrierung mikrokolorimetrischer Messungen in Frage kommt. Die Peltierwärme liegt im Bereich von  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert ist deutlich niedriger als die Peltierwärme des Hexacyanoferrat-Redoxpaars, das

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

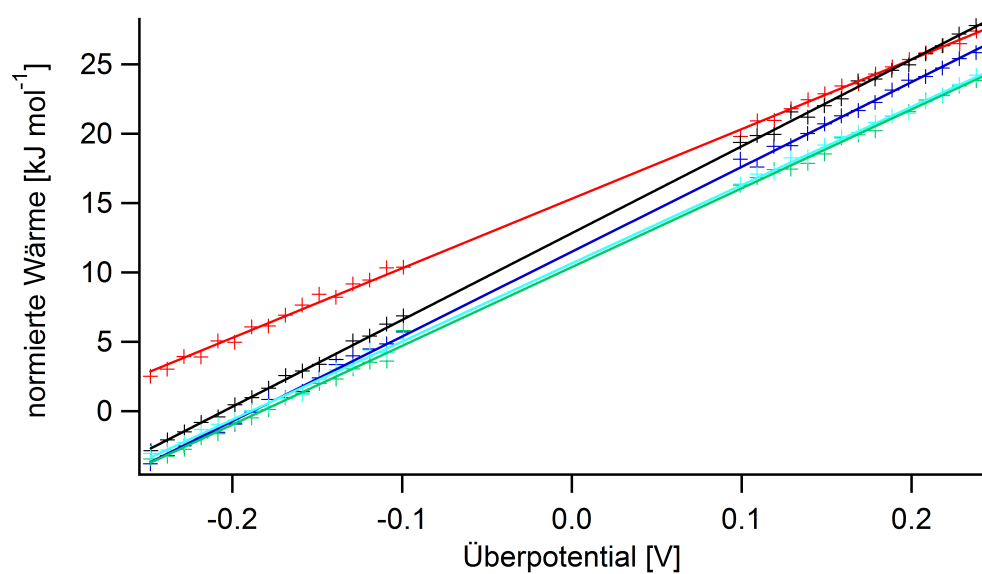


Abbildung 4.16.: Normierte Wärme einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Graphitarbeits Elektrode. Es wurden fünf Pulsreihen mit steigender Amplitude im Abstand von je 20 Minuten aufgenommen. Reihenfolge der Aufnahme: 1. rot, 2. schwarz, 3. blau, 4. grün, 5. türkis.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

jedoch eine außergewöhnlich hohe Peltierwärme besitzt. Eine weitere Möglichkeit, die in der Arbeitsgruppe genutzt wird, um Experimente in wässrigen Lösungen zu kalibrieren, ist die Wärmemessung bei der Silberabscheidung aus einer 0,02 M  $\text{AgClO}_4$ -Lösung in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . [52] Diese Reaktion besitzt eine Peltierwärme von  $-28 \text{ kJ mol}^{-1}$ . [33] Der Peltierkoeffizient von TMTD liegt zwar auch unter diesem Wert, jedoch scheint in diesem Kontext eine Verwendung denkbar.

Für die konkrete Fragestellung dieser Arbeit, also für die Kalibrierung von Zellen mit einer Graphitarbeits Elektrode, kommt das Redoxpaar allerdings nicht in Frage, da die im Zyklovoltammogramm beobachtete teilweise Oxidation der Elektrode die weitere Verwendung der Elektrode beeinträchtigen könnte.

#### 4.2.2. Tetramethylthioharnstoff

Als zweite Verbindung wurde Tetramethylthioharnstoff (engl. tetramethylthiourea, TMTU) untersucht. Mit dieser Verbindung wird die Idee weitergeführt, ein Redoxpaar mit einer Schwefel-Schwefel Bindung zu verwenden. TMTU reagiert durch Oxidation zum zweifach positiv geladenen Dimerkation Tetramethylformamminiumdisulfid (TMFDS) unter Bildung einer Disulfidbrücke.

Das  $\text{TMDFS}^{2+}/\text{TMTU}$  Redoxpaar wird in der aktuellen Forschung zu Farbstoffsolarzellen (engl. dye-sensitized solar cell), auch Grätzel-Zellen genannt, untersucht. [56, 57] Erwähnenswert ist, dass es insbesondere für die Verwendung mit Kohlenstoffelektroden entwickelt wurde und daher für die angestrebte Kalibrierung von Zellen mit Graphitelektroden geeignet sein sollte. Für die erwartete Entropieänderung der Reaktion ist vor allem von Bedeutung, dass ein zweifach positives Kation entsteht. Dieses sollte einen stärker strukturierenden Effekt auf das Lösungsmittel haben als das neutrale TMTU.

Die elektrochemische Dimerisierung von TMTU wurde von Bolzán et al. in wässrigen Lösungen unter Verwendung von Gold- und Platinelektroden untersucht. [58–60] Im postulierten Mechanismus wird zunächst TMTU einfach oxidiert und an der Oberfläche adsorbiert. Im nächsten Schritt reagiert

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

ein zweites TMTU-Molekül mit dem adsorbierten  $\text{TMTU}^+$  zu  $\text{TMDFS}^{2+}$ .

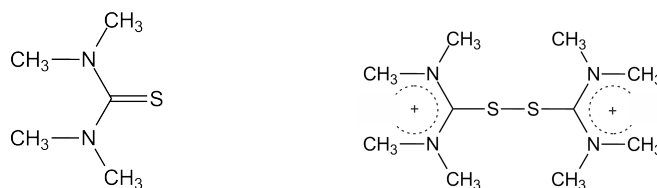


Abbildung 4.17.: Strukturformel von  
links: Tetramethylthioharnstoff (TMTU)  
rechts: Tetramethylformamminiumdisulfid (TMFDS)

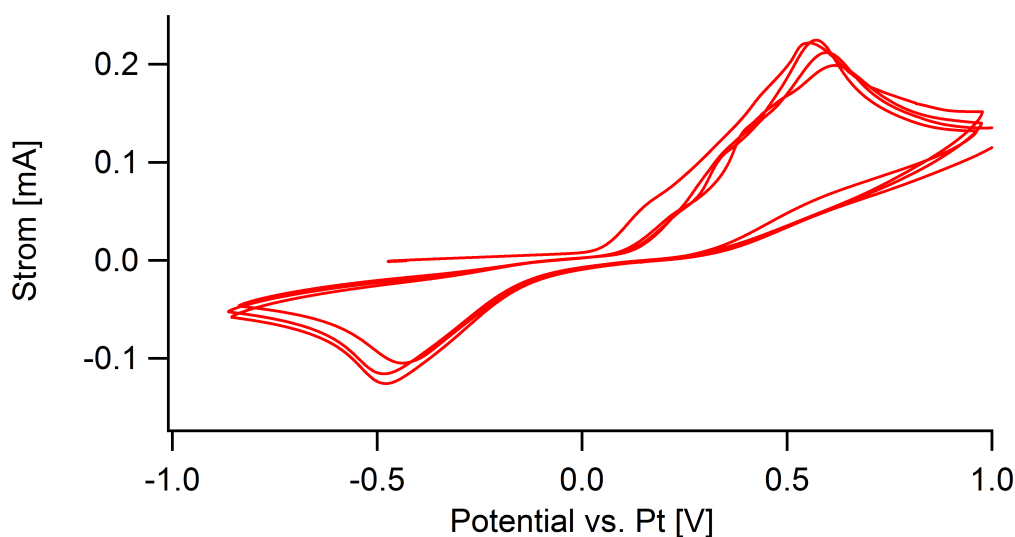


Abbildung 4.18.: Erstes Zyklovoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Platinarbeits-elektrode. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Zunächst wurden die elektrochemischen Eigenschaften des Redoxpaars in einem Versuch mit einer  $50 \mu\text{m}$  dicken Platinarbeits-elektrode untersucht. Es wurde eine 10 mM Lösung von TMTU in einer 1:1-Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat verwendet. Als Leitsalz wurde 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  zugegeben. Abbildung 4.18 zeigt das erste Zyklovoltammogramm, das in diesem

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

Versuch aufgenommen wurde. Form, Lage und Abstand beider beobachteten Extremwerte stimmen gut mit den von Li et al.[56] gemessenen Zyklovoltammogrammen überein. Sie verwendeten für ihren Versuch eine wässrige 5 mM äquimolare TMTU / TMFDS<sup>2+</sup> Lösung mit 0,1 M NEt<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> als Leitsalz.

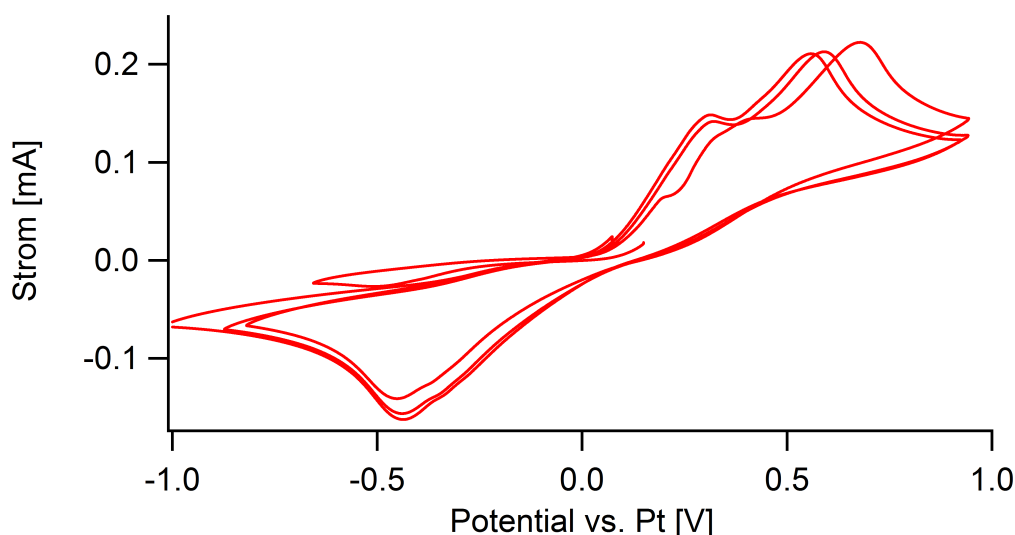


Abbildung 4.19.: Zyklovoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Platinarbeits Elektrode. Das Zyklovoltammogramm wurde zu einem späteren Zeitpunkt im Versuch aufgenommen. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV s<sup>-1</sup>.

Im Verlauf des Experiments entstand ein zweiter Oxidationspeak einige hundert Millivolt negativ des ursprünglichen Peaks, wie in Abbildung 4.19 zu sehen ist. Liu et al.[57] beobachteten an dieser Stelle eine Schulter im Zyklovoltammogramm. Für ihre Versuche verwendeten sie eine Lösung aus 3 M TMTU, 0,3 M NOBF<sub>4</sub> (um TMTU zu TMDFS<sup>2+</sup> zu oxidieren), 0,5 M 4-Tert-butylpyridin und 0,2 M LiClO<sub>4</sub> in Acetonitril. Bolzán et al.[58] verwendeten eine 0,5 M schwefelsaure Lösung mit 1 mM TMTU. Bei ihnen ist das zusätzliche Maximum voll ausgebildet und wird als erster Schritt im beschriebenen Mechanismus, also als Adsorption von TMTU und Bildung eines Kations, interpretiert. Daraus kann geschlossen werden, dass auch bei den Versuchen in dieser Arbeit das

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

TMTU<sup>+</sup>-Kation gebildet wird. Das Adsorptionsverhalten der elektroaktiven Spezies scheint sich jedoch mit der Versuchsdauer zu verändern.

Für die Versuche mit Graphitarbeits Elektroden wurde ebenfalls eine 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Leitsalz verwendet. Die Abbildungen 4.20 und 4.21 zeigen die Zyklovoltammogramme, die zu Beginn des Versuchs und ca. eine Stunde später aufgenommen wurden. Der Oxidations- und Reduktionspeak waren wenig ausgeprägt, wurden mit der Zeit aber stärker.

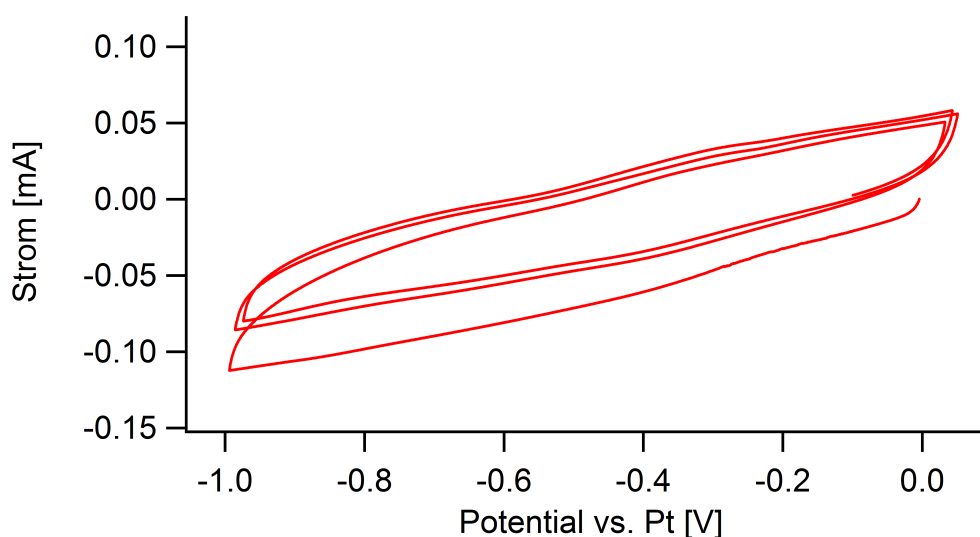


Abbildung 4.20.: Erstes Zyklovoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Graphitarbeits Elektrode. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV s<sup>-1</sup>.

Ausgehend vom offenen Zellpotential wurden ebenfalls mikrokalorimetrische Messungen durchgeführt. In variierenden Zeitabständen wurden insgesamt 8 Pulsreihen aufgenommen (siehe Abbildung 4.22). Es zeigte sich, dass mit fortschreitender Versuchsdauer die reversible Wärme zunahm. Die Höhe der Zunahme war dabei vom zeitlichen Abstand zwischen zwei Pulsreihen abhängig. Zwischen den Pulsreihen 1 und 2 bzw. 2 und 3 vergingen jeweils 10 Minuten. Die Abstände der Ausgleichsgeraden sind ungefähr gleich groß. Zwischen Pulsreihe 3 und 4 vergingen 40 Minuten, und es war eine deutlich größere Zunahme



#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

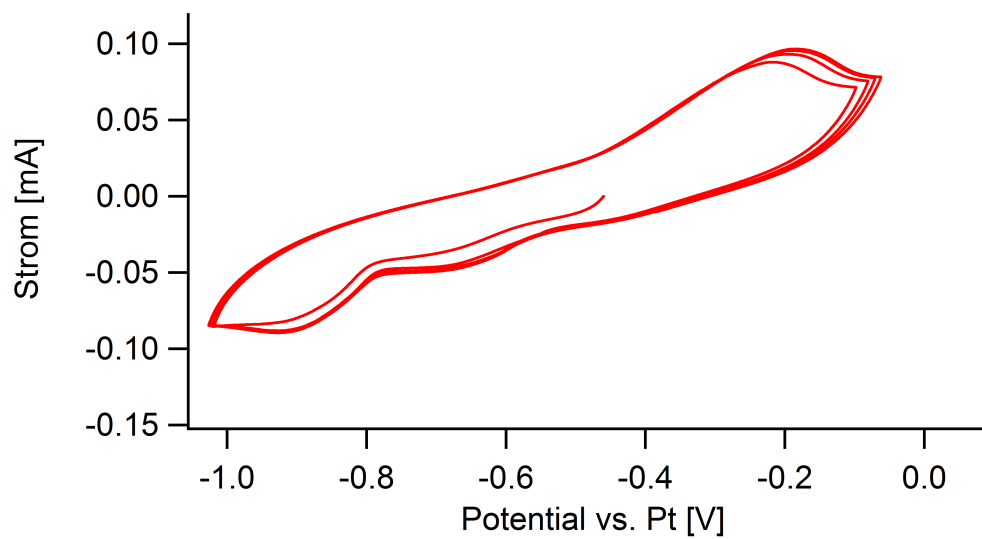


Abbildung 4.21.: Zyklovoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Graphitarbeitselektrode. Das Zyklovoltammogramm wurde nach ca. einer Stunde Versuchsdauer aufgenommen. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

der reversiblen Wärme als zuvor zu beobachten.

Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass der zugrunde liegende Prozess sich mit der Zeit änderte. Zusammen mit den Ergebnissen der Zyklovoltammetrie ist eine mögliche Erklärung, dass mit fortschreitender Versuchsdauer die Oberflächenbedeckung mit  $\text{TMTU}^+$  zunahm. Zu Beginn des Versuchs liefen während eines Pulses beide Reaktionsschritte zu fast gleichen Teilen ab, wobei es möglich ist, dass die Adsorption/erste Oxidation überwog. Bei späteren Pulsen überwog dagegen möglicherweise der zweite Schritt, da schon adsorbierte  $\text{TMTU}^+$ -Moleküle vorlagen. Betrachtet man die Stoffbilanz der beiden Schritte, so ist für den ersten Schritt eine geringe Entropiezunahme zu erwarten, die aus der Erzeugung eines Kations resultiert. Im zweiten Schritt ist die Entropiezunahme vermutlich deutlich höher, da hier ein Dikation desorbiert und in der Lösung vollständig solvatisiert wird.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die elektrochemischen Eigenschaften des Redoxpaars  $\text{TMFDS}^{2+}/\text{TMTU}$  von der Versuchsdauer abhängen, was vermutlich auf den Bedeckungsgrad der Elektrode zurückzuführen ist. Die gemessene Peltierwärme änderte sich im Verlauf des Versuchs. Für die Kalibrierung mikrokalorimetrischer Experimente ist  $\text{TMTU}$  daher nicht geeignet.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

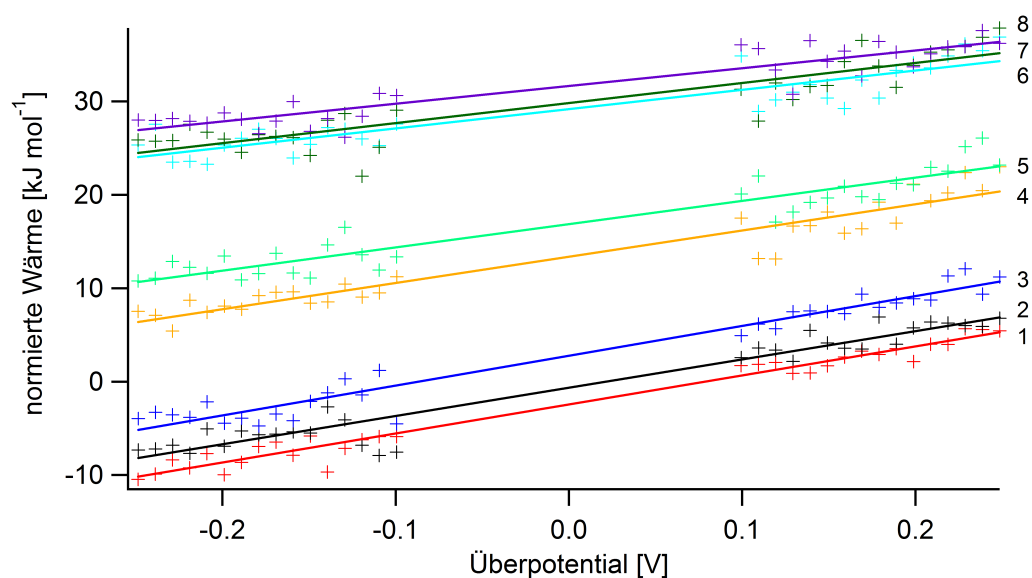


Abbildung 4.22.: Normierte Wärme einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  als Leitsalz mit einer Graphitarbeits Elektrode. Mit der Dauer des Versuchs erhöht sich die normierte Wärme, d.h. Pulsreihe 1 besaß die niedrigste normierte Wärme und Pulsreihe 8 die höchste. Zwischen den Pulsreihen 1 und 2, 2 und 3, 4 und 5 sowie 6 und 7 vergingen jeweils 10 Minuten. Zwischen Pulsreihe 3 und 4, 5 und 6 sowie 7 und 8 vergingen 40 Minuten.

### 4.2.3. Ferrocen

Als Drittes wurde Ferrocen gewählt. Ferrocen gehört zu den Metallocenen, die auch als Sandwich-Verbindungen bekannt sind. Es ist wie Hexacyanoferrat ein Eisenkomplex und besitzt ein ähnliches Redoxpotential. Die beiden Zyklopentadienylliganden ermöglichen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Ferrocen wird in der Elektrochemie wegen seines gut definierten Redoxpotentials in vielen Lösungsmitteln entsprechend einer Empfehlung der IUPAC häufig als interne Referenz verwendet.[61–64]

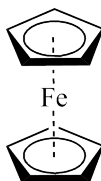


Abbildung 4.23.: Strukturformel von Ferrocen

Für die Untersuchung wurde eine 0,1 M Ferrocen-Lösung hergestellt. Als Lösungsmittel wurde das gleiche Lösungsmittel gewählt, das auch im Elektrolyten für die Interkalationsexperimente verwendet wurde, also eine 1:1-Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat. Zunächst wurden die elektrochemischen Eigenschaften des Ferrocenium/Ferrocen ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) Redoxpaars unter möglichst störungsfreien Bedingungen untersucht. Dafür wurde eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Platinfolie als Arbeitselektrode verwendet. Gegen- und Referenzelektrode bestanden ebenfalls aus Platin. Abbildung 4.24 zeigt das Zyklovoltammogramm, das zu Versuchsbeginn aufgenommen wurde.

Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Das Redoxpotential des Systems, das durch den Mittelpunkt zwischen Oxidations- und Reduktionspeak bestimmt wurde, lag bei ca. 96 mV gegen das Referenzpotential. Die Abweichung vom erwarteten Potential (0 V) kann mit der sich ändernden Konzentration des  $\text{Fc}^+$ -Kations, das zu Versuchsbeginn nicht in der Lösung vorlag, erklärt werden. Bei der Verwendung einer Platinreferenz ergibt sich das Referenzpotential aus dem Redoxpotential des Redoxpaars im Elektrolyten, in diesem Fall  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Liegen oxidierte und reduzierte Form des Stoffs nicht in

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

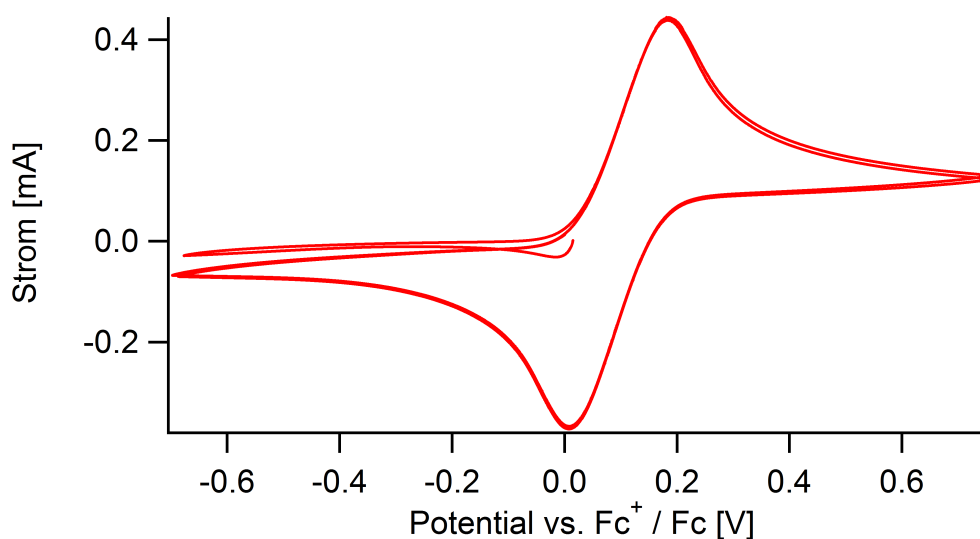


Abbildung 4.24.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Platinarbeits Elektrode auf einer Platinelektrode. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Standardkonzentration vor, weicht das Redoxpotential vom Standardpotential entsprechend der von der Nernst-Gleichung beschriebenen Konzentrationsabhängigkeit ab (siehe Gleichung (4.2)).

Da die Lösung zu Versuchsbeginn keine Kationen enthielt, änderte sich die Kationenkonzentration im Verlauf des Zyklovoltammogramms stark, wodurch wiederum das Referenzpotential verschoben wurde. Die dadurch beobachtete Abweichung ist klein genug um im Folgenden vernachlässigt zu werden.

Nach Aufnahme des CVs wurde gewartet, bis sich das System wieder im Gleichgewicht befand. Ausgehend vom offenen Zellpotential wurden der Zelle Potentialpulse mit wechselndem Vorzeichen und steigender Amplitude aufgeprägt. Die Transienten eines positiven Potentialpulses sind in Abbildung 4.25 zu sehen. Auffällig ist hierbei das Auftreten einer Verschiebung in der Temperaturtransiente zu Beginn und Ende des Potentialpulses. In vorherigen Experimenten konnte dieser Effekt auch an anderen Systemen, wie z.B. bei der Lithiumbulkabscheidung, beobachtet werden, wenn wie bei bei diesem Versuch

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

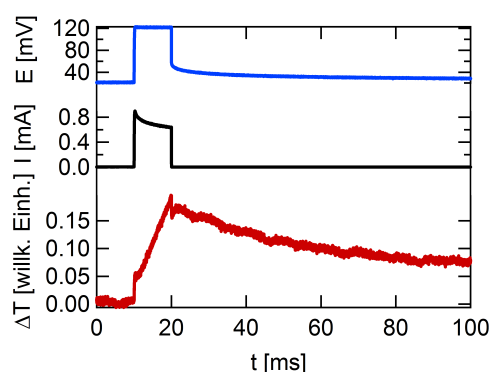


Abbildung 4.25.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) eines Pulses mit einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Platinarbeits Elektrode.

kein Ölfilm zwischen der Elektrode und dem Sensor verwendet wurde.[54] Die Verschiebung lässt sich auf die mechanische Verformung der Elektrode zurückführen, die durch das Anlegen eines Potentials erzeugt wird.[65] Der dadurch verursachte Fehler lag für diese Pulsreihe im Bereich von 5 bis 15 %. Der Fehler war in positiven Transienten stärker ausgeprägt als in negativen. Durch den höheren Stoffumsatz war der Fehler in Transienten mit hohem Überpotential generell geringer.

Abbildung 4.26 zeigt die Auftragung der ausgetauschten Wärme gegen das Überpotential des Pulses. Die Steigung der Anpassungsgeraden für den negativen Zweig beträgt  $77 \text{ kC mol}^{-1}$ , die Steigung der Anpassungsgeraden für den positiven Zweig beträgt  $17 \text{ kC mol}^{-1}$ . Da Oxidations- und Reduktionszweig unterschiedliche Steigungen aufweisen, wurden sie getrennt ausgewertet. Die Extrapolation ergab eine reversible Wärme von  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den positiven Zweig und  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den negativen Zweig. Wegen der Verschiebung in der Temperaturtransiente sind diese Werte nur qualitativ zu verstehen. Durch den Fehler wird die ausgetauschte Wärme überschätzt. Für Pulse mit größerem Überpotential wurde der Fehler kleiner. Insgesamt wird so zum einen der Wert für die reversible Wärme um ca. 10 % überschätzt, zum anderen erhält man vor allem für den positiven Zweig eine größere Steigung. Beide Steigungen nähern

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

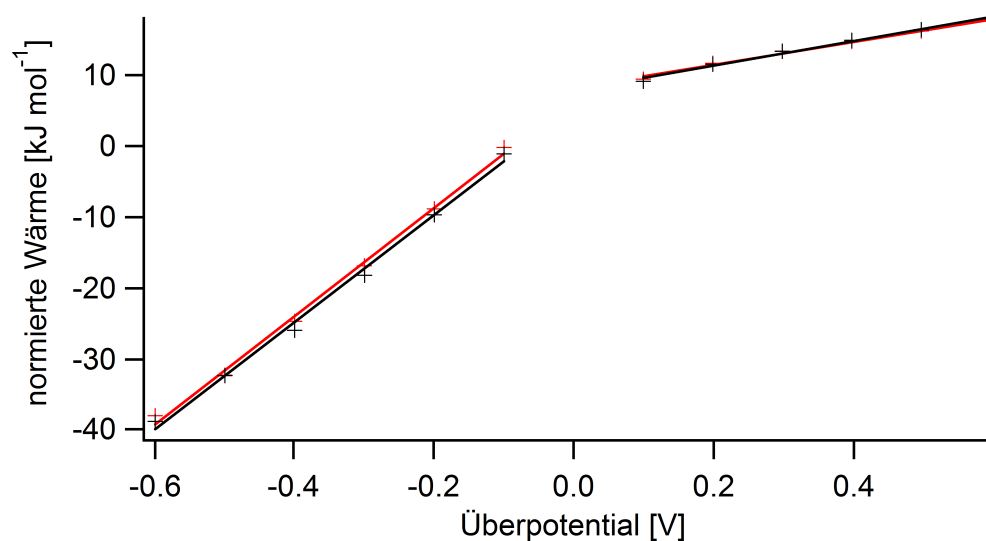


Abbildung 4.26.: Normierte Wärme einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Platinarbeitsselektrode.

sich durch die Korrektur dem erwarteten Wert der Faraday-Konstante an.

Für eine genauere Messung wurde ein Versuch mit einer 25  $\mu\text{m}$  dicken Goldfolie als Arbeitselektrode durchgeführt. Zusätzlich wurde zwischen Arbeitselektrode und Temperatursensor ein dünner Ölfilm aufgetragen, um den thermischen Kontakt zu verbessern.

Abbildung 4.27 zeigt das Zyklovoltammogramm, das zu Beginn des Versuchs aufgenommen wurde. Das offene Zellpotential war zu Beginn der Messung etwas positiver als 0,2 V. Im Verlauf der Messung verschoben sich Oxidations- und Reduktionspeak zu negativeren Potentialen. Der Prozess verlangsamte sich mit der Zeit. Am Ende des hier gezeigten Zyklovoltammogramms lag das OCP bei ca. 87 mV. Die Ursache für die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials dürfte auch hier wieder in der allmählichen Änderung der Konzentration der oxidierten Spezies liegen. Abbildung 4.28 zeigt ein Zyklovoltammogramm, das gegen Ende der Messung aufgenommen wurde. Das OCP stabilisierte sich bei 53 mV.

Abbildung 4.29 zeigt die Transienten eines Potentialpulses auf der Goldelek-

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

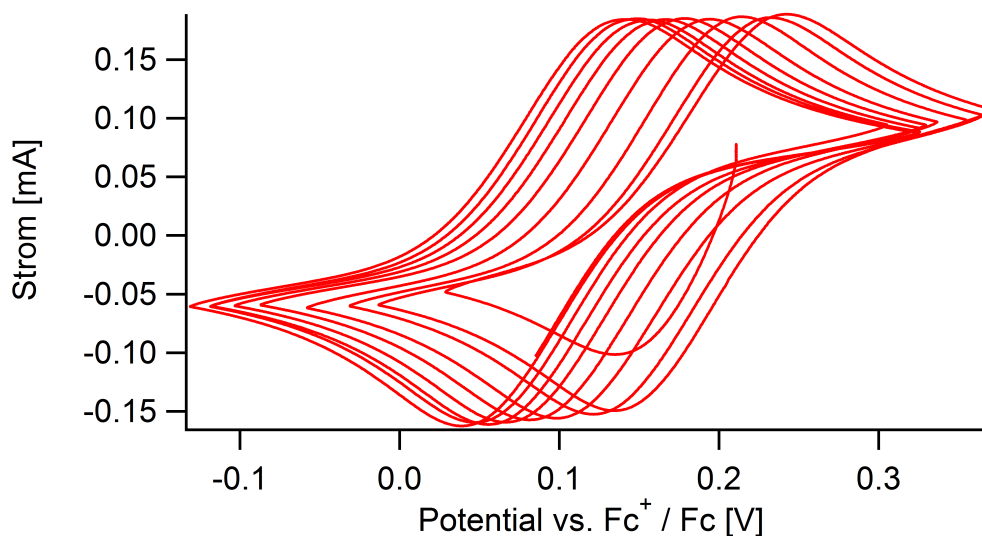


Abbildung 4.27.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeitselektrode zu Beginn des Versuchs. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

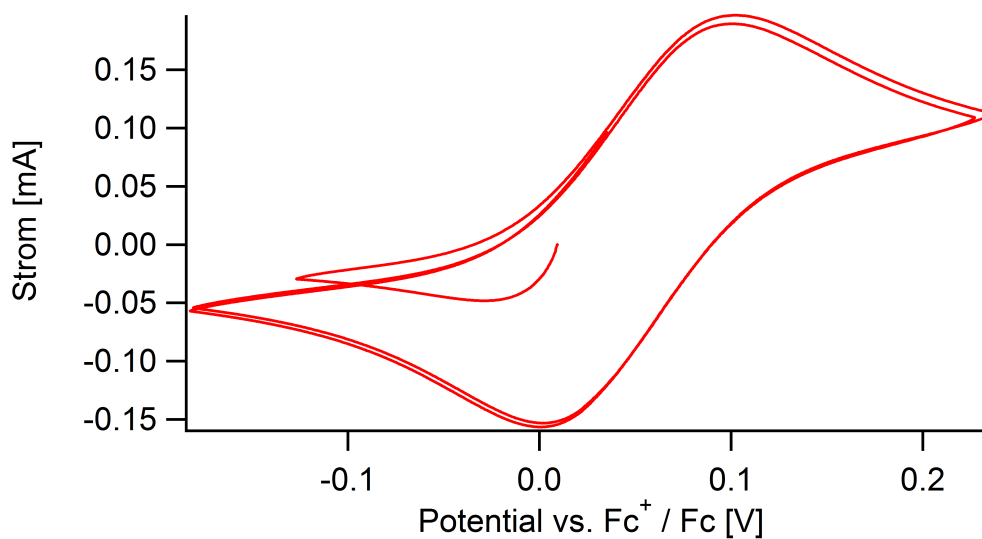


Abbildung 4.28.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeitselektrode. Das Zyklovoltammogramm wurde gegen Ende der Messung aufgenommen. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

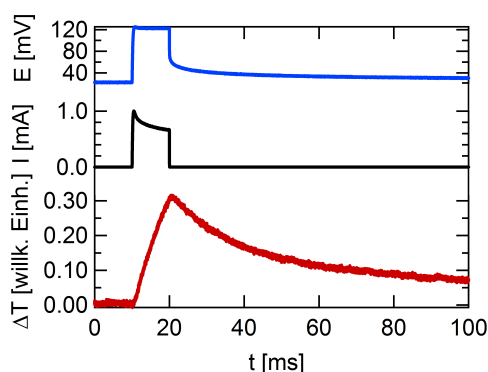


Abbildung 4.29.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) eines Pulses mit 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeitselektrode.

trode. Durch den zusätzlichen Ölfilm verlief die Temperaturtransiente ungestört linear und erreichte ihr Maximum kurz nach Pulsende.

Zur Bestimmung der Peltierwärme von Ferrocen wurden mehrere Pulsreihen aufgenommen. Nach dem in Abbildung 4.27 gezeigten Zyklovoltammogramm wurde 10 Minuten gewartet, bis sich das System im Gleichgewicht befand. Anschließend wurde ausgehend vom OCP eine Pulsreihe aus potentiostatischen Pulsen mit wechselndem Vorzeichen und steigender Amplitude aufgenommen. Weitere 10 Minuten später wurde unter gleichen Bedingungen die nächste Pulsreihe aufgenommen und anschließend das in Abbildung 4.28 gezeigte Zyklovoltammogramm aufgenommen. Um eine Beeinträchtigung der Messung durch Verunreinigungen, z.B. durch die Kalibrierung zu Versuchsbeginn, auszuschließen, wurde nach dem zweiten Zyklovoltammogramm die Zelle mehrfach mit Ferrocen-Lösung gespült. Anschließend wurde die Zelle wieder mit frischer Ferrocen-Lösung gefüllt. Das erste Zyklovoltammogramm mit der frischen Lösung war vergleichbar mit dem in Abbildung 4.27 gezeigten Zyklovoltammogramm und zeigte ebenfalls eine Verschiebung des OCPs zu negativeren Potentialen. Eine dritte und vierte Pulsreihe wurde analog zu den ersten beiden aufgenommen. Abbildung 4.30 zeigt die im Versuch aufgenommenen Pulsreihen.

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

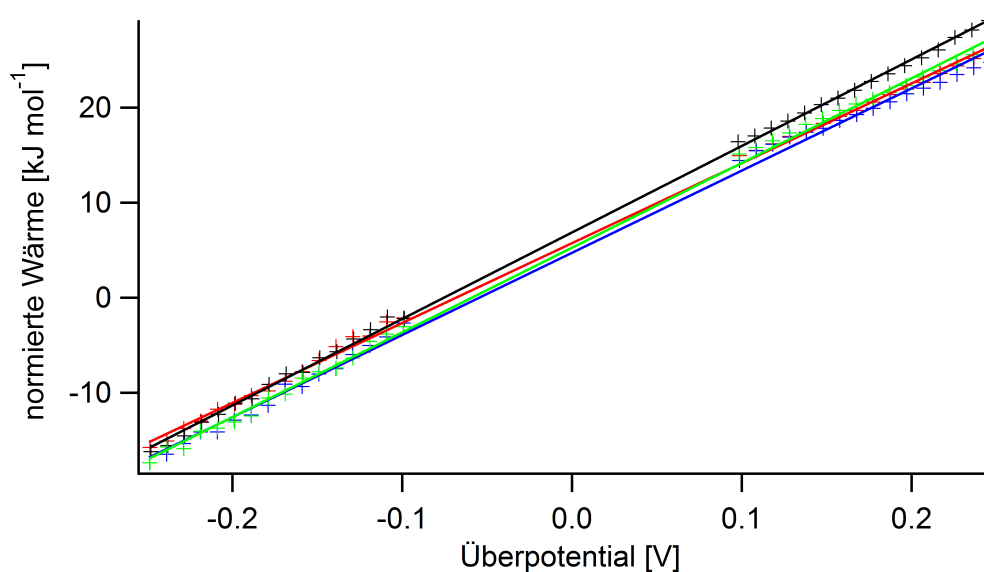


Abbildung 4.30.: Normierte Wärme von vier Pulsreihen mit einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeitselektrode. Reihenfolge der Messung: 1. rot, 2. schwarz, 3. blau, 4. grün

Oxidations- und Reduktionszweig verliefen jeweils linear und ließen sich gemeinsam durch eine lineare Regression anpassen. Die aus den jeweiligen Geraden ermittelte Peltierwärme unterscheiden sich nur im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode. Die Peltierwärme betrug  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die Steigung betrug  $83 \text{ kC mol}^{-1}$  bis  $88 \text{ kC mol}^{-1}$ . Die ermittelte Peltierwärme stimmt mit der Messung unter Verwendung einer Platinelektrode überein, insbesondere wenn man beachtet, dass durch die Störung der Transienten beim Versuch mit der Platinelektrode die Peltierwärme überschätzt wird. Die Übereinstimmung ist prinzipiell zu erwarten, da sich Platin und Gold in ihrem Verhalten gegenüber Ferrocen nicht unterscheiden.

Als praktischer Test hinsichtlich der Verwendung als Redoxpaar für die Kalibrierung wurde die Peltierwärme von  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  bei Verwendung von Graphitelektroden gemessen. Die Durchführung erfolgte analog zu den Versuchen auf Gold. Um die Reproduzierbarkeit des Versuchs zu testen, wurde der Versuch mit einer weiteren Graphitelektrode wiederholt. Die Ergebnisse unterschieden

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

sich nicht qualitativ.

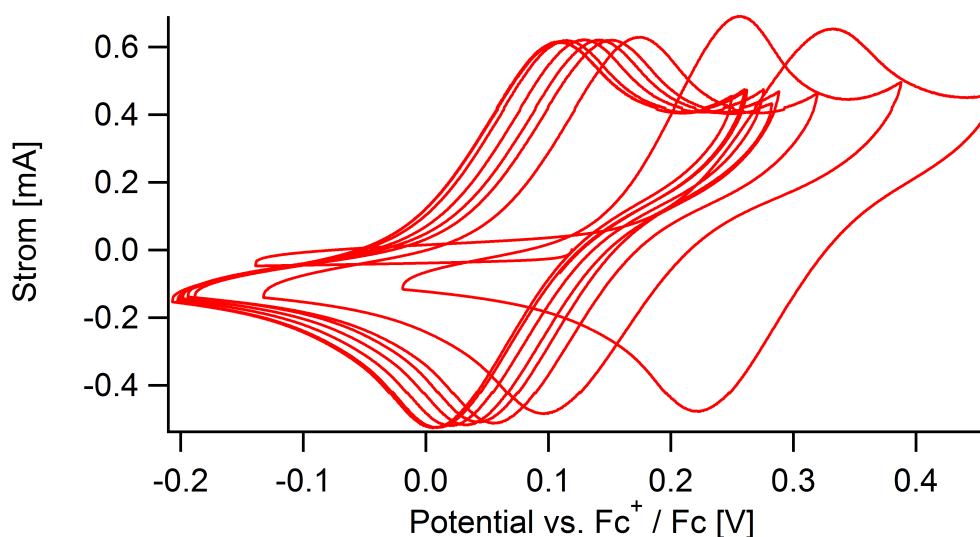


Abbildung 4.31.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Graphitarbeits-elektrode. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Abbildung 4.31 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm zu Beginn des Versuchs. Zur Bestimmung der Peltierwärme wurden in zwei Versuchen jeweils zwei Pulsreihen aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Für den ersten Versuch ergab sich eine Peltierwärme von ca.  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit einer Steigung von ca.  $69 \text{ kC mol}^{-1}$ , für den zweiten Versuch betrug die Peltierwärme ca.  $7 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit einer Steigung der Regressionsgeraden von ca.  $19 \text{ kC mol}^{-1}$ . Die Ergebnisse streuten etwas stärker als bei den Versuchen mit der Goldelektrode, es zeigten sich jedoch keine qualitativen Unterschiede. Die Peltierwärme weicht nur geringfügig vom bereits vorgestellten Ergebnis für Goldelektroden ab.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Ferrocen die meisten Anforderungen an ein Redoxpaar für die Kalibrierung im nichtwässrigen Medium erfüllt. Ferrocen löst sich im verwendeten Lösungsmittel. Das Gleichgewichtspotential ist nach einiger Zeit stabil. Die Peltierwärme wurde für Gold- und Graphit-

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

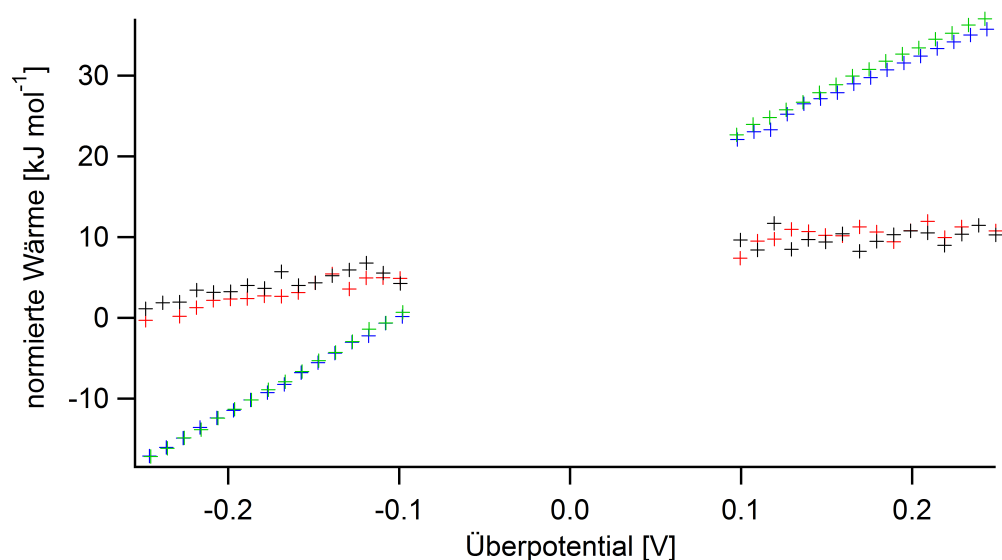


Abbildung 4.32.: Normierte Wärme von vier Pulsreihen aus zwei Versuchen mit einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Graphitarbeitselektrode.

arbeits Elektroden bestimmt. Die nur geringen Abweichungen der Ergebnisse bestätigen, dass es sich um eine oberflächenunabhängige Elektronentransferreaktion handelt. Der Betrag der Peltierwärme von ca.  $5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist jedoch zu niedrig, um Ferrocen als Redoxpaar für die Kalibrierung in Betracht ziehen zu können, da der statistische Fehler der Methode in der gleichen Größenordnung liegt. Zum Vergleich: Die Peltierwärme des Redoxpaars der wässrigen Standardkalibrierung beträgt  $45,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ist damit eine Potenz größer als der Fehler der Messung.

### 4.3. Fehlerabschätzung

Bei der Abschätzung des Fehlers der Messwerte von kalorimetrischen Messungen muss zwischen dem relativen und dem absoluten Fehler unterschieden werden. Die reversible Wärme einer elektrochemischen Reaktion lässt sich mit der hier gezeigten Methode sehr genau und mit guter Reproduzierbarkeit messen, wie z.B. die Kalibrierung mit einer  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  Lösung auf einer Goldelektrode zeigt (siehe Abbildung 4.4). Etzel et al. konnten zeigen, dass die ermittelten reversiblen Wärmen aus verschiedener Messungen innerhalb eines Experimentes nur sehr geringe Abweichungen zueinander zeigen.[50] Dies gilt auch für Messungen aus verschiedenen Experimenten, solange derselbe Temperatursensor verwendet wird. Weiterhin geben Etzel et al. für die Variation der normierten Wärme innerhalb eines Experiments einen Wert von  $0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  an. Für die Variation zwischen unterschiedlichen Experimenten, d.h. bei Abbau und neuem Aufbau der elektrochemischen Zelle, beträgt die Variation  $2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Bei relativ ermittelten reversible Wärmen, d.h. für Werte, die als Differenz zwischen zwei Messungen an unterschiedlichen Systemen (oder wie in Kapitel 6 unterschiedlichen Ladezuständen) in demselben Versuchsaufbau bestimmt wurden, kann ein Fehler von ca.  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  angenommen werden. Für Absolutwerte, d.h. Angaben für die Peltierwärme eines Prozesses, die sich aus der Kalibrierung ergeben, ist der Fehler größer. Das hängt zum einen mit dem Fehler der Kalibrierung zusammen, der in ungünstigen Fällen bis zu  $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen kann (siehe Abschnitt 4.1.2); zum anderen erfolgt die Kalibrierung in Bezug auf einen fehlerbehafteten Literaturwert. Boudeville et al. bestimmten die Peltierwärme des  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Redoxpaars in einer adiabatischen elektrochemischen Zelle mit Thermistor. Für die direkte Messung, d.h. die separate Bestimmung des anodischen und kathodischen Grenzfalles, ermittelten sie eine Peltierwärme von  $(43 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der differentiell, d.h. aus kathodischer und anodischer Versuchsführung ermittelte Wert betrug  $(45,1 \pm 0,5) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Letzteren Wert verwendete Boudeville für die Kalibrierung weiterer Versuche zur Metallabscheidung.[35] In dieser Ar-

#### 4. Kalibrierung des Temperatursignals

beit wird ebenfalls der von Boudeville et al. bestimmte Wert als Literaturwert für die Kalibrierung verwendet. Fang et al. bestimmten die Peltierwärme des Hexacyanoferrat-Redoxpaars in einem isothermen Kalorimeter mit einem temperaturabhängigen Widerstand. Für ähnliche Elektrolytkonzentrationen wie im Versuch von Boudeville et al. geben sie Peltierwärmen von  $40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $46,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  an.[66, 67]

### 4.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Standardverfahren zur Kalibrierung von mikrokolorimetrischen Versuchen vorgestellt. Dabei wird die im Versuch beobachtete Wärme mit dem Wärmeeintrag bei einer bekannten Reaktion in der gleichen Zelle verglichen. Bei der Arbeit mit  $\text{LiPF}_6$  konnte die Standardkalibrierung allerdings nicht für alle Elektrodenmaterialien verwendet werden. Es wurde daher nach einem alternativen Redoxpaar zur Kalibrierung unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels gesucht.

Von den drei untersuchten Redoxpaaren (TMTD, TMTU, Ferrocen) war keines für die Verwendung in dieser Arbeit geeignet. TMTD erwies sich als prinzipiell für die Kalibrierung geeignet. Da sein Redoxpotential aber mit der Oxidation der Graphitelektroden zusammenfällt, konnte es in dieser Arbeit nicht verwendet werden. Die Peltierwärme von Tetramethylthioharnstoff (TMTU) zeigte eine Abhängigkeit von der Versuchsdauer, was vermutlich auf eine Änderung der Oberflächenkonzentration von  $\text{TMTU}^+$  auf der Elektrode zurückzuführen ist. Für die Kalibrierung von kalorimetrischen Messungen ist TMTU daher nicht geeignet. Ferrocen scheidet als Redoxpaar für die Kalibrierung aus, da seine Peltierwärme deutlich zu niedrig für eine praktische Anwendung ist.

Für Versuche mit Graphitarbeitselektroden musste daher auf eine externe Kalibrierung verzichtet werden. Durch geschickte Wahl der Versuchsführung konnten allerdings die Ergebnisse zur Lithiumbulkabscheidung (siehe Kapitel 5) als interne Kalibrierung verwendet werden (siehe Abschnitt 6.4.3). Soll in zukünftigen Arbeiten auch eine externe Kalibrierung erfolgen, müssen weitere

#### *4. Kalibrierung des Temperatursignals*

Redoxpaare untersucht werden. Ein möglicher Kandidat hierfür ist Anthrachinondisulfonsäure, das bereits in einer metallfreien Redoxflowbatterie eingesetzt wird.[68]

# 5. Lithiumbulkabscheidung

## 5.1. Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lithiumbulkabscheidung (auch als Volumenabscheidung bezeichnet) untersucht. Teile der hier gezeigten Ergebnisse wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht.[69, 70] Bei der Lithiumbulkabscheidung wird ein Lithiumion aus der Lösung reduziert und auf einer Lithiumschicht auf der Elektrode abgeschieden. Diese Reaktion ist nur in nicht-wässrigen Lösungsmitteln möglich, da  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ein stark negatives Standardpotential von  $-3,04\text{ V}$  besitzt.[71] Die vergleichsweise einfache Bulkabscheidung sollte zum einen als Referenz für die Untersuchungen zur komplexeren Lithiuminterkalation dienen; zum anderen spielt die Lithiumbulkabscheidung selbst eine Rolle in Lithium-Ionen-Batterien. Erste Versionen der Lithium-Ionen-Batterie verwendeten Lithium als Anodenmaterial und Übergangsmetalloxide als Kathodenmaterial.[72] Obwohl Lithium als Anode inzwischen durch Graphit ersetzt wurde, ist vor allem bei niedrigen Temperaturen die Lithiumabscheidung als unerwünschte Nebenreaktion auf der Graphitelektrode immer noch von Interesse.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Nomenklatur für Anode und Kathode in der Batterieforschung nicht mit der allgemein verwendeten Definition der IUPAC von Anode und Kathode übereinstimmt. Üblicherweise werden Anode und Kathode über die ablaufenden Prozesse, d.h. Oxidation und Reduktion, definiert.[73] In einer elektrochemischen Zelle kehren sich also bei einer Stromumkehr auch die Bezeichnungen der Elektroden um. In der Batterieforschung wird eine Elektrode immer nach ihrer Funktion im Ent-



ladeprozess bezeichnet. Für die bessere Vergleichbarkeit mit der Literatur wird diese Konvention für diese Arbeit übernommen.

### 5.2. Stand der Forschung

Im Gegensatz zur Metallabscheidung aus wässrigen Lösungen, wie z.B. der Kupfer- und Silberabscheidung [50, 52], existieren zur Lithiumabscheidung deutlich weniger Veröffentlichungen. Die Ursache ist vermutlich einerseits der größere Aufwand durch die Arbeit mit einer Glovebox und nichtwässrigen Lösungsmitteln, andererseits gab es lange Zeit nur wenige praktische Anwendungsmöglichkeiten. Die Anzahl der Veröffentlichungen hat seit der Einführung von Lithium-Ionen-Batterien stark zugenommen. Pletcher et al. untersuchten die Lithiumbulkabscheidung in Propylencarbonat in Bezug auf Abscheidungspotential, Nukleations- und Wachstumsmechanismus und Kinetik.[74, 75] Koch et al. untersuchten den Einfluss von Trocknungsmitteln auf die Abscheidungs- und Auflösungseffizienz von Lithium.[76]. Neben elektrochemischen Methoden wurden auch Untersuchungen mittels AFM (engl. atomic force microscopy)[77], QCM (engl. quartz crystal microbalance)[78], XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)[79, 80] und AES (Augerelektronenspektroskopie)[81] zur Morphologie des abgeschiedenen Lithiums und der Zusammensetzung von Deckschichten auf der Elektrode durchgeführt.

Das Hauptinteresse bei der Erforschung der Lithiumabscheidung ist die sogenannte Dendritenbildung, die letztendlich den Einsatz von Lithiummetallelektroden verhindert. Beim Betrieb einer Lithium-Ionen-Batterie mit einer Lithiumanode wird im Entladeprozess Lithium aufgelöst und im Ladeprozess Lithium abgeschieden. Es zeigte sich, dass die Lithiumabscheidung bevorzugt in Form von Dendritenwachstum erfolgt.[72] Durch mehrfaches Entladen und Laden durchwachsen die Dendriten den Separator der Batterie und verursachen schließlich einen Kurzschluss, der unter Umständen zum Brand der Batterie führen kann. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Lithiumelektrode inzwischen durch Graphit ersetzt.

## 5. Lithiumbulkabscheidung

Auch in den modernen und zurzeit verwendeten Lithium-Ionen-Batterien besteht die Gefahr der Dendritenbildung.[82] Vor allem bei hohen Stromdichten und unterkühlten Batterien besteht die Möglichkeit, dass beim Laden der Batterie Lithium auf der Graphitelektrode abgeschieden anstatt interkaliert wird.[83, 84] Dieser Prozess wird auch Plating genannt. Die möglichen Sicherheitsrisiken sind dieselben wie oben beschrieben. Weiterhin kommt es vor, dass Lithiumdendriten beim Entladen elektrisch isoliert werden, sodass die Kathode nicht mehr ihre volle Ladung erreicht. In der Folge verliert die Batterie an Kapazität. Der Mechanismus und das Ausmaß des Dendritenwachstums sind stark von den Versuchsbedingungen wie Stromdichte, Morphologie der Elektrode, Defektdichte und Elektrolyt abhängig.[83–87]

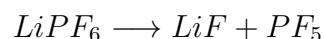
### 5.3. Elektrochemische Eigenschaften des Systems

Wie bereits erwähnt ist die Abscheidung von metallischem Lithium in Wasser nicht möglich, da das Zersetzungspotential von Wasser positiver als das Abscheidungspotential von Lithium ist. Typische Batterieelektrolyte enthalten Carbonate wie Ethylencarbonat (EC) als Lösungsmittel. Das Zersetzungspotential dieser Stoffe ist allerdings ebenfalls positiver als das Abscheidungspotential von Lithium.[88] Der stabile Betrieb einer Lithium-Ionen-Batterie ist nur möglich, weil die Zersetzungsprodukte des Elektrolyten einen passivierenden Film auf der Elektrode bilden. Dieser wird als „solid electrolyte interphase“ (SEI) bezeichnet.[89, 90]

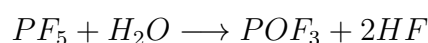
Der Begriff SEI bezieht sich üblicherweise auf die Deckschicht auf Graphitelektroden. Das Konzept lässt sich aber ohne Einschränkung auch für andere Elektrodenmaterialien verwenden. Auch bei der Abscheidung von Lithium auf Metallelektroden wie Gold, Platin oder Nickel bildet sich eine passivierende Deckschicht. Diese besteht abhängig vom Elektrolyten aus Lithiumsalzen wie LiF und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und den Zersetzungsprodukten des Lösungsmittels. Eine genauere Beschreibung der Deckschicht findet sich in Abschnitt 6.1.2 und in [91].

## 5. Lithiumbulkabscheidung

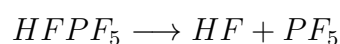
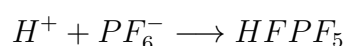
Typische Lithiumsalze in Batterieelektrolyten sind  $\text{LiPF}_6$  und  $\text{LiClO}_4$ . Bei dem in dieser Arbeit verwendeten  $\text{LiPF}_6$  ist vor allem die Instabilität gegen Wasser und die thermische Instabilität zu beachten.[92–95] Schon bei Temperaturen wenig über Standardbedingungen kommt es zunächst zu einer ersten Zersetzungsreaktion:



Bei Anwesenheit schon von geringen Wasserspuren bildet  $\text{PF}_5$  Flusssäure:



Durch die Abscheidung von  $\text{LiF}$  entstehen Protonen, die  $\text{LiPF}_6$  katalytisch zersetzen:



Bei der Arbeit mit dem  $\text{LiPF}_6$ -haltigen Elektrolyten wurde daher durch eine Glovebox die Kontamination mit Wasser vermieden. Die Konsequenzen für die Kalibrierung der Messergebnisse sind in Abschnitt 4.2 dargestellt.

### 5.4. Experimentelle Durchführung

Für die Untersuchung wurde eine 1 M Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in einer 1:1 (Gewichtsverhältnis) Mischung von Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) verwendet (LP 30, Merck/BASF). Als Arbeitselektrode diente eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Nickelfolie. Nickel wurde gegenüber gängigeren Elektrodenmaterialien wie Gold oder Platin bevorzugt, da Nickel im Gegensatz zu diesen keine Legierung mit Lithium bildet.[96–98] Zur Reinigung wurde die Elektrode mit Diamantpaste poliert und mit ultrareinem Wasser und Aceton (p.a.) gereinigt. Vor Beginn des Versuchs wurde die Zelle mit einer Lösung von 0,1 M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  / 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  kalibriert (siehe Abschnitt 4.1). Abschlie-

## 5. Lithiumbulkabscheidung

ßend wurde die Zelle ein weiteres Mal mit ultrareinem Wasser und Aceton (p.a.) gereinigt. Die Edelstahlkammer wurde an die Glovebox angeflanscht und mit einer Turbomolekularpumpe innerhalb von einer Stunde auf einen Druck von ca.  $10^{-4}$  mbar evakuiert.

Die elektrochemischen Eigenschaften des Systems wurden zunächst mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Nachdem Verunreinigungen ausgeschlossen werden konnten, wurde eine ca. 1800 Monolagen dicke Schicht Lithium auf der Arbeitselektrode abgeschieden. Ausgehend vom Arbeitspotential wurden galvanostatische und potentiostatische Potentialpulsreihen mit variierender Amplitude aufgenommen. Die Platinreferenz wurde anhand des Potentials der Lithiumabscheidungspeaks und -auflösungspeaks kalibriert. Alle Potentiale werden im Folgenden gegen das Redoxpaar  $\text{Li}^+/\text{Li}$  angegeben.

Die Lithiumbulkabscheidung wurde bereits in einer vorherigen Arbeit [54] untersucht. Dort wurde gezeigt, dass die mikrokolorimetrische Untersuchung der Lithiumbulkabscheidung prinzipiell möglich ist. Die Arbeit gibt eine erste Einschätzung für die Größenordnung der Wärmeentwicklung bei der Lithiumabscheidung, jedoch wurde noch nicht die volle Messgenauigkeit der Methode ausgeschöpft. Dies hängt vor allem mit dem Auftreten von verzögerten Wärmetransienten zusammen, deren Ursache sich im Rahmen der obengenannten Arbeit nicht aufklären ließ. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde die bestehende mikrokolorimetrische Apparatur weiterentwickelt. So konnte u. a. durch die Verwendung eines Ölfilms zwischen Sensor und Arbeitselektrode (siehe Abschnitt 3.5) in der vorliegenden Arbeit eine höhere Genauigkeit erreicht werden.

### 5.5. Ergebnisse

Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm. Ausgehend vom offenen Zellpotential der Zelle von ca. 3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  wurde das Potential mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  verringert. Die Potentialumkehr erfolgte kurz nach Erreichen der Lithiumbulkabscheidung.

## 5. Lithiumbulkabscheidung

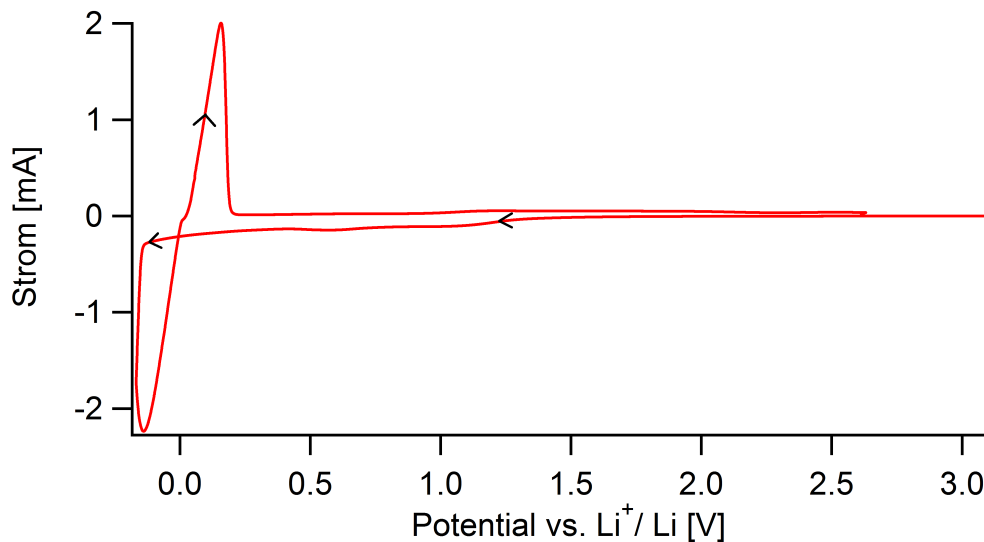


Abbildung 5.1.: Zyklovoltammogramm einer 1 M LiPF<sub>6</sub>-Lösung mit einer Nickelarbeitselektrode. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 50 mV s<sup>-1</sup>.

Verunreinigungen durch Wasser oder Sauerstoff verursachen Reduktionspeaks bei einem Potential von 1,9 V bzw. 2,9 V.[99] Das Zyklovoltammogramm zeigte in diesem Bereich keine Peaks, daher können diese Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Aus der Ladung im Doppelschichtbereich kann zusammen mit der Scangeschwindigkeit die Doppelschichtkapazität berechnet werden. Diese beträgt ca.  $1 \cdot 10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$ .

Für Potentiale kleiner als 1,5 V war eine geringe kathodische Stromdichte zu beobachten, die mit der Bildung der Deckschicht zusammenhängt. Die um den Beitrag der Doppelschicht bereinigte Ladung für diesen Bereich beträgt 2,7 mC. Aus diesem Wert die Dicke der Deckschicht zu berechnen ist nur als grobe Abschätzung möglich, da zum einen die Teilchendichte der Deckschicht nicht bekannt ist und zum anderen die Ladungszahl der Teilchen beachtet werden muss. Es ist außerdem möglich, dass manche Zersetzungsprodukte im Elektrolyten löslich sind und daher nicht zur Deckschicht beitragen. Verwendet man als Teilchendichte einen typischen Wert für Metalle von  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  und geht davon aus, dass jedes Elektron ein reduziertes Teilchen erzeugt, ent-

## 5. Lithiumbulkabscheidung

spricht die Ladung in diesem Bereich ungefähr 84 Monolagen. Diese Dicke ist in Übereinstimmung mit der Literatur.[100]

Mit dem Erreichen des Redoxpotentials von  $\text{Li}^+/\text{Li}$  erreichte die Stromdichte schnell stark negative Werte, woraus das Einsetzen der Lithiumbulkabscheidung abgelesen werden kann. Nach der Potentialumkehr stieg der Betrag der Stromdichte für eine kurze Zeit weiter an. Die dadurch erzeugte Schleife ist ein bekanntes Merkmal der Lithiumabscheidung und auf die Bildung von Nukleationskeimen auf der Oberfläche zurückzuführen.[74, 76]

Das stark positive Maximum im Zyklovoltammogramm zeigt die Auflösung des abgeschiedenen Lithiums an. Während im Minimum ca. 167 Monolagen Lithium abgeschieden wurden, entspricht die Ladung unter dem Auflösungspeak nur 115 Monolagen. Die Effizienz des Abscheidungs-/Auflösungs-Zyklus beträgt also ca. 69%. Im zweiten und dritten Zyklus änderte sich das Verhalten mit 72% bzw. 70% nicht wesentlich. Mit laufender Versuchsdauer näherten sich die Ladungsmenge der Oxidation und der Reduktion allmählich aneinander an. Gegen Ende des Versuchs betrug die Ladung der Oxidation 80% der Ladung der Reduktion.

Effizienzen in dieser Größenordnung sind in der Literatur beschrieben.[76, 91] Nach Koch et al. ist eine Ursache hierfür, dass frisch abgeschiedenes Lithium mit dem Lösungsmittel reagiert, wobei das Lösungsmittel zersetzt wird.[76] Weiterhin verbleibt ein Teil des abgeschiedenen Lithiums auf der Oberfläche. Die Lösungsmittelzersetzung tritt zu Beginn der Lithiumabscheidung auf. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Bulkabscheidung ist eine Störung durch die genannten Nebenreaktionen nicht zu erwarten, da Oberflächen untersucht wurden, auf denen die Lithiumabscheidung schon weiter fortgeschritten war.

Anschließend an das gezeigte Zyklovoltammogramm wurden 1800 Monolagen Lithium abgeschieden und vier Pulsreihen aufgenommen. Ausgehend vom offenen Zellpotential wurden der Zelle Potentialpulse mit wechselndem Vorzeichen und steigender Amplitude aufgeprägt. Abbildung 5.2 zeigt die Transienten der Bulkabscheidung bzw. -auflösung. Aus der Integration der Stromtransienten erhält man eine Ladung von  $6,27 \mu\text{C}$  bzw.  $6,12 \mu\text{C}$ , was einem Umsatz von 19% einer Monolage entspricht. Die Temperaturänderung der Elektrode wäh-

## 5. Lithiumbulkabscheidung

rend des Pulses lässt sich aus der Masse und der Wärmekapazität der Elektrode sowie der Kalibrierungskonstanten des Versuchs abschätzen. Mit der Dichte  $\rho = 8,90 \text{ g cm}^{-1}$ [71] und der Wärmekapazität  $c_p = 0,424 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [71] erhält man  $\Delta T \approx -0,32 \text{ mK}$  bzw.  $\Delta T \approx 0,38 \text{ mK}$ .

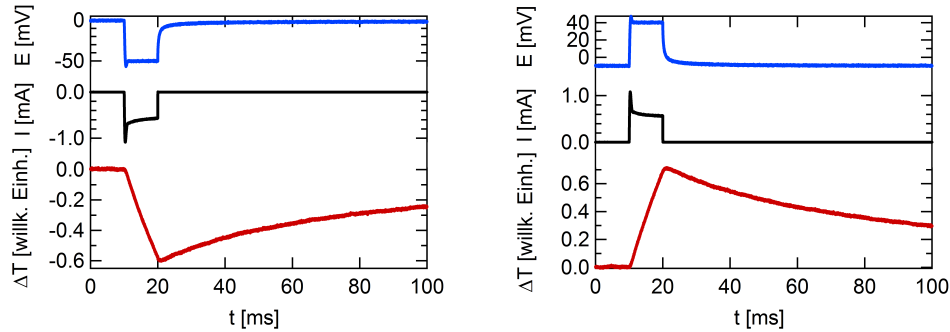


Abbildung 5.2.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) für Potentialpulse für die Abscheidung bzw. Auflösung von Lithium auf Lithium. Links: negative Potentialamplitude, rechts: positive Potentialamplitude.

Die normierte Wärme der Pulse aller vier Pulsreihen ist in Abbildung 5.3 abgebildet. Die Extrapolation der gezeigten Daten ergibt eine reversible Wärme von  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Steigung beträgt  $108 \text{ kC mol}^{-1}$ . Es ist zu beachten, dass hier Pulse mit einer negativen Amplitude einer Abkühlung der Elektrode entsprechen, während Pulse mit einer positiven Amplitude zu einer Erwärmung der Elektrode führen. Durch die verwendete Vorzeichenkonvention für Wärme und Ladung wird im ersten Fall eine negativer Wärmeeintrag durch eine negative Ladung geteilt, im zweiten Fall sind beide Zahlen positiv. Es ergibt sich jeweils eine positive normierte Wärme.

Um die Reproduzierbarkeit der Messung zu überprüfen, wurde die Messung mehrfach mit verschiedenen Elektroden untersucht. Der Mittelwert für die reversible Wärme aus 23 Pulsreihen in vier Versuchen beträgt  $(48 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Durch die Kalibrierung ist ein weiterer Fehler in der Größenordnung von  $1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu beachten (siehe 4.3).

## 5. Lithiumbulkabscheidung

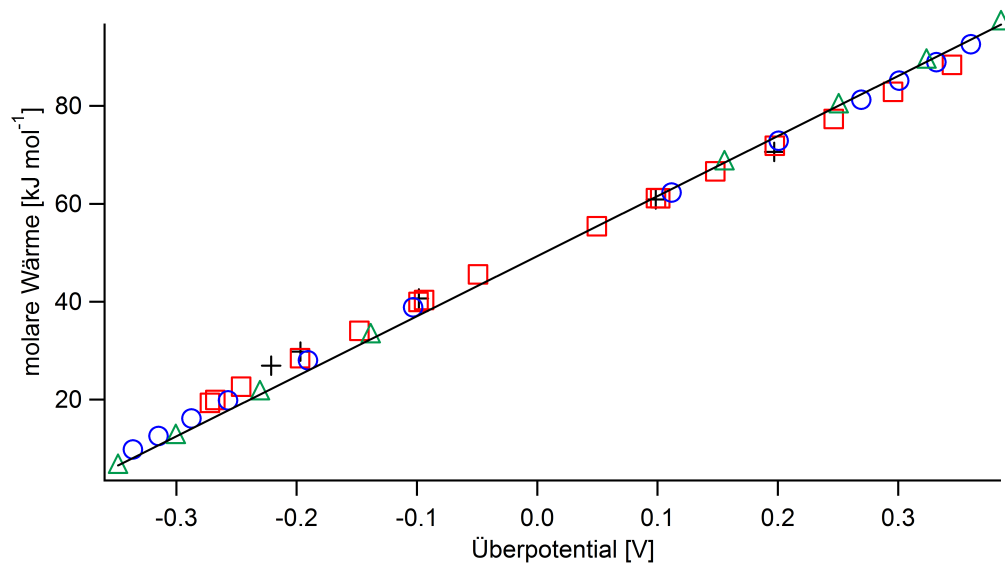


Abbildung 5.3.: Normierte Wärme der Lithiumbulkabscheidung und -auflösung aus einer 1 M LiPF<sub>6</sub>-Lösung mit einer Nickelarbeits-elektrode aus vier Pulsreihen eines Versuchs (grüne Dreiecke, schwarze Kreuze, rote Quadrate und blaue Kreise). Die Daten wurden durch eine lineare Regression angepasst.



## 5.6. Diskussion

Vergleicht man die hier experimentell gefundene Peltierwärme für die Lithiumbulkabscheidung mit den Peltierwärmern für die Abscheidung von Kupfer ( $54,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und Silber ( $-5,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )[52], stellt man fest, dass die Kälteentwicklung bei der Lithiumabscheidung mit der Kälteentwicklung bei der Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu metallischem Kupfer vergleichbar ist. Die Peltierwärme der Silberabscheidung zeigt, dass bei der Metallabscheidung jedoch nicht immer mit einem großen Wärmeaustausch zu rechnen ist. Auch das Vorzeichen der ausgetauschten Wärme muss experimentell bestimmt werden. Aus der Peltierwärme kann nach Gleichung 2.10 die Reaktionsentropie, in diesem Fall die Abscheidungsentropie, berechnet werden. Man erhält so  $\Delta_R S = \frac{\Pi}{T} \approx 165 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Reduktion von  $\text{Li}^+$ .

Paddon et al. ermittelten die Reaktionsentropie für die Abscheidung von Lithium aus Tetrahydrofuran durch die temperaturabhängige Messung des Halbzellenpotentials.[101] Als Referenzelektrode verwendeten sie einen Platindraht und Ferrocenium/Ferrocen. Sie ermittelten eine Reaktionsentropie von  $(-89 \pm 5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dieser Wert berücksichtigt die Entropieänderung durch die Gesamtzellreaktion, also durch die Redoxpaare  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Eine Korrektur der Temperaturabhängigkeit der Referenz erfolgte nicht, daher kann die Angabe von Paddon et al. nicht direkt mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert verglichen werden.

Die positive Reaktionsentropie für die Lithiumbulkabscheidung erscheint zunächst kontraintuitiv, da ein freies Ion in die feste Phase überführt wird und man dadurch einen Entropieverlust erwartet. Eine genauere Betrachtung der Reaktion bezieht dagegen auch die Solvathülle des  $\text{Li}^+$ -Ions mit ein. Die Solvation reduziert die Freiheitsgrade der Lösungsmittelmoleküle. Ein im Komplex gebundenes Lösungsmittelmolekül besitzt keinen eigenen Translationsfreiheitsgrad und auch die Rotationsfreiheitsgrade sind eingeschränkt.[70]

Tatsächlich ist die Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen normalerweise der dominierende Beitrag zur Solvatationsentropie. Das Konzept der Solvatationsentropie wurde zuerst von Ulich genutzt, um die Anzahl der Mole-

## 5. Lithiumbulkabscheidung

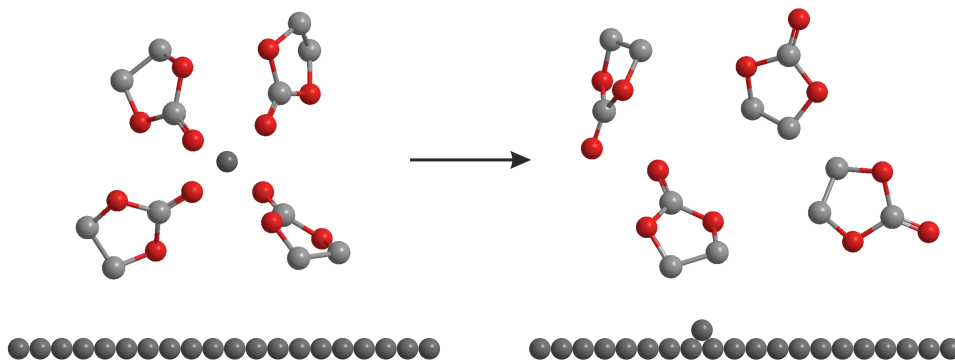


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung der Lithiumbulkabscheidung und Desolvatation

küle in der Solvathülle von Ionen in wässrigen Lösungen zu bestimmen.[102] Die wesentliche Annahme des Konzepts ist, dass Wasser in der ersten Solvatschale ähnlich wie Wasser in einem Eiskristall immobilisiert wird. Später übernahm Marcus diesen Ansatz für die Bestimmung von Solvationszahlen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.[103]

Marcus identifizierte drei Beiträge zur Solvationsentropie. Der erste Beitrag entsteht durch den Transfer des Ions aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen Zustand. Alle Wechselwirkungen werden in diesem Beitrag zunächst vernachlässigt. Die entsprechende Entropieänderung kann direkt berechnet werden. Der zweite Beitrag  $\Delta S_{immob}$  resultiert aus der Immobilisierung der Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvatschale. Alle restlichen (elektrostatischen) Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen jenseits der ersten Solvatschale werden im dritten Beitrag  $\Delta S_{Born}$  berücksichtigt.[70]

Marcus schätzte  $\Delta S_{Born}$  mithilfe der Borngleichung ab, die die elektrostatische Wechselwirkungen eines Ions mit einem nur durch seine dielektrische Konstante charakterisierten Medium betrachtet:

## 5. Lithiumbulkabscheidung

$$\begin{aligned}\Delta S_{Born} &= \frac{N_A \cdot e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{z^2}{r \cdot \epsilon^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p \\ &= \frac{z^2}{r \cdot \epsilon^2} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p \cdot 6,95 \cdot 10^{-5} J \cdot mol^{-1} K^{-1} m\end{aligned}\tag{5.1}$$

In dieser Gleichung bezeichnet  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums,  $z$  die Ladungszahl des betrachteten Teilchens,  $r$  den Molekülradius,  $T$  die Temperatur und  $\epsilon$  die relative Permittivität des Lösungsmittels. Es sei angemerkt, dass sich der von Marcus berechnete Vorfaktor von dem in dieser Arbeit verwendeten um den Faktor zwei unterscheidet.

$\Delta S_{immob}$  kann aus der Solvatationsentropie berechnet werden. Unter der von Ulich getroffenen Annahme, dass Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvatschale ähnlich wie im gefrorenen Zustand immobilisiert werden, kann die Koordinationszahl berechnet werden. Dazu wird  $\Delta S_{immob}$  durch die negative Schmelzentropie des Lösungsmittels geteilt, wobei letztere zuvor auf die Temperatur der Lösung extrapoliert wird.

In dieser Arbeit wurde die Reaktionsentropie der Lithiumbulkabscheidung direkt bestimmt. Diese besteht neben der besprochenen Solvatationsentropie außerdem aus der Entropieänderung durch die Immobilisierung eines  $Li^+$ -Ions. Im Folgenden werden für den letztgenannten Prozess die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel vernachlässigt. Unter Beachtung, dass  $\Delta S_{immob}$  und  $\Delta S_{Born}$  durch die Lithiumabscheidung freigesetzt werden, ergibt sich in der Notation von Marcus:

$$\Delta_R S = \Delta S_{Li} - \Delta S_{immob} - \Delta S_{Born}\tag{5.2}$$

In dieser Gleichung wird die Entropie des Elektrons in der Elektrode vernachlässigt. Gegenüber der ionischen Entropie ist dieser Beitrag jedoch sehr klein.[28]

Die einzelnen Beiträge können für die in dieser Arbeit betrachtete Reaktion

## 5. Lithiumbulkabscheidung

analog zu Marcus' Ansatz abgeschätzt werden. In der Berechnung von  $\Delta S_{Born}$  verwendet Marcus  $r$  als Summe aus dem Paulingradius  $r_{ion}$  des Ions und dem Hartkugeldurchmesser  $\sigma$  eines Lösungsmittelmoleküls. Für Lithiumionen in Ethylencarbonat erhält man unter Verwendung von  $r_{Li} = 0,059 \text{ nm}$ [103],  $\sigma = 0,504 \text{ nm}$ [32],  $\epsilon = 89,6$ [32] und  $(\frac{\partial \epsilon}{\partial T})_p = -0,408 \text{ K}^{-1}$ [32] die Entropieänderung durch elektrostatische Wechselwirkungen  $\Delta S_{Born} = -6,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Für eine 1:1-Mischung von EC und DMC wird angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der Permittivität der Mischung den gleichen Verlauf hat wie die Temperaturabhängigkeit von EC. Die Permittivität von EC (89,6 [32]) und Dimethylcarbonat (3,17 [104]) unterscheiden sich stark. Zur Bestimmung der Permittivität einer 1:1-Mischung aus EC und DMC wurde die Kapazität der Mischung zwischen zwei Platinelektroden bei Frequenzen zwischen 10 kHz und 1 MHz gemessen. Zur Kalibrierung der Messung wurde mit dem gleichen Versuchsaufbau die Kapazität von Wasser gemessen. Die Kapazität von EC:DMC betrug ungefähr die Hälfte der Kapazität von Wasser. Die Permittivitäten von Wasser (78,36 [104]) und EC haben eine vergleichbare Größe. Ausgehend von der Vorstellung, dass die Permittivität der EC:DMC-Mischung im Wesentlichen die Permittivität einer verdünnten EC-Lösung entspricht, wurde die Permittivität der EC:DMC-Mischung daher als Hälfte der Permittivität von reinem EC angesetzt. Die resultierende Born-Entropie beträgt  $-25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Der Entropieverlust durch die Immobilisierung eines Lithiumions  $\Delta S_{Li}$  kann ähnlich der Immobilisierungsentropie des Lösungsmittels aus der Schmelzentropie von Lithium abgeschätzt werden. An seinem Schmelzpunkt (453,69 K) beträgt die molare Schmelzenthalpie von Lithium  $2,99 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw. Schmelzentropie von Lithium  $6,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . [71] Für die Abschätzung von  $\Delta S_{Li}$  wird die Schmelzenthalpie von Lithium bei Raumtemperatur benötigt. Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist, kann über einen Kreisprozess auf die benötigte Temperatur extrapoliert werden:

$$\Delta H_{melt} = \int_{T_0}^{T_1} (c_{p(l)} - c_{p(s)}) dT \quad (5.3)$$

## 5. Lithiumbulkabscheidung

Mit der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von flüssigem und festem Lithium nach [105] (in SI-Einheiten umgewandelt und mit T in Kelvin)

$$\begin{aligned}
 c_{p(s)}(T) &= (15,224 + 35,719 \cdot 10^{-3} \cdot T) \frac{J}{mol \cdot K} \\
 c_{p(l)}(T) &= (30,683 - 35,252 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 273,15) \\
 &\quad + 155,13 \cdot 10^{-8} \cdot (T - 273,15)^2) \frac{J}{mol \cdot K}
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

erhält man für 293 K eine Schmelzenthalpie von 2,05 kJ mol<sup>-1</sup> und damit eine Schmelzentropie von 6,8 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Die Änderung des Volumens, das Lithium in einer 1 M Lösung bzw. der flüssigen Phase zur Verfügung steht, muss ebenfalls berücksichtigt werden. Aus der Dichte von Lithium  $\rho = 0,543 \text{ g cm}^{-3}$  und der molaren Masse von Lithium  $M = 6,94 \text{ g mol}^{-1}$ [71] kann das molare Volumen  $V_M = 12,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  berechnet werden. Die Entropieänderung ergibt sich aus dem Verhältnis des molaren Volumens der beiden Zustände.[32]

$$\Delta S_{Vol} = R \cdot \ln \left( \frac{12,7}{1000} \right)
 \tag{5.5}$$

Man erhält  $\Delta S_{Vol} = -36,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Unter Beachtung der genannten Beiträge beträgt die Immobilisierungsentropie von Li<sup>+</sup> in der untersuchten Reaktion ungefähr  $-43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Eine Verringerung der Entropie durch lokale Strukturbildung in der Lithiumschmelze wurde bei dieser Rechnung vernachlässigt. Durch die Immobilisierung von Lithiumionen würde dieser Effekt den Entropieverlust verringern. Mit dem bereits berechneten Wert  $\Delta S_{Born} \approx -6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ergibt sich aus den gezeigten Messungen eine Immobilisierungsentropie des Lösungsmittels von  $\Delta S_{immob} \approx -214 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . [70]

Analog zu Ulich und Marcus kann die Immobilisierungsentropie bei der Lithiumbulkabscheidung verwendet werden, um die Koordinationszahl von Li<sup>+</sup> in der ersten Solvatschale zu berechnen. Die Gefrierentropien von DMC und

## 5. Lithiumbulkabscheidung

EC betragen  $-41,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $-41,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . [106] Xu et al. konnten zeigen, dass Lithium bevorzugt von EC koordiniert wird. [107–109] Für eine 1:1-Mischung der Stoffe kann also der Wert für EC verwendet werden. Man erhält für  $\text{Li}^+$  die Koordinationszahl 4,4.

Die Koordinationszahl von Lithium in EC/DMC-Mischungen und ähnlichen Lösungsmitteln wurde bereits mit verschiedenen anderen Methoden bestimmt. Mithilfe der Raman-Spektroskopie wurde die Abhängigkeit der Ringatmungsschwingung des Lösungsmittels von der Lithiumkonzentration untersucht. [110, 111] Die Temperaturabhängigkeit der Impedanz bei der Desolvatation von  $\text{Li}^+$  wurde mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie in Lösungen mittels unterschiedlichen EC/DMC-Mischungsverhältnissen bestimmt. [107] Mit Theorie-Methoden, darunter DFT und Hartee-Fock, wurde die Solvatationsenergie berechnet. [111–114] In den genannten Untersuchungen wurde für carbonatbasierte Lösungsmittel eine Koordinationszahl zwischen 3 und 5 ermittelt. Die in dieser Arbeit ermittelte Koordinationszahl von 4,4 steht damit im Einklang mit den Ergebnissen anderer Methoden. Ähnlich wie bei den zitierten Raman-spektroskopischen Untersuchungen und Rechnungen bezieht der in dieser Arbeit verwendete Ansatz nur die erste Solvatschale für die Koordinationszahl mit ein. Eine anschauliche Vorstellung der Solvatschale liefert der Ansatz jedoch nicht. Vergleicht man die Koordinationszahl mit den Koordinationszahlen bekannter Lithiumverbindungen und -kristalle, so zeigt sich, dass die dominante Koordinationszahl 4 ist. [115] Im Rahmen der Molekülorbitaltheorie erscheint es unwahrscheinlich, dass ein Lithiumkomplex mit einer Koordinationszahl größer 4 existieren könnte, da die benötigten Molekülorbitale eine zu hohe Energie besitzen. Die in dieser Arbeit ermittelte Koordinationszahl von 4,4 kann daher auch so interpretiert werden, dass die verwendete Theorie Ordnungseffekte jenseits der ersten Schale unterschätzt und der zusätzliche Entropieverlust durch lokale Strukturierung des Lösungsmittels verursacht wird.

### 5.6.1. Transportentropie

Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt wurde, wird in Halbzellreaktionen neben der Reaktionsentropie auch Transportentropie erzeugt. Diese berechnet sich aus den jeweiligen ionischen Transportentropien der beteiligten Stoffe, gewichtet nach der Hittorf'schen Überführungszahl. Da für ionische Transportentropien in nichtwässrigen Lösungsmitteln keine Literaturwerte bestehen, muss die Transportentropie bzw. Transportwärme nach Gleichung 2.22 abgeschätzt werden:

$$\hat{Q} = -4,3 \cdot 10^{31} \left( \frac{e^2 z^2}{2h\epsilon} \frac{\partial \ln(\epsilon)}{\partial \ln(T)} \right) \left( 1 - \frac{r^s}{2h} \right)$$

Für die Berechnung der ionischen Transportentropien von  $\text{Li}^+$  und  $\text{PF}_6^-$  wurden die Stokesradien  $r_s$  aus den Diffusionskonstanten  $D$  der Ionen in Ethylencarbonat berechnet:

$$r_s = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (5.6)$$

Mit der Viskosität von Ethylencarbonat  $\eta = 1,925 \text{ mPa s}$  [32], den Diffusionskonstanten von Lithium bzw. von  $\text{PF}_6^-$  in Ethylencarbonat bei 293 K,  $D_+ = 0,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $D_- = 1,60 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [116] folgt  $r_{s,+} = 1,3 \text{ nm}$  und  $r_{s,-} = 0,69 \text{ nm}$ . Mit der Temperaturabhängigkeit der Permittivität von Ethylencarbonat  $-0,408 \text{ K}^{-1}$  [32] können nun die jeweiligen Beiträge zur Transportwärme berechnet und mit der Hittorf'schen Überführungszahl für Lithium in Ethylencarbonat  $t^+ = 0,25$  [117] gewichtet addiert werden. Die berechnete Transportwärme  $Q^*$  beträgt  $-0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert ist niedriger als die Transportwärme in einer vergleichbaren wässrigen Lösung.[36] Der Grund hierfür sind vor allem die höheren Stokesradien der Ionen im verwendeten Lösungsmittel. Der Anteil der Transportwärme an der reversiblen Wärme beträgt bei der Lithiumbulkabscheidung nur etwa 1 % und kann daher vernachlässigt werden.[70]

## 5.7. Zusammenfassung und Ausblick

Mithilfe elektrochemischer Mikrokalorimetrie wurde die Entropieänderung bei der elektrochemischen Lithiumbulkabscheidung aus einer EC/DMC-Mischung direkt bestimmt. Die Reaktionsentropie der Abscheidung ist stark positiv. Der dominierende Beitrag stammt von der Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle aus der Solvathülle des Lithiumions. Die Entropieänderung äußerte sich in einer merklichen Abkühlung der Arbeitselektrode im verwendeten Kalorimeter. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Koordinationszahl für  $\text{Li}^+$  von 4,4 abgeleitet werden. Dies ist im Einklang mit bisherigen Rechnungen und Experimenten. Bemerkenswert ist die hohe Abscheidungsentropie von ca.  $165 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Nach der Gleichung

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (5.7)$$

ist dies gleichbedeutend mit einem entropischen Beitrag zur freien Reaktionsenthalpie von ca.  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die freie Reaktionsenthalpie ist mit dem Halbzellpotential der Reaktion verknüpft:

$$E = -\frac{\Delta_R G}{z \cdot F} \quad (5.8)$$

Dadurch ergibt sich ein entropischer Beitrag zum Halbzellpotential von ca.  $0,5 \text{ V}$ .

Abschließend soll auf einen wichtigen praktischen Aspekt der Befunde eingegangen werden. Wie am Anfang des Kapitels erwähnt, erhöht sich in Lithium-Ionen-Batterien mit sinkender Temperatur das Risiko des Lithium-Platings, also der Abscheidung von Lithium auf der Graphitelektrode. 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 die weitere Lithiumabscheidung begünstigt wird. Dadurch würde ein sich selbst verstärkender Prozess entstehen, der zum vermehrten Dendritenwachstum führt. Durchdringt ein Lithiumdendrit den Separator und verbindet schließlich Anode und Kathode, kommt es zum Kurzschluss. Tritt dies ein, erhitzt sich die Batterie bei der folgenden sponta-



## 5. Lithiumbulkabscheidung

nen Entladung soweit, dass sich der Elektrolyt entzündet. Daher könnte der hier beschriebene Effekt die Sicherheit der gesamten Batterie gefährden.[70] Ob das Szenario eines selbstverstärkten Platings realistisch ist, hängt allerdings von verschiedenen Faktoren ab und müsste z.B. durch eine Simulation bestimmt werden. Die Voraussetzungen für das Auftreten eines selbstverstärkten Platings dürften dabei vor allem eine hohe Stromdichte sowie eine geringe Wärmekapazität und eine geringe Wärmeleitfähigkeit der Elektrode sein.

Im Zusammenhang mit der Entropie der Lithiumbulkabscheidung wäre es interessant, die Zusammensetzung des Elektrolyts zu variieren. Die Abscheidung aus Lösungsmitteln, die ein anderes Koordinationsverhalten zeigen, wie z.B. ambidente Liganden, sollte eine entsprechend größere oder kleinere Reaktionsentropie zeigen. Weiterhin kann die Koordinationszahl auch durch Konzentrationseffekte verändert werden. Yamada et al. fanden für Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)amid (LiTFSA) in Acetonitril in einer 1 M Lösung eine Koordinationszahl von 3-4 und in einer 4,2 M Lösung eine Koordinationszahl von 2.[118] Aufbauend auf den hier vorgestellten Ergebnissen sind zunächst Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Bulkabscheidungsentropie aus dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten geplant.

# 6. Lithiuminterkalation

## 6.1. Einleitung

Ziel dieser Arbeit war die Messung der Interkalationsentropie von Lithium in Graphit. Die Interkalation kann man sich als Folge von zwei Teilprozessen vorstellen. Zum einen wird ein Lithiumion aus der Lösung in die feste Phase überführt, wobei die Solvathülle abgestreift wird. Dieser Prozess ist mit der Bulkabscheidung vergleichbar, die in Kapitel 5 besprochen wurde. Zum anderen wird das Lithiumion in das Graphitgitter eingebaut. Aufbauend auf den Ergebnissen zur Bulkabscheidung sollen in diesem Kapitel die Untersuchungen zur Interkalationsentropie vorgestellt werden. Experimentelle Änderungen und Verbesserungen des Versuchsaufbaus werden in Abschnitt 6.2 dargestellt. In Abschnitt 6.3 werden die elektrochemischen Eigenschaften des Systems und das typische Potentialprofil einer Graphithalbzelle behandelt. Die mikrokalorimetrische Untersuchung an Graphitelektroden (Abschnitt 6.4) ist in vier Unterabschnitte eingeteilt. In Abschnitt 6.4.1 werden erste mikrokalorimetrische Untersuchungen besprochen. Anschließend werden in Abschnitt 6.4.2 Versuche zur Interkalationsentropie in ausgewählten Ladezuständen vorgestellt. Mit den Erkenntnissen aus diesen Versuchen konnte die Versuchsdurchführung angepasst werden, um die Ladezustandsabhängigkeit der Interkalationsentropie mit größerer Präzision zu messen. Diese Versuche werden anschließend in Abschnitt 6.4.3 besprochen. Die kalorimetrischen Messungen während der SEI-Bildung werden in Abschnitt 6.4.4 behandelt. Abschließend werden die Ergebnisse im Kontext der bisherigen Arbeiten zur Interkalationsentropie diskutiert und interpretiert.

### 6.1.1. Interkalation von Lithium in Graphit

Graphit ist in der Lage, verschiedenste Ionen wie  $\text{Li}^+$  und andere Alkali- und Erdalkalimetalle, aber auch größere Moleküle und Elektrophile wie Brom oder  $\text{PF}_6^-$ , einzulagern.[119] Der Interkalation von Lithium kommt durch die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien eine besondere Bedeutung zu. Neben Graphit können auch andere Allotrope des Kohlenstoffs Lithium interkalieren. Die Anzahl der Interkalationsplätze und das Potential, bei dem die Reaktion stattfindet, hängt von der jeweiligen Kristallinität, Mikrostruktur und Mikromorphologie ab.[10]

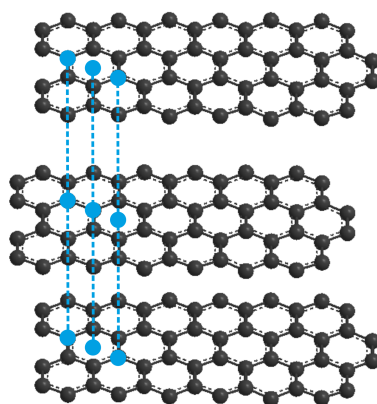


Abbildung 6.1.: Darstellung der Hexagonalen Schichtstruktur von Graphit. Aufeinanderfolgende Schichten liegen so versetzt, dass sich über und unter der Mitte jedes Sechsecks und über und unter jedem zweiten Kohlenstoffatom ein Kohlenstoffatom der benachbarten Schicht befindet.[115]

In Lithium-Ionen-Batterien kommen üblicherweise graphitische Allotrope des Kohlenstoffs zum Einsatz. Graphitisch bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Material aus übereinanderliegenden Graphenschichten aufgebaut ist. Sie sind in hohem Maß kristallin, haben üblicherweise jedoch einige Defekt- und Fehlstellen und unregelmäßige Schichtfolgen. Häufig werden diese Verbindungen als Graphit bezeichnet, obwohl dieser Begriff strenggenommen den defektfreien Idealfall bezeichnet.[10] Auch in dieser Arbeit werden die Begriffe

## 6. Lithiuminterkalation

zur Vereinfachung synonym verwendet.

Die häufigste Schichtfolge in Graphit ist AB (hexagonal). In dieser Struktur liegen aufeinanderfolgende Schichten so versetzt, dass über und unter der Mitte jedes Sechsecks und über und unter jedem zweiten Kohlenstoffatom ein Kohlenstoffatom der benachbarten Schicht befindet.[115] Bei der Interkalation von Lithiumatomen ändert sich die Schichtfolge zu AA, d.h. aufeinanderfolgende Schichten liegen entlang der c-Achse, also senkrecht zu den Schichten betrachtet, deckungsgleich übereinander. Gleichzeitig nimmt der Abstand der Schichten entlang der c-Achse zu. Die Lithiumatome werden zwischen den Graphenschichten eingelagert. Für die Verbindung  $\text{LiC}_6$ , also bei maximaler Interkalation von Lithium in Graphit, wurde eine Zunahme des Schichtabstands von 10,3 % gemessen.[120] Die Schichtfolge in  $\text{LiC}_6$  wird als  $\alpha\alpha$  bezeichnet, d.h. die Lithiumatome sitzen, entlang der c-Achse betrachtet, zwischen den Mittelpunkten der  $\text{C}_6$ -Hexagone (siehe Abbildung 6.2).[10] Innerhalb einer Schicht bleiben die um ein Lithiumatom liegenden Interkalationsplätze auch bei maximalem Interkalationsgrad unbesetzt.

Bei der Interkalation von Lithium in Graphit werden abhängig vom Interkalationsgrad unterschiedliche Phasen gebildet.[121] Ihre Benennung erfolgt nach der Anzahl der Graphenschichten zwischen zwei Lithiumschichten. Die Übergänge zwischen den Phasen lassen sich im sogenannten Potentialprofil beobachten, das man beim galvanostatischen Laden einer Halbzelle, d.h. beim Anlegen eines konstanten Reduktionsstroms, erhält. Mit zunehmendem Interkalationsgrad sinkt das Potential der Graphitelektrode. Wird die Stabilitätsgrenze bzw. der vollständige Besetzungsgrad einer Phase erreicht, erfolgt die Umwandlung in die nächstdichtere Phase. Da das chemische Potential koexistierender Phasen gleich sein muss, erfolgt der Phasenübergang bei konstantem Potential. Trägt man das Potential gegen den Interkalationsgrad  $x$  ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ) bzw. gegen die Zeit auf, findet man daher Plateaus im Koexistenzbereich zweier Phasen (siehe Abbildung 6.3). Um die Phasenübergänge besser zu erkennen, ist es üblich, die sogenannte differentielle Kapazität, d.h. die Ableitung von  $x$  bzw. der bereits in die Elektrode übertragenen Ladung  $q$ , zu betrachten. In einer Auftragung von  $(\frac{dq}{dE})_T$  gegen das Potential  $E$  findet man Maxima an den

## 6. Lithiuminterkalation

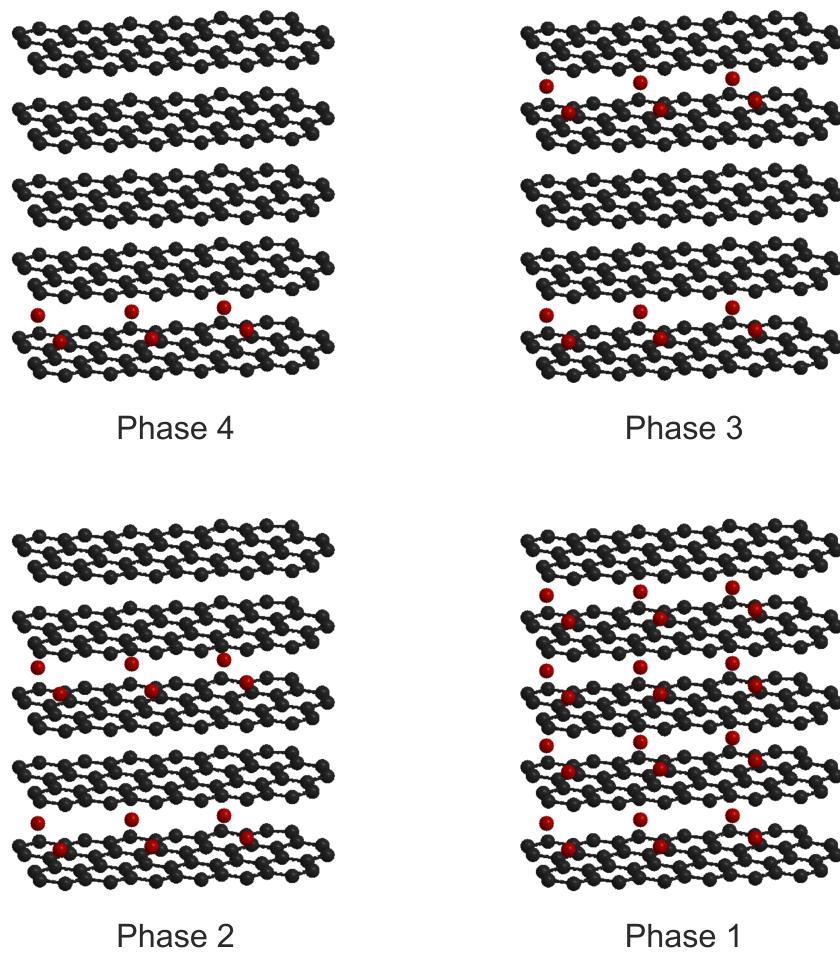


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung der Interkalationsphasen von Graphit. Die Benennung erfolgt nach der Anzahl der Graphenschichten, die zwischen zwei Lithiumschichten liegen. Zunächst wird Lithium in jede vierte Schicht eingelagert (Phase 4). Anschließend werden Phase 3, Phase 2 und schließlich Phase 1 gebildet.

## 6. Lithiuminterkalation

Koexistenzpotentialen (siehe Abbildung 6.4).

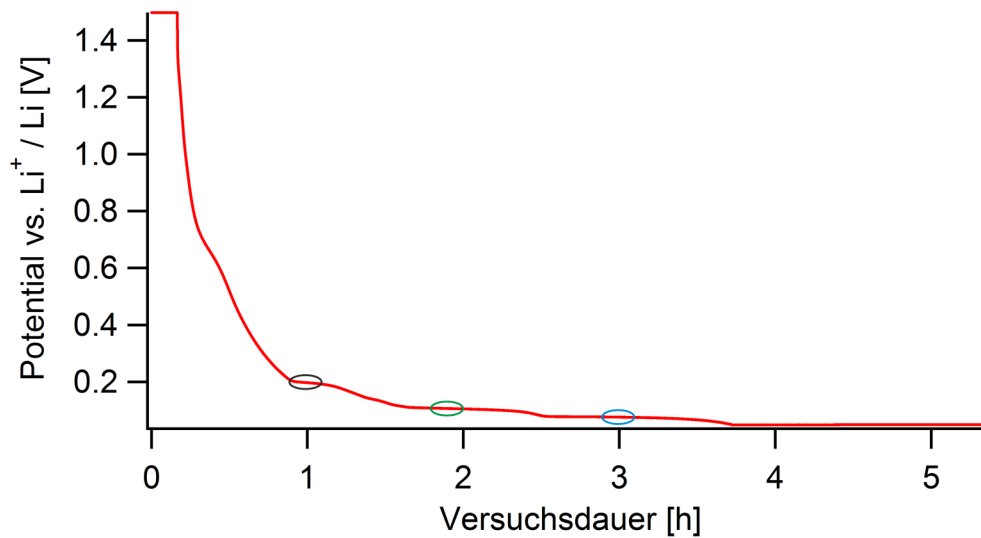


Abbildung 6.3.: Typisches Potentialprofil einer Graphitelektrode. Die Koexistenzphasen mit konstantem Potential sind markiert.

Durch die Kombination von Potentialprofilen und Röntgendiffraktionsmessungen konnte Dahn ein Phasendiagramm für  $\text{Li}_x\text{C}_6$  erstellen.[121] Danach durchläuft  $\text{Li}_x\text{C}_6$  bei Raumtemperatur während der Interkalation folgende Phasen: Zunächst wird die Phase 1L gebildet, in der Lithium statistisch auf allen freien Interkalationsplätzen verteilt wird. Strenggenommen ist dies keine eigene Phase, sondern die Folge der Löslichkeit von Lithium in Graphit. Es folgen die Phasen 4 und 3. Bevor Phase 2 ausgebildet wird, durchläuft das System kurzzeitig die sogenannte Phase 2L, in der Lithium ungeordnet („liquidlike“) in jede zweite Schicht eingelagert wird. Abschließend erfolgt der Übergang in die Phase 1, in der Lithium zwischen allen Graphenschichten eingelagert wird. Heß et al. fanden abweichend davon nach der Phase 1L die Phasen 4L, 3L, 2L und schließlich 2 und 1.[122]

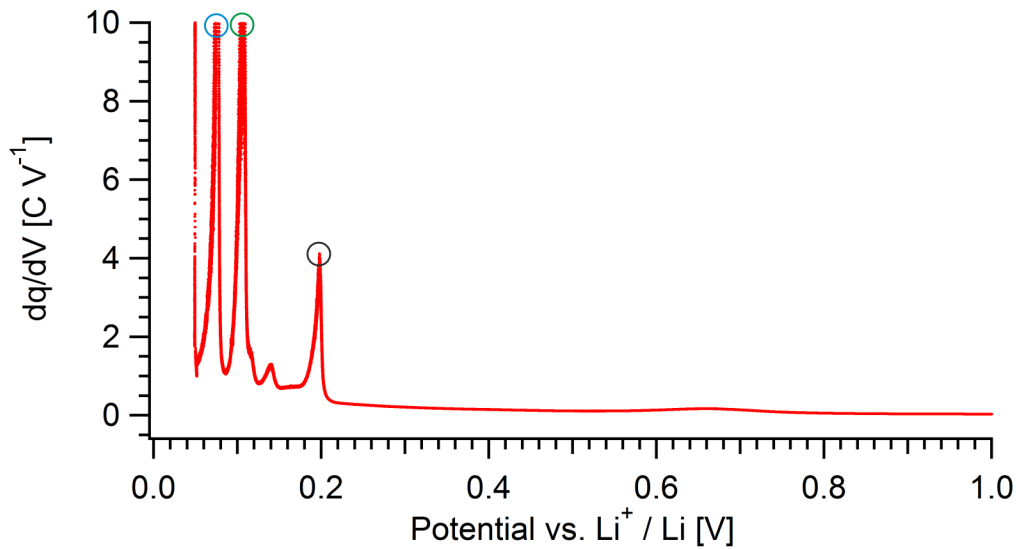


Abbildung 6.4.: Differentielle Kapazität des in Abbildung 6.3 gezeigten Potentialprofils. Die Maxima lassen sich den Koexistenzphasen zuordnen.

### 6.1.2. Solid Electrolyte Interphase

Da die Interkalation von Lithium in Graphit bei einem stark negativen Potential stattfindet, ist sie genau wie die Lithiumbulkabscheidung nicht in wässrigen Lösungen, sondern nur in organischen Lösungsmitteln möglich. Typische Lösungsmittel sind lineare oder zyklische Carbonate und Ether.[6, 99] Allerdings sind auch diese nicht über das gesamte Potentialfenster einer Lithium-Ionen-Batterie thermodynamisch stabil. Typischerweise liegt ihr Reduktionspotential bis zu 1 V über dem Interkalationspotential. Beim ersten Laden einer Lithium-Ionen-Batterie wird also zunächst das Lösungsmittel zersetzt.[123] Durch die Zersetzung des Lösungsmittels bildet sich eine isolierende Deckschicht aus den Zersetzungsprodukten auf der Elektrode. Diese verhindert die weitere Zersetzung des Elektrolyten. Die Deckschicht ist, ähnlich wie ein Festkörperelektrolyt, durchlässig für  $\text{Li}^+$ -Ionen, weshalb sie auch als „solid electrolyte interphase“ bzw. SEI bezeichnet wird.[89]

Eine stabile SEI ist essentiell für die Funktion einer Batterie. Im Zusammen-

## 6. Lithiuminterkalation

hang mit der Bildung und der Zusammensetzung der SEI gibt es allerdings noch immer offene Fragen.[90] Die begriffliche Reduktion auf eine ionenleitende Grenzschicht täuscht darüber hinweg, dass es sich bei der SEI keineswegs um eine homogene Phase handelt. Ihre Zusammensetzung hängt zudem noch von einer Vielzahl von Faktoren ab. Als wichtigste Einflüsse sind hier Elektrode, Lösungsmittel, Lithiumsalz, Zusatzstoffe und mögliche Verunreinigungen zu nennen.[90] Die Interpretation von Messungen zur SEI-Bildung und -Zusammensetzung ist daher meistens schwierig und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Autoren ist je nach Versuchsbedingungen nicht immer gegeben.

Die Untersuchung der SEI ist experimentell anspruchsvoll. Bei der Verwendung von ex situ Methoden, z.B. im Vakuum oder Ultrahochvakuum wie XPS, SEM und TEM, muss darauf geachtet werden, dass die SEI nicht durch die umgebende Atmosphäre kontaminiert wird. Ein Lösungsansatz hierfür sind spezielle Transportcontainer, die die SEI vor dem Kontakt mit Sauerstoff und Feuchtigkeit schützen.[100] Grundsätzlich ist es aber auch dann möglich, dass sich die Struktur und die Zusammensetzung der SEI in Abwesenheit des Lösungsmittels verändern. Im Idealfall sollte die Untersuchung der SEI daher in situ erfolgen. Spektroskopische Methoden, wie z.B. die IR-Spektroskopie, mit denen die SEI in situ untersucht werden kann, weisen eine andere Schwierigkeit auf. Manche Komponenten sind mit der Methode nicht zugänglich, z.B. weil sie wie LiF nicht IR-aktiv sind. Andere Komponenten besitzen IR-Banden, die sich nur geringfügig von denen des Lösungsmittels unterscheiden.[100]

Aus den oben genannten Gründen ist es schwierig, definitive Aussagen über die SEI zu machen. Die SEI-Bildung beginnt üblicherweise bei Potentialen negativ von 0,8 V.[124] Man unterscheidet zwischen einem kompakten anorganischen Teil der SEI, der sich direkt auf der Elektrode befindet, und einem diffuseren organischen Teil, der darüber liegt. Der anorganische Teil besteht vorwiegend aus LiF. Typische Bestandteile der organischen Schicht sind Lithiumsalze des Lösungsmittels, wie z.B.  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ . Ob  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  Bestandteil der SEI sind, ist umstritten.[100, 124] In einigen Untersuchungen wurden auch Polymere des Lösungsmittels in der SEI gefunden. Angaben zur



Dicke der SEI reichen von wenigen bis zu hunderten Å.[100] Abschließend ist zu beachten, dass die SEI zwar vorwiegend während des ersten Ladens der Zelle gebildet wird, sich aber im weiteren Verlauf der Untersuchung verändern kann.[90, 100]

## 6.2. Experimentelles

### 6.2.1. Arbeitselektrode

Das Interkalationsverhalten von Graphitelektroden hängt von vielen Faktoren ab, darunter z.B. die Porosität und Tortuosität der Elektrode. Durch die Verwendung sehr dünner Graphitelektroden kann der Einfluss dieser Faktoren minimiert werden.[125] Die in dieser Arbeit verwendeten Graphitelektroden wurden von Michael Heß in der Arbeitsgruppe von Petr Novák am Paul Scherrer Institut (Villigen, Schweiz) entwickelt und zur Verfügung gestellt.[122, 126] Die Herstellung erfolgte am Paul Scherrer Institut und an der ETH Zürich. Sie bestanden aus einer 9 µm dicken Graphitschicht auf einer 25 µm dicken Kupferfolie. Es wurde hochkristallines Graphit vom Typ SFG 6 (TIMCAL) mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $17,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (BET-Isotherme) verwendet. 90% der Partikel waren kleiner als 6 µm.

Zur Herstellung der Elektrode wurde eine Suspension aus Graphit, PVDF (Kynar Flex) als Bindemittel und Super-P Kohlenstoff (TIMCAL) als elektrisch leitendes Füllmaterial im Verhältnis 87:10:3 (Gewichtsprozent) angesetzt. Als Lösungsmittel wurde N-Methylpyrrolidin verwendet. Die Suspension wurde auf die Kupferfolie aufgetragen und bei 80 °C getrocknet. Weitere Informationen zum Herstellungsprozess und zur Charakterisierung der Elektroden sind in [126] zu finden.

Für die Versuche in dieser Arbeit wurden aus dem getrockneten Rohelektrodenmaterial kreisförmige Elektroden mit 9 mm Durchmesser ausgestanzt. Mithilfe einer Schablone und eines Skalpells wurde das Graphit am Rand der Elektrode abgetragen, sodass nur eine kreisförmige mit Graphit beschichtete Fläche mit einem Durchmesser von 5 mm auf der Kupferfolie blieb. Dies ent-

## 6. Lithiuminterkalation

spricht der Größe der Öffnung auf der Unterseite der elektrochemischen Zelle. Anschließend wurden die Elektroden entsprechend dem in [126] beschriebenen Verfahren für 12 Stunden bei 120 °C unter Vakuum getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Elektroden in einer Glovebox aufbewahrt.

Durch die geringe Dicke der Elektroden ist die Interkalation von Lithium nicht durch die Diffusion des Elektrolyten in der Elektrode limitiert.[126] Dies ermöglicht die Verwendung von hohen Stromdichten beim Laden der Elektrode. Für mikrokalorimetrische Untersuchungen ist weiterhin von Bedeutung, dass die Wärme der Interkalationsreaktion schnell durch die dünne Graphitschicht geleitet wird, sodass die Temperaturmessung auf der Rückseite der Elektrode erfolgen kann (siehe 3.2).

### 6.2.2. Elektrochemische Zelle

Für die Versuche zur Lithiuminterkalation wurden einige Änderungen im Vergleich zu den Versuchen zur Bulkabscheidung an der Apparatur vorgenommen. Da für das Laden und Entladen der Elektrode geringe Stromstärken gewählt wurden, lag die Versuchsdauer in der Größenordnung von einigen Tagen. Dimethylcarbonat, eine Lösungsmittelkomponente des Elektrolyten, hat bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von 53 hPa.[127] Dieser relative hohe Dampfdruck verursacht über die Versuchsdauer einen Verlust der flüchtigen Komponente in der Zelle, der schließlich zum Eintrocknen des Elektrolyten führt. Daher wurde eine neue elektrochemische Zelle entworfen, die mittels eines Glasdeckels verschließbar ist. Für die neue Zelle wurde Polyethylen als Material gewählt, da bei dem bisher verwendeten Polyetheretherketon (PEEK) prinzipiell die Gefahr der Reaktion mit metallischem Lithium besteht.

### 6.2.3. Gegen- und Referenzelektrode

Eine entscheidende Änderung betrifft die Wahl der Gegen- und Referenzelektrode. Die erste Schwierigkeit bestand darin, dass das Redoxpotential einer Platinreferenzelektrode nicht gut definiert ist.

## 6. Lithiuminterkalation

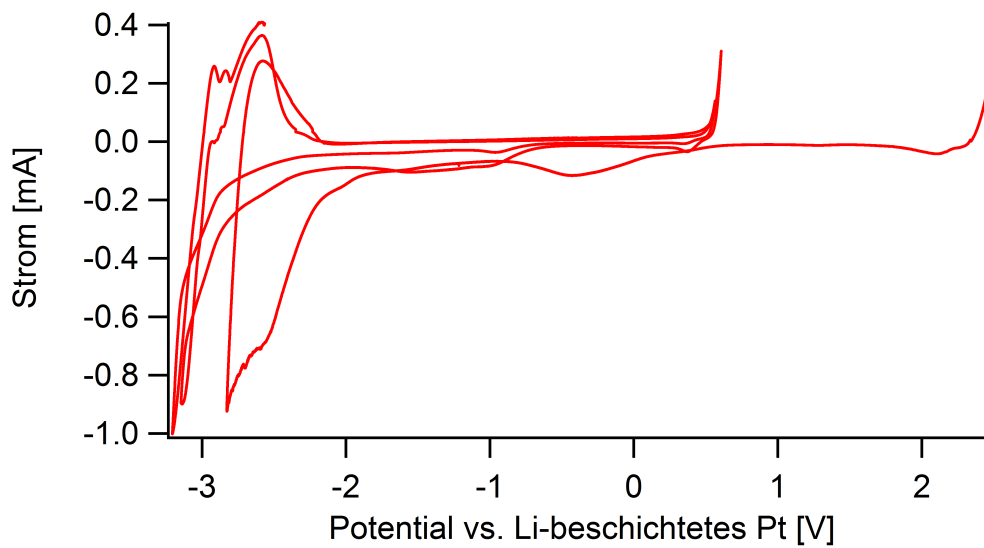


Abbildung 6.5.: Zyklovoltammogramm von 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC mit einer Graphitarbeitselektrode. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Platin verwendet. Die Referenzelektrode wurde vor der Aufnahme des Zyklovoltammogramms mit Lithium beschichtet.

## 6. Lithiuminterkalation

Zunächst wurde eine Zelle mit Graphit als Arbeitselektrode und Platin als Gegen- und Referenzelektrode verwendet. Das offene Zellpotential zu Beginn des Versuchs lag bei ca. 0,3 V vs. Pt. Um ein stabileres Referenzpotential zu erhalten, wurde zunächst die Platinreferenzelektrode elektrochemisch mit Lithium beschichtet. Dazu wurde in einem weiteren Stromkreis eine zusätzliche Spannungsquelle zwischen Referenz- und Gegenelektrode geschaltet, wobei die Referenzelektrode in diesem Fall als Arbeitselektrode fungierte. Durch Anlegen einer ausreichend negativen Spannung wurde Lithium elektrochemisch auf der Platinreferenz- bzw. Arbeitselektrode abgeschieden. Nach der Abscheidung wurde die Zelle mit frischem Elektrolyten gespült und neu gefüllt.

Abbildung 6.5 zeigt das Zyklovoltammogramm, das mit einer dünn mit Lithium beschichteten Platinreferenz aufgenommen wurde. Das offene Zellpotential zu Beginn des Versuchs lag bei 3,4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Als erster Test der Referenzelektrode wurde ein Zyklovoltammogramm mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  aufgenommen. Zu Beginn des CVs stimmte das Potential mit dem erwarteten Potential bei Verwendung einer Lithiumreferenz überein. Ein Abscheidungspotential von  $-3,0 \text{ V}$  erhält man dagegen bei der Verwendung einer Platinreferenz. Das zu große Potentialfenster zwischen dem Beginn des Zyklovoltammogramms und der Lithiumabscheidung bei  $-3,0 \text{ V}$  deutet darauf hin, dass sich das Referenzpotential während des CVs veränderte. Bei der Fahrt in positiver Scanrichtung wurde nur noch ein Potential von ca.  $0,5 \text{ V}$  erreicht. Die Potentialverschiebung deutet darauf hin, dass sich die Lithiumbeschichtung während des Zyklovoltammogramms veränderte. Es ist z.B. möglich, dass die dünne Lithiumschicht mit dem Lösungsmittel reagierte. Die Reaktivität von Lithium gegenüber dem verwendeten Lösungsmittel ist in Untersuchungen zur SEI-Bildung belegt.[128] Es ist ebenfalls möglich, dass das abgeschiedene Lithium mit Platin eine Legierung bildete.[96]

Für den nächsten Versuch wurde eine dickere Schicht Lithium auf der Referenzelektrode abgeschieden und anschließend das in Abbildung 6.6 gezeigte Zyklovoltammogramm aufgenommen. Das Abscheidungspotential leicht negativ von  $0 \text{ V}$  deutet darauf hin, dass tatsächlich gegen eine Lithiumreferenz gemessen wurde. Im weiteren Verlauf des Zyklovoltammogramms verschoben

## 6. Lithiuminterkalation

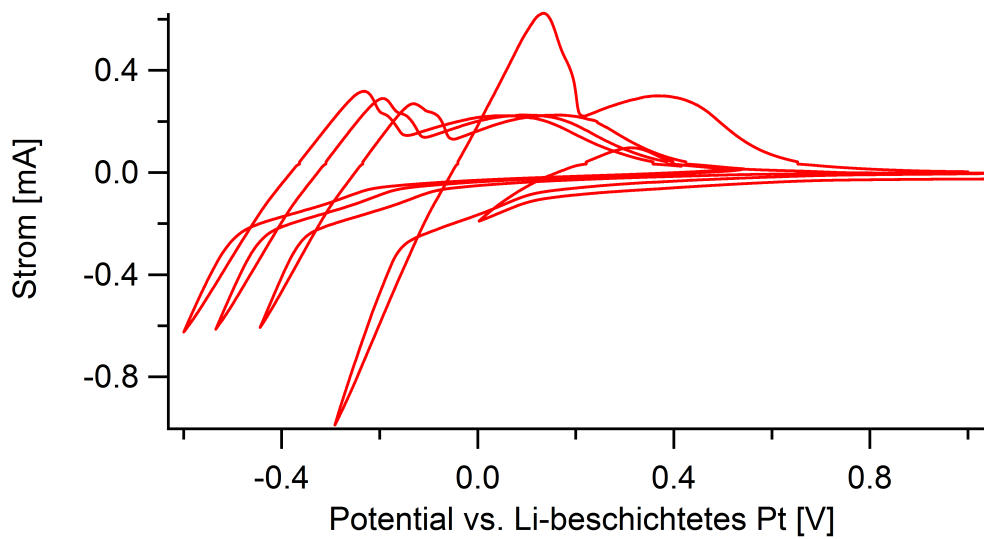


Abbildung 6.6.: Zyklovoltammogramm von 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC mit einer Graphitarbeitselektrode. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Platin verwendet. Die Referenzelektrode wurde vor der Aufnahme des Zyklovoltammogramms mit mehr Lithium beschichtet als im Zyklovoltammogramm in Abbildung 6.5.

## 6. Lithiuminterkalation

sich alle Peaks jedoch zu negativeren Potentialen. Dies deutet darauf hin, dass sich auch hier die Lithiumschicht mit der Zeit veränderte.

Die Lithiumbeschichtung erwies sich also insgesamt als zu instabil. Aus der Differenz der offenen Zellpotentiale der Platinpseudoreferenz bzw. der beschichteten Platinreferenz lässt sich die Pseudoreferenzelektrode nachträglich grob kalibrieren. Daraus abgeleitet wird für die Platinpseudoreferenz im Folgenden ein Redoxpotential von 3,1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  angenommen.

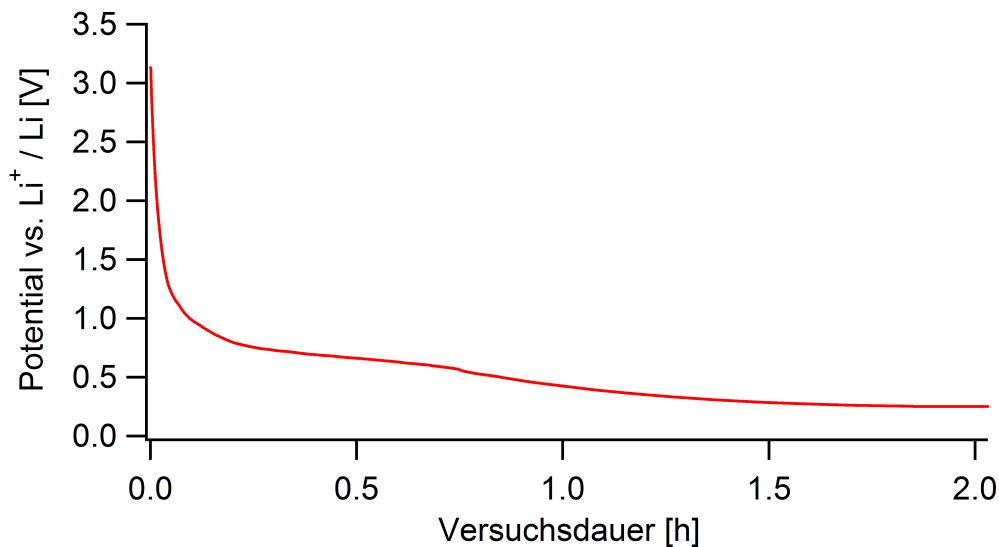


Abbildung 6.7.: Potentialprofil für das Laden einer Graphitelektrode mit 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC als Elektrolyt. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Platin verwendet. Die Stromstärke betrug  $-0,1 \text{ mA}$ .

Erste Versuche zum Laden einer Graphitelektrode zeigten, dass auch die Verwendung einer Gegenelektrode aus Platin für Versuche zur Interkalation problematisch ist. Abbildung 6.7 zeigt das Potentialprofil für das Laden einer Graphithalbzelle mit einer Referenz- und Gegenelektrode aus Platin. Die Stromstärke betrug  $-0,1 \text{ mA}$ . Über eine Versuchsdauer von 2 Stunden sank das Halbzellpotential von ca. 3,1 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  auf ca. 0,25 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Vergleicht man dieses Potentialprofil mit dem typischen Potentialprofil einer Graphithalbzelle, fällt auf, dass das Potential zum einen nicht schnell genug und

## 6. Lithiuminterkalation

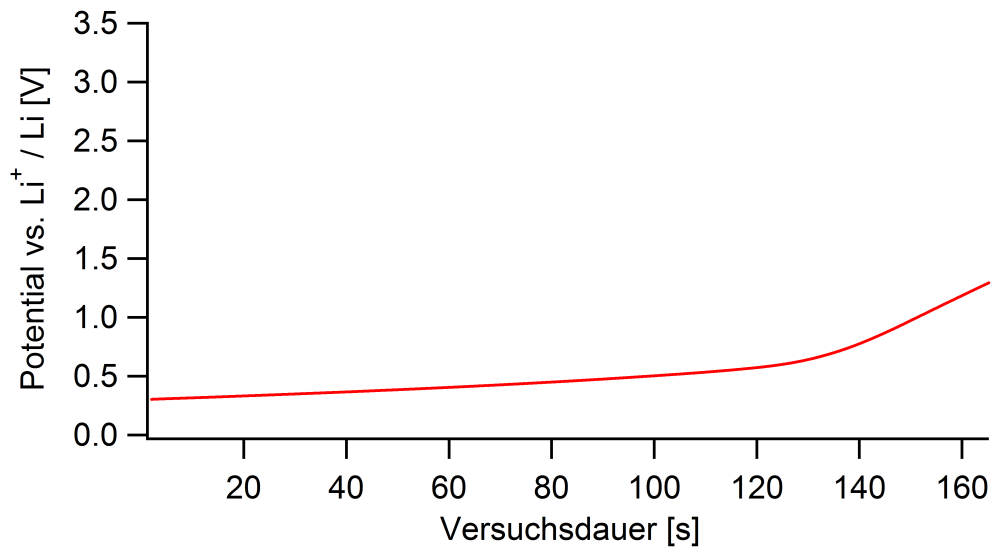


Abbildung 6.8.: Potentialprofil für das Entladen einer Graphitelektrode mit 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC als Elektrolyt. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Platin verwendet. Die Stromstärke betrug 0,1 mA.

zum anderen nicht tief genug sinkt. Abbildung 6.8 zeigt das Entladeprofil, das mit einer Stromstärke von 0,1 mA aufgenommen wurde. Schon nach 140 Sekunden stieg das Potential stark an und erreichte nach 170 Sekunden ca. 1,3 V. Die Ladungsmenge beim Laden und beim Entladen unterschieden sich sehr stark. Dies zeigt, dass der Reduktionsstrom einem irreversiblen Prozess zuzuordnen ist. Beim ersten Laden einer Graphitelektrode ist mit einer sogenannten irreversiblen Ladung, d.h. einer Differenz zwischen der Ladungsmenge während des Ladens und Entladens, zu rechnen. Diese ist der SEI-Bildung zuzuordnen und liegt üblicherweise in der Größenordnung von 6% der Gesamtladung des ersten Zyklus.[129]. Die hier beobachtete irreversible Ladung ist bedeutend größer und lässt sich nicht durch die SEI-Bildung erklären.

Um den beobachteten irreversiblen Reduktionsprozess genauer zu untersuchen, war es nötig, das Reduktionspotential exakter zu bestimmen. Als Referenzelektrode kam für die weiteren Versuche ein Lithiumdraht zum Einsatz, der durch den Deckel der neu entworfenen Zelle in den Elektrolyten eintauchte.

## 6. Lithiuminterkalation

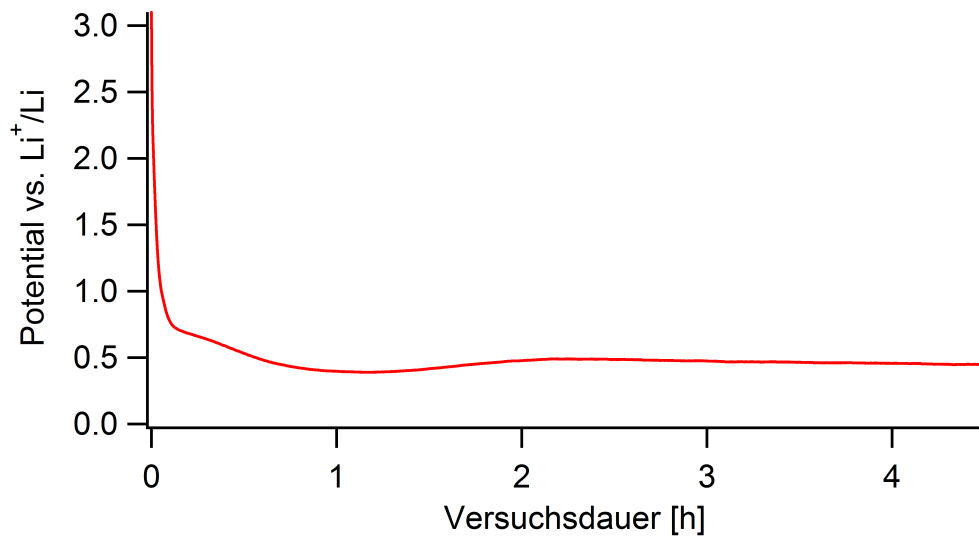


Abbildung 6.9.: Potentialprofil für das Laden einer Graphitelektrode mit 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC als Elektrolyt. Als Gegenelektrode wurde Platin und als Referenzelektrode Lithium verwendet. Die Stromstärke betrug  $-0,1$  mA.

Abbildung 6.9 zeigt das aufgenommene Potentialprofil beim Laden einer Graphitelektrode. Nach Anlegen eines negativen Stroms mit einer Stromstärke von  $-0,1$  mA sank das Potential innerhalb von einer Stunde auf  $0,4$  V vs. Li<sup>+</sup>/Li und stieg danach innerhalb einer Stunde wieder auf ca.  $0,5$  V vs. Li<sup>+</sup>/Li. Abbildung 6.10 zeigt das anschließend mit einer Entladestromstärke von  $0,1$  mA aufgenommene Potentialprofil. Schon nach 25 Sekunden stieg das Potential stark an. Wieder floss während des Ladens der Elektrode eine deutlich größere Ladungsmenge als während des Entladens. Durch die Verwendung einer Lithiumreferenz konnte für diesen Fall auch das Reduktionspotential sicher bestimmt werden. Die Höhe des Potentials schließt sowohl die Interkalation von Lithium als auch die Bildung der SEI aus.

Es ist zu beachten, dass als Gegenreaktion zur Reduktion an der Graphitelektrode das Lösungsmittel an der Gegenelektrode zersetzt wird. Daher ist es denkbar, dass die oxidierten Lösungsmittelspezies auf der anderen Seite der Zelle an der Arbeitselektrode wieder reduziert werden. Dies führt nicht



## 6. Lithiuminterkalation

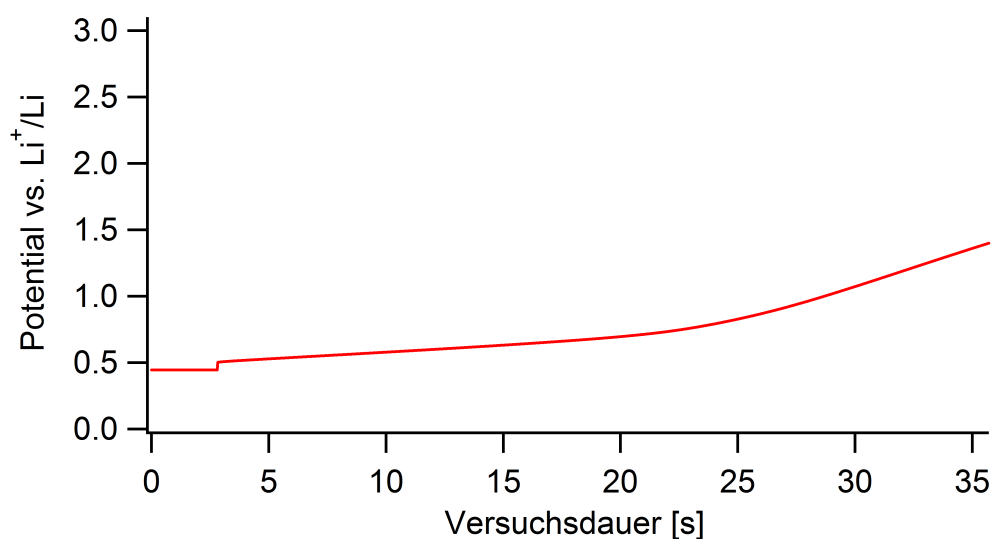


Abbildung 6.10.: Potentialprofil für das Entladen einer Graphitelektrode mit 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC als Elektrolyt. Als Gegenelektrode wurde Platin und als Referenzelektrode Lithium verwendet. Die Stromstärke betrug 0,1 mA.

zwangsläufig zur Bildung einer SEI, da durch die Reduktion entweder wieder das Lösungsmittel in seinen ursprünglichen Oxidationszustand gebracht wird oder – was wahrscheinlicher ist – neue Zersetzungsprodukte entstehen, die löslich sein können.

Eine andere mögliche Erklärung ist die Abscheidung von Platin auf der Arbeitselektrode nach der Oxidation der Gegenelektrode. Die Korrosion von Platinelektroden ist allerdings nur in wenigen Fällen bekannt, z.B. bei der Sauerstoffentwicklung in wässrigen Lösungsmitteln[130] und reduktiv in trockenen aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Iodiden[131]. Die Oxidation der Gegenelektrode ist daher unwahrscheinlich. Falls Platin von Fluoriden angegriffen wird, könnten die Platinionen auf der Arbeitselektrode abgeschieden werden. Der angelegte Strom von  $-0,1$  mA ist allerdings zu groß, um hauptsächlich die Abscheidung von Platin auf der Arbeitselektrode zu bewirken.

Für weitere Experimente wurde daher auch die Platingegenelektrode durch eine Lithiumelektrode ersetzt. Bei der Verwendung einer Lithiumgegenelek-

trode trat das beschriebene Phänomen nicht mehr auf, und es wurde ein erwartungsgemäßes Potentialprofil der Graphithalbzelle beobachtet. Dies spricht dafür, dass die Platingenelektrode der Grund für zusätzlichen Reaktionen in der elektrochemischen Zelle war.

### 6.3. Zyklisieren einer Graphithalbzelle

#### 6.3.1. Durchführung

Die Aufnahme eines Potentialprofils für das Laden einer Graphitelektrode begann bei einem Startpotential von 1,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Nach 10 Minuten bei konstantem Potential wurde die elektrochemische Zelle galvanostatisch weitergeladen, d.h. es wurde ein konstanter Strom eingestellt. Beim Unterschreiten eines Grenzpotentials wurde die Zelle im potentiostatischen Modus weiterbetrieben. Der Ladungsstrom näherte sich dabei 0 mA an. In dieser Arbeit wurde 0,05 V als unteres Grenzpotential gewählt, da unterhalb von 0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Arbeitselektrode beginnt. Ausgehend vom unteren Grenzpotential wurde die Zelle wieder galvanostatisch entladen. Das obere Grenzpotential entsprach dem Startpotential.

Für die Steuerung und Datenaufnahme beim Zyklisieren, d.h. Laden und Entladen, von Batterien und Batteriehalbzellen existieren kommerzielle Geräte. Für diese Arbeit wurde jedoch ein eigenes Programm in Igor Pro entwickelt, um die Kombination mit kalorimetrischen Messungen und dem in der Arbeitsgruppe entwickelten Potentiostaten/Galvanostaten zu ermöglichen. Dafür musste das bestehende Softwarepaket erweitert werden. Zunächst wurden die Betriebsoptionen „potentiostatischer Modus“ und „offenes Zellpotential“ um die Option „galvanostatischer Modus“ ergänzt. Im entwickelten Programm werden die oben aufgeführten Arbeitsschritte automatisch nacheinander ausgeführt. Die notwendigen Parameter wie Grenzpotentiale und Stromstärken sind vom Benutzer frei wählbar. Weiterhin kann nach Ende eines Ladezyklus eine beliebige Anzahl weiterer Ladezyklen aufgenommen werden.

## 6.3.2. Ergebnisse

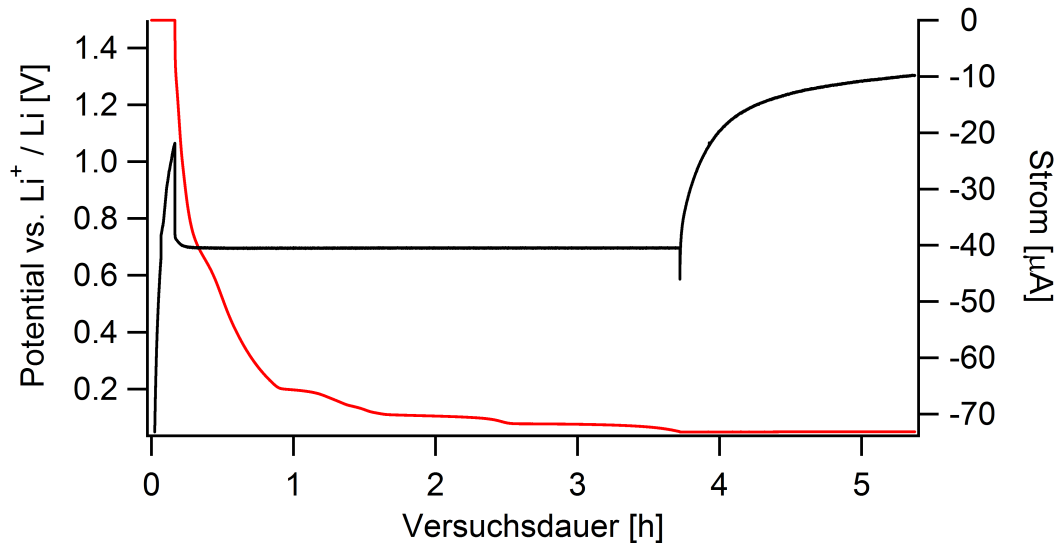


Abbildung 6.11.: Potentialprofil (rot) und Stromstärke (schwarz) beim Laden einer Graphitelektrode mit 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC als Elektrolyt. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Lithium verwendet. Die Stromstärke im galvanostatischen Schritt betrug  $-40 \mu\text{A}$ .

Abbildungen 6.11 zeigt ein typisches Potentialprofil und den zugehörigen Verlauf der Stromstärke für das erste Laden einer der in dieser Arbeit verwendeten Graphitelektroden. Zu Beginn wurde für 10 Minuten ein Potential von 1,5 V eingestellt. Die anfänglich hohe Stromstärke von  $-1 \text{ mA}$  sank schnell und erreichte bis zum Ende des potentiostatischen Schritts ca.  $-20 \mu\text{A}$ . Im nächsten Schritt wurde die Elektrode mit einer Stromstärke von  $-40 \mu\text{A}$  geladen. Zunächst sank das Potential stark mit einer kurzen Unterbrechung bei ca. 0,6 V. Die geringere Potentialänderung deutet auf eine elektrochemische Reaktion bei diesem Potential hin. Es ist bekannt, dass die SEI bei Potentialen niedriger als 0,8 V gebildet wird[124], sodass die geringere Potentialänderung hier der SEI-Bildung zugeordnet werden kann. Nach einer Ladedauer von ca. einer Stunde war bei 0,2 V das Interkalationspotential erreicht. Bis zum Ende des galvano-

## 6. Lithiuminterkalation

statischen Schritts sank das Potential stufenweise entsprechend der Bildung der unterschiedlichen Interkalationsphasen. Abschließend wurde ein Potential von 0,05 V eingestellt. Innerhalb von 1,5 Stunden sank die Stromstärke auf weniger als  $-10 \mu\text{A}$ .

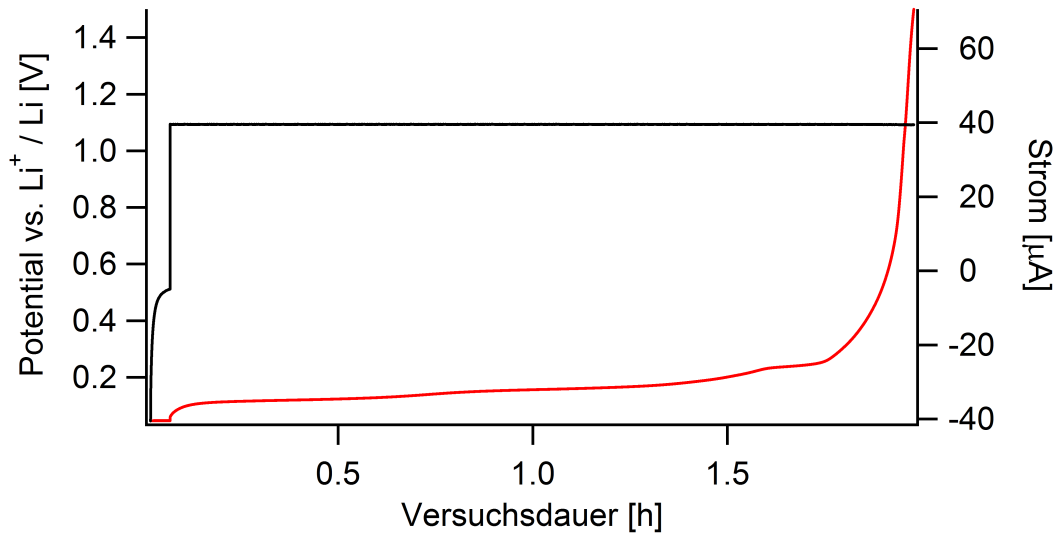


Abbildung 6.12.: Potentialprofil (rot) und Stromstärke (schwarz) für das Entladen einer Graphitelektrode mit 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC als Elektrolyt. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Lithium verwendet. Die Stromstärke im galvanostatischen Schritt betrug  $40 \mu\text{A}$ .

Abbildung 6.12 zeigt das Potentialprofil und den zugehörigen Verlauf der Stromstärke für die Entladung im ersten Ladezyklus. Zu Beginn wurde für 10 Minuten ein Potential von 0,05 V eingestellt. Anschließend wurde die Elektrode mit einer Stromstärke von  $40 \mu\text{A}$  entladen. Die Stufenstruktur war im Entladezyklus typischerweise weniger stark ausgeprägt. Bei einem Potential von 1,5 V wurde das Entladen und damit der Zyklus beendet. Die unterschiedliche Dauer von Laden und Entladen ist durch die Bildung der SEI bedingt.

Abbildungen 6.13 und 6.14 zeigen die differentielle Kapazität der Elektrode beim ersten Laden. Die differentielle Kapazität wurde aus dem zugehörigen Potential- und Stromprofil gewonnen. Zunächst wurde die Stromstärke über

## 6. Lithiuminterkalation

den Verlauf der Messung integriert, um die Ladungsmenge zu bestimmen. Zur Glättung der Messwerte für das Potential wurden der gleitende Mittelwert („box smoothing“) mit einer Mittelwertfensterbreite von 1001 Punkten gebildet. Die differentielle Kapazität wurde durch die numerische Ableitung der Ladung nach dem Potential berechnet. Alle Schritte der Rechnung wurden in Igor Pro durchgeführt.

Die Zuordnung der einzelnen Maxima erfolgt basierend auf den Arbeiten von Dahn[121] und Heß et al.[126] Das Maximum A bei 0,19 V in Abbildung 6.13 ist dem Übergang aus Phase 1L in Phase 4L zuzuordnen. Im Maximum C bei 0,11 V ist eine Schulter zu erkennen. In dieser Region findet der Übergang zwischen den Phasen 4L und 3L / 3L und 2L sowie 2L und 2 statt. Die zugehörigen Maxima lassen sich nur bei sehr guter Auflösung unterscheiden.[121] Das letzte Maximum D bei 0,07 V entspricht dem Übergang aus der Phase 2 in die Phase 1. Das kleinere Maximum B bei 0,14 V trat ebenfalls in [121] auf und konnte gleichermaßen nicht zugeordnet werden. In Abbildung 6.14 erkennt man drei Maxima, die nach Intensität und Lage vermutlich zum ersten Maximum und den letzten beiden Maxima aus Abbildung 6.13 gehören. Die Maxima sind zu positiveren Potentialen verschoben.

Im folgenden Versuch wurden an einer weiteren Graphitelektrode die Stabilität und die Lebensdauer der Elektroden untersucht. Für das Zyklieren der Zelle wurden als Startpotential 1,5 V, als unteres Grenzpotential 0,05 V und als Stromstärke  $-40 \mu\text{A}$  bzw.  $40 \mu\text{A}$  eingestellt. Es wurden vier vollständige Zyklen aufgenommen, die in Abbildung 6.15 dargestellt sind. In jedem Zyklus dauerte das Laden länger als das Entladen, d.h. es floss während des Ladens mehr Strom als während des Entladens.

Abbildungen 6.16 und 6.17 zeigen die differentielle Kapazität der vier Lade- bzw. Entladehalbzyklen. Die Anzahl und Lage der Maxima unterscheidet sich qualitativ nicht von den in Abbildungen 6.13 und 6.14 gezeigten. Die Maxima veränderten ihre Lage über mehrere Zyklen mit unterschiedlicher Ladung nicht. Die Lage der Maxima ist also unabhängig von der Ladungsmenge während des Ladens bzw. Entladens und kann als verlässliche Angabe für den Interkalationszustand verwendet werden.

## 6. Lithiuminterkalation

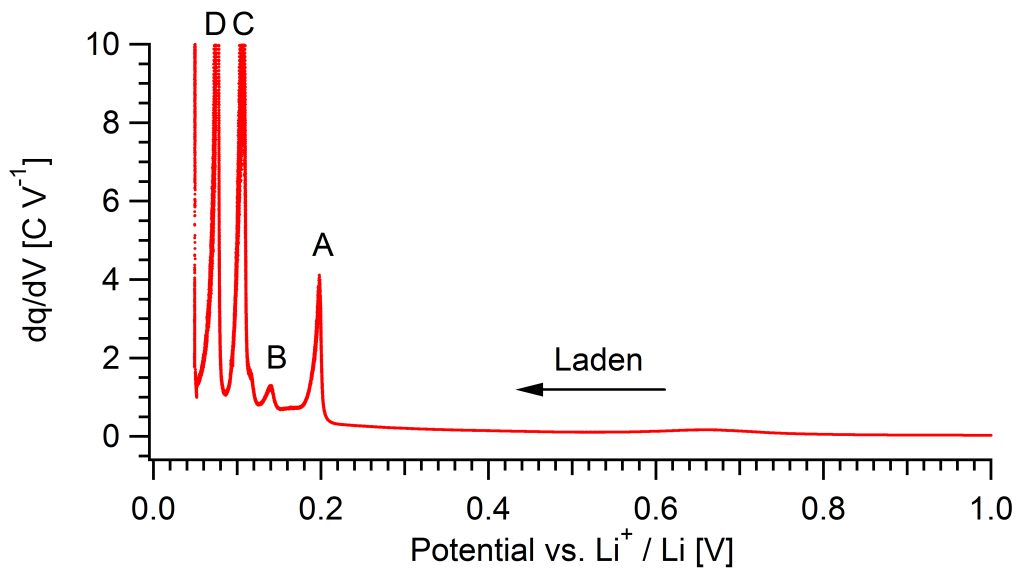


Abbildung 6.13.: Differentielle Kapazität für das erste Laden einer Graphit-elektrode. Das zugehörige Potentialprofil ist in Abbildung 6.11 gezeigt.

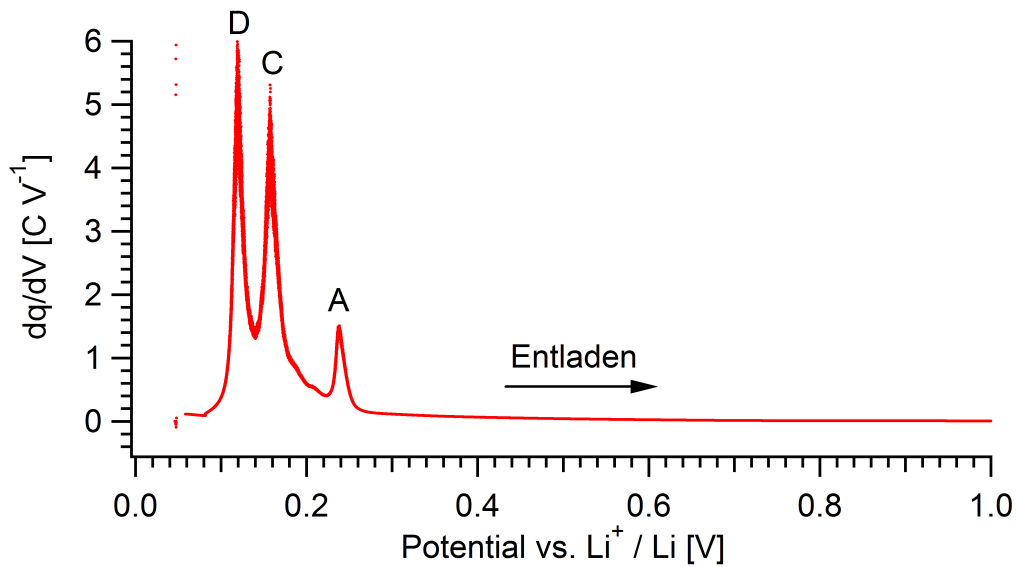


Abbildung 6.14.: Differentielle Kapazität für das erste Entladen einer Graphit-elektrode. Das zugehörige Potentialprofil ist in Abbildung 6.12 gezeigt.

## 6. Lithiuminterkalation

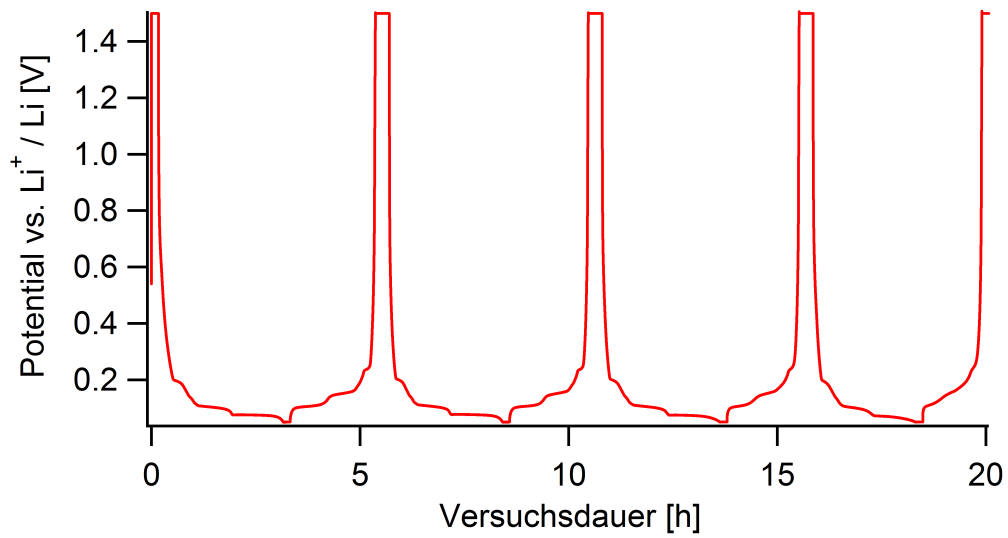


Abbildung 6.15.: Potentialprofile von 4 Ladezyklen. Die Stromstärke im galvanostatischen Schritt betrug  $\pm 0,04 \text{ mA}$ .

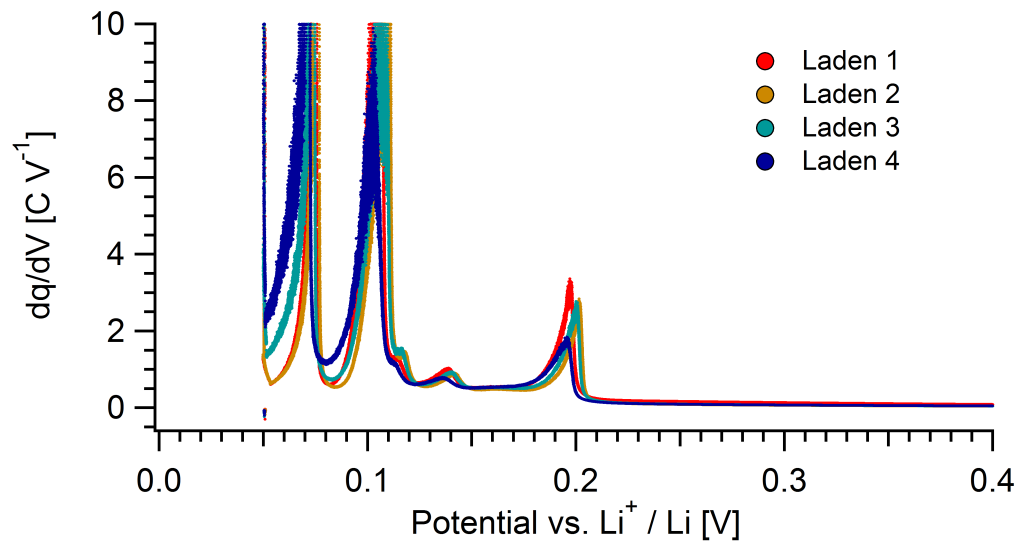


Abbildung 6.16.: Differentielle Kapazität für die Ladeschritte der in Abbildung 6.15 gezeigten Zyklen.

## 6. Lithiuminterkalation

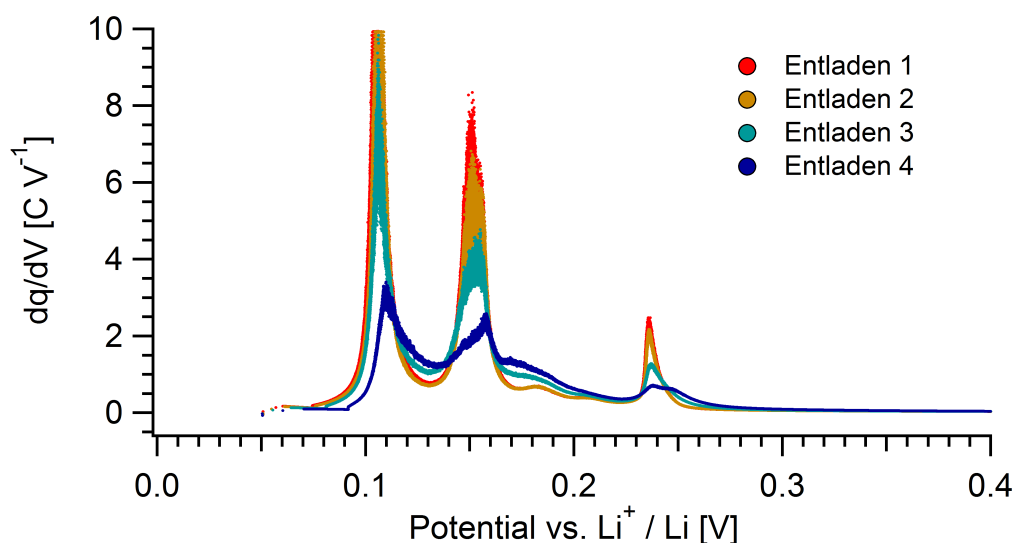


Abbildung 6.17.: Differentielle Kapazität für die Entladeschritte der in Abbildung 6.15 gezeigten Zyklen.

## 6.4. Mikrokalorimetrische Pulsexperimente

### 6.4.1. Erste mikrokalorimetrische Pulsexperimente

Die ersten kalorimetrischen Messungen zur Lithiuminterkalation in Graphit erfolgten analog zur Messung der Lithiumbulkabscheidung. Ausgehend von einem definierten Startpotential wurden abwechselnd positive und negative Pulse mit steigender Amplitude aufgenommen. In einem ersten Versuch wurde die Interkalation von Lithium in eine fast vollständig geladene Graphitelektrode untersucht. Nach Aufnahme des in Abbildung 6.11 gezeigten Potentialprofils für das Laden der Elektrode wurde das Endpotential von 0,05 V gehalten, bis der Strom auf weniger als  $10 \mu A$  gesunken war. Ausgehend von diesem Potential wurden positive und negative Potentialpulse mit steigender Amplitude aufgenommen. Abbildung 6.18 zeigt eine typische Transiente für die Interkalationspulse.

Nach Aufnahme der ersten Pulsreihe wurde der Elektrolyt gegen frischen Elektrolyten ausgetauscht und eine zweite Pulsreihe aufgenommen. Anschlie-



## 6. Lithiuminterkalation

ßend wurde die Zelle, wie in Abbildung 6.12 gezeigt, entladen. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu testen, wurde die Zelle unter gleichen Bedingungen wieder bis zu einem Potential von 0,05 V geladen und eine weitere Pulsreihe aufgenommen.

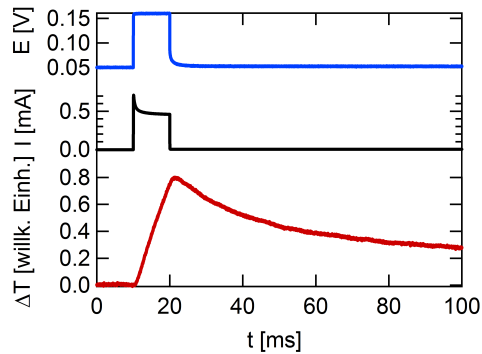


Abbildung 6.18.: Typische Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) für die Interkalation von Lithium in Graphit bei 0,05 V.

Die Kalibrierung der Messung erfolgte durch die kalorimetrische Messung der Lithiumbulkabscheidung. Nach der Aufnahme der Interkalationspulse wurde Lithium auf der Graphitelektrode abgeschieden. Dafür wurde für eine Minute eine Stromstärke von  $-1$  mA und anschließend für 20 Minuten von  $-0,04$  mA angelegt. Die Ladung, die während der Abscheidung floss, entspricht ca. 3400 Monolagen Lithium. Die tatsächliche Schichtdicke dürfte geringer sein, da die Ladung zu geringen Anteilen auch dem vollständigen Laden der Graphitelektrode und der Erweiterung der SEI auf dem frisch abgeschiedenen Lithium zuzuordnen ist. Anschließend wurde der Stromkreis unterbrochen, und das System relaxierte zum offenen Zellpotential von 0 V. Ausgehend vom offenen Zellpotential wurden zwei Potentialpulsreihen zur Lithiumbulkabscheidung und -auflösung aufgenommen.

Abbildung 6.19 zeigt die Pulsreihen, die in diesem Versuch aufgenommen wurden. Die Interkalationspulse sind durch Kreuze dargestellt, die Bulkabscheidungspulse durch Kreise. Der Mittelwert der reversiblen Wärme liegt

## 6. Lithiuminterkalation

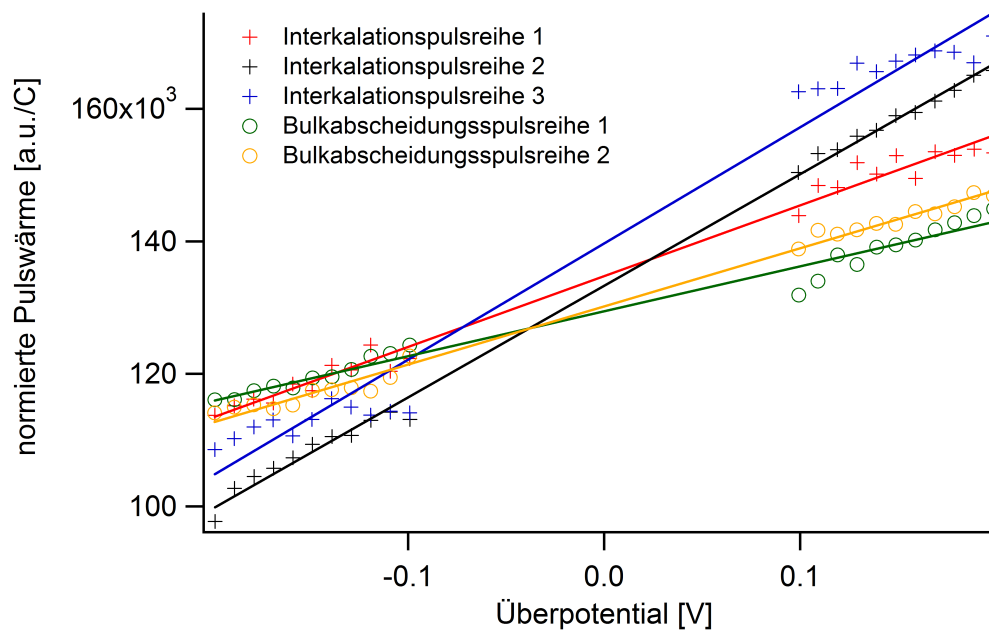


Abbildung 6.19.: Normierte Wärme der Pulsreihen zur Interkalation bei 0,05 V und zur Bulkabscheidung. Die Interkalationspulse sind durch Kreuze dargestellt, die Bulkabscheidungspulse durch Kreise.

## 6. Lithiuminterkalation

für die Interkalationspulsreihen bei  $1,36 \cdot 10^5$  a.u.  $C^{-1}$  und für die Bulkabscheidungspulsreihen bei  $1,30 \cdot 10^5$  a.u.  $C^{-1}$ .

Die Werte für die Interkalation von Lithium in Graphit bei 0,05 V zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, insbesondere wenn man beachtet, dass zwischen Pulsreihe 1 und 2 der Elektrolyt gewechselt und zwischen Pulsreihe 2 und 3 die Elektrode entladen und neu geladen wurde. Verglichen mit der Bulkabscheidung zeigt die Interkalation eine ca. 5 % höhere reversible Wärme. Diese Abweichung liegt über dem statistischen Fehler für Messungen innerhalb eines Versuchs, der typischerweise bei 1 % liegt (siehe Abschnitt 4.3). Ein Beleg für diesen geringen statistischen Fehler ist die Reproduzierbarkeit der unterschiedlichen Pulsreihen untereinander. Die reversible Wärme der Interkalationspulsreihen weicht maximal 2 % vom Mittelwert ab, bei den Bulkabscheidungspulsreihen beträgt die Abweichung sogar weniger als 1 %.

Für die Kalibrierung der Messwerte wird angenommen, dass die Lithiumbulkabscheidung auf einer lithiumbeschichteten Graphitelektrode dieselbe Peltierwärme erzeugt wie die Lithiumbulkabscheidung auf einer mit Lithium beschichteten Nickelelektrode. Ausgehend von  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Lithiumbulkabscheidung (siehe Kapitel 5) erhält man in diesem Versuch für die Lithiuminterkalation bei 0,05 V eine reversible Wärme von  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Für die Steigung der Geraden ist nach Gleichung 4.1 der Wert der Faraday-Konstanten zu erwarten. Die Steigungen der Regressionsgeraden betragen 41 % bzw. 64 % und 69 % der Faraday-Konstante für die Interkalation und 26 % und 34 % der Faraday-Konstante für die Bulkabscheidung. Dass die beobachteten Steigungen geringer als der erwartete Wert ausfallen, kann eine Folge des sogenannten IR-Drops sein.[30] Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fällt das Potential durch den Widerstand des Elektrolyten ab. Ist die Referenzelektrode nicht ideal in direkter Nähe zur Arbeitselektrode positioniert, ist das reale Potential an der Arbeitselektrode kleiner als das gemessene. Die Messwerte in Abbildung 6.19 sind dadurch zu höheren Überpotentialen verschoben und es ergibt sich eine zu geringe Steigung. Der beobachtete Wert für die reversible Wärme wird durch dieses Phänomen nicht verändert, da der Funktionswert der lineare Regression für 0 V nicht verschoben wird. Der Einfluss des IR-Drops ist

## 6. Lithiuminterkalation

stark von der Positionierung der Referenzelektrode abhängig. Der Unterschied zwischen der Steigung der ersten Regressionsgeraden (41 % F) und der zweiten und dritten (64 % F bzw. 69 % F) kann dadurch verursacht worden sein, dass beim Austausch des Elektrolyten nach der ersten Pulsreihe die Position der Referenzelektrode verändert wurde. Die deutlich niedrigere Steigung der Bulkabscheidungspulsreihen lässt sich dadurch allerdings nicht erklären.

### 6.4.2. Interkalationsexperimente in ausgewählten Ladezuständen

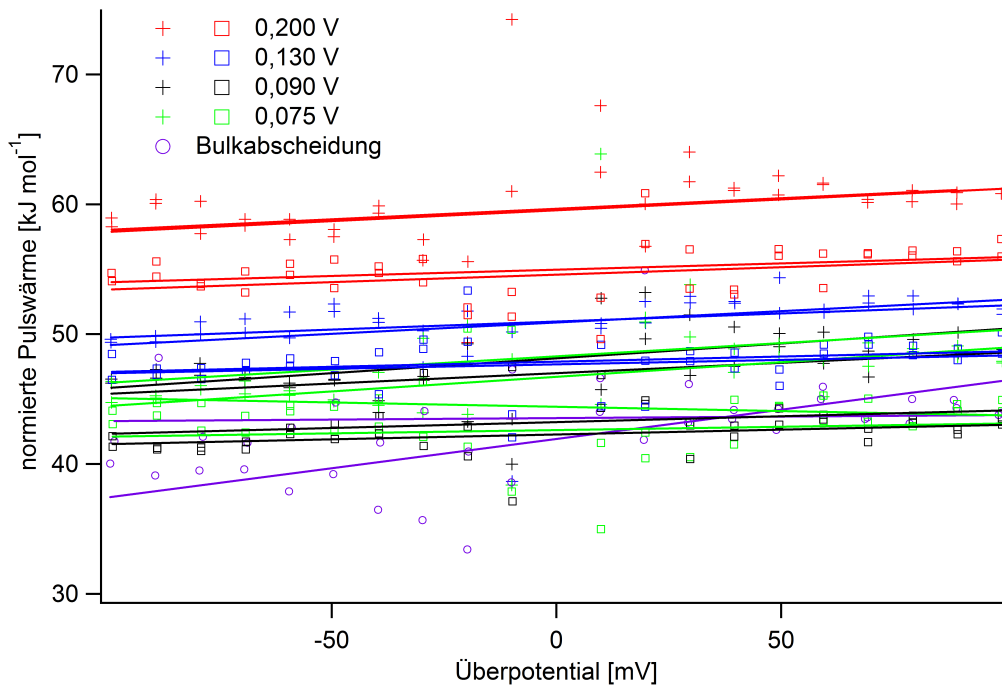


Abbildung 6.20.: Normierte Wärme der Pulsreihen zur Interkalation bei verschiedenen Potentialen. Die Pulse bei verschiedenen Potentialen sind in verschiedenen Farben dargestellt: 0,200 V rot, 0,130 V blau, 0,090 V schwarz, 0,075 V grün. Die Pulse zur Bulkabscheidung sind violett dargestellt. Die Potentiale wurden in absteigender Reihenfolge (Kreuze) und in aufsteigender Reihenfolge (Quadrate) durchlaufen.

## 6. Lithiuminterkalation

Als nächste Fragestellung wurde untersucht, ob die reversible Wärme vom Ladezustand abhängig ist. Eine frische Zelle wurde zunächst bis zu einem Potential von 0,200 V geladen. Nachdem sich das neue Gleichgewicht eingestellt hatte, wurden zwei Potentialpulsreihen im Abstand von 10 Minuten aufgenommen. Im weiteren Verlauf des Versuchs wurde die Zelle nacheinander auf 0,130 V, 0,090 V und 0,075 V geladen. Ausgehend von jedem Potential wurden zwei Pulsreihen aufgenommen. Anschließend wurden ca. 4000 Monolagen Lithium auf der Elektrode abgeschieden. Bei einem Potential von 0 V wurden zwei Pulsreihen zur Lithiumbulkabscheidung gemessen. Beim Entladen wurde jeweils an denselben Potentialen wie beim Laden pausiert und in gleicher Weise zwei Pulsreihen aufgenommen. Alle Pulsreihen sind in 6.20 dargestellt. Die Pulsreihen während des Ladens sind durch Kreuze repräsentiert, die Pulsreihen während des Entladens durch Quadrate und die der Bulkabscheidung durch Kreise.

Betrachtet man die Pulsreihen, die während des Ladens aufgenommen wurden, zeigt sich eine starke Abhängigkeit der reversiblen Wärme vom Interkalationspotential. Die Messungen zur Bulkabscheidung können als Kalibrierung verwendet werden. Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass die reversible Wärme der Lithiumbulkabscheidung im verwendeten Elektrolyten  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Verwendet man diesen Wert für den Mittelwert der reversiblen Wärme der Bulkabscheidungspulse, beträgt die mittlere reversible Wärme für die vier verschiedenen Interkalationspotentiale  $66 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $52 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die mittlere reversible Wärme der Pulsreihen während des Entladens zeigt den gleichen Trend wie die mittlere reversible Wärme der Pulsreihen während des Ladens. Sie beträgt jeweils  $61 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $47 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Vergleich stellt man fest, dass die reversible Wärme während des Entladens jeweils etwas geringer ist als während des Ladens.

Wie in Abbildung 6.21 zu sehen ist, wurde das Temperatursignal von einer zyklischen Störung mit einer Frequenz von ca. 600 Hz überlagert, die bei anderen Messungen nicht auftrat. Zudem wurden in dieser Messung kleine Überpotentiale angelegt, wodurch nur eine geringe Temperaturänderung beobachtet wurde. Bei der Lithiumbulkabscheidung trat außerdem ein Hintergrundstrom

## 6. Lithiuminterkalation

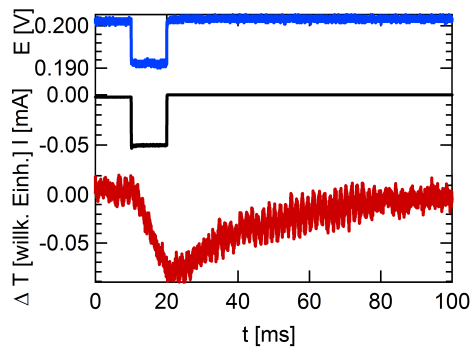


Abbildung 6.21.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) eines Pulsexperiments zur Interkalation von Lithium bei 0,2 V.

durch Nebenreaktionen von  $-17 \mu\text{A}$  auf. Für die anderen gezeigten Pulsreihen betrug der Hintergrundstrom weniger als  $-3 \mu\text{A}$ .

Die einzelnen Pulse der in Abbildung 6.20 gezeigten Pulsreihen weisen eine relativ große Abweichung zur Regressionsgeraden auf. Für zwei Pulsreihen wurde in Abbildung 6.22 repräsentativ der Fehler der einzelnen Messwerte eingezeichnet. Die Fehlerbalken wurden aus dem Rauschen des Temperatursignals berechnet. Für die Pulse mit der niedrigsten Amplitude lag der Fehler zwischen 10 % und 40 % bzw. für zwei Pulse bei über 100 %. Für höhere Amplituden lag der Fehler bei 5 % oder weniger. Der große Fehler der positiven Potentialpulse mit geringer Amplitude ist durch den negativen Hintergrundstrom zu erklären.

Für Messungen, in denen das Temperatursignal nicht von einer Störung überlagert wurde, betrug der Fehler weniger als 5 %. Diese Betrachtung berücksichtigt nicht, dass bei einer möglichen zeitlichen Verzögerung der Transiente das Maximum nicht mit dem Pulsende übereinstimmen und so die Temperaturänderung unterschätzt würde. Auf dieses Problem wird in Abschnitt 3.5 näher eingegangen. Für die in diesem Kapitel besprochenen Versuche ist der Einfluss durch eine Verzögerung der Temperaturtransienten vernachlässigbar. Wie aus dem Verlauf der Temperaturtransienten folgt, betrug die Verzögerung bei allen Versuchen weniger als 1 ms.

## 6. Lithiuminterkalation

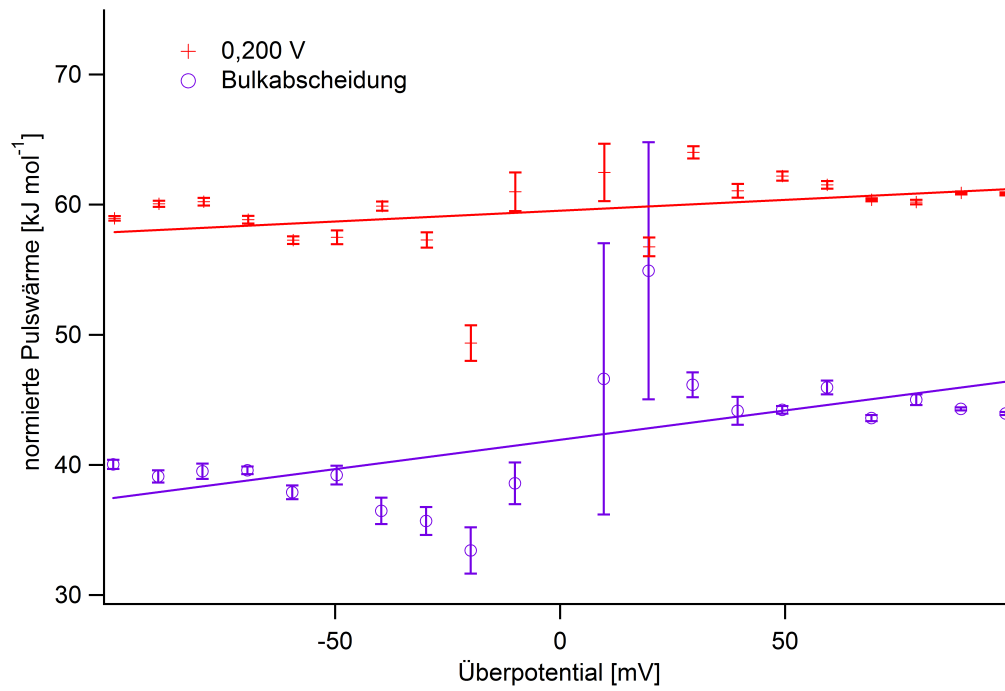


Abbildung 6.22.: Normierte Wärme der Pulsreihe zur Interkalation bei 0,200 V und zur Bulkabscheidung mit Fehlerbalken. Die Fehlerbalken wurden aus dem Rauschen des Temperatursignals berechnet.

### 6.4.3. Zyklieren einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten

In den bisher gezeigten Versuchen wurden Ladezustände manuell präpariert und untersucht. Der Aufwand für diese Versuche steigt mit der Anzahl der untersuchten Zustände. Als nächster Schritt sollte eine deutlich größere Anzahl von Zuständen präpariert werden, um den Verlauf der reversiblen Wärme über das Interkalationspotential quasi kontinuierlich abzubilden. Dafür war es notwendig, die Apparatur und das Softwarepaket anzupassen. Durch die Verwendung des selbstgeschriebenen Programms zum Laden und Entladen der Zelle war es möglich, mikrokalorimetrische Messungen in den Ladezyklus zu integrieren. Das Programm wurde so angepasst, dass in regelmäßigen Abständen die galvanostatische Kontrolle über die Zelle unterbrochen wurde und mit einer frei wählbaren Taktrate kalorimetrische Pulsexperimente durchgeführt wurden. Nach Abschluss der Pulsexperimente wurde der Ladezyklus wieder aufgenommen. Zur Steuerung des komplexeren Experiments wurde eine zweite National Instruments Karte als Schnittstelle zum Potentiostaten hinzugefügt. Die Steuerung der Ladezyklen erfolgte über die eine National Instruments Karte, während über die andere Karte die Steuerung der Pulsexperimente zeitgleich möglich war.

Abbildung 6.23 zeigt ein Potentialprofil, das mit dem oben beschriebenen Programm aufgenommen wurde. Die Zelle wurde galvanostatisch mit einer Stromstärke von  $-40\ \mu\text{A}$  geladen. Alle 20 Minuten wurde der Ladevorgang unterbrochen und es wurden 10 galvanostatische Pulse im Abstand von einer Sekunde mit einer Amplitude von  $0,4\ \text{mA}$  aufgenommen. Die Pulse sind als Potentialspitzen im Potentialprofil zu erkennen.

Die Zelle wurde insgesamt dreimal geladen und zweimal entladen, wobei die Amplitude und Frequenz der Pulsreihen beibehalten wurde. Die Kalibrierung durch Pulsexperimente zur Bulkabscheidung war wegen experimenteller Schwierigkeiten in diesem Versuch nicht möglich. Die Pulsexperimente während des ersten Ladens sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Die normierte ausgetauschte Wärme der Pulse sinkt mit zunehmender Pulsnummer, d.h. mit zu-



## 6. Lithiuminterkalation

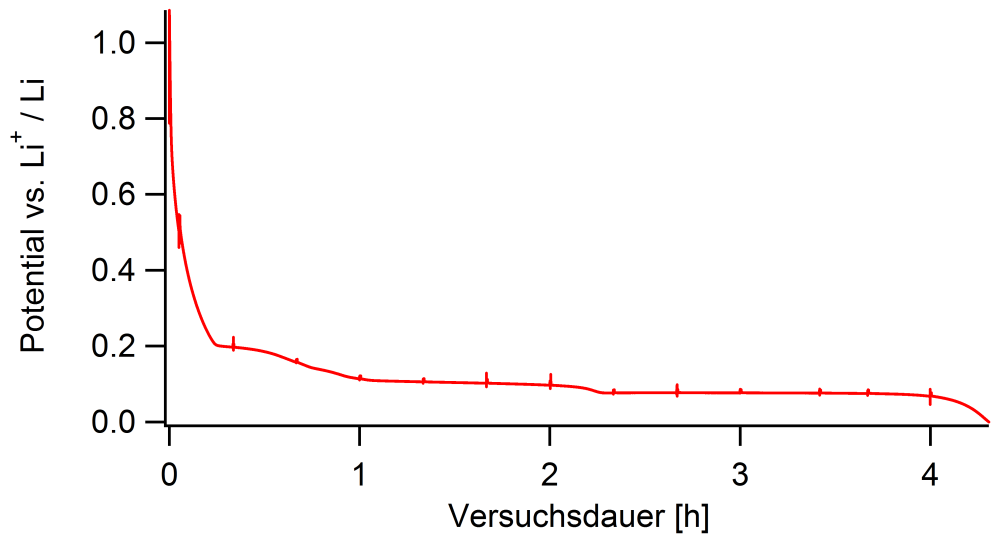


Abbildung 6.23.: Potentialprofil für das Laden einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten. Die Stromstärke betrug  $-0,4\text{ mA}$ .

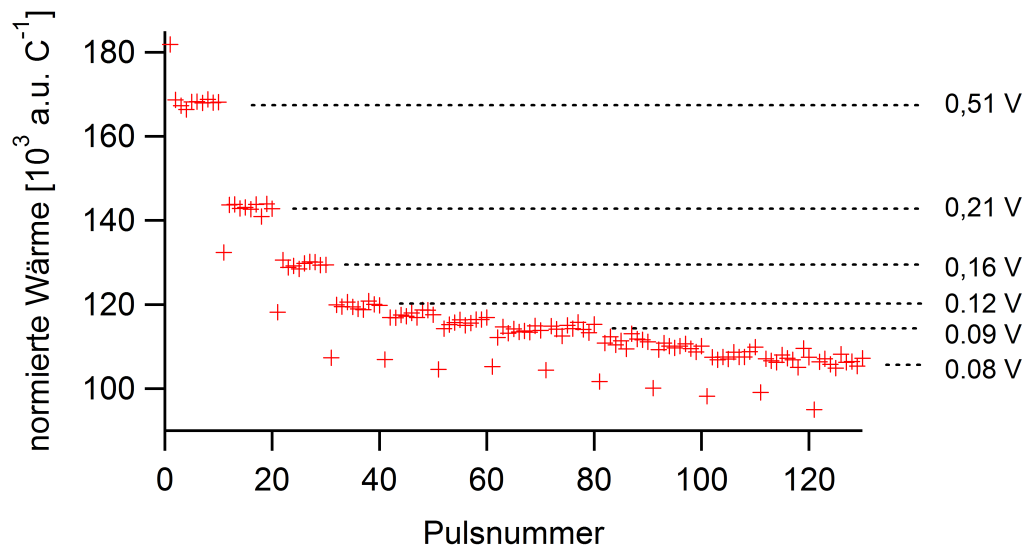


Abbildung 6.24.: Normierte Wärme der eingebetteten Pulse beim Laden einer Graphitelektrode. Die Pulse sind in der Reihenfolge ihrer Aufnahme abgebildet. Für einige Pulse ist repräsentativ das Interkalationspotential angegeben.

## 6. Lithiuminterkalation

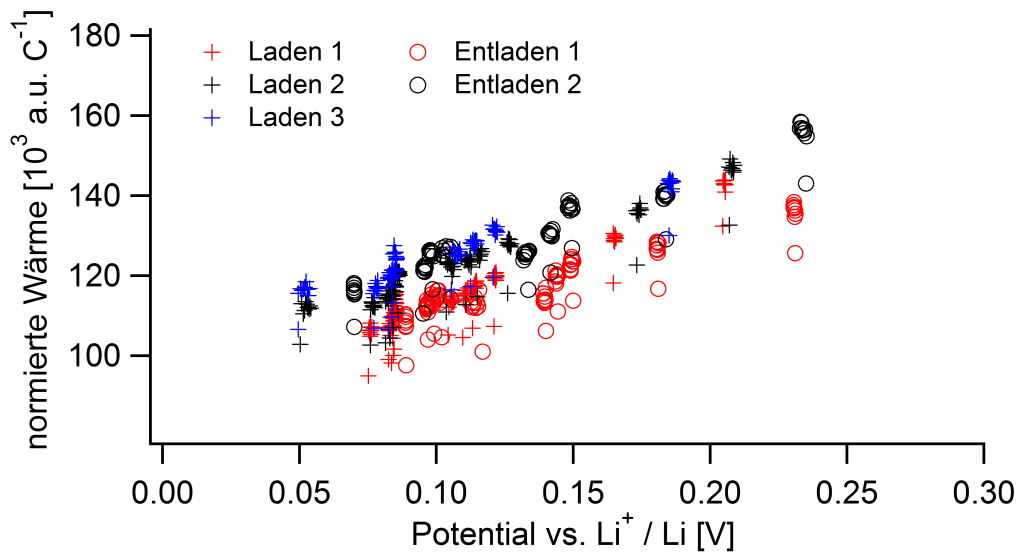


Abbildung 6.25.: Normierte Wärme der eingebetteten Pulse. Die Pulse sind gegen das Interkalationspotential aufgetragen.

nehmender Ladedauer. Der erste Puls innerhalb einer Serie zeigt jeweils einen deutlich niedrigeren Wert für die normierte Wärme. Dies ist auf den Hintergrundstrom zurückzuführen, da der Puls direkt nach Abschalten des Ladungsstroms aufgenommen wurde und das System sich noch nicht im Gleichgewicht befand. Alle weiteren Pulse einer Serie zeigen dagegen keine systematische Abweichung.

Abbildung 6.25 zeigt die ausgetauschte Wärme aller Pulse, die bei einem Potential zwischen 0,30 V und 0,05 V aufgenommen wurden. Es ist zu beachten, dass bei diesem Versuch keine lineare Extrapolation erfolgte und die gezeigten Werte daher einen nahezu konstanten irreversiblen Wärmeanteil enthalten.

Alle Pulsreihen zeigen den gleichen Trend für die Variation der gemessenen ausgetauschten Wärme: Bei niedrigerem Potential wird weniger Wärme ausgetauscht. Dieser Trend wurde auch bei den im letzten Abschnitt vorgestellten Messungen beobachtet. Die Messungen aus Laden und Entladen der Zelle innerhalb eines Zyklus stimmen gut überein. Mit zunehmender Zyklenzahl ist eine leichte Verschiebung zu größeren Werten für die ausgetauschte Wärme zu

## 6. Lithiuminterkalation

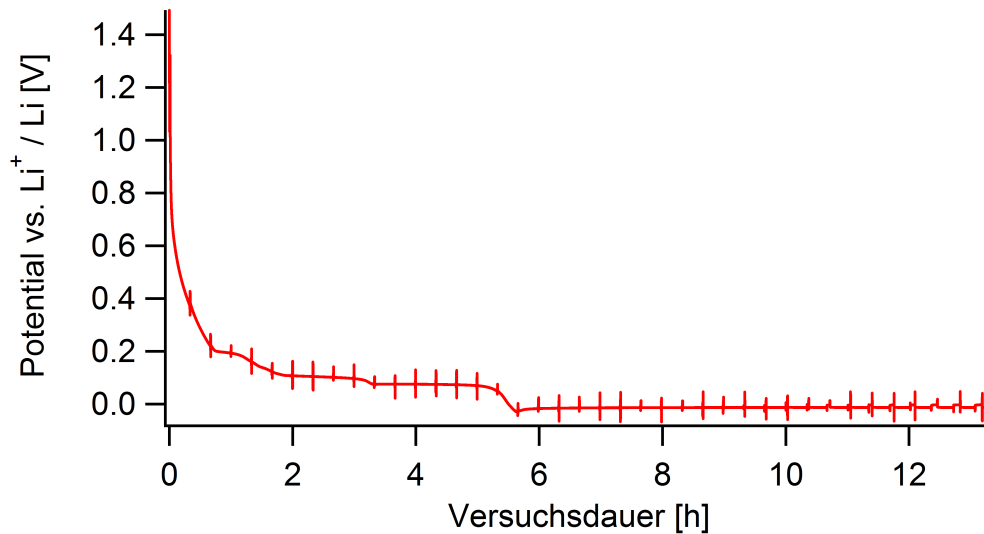


Abbildung 6.26.: Potentialprofil für das ersten Laden einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten. Die Stromstärke betrug  $-40 \mu\text{A}$ . Der Ladevorgang wurde nach dem Erreichen des unteren Grenzpotentials nicht abgebrochen.

beobachten.

In einem weiteren Versuch sollten die Interkalationspulse durch die Messung der Lithiumbulkabscheidung kalibriert werden. Dazu wurde der galvanostatische Ladeprozess nicht bei einem unteren Grenzpotential abgebrochen, sondern es wurde bei weiterhin konstanter Stromstärke Lithium abgeschieden. Abbildung 6.26 zeigt das Potentialprofil für das Laden der Graphitelektrode und die Abscheidung von Lithium. Nachdem der maximale Interkalationsgrad nach ca. 5 Stunden erreicht war, sank das Potential weiter auf  $0,01 \text{ V}$ , und es wurde Lithium auf der Elektrode abgeschieden. Wie bereits beschrieben wurde der Ladevorgang alle 20 Minuten unterbrochen. In jeder Unterbrechung wurden galvanostatische Pulsexperimente aufgenommen. Im Gegensatz zum vorherigen Versuch wurden gleichermaßen positive wie negative Pulse mit Stromstärken von  $\pm 1 \text{ mA}$  angelegt. Im ersten Zyklus ergab sich dadurch für die Pulse beim Laden und Entladen ein Überpotential von ca.  $\pm 17 \text{ mV}$ . Im zweiten und dritten Zyklus war das Überpotential der Pulse mit ca.  $\pm 0,6 \text{ V}$  deutlich höher.

## 6. Lithiuminterkalation

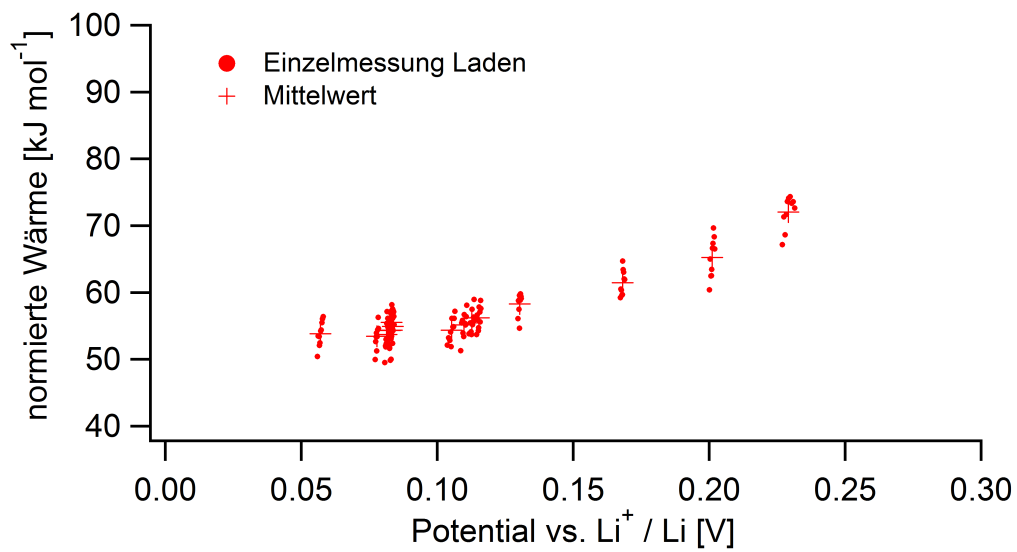


Abbildung 6.27.: Normierte Wärme der eingebetteten Interkalationspulse aus dem Ladevorgang in Abbildung 6.26. Die Pulse sind gegen das Interkalationspotential aufgetragen, bei dem sie aufgenommen wurden. Einzelne Messungen sind als Punkte, die Mittelwerte aus je 5 positiven und negativen Pulsen als Kreuze dargestellt.

## 6. Lithiuminterkalation

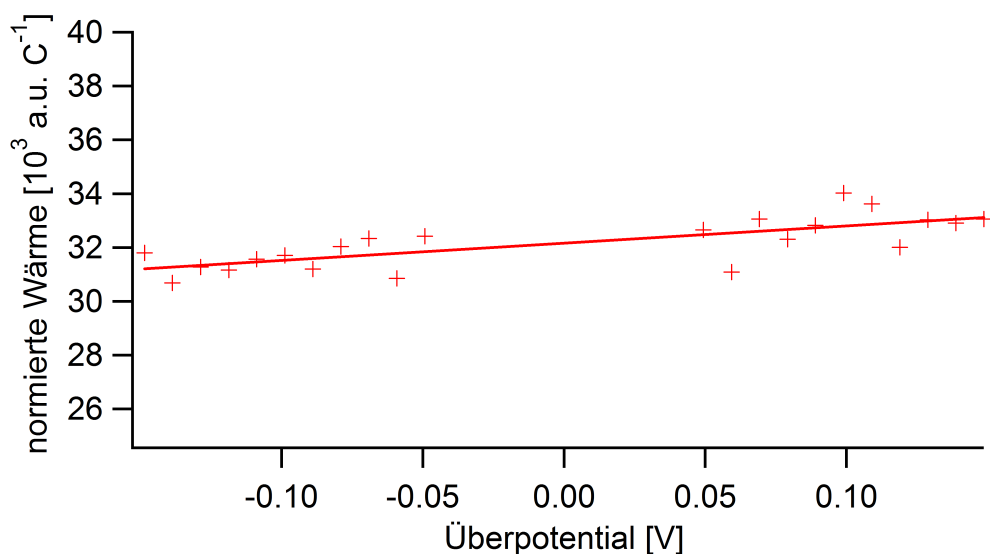


Abbildung 6.28.: Normierte Wärme der Pulsreihe zur Lithiumbulkabscheidung, die für die Kalibrierung verwendet wurde.

Abbildung 6.27 zeigt die einzelnen Interkalationspulse und die Mittelwerte aus den 10 Pulsen einer Pulsreihe. Da sich die irreversiblen Wärmebeiträge der positiven und negativen Pulse kompensieren, kann der Mittelwert als reversibel ausgetauschte Wärme angesehen werden.

Als zusätzliche Kalibrierung des Versuchs wurde am Ende des Ladens und Abscheidens ausgehend vom offenen Zellpotential eine Potentialpulsreihe zur Lithiumbulkabscheidung aufgenommen (siehe Abbildung 6.28).

Beim Entladen der Zelle wurden analog zum Ladevorgang galvanostatische Pulsreihen aufgenommen. Das Entladeprofil nach Auflösung der Lithiumschicht ist in Abbildung 6.29 gezeigt. Abbildung 6.30 zeigt die einzelnen Pulse und die Mittelwerte der Pulsreihen. Die Folgen der Abscheidung von Lithium auf Graphit für die Elektrode sind umstritten. Es gibt Hinweise, dass das abgeschiedene Lithium langsam, d.h. innerhalb eines Tages, in die Graphitelektrode diffundiert.[83, 86, 87] Es ist auch bekannt, dass auf Graphit abgeschiedenes Lithium nicht wieder vollständig aufgelöst werden kann, sondern mit dem Lösungsmittel und der SEI reagiert. Dadurch kann es zum Verlust von aktivem

## 6. Lithiuminterkalation

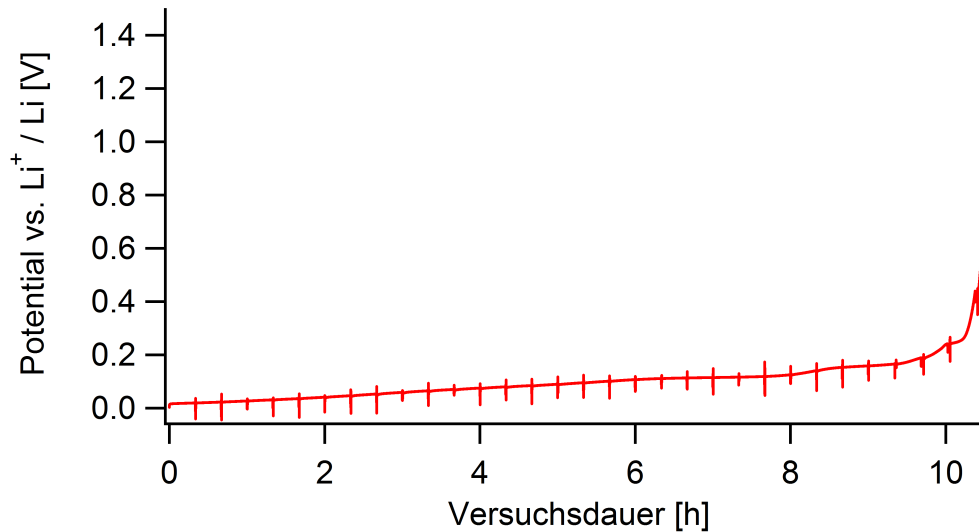


Abbildung 6.29.: Potentialprofil für das erste Entladen mit eingebetteten Puls-experimenten. Das dazugehörige Laden ist in Abbildung 6.26 gezeigt. Die Stromstärke betrug 0,4 mA.

Elektrodenmaterial und der Bildung von elektrochemisch inaktiven Lithiumablagerungen kommen.[85, 86] Ein direkter Vergleich der reversiblen Wärme der Pulsexperimente während des Ladens und Entladens ist daher nicht sinnvoll. Der allgemeine Trend, dass die reversible Wärme bei negativeren Potentialen geringer ist, wird allerdings von beiden Datensätzen bestätigt.

Die galvanostatischen Pulsexperimente im Bereich der Lithiumbulkabscheidung, die während des Ladens bzw. Entladens aufgenommen wurden, können ebenfalls für die Kalibrierung genutzt werden. Abbildung 6.31 zeigt die entsprechenden Pulse gemeinsam mit der linearen Regression, die aus der Potentialpulsreihe im offenen Zellpotential gewonnen wurde. Die Mittelwerte beider Datensätze zeigen eine Abweichung von 2% bzw. 3% vom Wert der linearen Regression. Die Pulse, die während des Ladevorgangs aufgenommen wurden, zeigen eine deutlich größere Streuung als die Pulse des Entladevorgangs. Letztere liegen nahezu gleichverteilt um die Regressionsgerade und zeigen eine geringe Abweichung. Für die Kalibrierung wurde die in Abbildung 6.28 gezeigte

## 6. Lithiuminterkalation

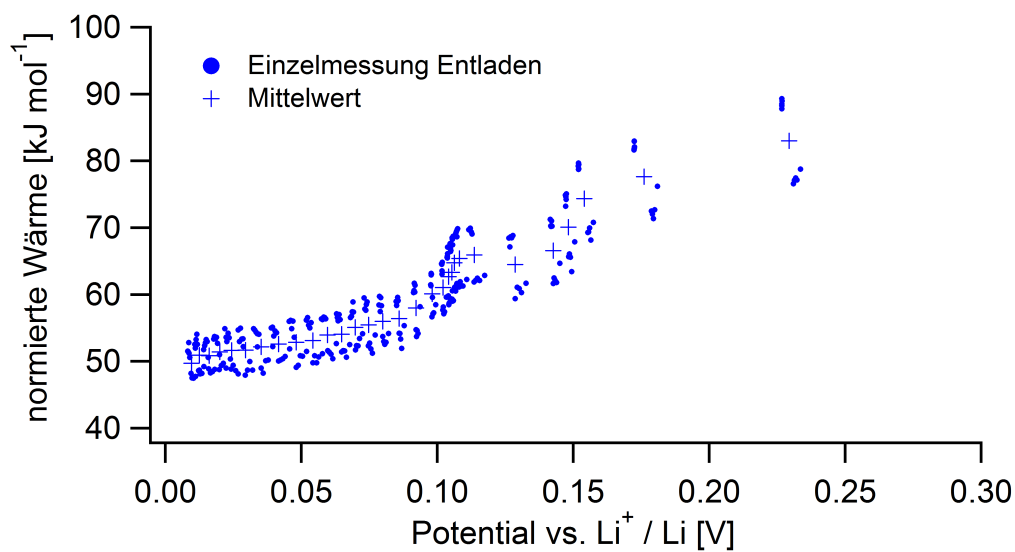


Abbildung 6.30.: Normierte Wärme der eingebetteten Interkalationspulse aus dem Entladevorgang in Abbildung 6.29. Die Pulse sind gegen das Interkalationspotential aufgetragen, bei dem sie aufgenommen wurden. Einzelne Messungen sind als Punkte, die Mittelwerte aus je 5 positiven und negativen Pulsen als Kreuze dargestellt.

## 6. Lithiuminterkalation

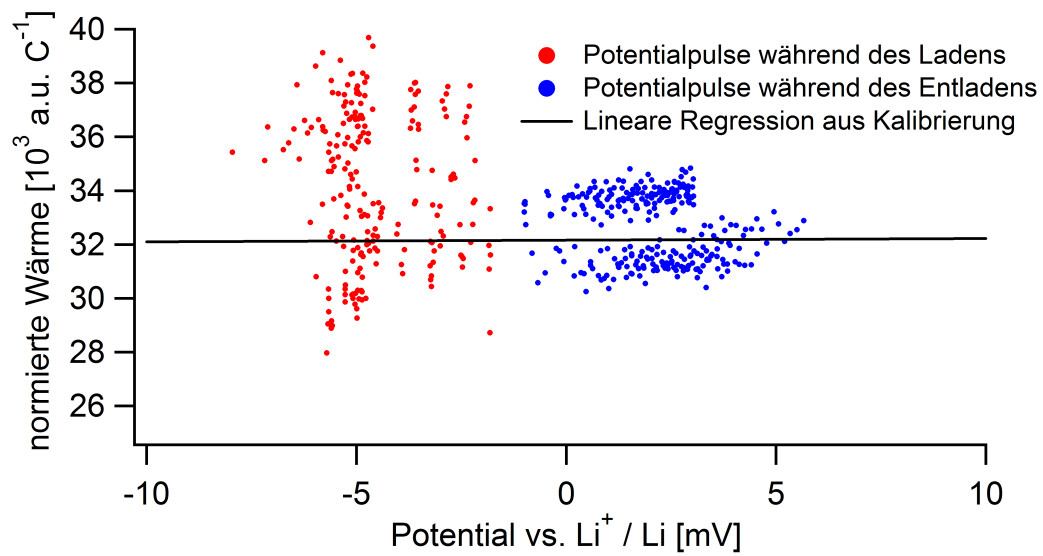


Abbildung 6.31.: Normierte Wärme der eingebetteten Bulkabscheidungspulse aus den in Abbildungen 6.26 und 6.29 dargestellten Versuchen. Die Pulse, die während des Ladens und Entladens aufgenommen wurden, sind in rot bzw. blau dargestellt. Die Regressionsgerade aus der Pulsreihe, die zur Kalibrierung verwendet wurde, ist zum Vergleich schwarz eingezeichnet.



## 6. Lithiuminterkalation

Potentialpulsreihe verwendet, da diese im offenen Zellpotential im thermischen Gleichgewicht der Zelle aufgenommen wurde und eine geringere Streuung der Werte zeigt als die galvanostatischen Pulse. Die insgesamt geringe Abweichung sowohl während des Ladens als auch während des Entladens kann als Bestätigung für die Kalibrierungsmessung aufgefasst werden.

In einem weiteren Versuch sollte die Reproduzierbarkeit der beschriebenen Beobachtungen getestet werden. Weiterhin sollte der Einfluss der SEI-Bildung auf die Interkalation vermieden werden. Dazu wurde abweichend vom vorherigen Versuch die elektrochemische Zelle zu Beginn mit einer Stromstärke von  $\pm 0,04$  mA zweimal zwischen den Potentialen 1,5 V und 0,05 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  zyklisiert, d.h. vollständig geladen und entladen, wobei keine Pulsexperimente durchgeführt wurden. Das anschließende Laden und Entladen der Elektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten erfolgte ohne Unterbrechung für eine Kalibrierung. Dadurch sollte der negative Einfluss der Lithiumbulkabscheidung bei der Kalibrierung auf die Elektrode vermieden werden, um eine bessere Vergleichbarkeit der Pulse während des Ladens und Entladens zu erreichen.

Abbildung 6.32 zeigt die galvanostatischen Pulse und deren Mittelwerte für den gesamten Ladezyklus. Die Pulse während des Ladens zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Pulsen während des Entladens. Der Verlauf und die Absolutbeträge der reversiblen Wärmen sind ebenfalls in Übereinstimmung mit dem bereits gezeigten Versuch (siehe Abbildung 6.27).

### 6.4.4. Interkalationsexperimente zur SEI-Bildung

Abschließend wurde die Bildung der SEI während des ersten Ladens einer Graphitelektrode untersucht. In zwei Experimenten wurde die Zelle jeweils mit einem Strom von  $-0,4$  mA geladen. Im Abstand von 5 Minuten wurden Pulsreihen aus 10 Pulsen im Abstand von einer Sekunde mit einer Amplitude von  $-0,4$  mA aufgenommen. Abbildung 6.33 zeigt das Potentialprofil für den ersten Versuch. Während der Ladephasen verringerte sich das Potential, während der Pulsreihen relaxierte es zu einem positiveren, offenen Zellpotential. Insgesamt wäre allerdings ein Trend zu niedrigeren Potentialen zu erwarten. Die Verschie-

## 6. Lithiuminterkalation

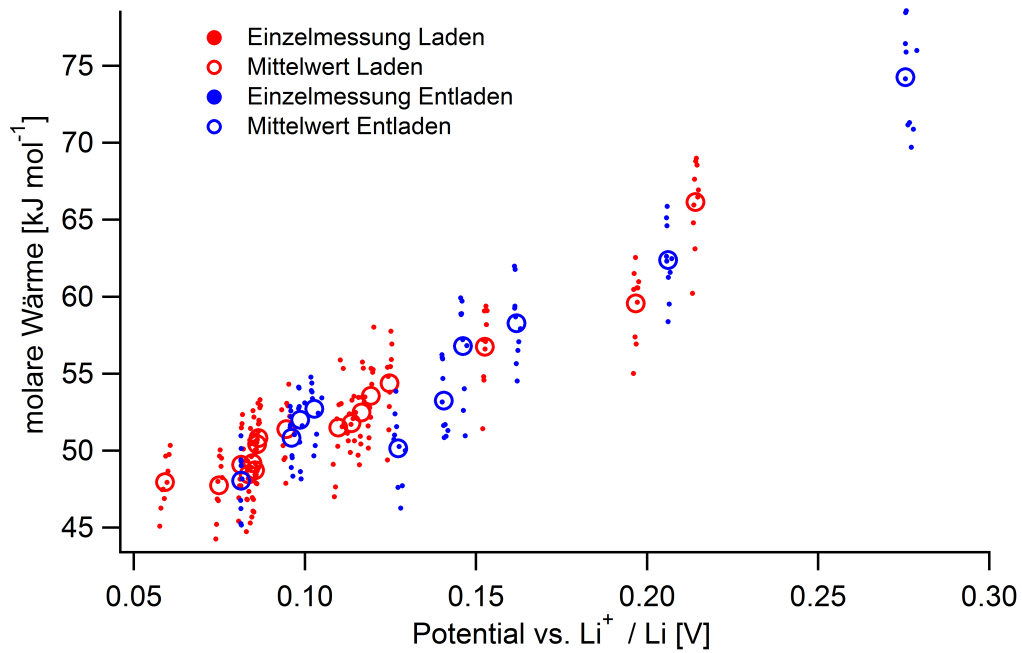


Abbildung 6.32.: Normierte Wärme der eingebetteten Pulse während des Ladens und anschließenden Entladens einer vorzyklisierten Zelle. Die Pulse während des Ladens sind rot, die Pulse während des Entladens blau dargestellt. Vor der Aufnahme der Pulsreihen wurde die Zelle zweimal vollständig geladen und entladen.

## 6. Lithiuminterkalation

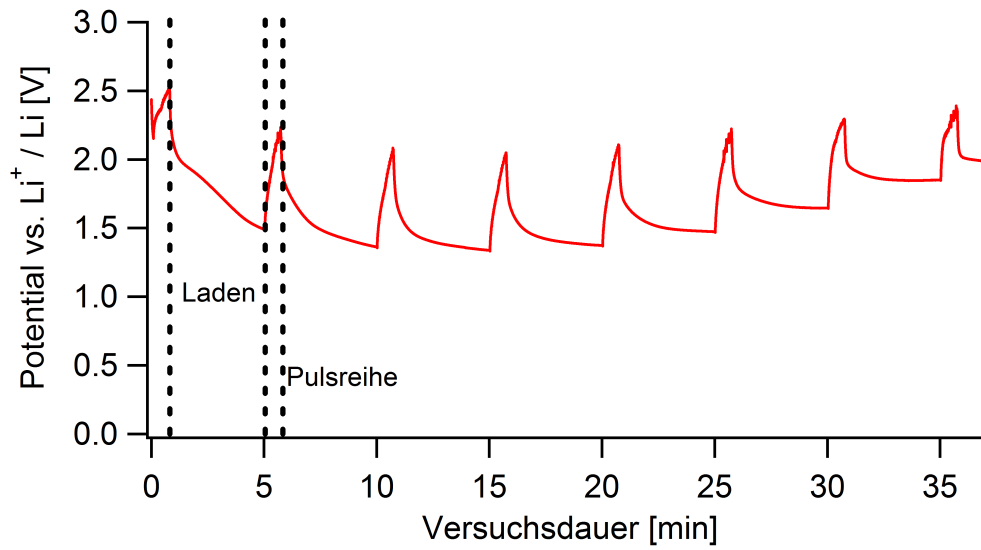


Abbildung 6.33.: Potentialprofil für das erste Laden einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten im Bereich der SEI-Bildung. Die Stromstärke betrug  $-0,4$  mA.

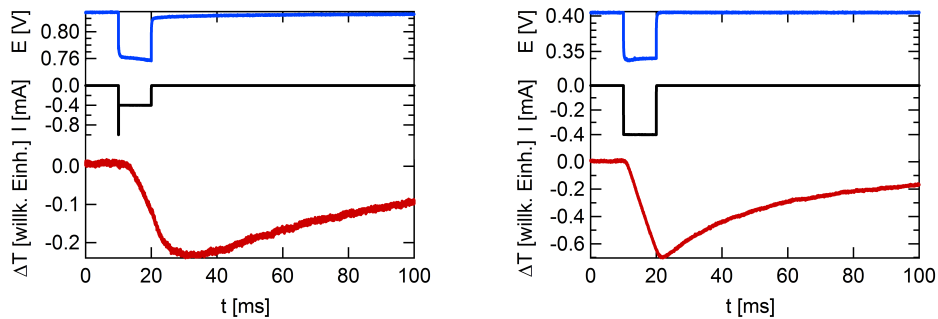


Abbildung 6.34.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (rot) für galvanostatische Pulse zur SEI-Bildung auf Graphit.

Links: Ausgehend von  $0,83$  V

Rechts: Ausgehend von  $0,40$  V

## 6. Lithiuminterkalation

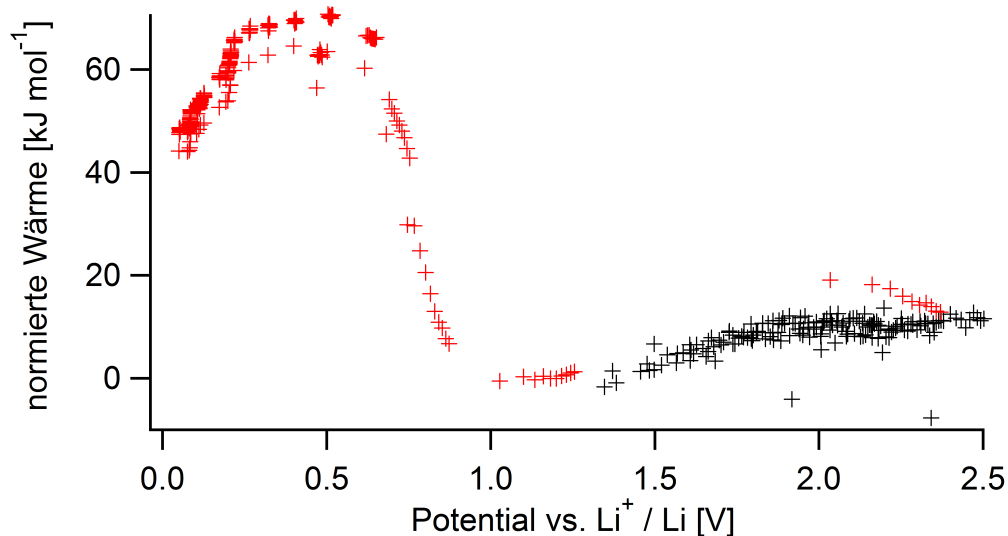


Abbildung 6.35.: Normierte Wärme für die eingebetteten Pulse aus zwei Versuchen zur SEI-Bildung. Für jede Serie wurde eine frische Graphitelektrode verwendet. Die zugehörigen Potentialprofile wurden mit einer Stromstärke von  $-0,4$  mA aufgenommen.

zung zu positiveren Ausgangspotentialen für die Pulsreihen ist vermutlich eine Folge der häufigen Unterbrechung des Ladens.

Für jedes Experiment wurde eine frische Graphitelektrode verwendet. Im ersten Versuch wurde der Potentialbereich zwischen  $2,5$  V und  $1,5$  V untersucht, im zweiten Versuch wurde der Potentialbereich von  $1,5$  V bis zum unteren Grenzpotential von  $0,05$  V untersucht. Abbildung 6.34 zeigt zwei Pulse aus dem zweiten Versuch ausgehend von  $0,83$  V und  $0,40$  V.

Ausgehend vom offenen Zellpotential zu Versuchsbeginn von ca.  $3,1$  V wurde bis ca.  $1,0$  V zunächst kein nennenswerter Wärmeeffekt gemessen. Zwischen  $1,0$  V und  $0,5$  V stieg die normierte Wärme stark an. Für den Bereich zwischen  $0,3$  V und  $0,05$  V wurden schließlich wieder die bekannten Werte der Interkalationswärme gemessen.

## 6. Lithiuminterkalation

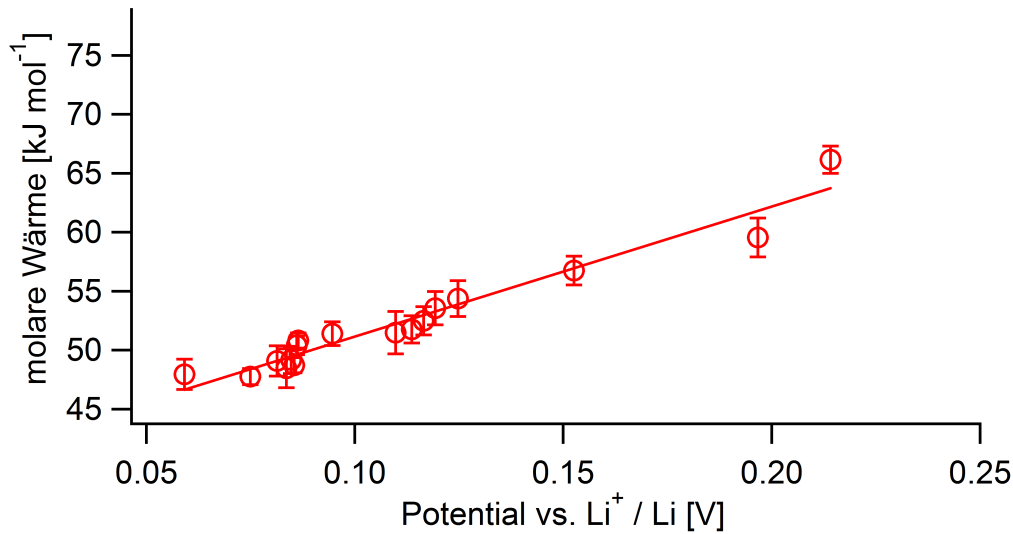


Abbildung 6.36.: Auftragung der normierten Wärme der Mittelwerte der eingebetteten Pulse zur Interkalation aus Abbildung 6.32 gegen das Potential, bei dem sie aufgenommen wurden. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der positiven bzw. negativen Pulse. Die Daten wurden durch eine lineare Regression angepasst.

## 6.5. Diskussion

### 6.5.1. Potentialabhängigkeit der Reaktionsentropie

Die reversible Wärme einer elektrochemischen Reaktion ist proportional zur Summe aus der Reaktionsentropie und der Transportentropie. Wie in Abschnitt 5.6.1 gezeigt wurde, ist die Transportwärme im untersuchten System vernachlässigbar. Die Reaktionsentropie und das Potential der Reaktion sind über Gleichung (6.1) miteinander verknüpft:

$$E = -\frac{\Delta_R G}{z \cdot F} = \frac{-\Delta_R H + T \cdot \Delta_R S}{z \cdot F} \quad (6.1)$$

Auf den Abbildungen 6.25, 6.27, 6.30 und 6.32 ist zu erkennen, dass die reversible Wärme, d.h. die Reaktionsentropie, sich mit dem Interkalationspotential

## 6. Lithiuminterkalation

ändert. Trägt man  $T \cdot \Delta\Delta_R S$  gegen  $\Delta E$  auf, lassen sich die Daten durch eine lineare Regression anpassen. Dies wurde in Abbildung 6.36 exemplarisch für die Daten aus Abbildung 6.32 durchgeführt. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt 114 % der Faraday-Konstante. Dividiert man die Geradengleichung  $z \cdot F \cdot \Delta E \approx T \cdot \Delta\Delta_R S$  durch  $F$  und setzt  $z = 1$ , folgt:

$$\Delta E \approx \frac{T \cdot \Delta\Delta_R S}{F} \quad (6.2)$$

Die gute Übereinstimmung zeigt, dass die Änderung des Interkalationspotentials von Lithium in Graphit bei zunehmendem Interkalationsgrad tatsächlich von der Änderung der Reaktionsentropie verursacht wird. Eine mögliche Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta\Delta_R H$  ist dagegen vernachlässigbar.

### 6.5.2. Literaturübersicht zur Reaktionsentropie der Lithiuminterkalation in Graphit

In der Literatur existieren verschiedene Arbeiten zur Messung der Interkalationsentropie bzw. von Wärmeeffekten bei der Interkalation von Lithium in Graphit. Methodisch basieren die Arbeiten wie in 3.1 beschrieben auf (differenzieller) Kalorimetrie und/oder Messungen der Temperaturabhängigkeit des offenen Zellpotentials.

Abbildung 6.37 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse der bisherigen Arbeiten. Die Angaben der verschiedenen Arbeiten wurden in die Einheit  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  umgerechnet. Fehlerbalken wurden soweit vorhanden übernommen. Al Hallaj et al.[132] gaben für ihre Messwerte statt des Interkalationsgrads das Potential an. Die Angaben wurden daher unter Verwendung eines typischen Potentialprofils umgerechnet. Für Messungen der Temperaturabhängigkeit des OCP sind einzelne Messwerte mit Kreuzen dargestellt, für kalorimetrische Messungen wurde der Verlauf als Linie reproduziert. Im Folgenden werden die Methodik und die Ergebnisse der Arbeiten genauer vorgestellt.

Maeda untersuchte die Interkalation von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BF}_4^-$  Ionen in Graphit mittels beider genannter Methoden.[45] Der Elektrolyt für die Interka-

## 6. Lithiuminterkalation

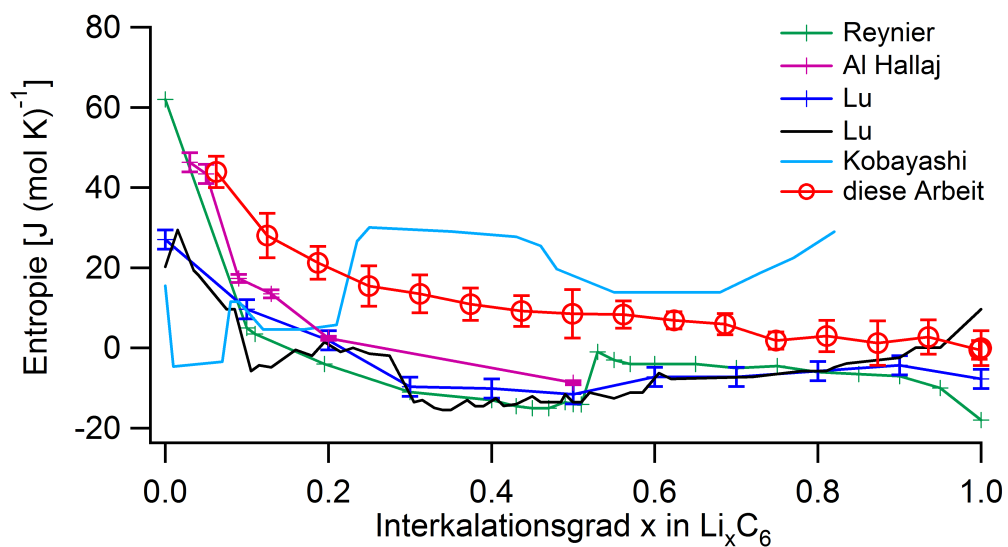


Abbildung 6.37.: Literaturübersicht zur Entropie der Lithiuminterkalation in Graphit. Die Werte aus [44], [132], [133] und [134] wurden gegebenenfalls in  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  umgerechnet und sind gegen den Interkalationsgrad dargestellt. Einzelne Messwerte sind mit verbundenen Kreuzen dargestellt, kontinuierliche Messungen sind als Linien wiedergegeben.

## 6. Lithiuminterkalation

lation von Lithium war eine 0,2 M Lösung von  $\text{LiClO}_4$  in DMSO. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Potentials war für die Lithiuminterkalation nicht möglich, da das Elektrodenpotential zu instabil war. Für die kalorimetrischen Untersuchungen verwendete er je einen Thermistor auf der Graphit-elektrode und in der Lösung, mit denen die Temperaturänderung der Elektrode relativ zur Lösung während eines Zykelvoltammogramms gemessen wurde. Seine Messungen zeigen eine starke Erwärmung der Elektrode bei der Interkalation und eine schwache Abkühlung bei der Deinterkalation. Dies steht im Widerspruch zu der in dieser Arbeit gemessenen starken Abkühlung bei der Interkalation. Es sei angemerkt, dass Maeda bei der Interkalation von Lithium hohe Stromdichten von bis zu  $17 \text{ mA cm}^{-2}$  verwendete. Irreversible Beiträge zur Wärme hatten daher einen starken Einfluss auf die Messung. Maeda konnte vermutlich auch aus diesem Grund die Messung nicht kalibrieren und daher keinen Wert für reversible Wärmeeinträge angeben.[45] Es ist möglich, dass die Erwärmung der Elektrode bei der Interkalation auf irreversible Wärmeeinträge zurückzuführen ist. Ebenso ist die Abkühlung möglicherweise als relative Abkühlung gegenüber dem erwärmten Elektrolyten zu verstehen. Es ist daher schwierig, anhand dieser Daten eine Aussage über die absolute Temperaturänderung bei der Deinterkalation zu treffen. Da die Messung keine Aussage über den Ladezustand der Elektrode ermöglicht, ist sie in Abbildung 6.37 nicht berücksichtigt.

Al Hallaj et al. untersuchten die Lithiuminterkalation in einer Reihe von kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien und in Knopfzellen mit Lithium und MCMB (engl. mesocarbon microbeads)-Graphit als Elektroden.[132] Im Folgenden werden lediglich die Messungen zur Lithium/Graphit-Knopfzelle vorgestellt. Die Verwendung eines Reaktionskalorimeters (engl. accelerating rate calorimeter) war für die Knopfzelle nicht möglich, da die Temperaturänderung zu gering für die verwendete Apparatur war. Weiterhin untersuchten Al Hallaj et al. die Temperaturabhängigkeit des Potentials bei der Lithiuminterkalation. Messungen an fünf Potentialen zeigten eine Änderung der Interkalationsentropie von ca.  $43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei 0,23 V über  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 0,21 V zu  $-7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei 0,09 V. Es wurden keine Werte für niedrigere Poten-



## 6. Lithiuminterkalation

tiale gemessen. Die Änderung verlief annähernd linear bis auf einen Sprung bei 0,21 V. Al Hallaj et al. erklären dieses Verhalten mit der geringeren Ordnung der Phase 4L der Graphitelektrode, in die Lithium bei diesem Potential interkaliert wird.[132]

Aufbauend auf die Arbeiten von Al Hallaj et al. führten Lu und Prakash die Untersuchung an Lithium/MCMB-Graphit Knopfzellen weiter.[133] Aus der temperaturabhängigen Messung des offenen Zellpotentials erhielten sie Reaktionsentropien zwischen  $27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $-9,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Interkalation von Lithium in Graphit vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ähnlich wie in der vorherigen Arbeit fanden sie eine starke Verringerung und einen Vorzeichenwechsel der Reaktionsentropie bei ca. 0,2 V. Ihre kalorimetrischen Messungen zeigen den gleichen Trend. Die Absolutwerte sind allerdings zu höheren Werten verschoben. Die stark positive Entropie zu Beginn der Interkalation führen sie auf einen Ordnung/Unordnung-Übergang und auf den Übergang einer AB-Schichtstruktur zu einer AA-Schichtstruktur des Graphitgitters zurück.[133] Letzterer liefert allerdings einen deutlich kleineren Beitrag.[135] Die negative Reaktionsentropie interpretieren sie als Folge des Übergangs einer ungeordneten Li-Graphit-Phase am Anfang der Interkalation in eine geordnete Li-Graphit-Phase am Ende der Interkalation.[133] Lu und Prakash beobachteten allerdings auch für Interkalationsgrade, in denen ungeordnete Phasen vorliegen[126], negative Reaktionsentropien. Diese lassen sich mit ihrer Interpretation nicht erklären.

Kobayashi et al. verwendeten ein isothermes Calvet-Typ-Wärmeflussmikrokalorimeter zur Messung der Wärmeentwicklung beim Laden und Entladen von Lithium-Ionen-Batterien.[44] Sie untersuchten Knopfzellen mit den Elektrodenpaaren Lithium/Graphit, Lithium/ $\text{LiCoO}_2$  und Graphit/ $\text{LiCoO}_2$ . Für die Zelle mit Lithium/Graphit als Elektrodenpaar fanden sie bei der Interkalation für Potentiale größer als 0,20 V zunächst eine geringe und für niedrigere Potentiale eine stärkere Wärmeentwicklung. Die Wärmeentwicklung lag zwischen  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit einem Maximum zwischen 0,12 V und 0,08 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Bei der Deinterkalation fanden sie eine Wärmentwicklung bei niedrigen Potentialen. In mittleren Ladezustände, die dem Wärmemaximum

## 6. Lithiuminterkalation

der Interkalation entsprechen, fanden sie eine Kälteentwicklung in vergleichbarer Größenordnung und für positivere Potentiale keinen messbaren Effekt. Die unterschiedliche Größe der Wärme- bzw. Kälteentwicklung in verschiedenen Potentialbereichen führen sie auf die Strukturänderung der Elektrode beim Durchlaufen der verschiedenen Interkalationsphasen zurück.[44]

Reynier et al. untersuchten die Interkalation von Lithium in verschiedene Typen von Graphit.[134, 136–138] Ihre elektrochemische Zelle bestand aus einer Graphitarbeitselektrode, einer Lithiumgegenelektrode und 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC und DMC als Elektrolyt. In Messungen zur Temperaturabhängigkeit des offenen Zellpotentials fanden sie einen Verlauf der Interkalationsentropie vs. Li<sup>+</sup>/Li von 62 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 0,3 V zu negativen Entropien im Bereich von -4 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bis -20 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Nur der erste Messwert zeigte eine stark positive Entropie, ab 0,12 V war die Interkalationsentropie negativ. Auffällig ist ein abrupt Anstieg der Entropie bei ca. 0,07 V. Sie interpretieren die starke Verringerung der Entropie zu Beginn der Interkalation als Abnahme der Konfigurationsentropie von Lithium im Graphitgitter. Weiterhin leistet nach Reynier et al. auch die Vibrationsentropie einen Beitrag zur negativen Gesamtentropie der Reaktion.[134]

Der Vergleich der vorgestellten Literaturwerte zur Interkalationsentropie von Lithium in Graphit zeigt einige Übereinstimmungen. Zu Beginn der Interkalation wurden für die Interkalationsentropie die höchsten Werte gefunden. Für höhere Ladezustände trat eine geringe Wärmeentwicklung bzw. ein negativer Wert für die Reaktionsentropie auf. In allen Untersuchungen verringerte sich die Interkalationsentropie bei ca. 0,2 V bzw. bei einem Interkalationsgrad von 0,1 stark.

### 6.5.3. Interpretation im Rahmen des Gittergasmodells

Angelehnt an die Arbeiten von Reynier et al.[134, 136] sollen in diesem Abschnitt die verschiedenen Beiträge zur Interkalationsentropie diskutiert werden. Die Konfigurationsentropie  $S_{config}$  entsteht durch die Anzahl der verschiedenen mikroskopischen Zustände bei der Interkalation von Lithium in Graphit.

## 6. Lithiuminterkalation

Eine quantitative Beschreibung ist im Rahmen des Gittergasmodells möglich. Graphit wird in diesem Modell als zweidimensionales Gitter behandelt. Die Gitterplätze werden von Lithiumionen statistisch besetzt, die sich wie ein Gittergas verhalten.[139] Die Mischungsentropie, in diesem Fall als Konfigurationsentropie bezeichnet, ist vom Besetzungsgrad  $x$  im Gitter abhängig:

$$S_{config}(x) = -k_B[x \cdot \ln(x) + (1 - x) \cdot \ln(1 - x)] \quad (6.3)$$

Der Besetzungsgrad ist durch das Verhältnis von besetzten zu insgesamt verfügbaren Gitterplätzen gegeben und liegt damit zwischen 0 und 1. Sowohl die Messungen von Reynier et al. als auch die Messergebnisse in dieser Arbeit liefern nicht die absolute Konfigurationsentropie  $S_{config}$ , sondern die partielle molare Konfigurationsentropie  $\frac{dS_{config}}{dx}$ . Diese erhält man durch Differenzieren der Konfigurationsentropie nach dem Besetzungsgrad:

$$\frac{dS_{config}}{dx} = -k_B \cdot \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) \quad (6.4)$$

Die Vibrationsentropie  $S_{vib}$  muss bei fest-fest Phasenübergängen in vielen Fällen ebenfalls beachtet werden. Sie ist von den Phononenfrequenzen des Festkörpers abhängig und kann näherungsweise aus der Debye-Temperatur  $\theta_D$  berechnet werden.[140] Interkalierte Lithiumatome werden durch zwei verschiedene Debye-Temperaturen beschrieben:  $\theta_{D\perp}$  für die Bewegung der Atome senkrecht zu den Graphenschichten und  $\theta_{D\parallel}$  für die Bewegung entlang der Graphenschichten. Da  $\theta_{D\parallel}$  eine zweidimensionale Bewegung beschreibt, geht es mit doppeltem Gewicht in die Berechnung der Vibrationsentropie ein. Um die Änderung der Vibrationsentropie zu berechnen, wird die Debye-Temperatur der Schwingung von Lithium in Graphit mit der Debye-Temperatur  $\theta_{D0}$  der Schwingung von Atomen in metallischem Lithium verglichen:[134]

$$\Delta S_{vib} = k_B \cdot \ln\left(\frac{\theta_{D0}}{\theta_{D\perp}}\right) + 2 \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{\theta_{D0}}{\theta_{D\parallel}}\right) \quad (6.5)$$

## 6. Lithiuminterkalation

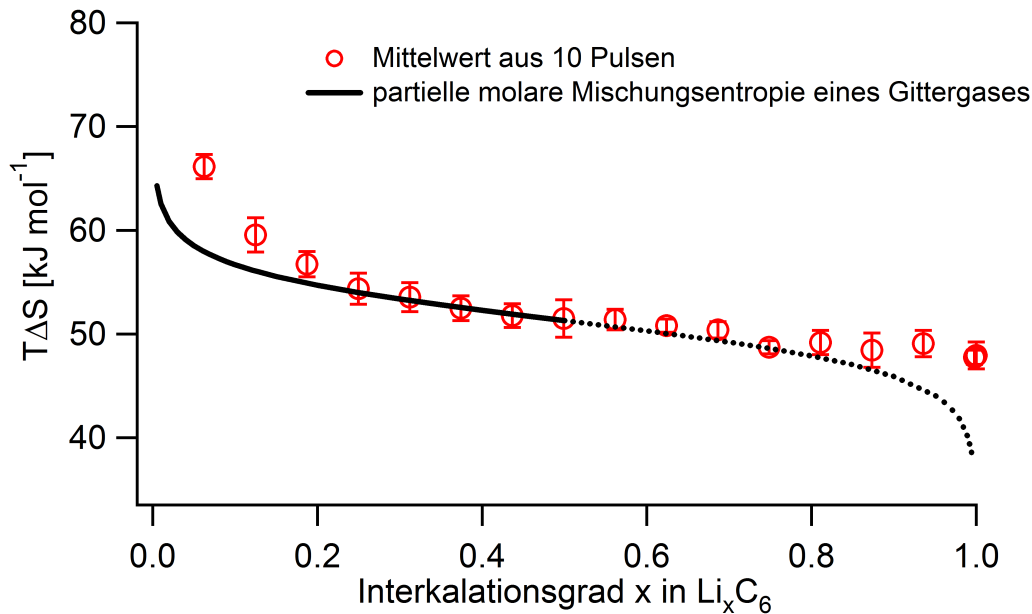


Abbildung 6.38.: Normierte Wärme der Mittelwerte der eingebetteten Interkalationspulse aus Abbildung 6.32 gegen den Interkalationsgrad. Die berechnete partielle molare Mischungsentropie ist schwarz eingezeichnet.

Für die Debyetemperaturen von Lithium in Graphit verwendeten Reynier et al. Berechnungen aus [141] und für die Debyetemperatur von metallischem Lithium einen experimentell bestimmten Wert aus [142]:

$$\theta_{D0} = 380 \text{ K}, \theta_{D\perp} = 893 \text{ K}, \theta_{D\parallel} = 392 \text{ K}. [134]$$

Verwendet man die von Reynier et al. zitierten Werte in Gleichung (6.5), erhält man eine Korrektur von  $-7,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  zur partiellen molaren Entropie. Anschaulich lässt sich auch sagen, dass die Entropie von Lithium in Graphit vor allem durch die Einschränkung der Bewegung senkrecht zu den Graphenschichten verringert wird. Prinzipiell kann auch die elektronische Entropie einen Beitrag zur Gesamtentropie liefern. Für die Interkalation von Lithium in Graphit ist allerdings zu erwarten, dass der Beitrag vernachlässigbar ist. [134]

Die in dieser Arbeit gemessenen Interkalationsentropien lassen sich ebenfalls im Rahmen des Gittergasmodells interpretieren. Abbildung 6.38 zeigt die

## 6. Lithiuminterkalation

Messwerte für die Reaktionsentropie aus Abbildung 6.32 gegen den Interkalationsgrad. Der Interkalationsgrad wurde aus der akkumulierten Ladung zum Zeitpunkt des Pulsexperiments und der Gesamtladung beim Unterschreiten der unteren Potentialgrenze von 0,05 V berechnet. Die gezeigten Werte sind die Mittelwerte der jeweils 5 positiven und negativen Pulse. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung innerhalb der positiven bzw. negativen Pulse. Der Verlauf der Werte für die Interkalationsentropie stimmt mit den Ergebnissen von Reynier et al.[134] überein. Die nach dem Gittergasmodell erwartete Konfigurations- bzw. Mischungsentropie ist als schwarze Linie dargestellt.

Reynier et al. verwenden eine modifizierte Form von Gleichung (6.4):

$$\frac{dS_{config}}{dx} = -k_B \cdot \ln \left( \frac{x_0 - x}{x} \right) \quad (6.6)$$

Sie argumentieren, dass das Gittergasmodell nur gültig ist, solange Lithium statistisch in das Graphitgitter interkaliert wird. Dies ist nur für den Beginn der Interkalation der Fall. Beim Erreichen höherer Phasen findet dagegen eine Phasenumwandlung zwischen zwei Phasen hoher Ordnung statt. Reynier et al. führen den Parameter  $x_0$  ein, der die Größe der Phase darstellt, in der das Modell gültig ist. Sie verwenden für den Parameter  $x_0$  den Wert 0,3, da dieser in ihrem Fall die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie liefert.[136]

Obwohl die Annahme, dass das Gittergasmodell nur bis zur Ausbildung einer Phase hoher Ordnung gültig ist, thermodynamisch sinnvoll ist, erscheint die Verwendung des Parameters  $x_0$  problematisch. Es ist zu beachten, dass  $x_0 < 1$  einer Verringerung der Anzahl der verfügbaren Gitterplätze entspricht. Dies führt zu einer Stauchung der ursprünglichen Funktion entlang der x-Achse, wodurch die Funktion besser mit den experimentellen Daten von Reynier et al. für niedrige Interkalationsgrade übereinstimmt. Gerade zu Beginn der Interkalation sind allerdings alle Gitterplätze verfügbar. Das Modell sollte daher in seiner unveränderten Form in diesem Bereich den Verlauf der Entropie erklären. Es erscheint thermodynamisch besser gerechtfertigt, die ursprüngliche

## 6. Lithiuminterkalation

Funktion aus Gleichung (6.4) zu verwenden, sie allerdings bei einem Grenzinterkalationsgrad abzuberechnen.

Wie in Abbildung 6.38 zu sehen, lässt sich der Verlauf der in dieser Arbeit gefundenen Interkalationsentropie zwischen  $x = 0,2$  und  $x = 0,5$  mit dem Modell der Konfigurationsentropie des Gittergases gut erklären. Ab einem Interkalationsgrad größer 0,5 sinkt die gemessene Entropie nur noch wenig. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Heß et al., die für  $x \leq 0,5$  ausschließlich Übergänge zwischen ungeordneten Phasen und für  $x \geq 0,5$  den Übergang zwischen den geordneten Phasen 2 und 1 feststellen.[122] Für den Übergang zwischen den geordneten Phasen 2 und 1 ist das auf der statistischen Verteilung der interkalierten Atome basierende Gittergasmodell nicht gültig.

Für Interkalationsgrade  $x \leq 0,2$  liegt die gemessene Entropie deutlich über dem aus der Konfigurationsentropie erwarteten Wert. Eine mögliche Erklärung hierfür sind Parallelreaktionen mit größerer Reaktionsentropie. Es ist denkbar, dass diese Parallelreaktionen der fortgesetzten SEI-Bildung zuzuordnen sind, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Gegen die SEI als Ursache für die größere Reaktionsentropie spricht, dass die Messwerte aus dem dritten Ladungszyklus der Elektrode stammen. Zu diesem Zeitpunkt sollte die SEI bereits vollständig ausgebildet sein. Ebenfalls ist die SEI-Bildung bei einem Potential von  $\leq 0,3\text{ V}$ , also dem Potential, bei dem die Pulse aufgenommen wurden, typischerweise schon abgeschlossen.

Alle Messwerte für die Interkalationsentropie lagen über dem Kalibrierungs- und Referenzwert für die Lithiumbulkabscheidung. Die Differenz zwischen Interkalationsentropie und Bulkabscheidungsentropie liefert den reinen Anteil der Interkalation, der mit den Literaturwerten verglichen werden kann. In dieser Arbeit wurden ausschließlich positive relative Interkalationsentropien gemessen. Die Interkalationsentropie der vollständig geladenen Zelle war immer noch geringfügig größer als die Bulkabscheidungsentropie.

Der Verlauf der in dieser Arbeit beobachteten Interkalationsentropie steht im Einklang mit den in Abbildung 6.37 gezeigten Untersuchungen. Eine Abweichung besteht bezüglich des Absolutwerts der Bulkabscheidungsentropie. In den zitierten Untersuchungen wurde mehrheitlich eine negative Reaktionsentropie

## 6. Lithiuminterkalation

trie für die Interkalation von Lithium in Graphit vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  gefunden. Diese ist nach der Argumentation von Reynier et al. in erster Linie eine Folge des Verlustes von Vibrationsentropie relativ zum metallischem Lithium.[134] Eine negative Interkalationsentropie vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ist gleichbedeutend mit einem stärker positiven Wert für die Bulkabscheidungsentropie verglichen mit dem Wert, der in dieser Arbeit beobachtet wurde. Die bisherigen Arbeiten ermittelten die Interkalationsentropie relativ zu  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und stellen damit Gesamtzellmessungen dar. Es ist daher denkbar, dass die Gegenreaktion, d.h. die Reaktion an der Lithiumgegenelektrode, die Messung beeinflusste. Möglicherweise entsprach die Gegenreaktion in den genannten Untersuchungen nicht ausschließlich der Lithiumbulkabscheidung. Abhängig vom Alter und der Vorbehandlung der Lithiumelektrode könnten die SEI-artige Deckschicht auf der Elektrode sowie Oberflächenoxide und -nitride zu Nebenreaktionen geführt haben, wodurch sich die Gesamtentropie der Reaktion verändert hätte.

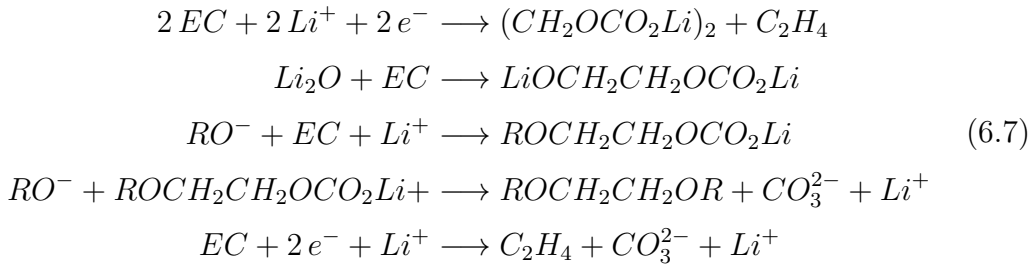
### 6.5.4. Entropieänderung während der SEI-Bildung

Abbildung 6.35 zeigt eine deutliche Abkühlung der Graphitelektrode beim ersten Laden im Bereich von 0,8 V bis 0,3 V. Es ist bekannt, dass in diesem Potentialbereich die SEI gebildet wird. Ein Kälteeintrag deutet auf eine Entropieänderung durch eine reversible Reaktion hin, da irreversible Reaktionen immer mit einem Wärmeeintrag verbunden sind. Diese Beobachtung steht im Widerspruch dazu, dass die SEI-Bildung grundsätzlich eine irreversible Reaktion darstellt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die beobachtete Reaktion einen Schritt der SEI-Bildung darstellt, der auf der Zeitskala des Versuchs reversibel ist.

Die Kälteentwicklung bei der SEI-Bildung ist deutlich größer als die Kälteentwicklung bei der Interkalation oder der Bulkabscheidung. Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, sind die Zusammensetzung der SEI und der Mechanismus ihrer Bildung umstritten. Folgend ist eine Auswahl von Reaktionen

## 6. Lithiuminterkalation

wiedergegeben, die bei der SEI-Bildung auftreten können.[128]



Buqa et al. untersuchten die SEI-Bildung mittels differentieller elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS).[129] Beim Laden einer Zelle mit einem Elektrolyten, der dieselbe Zusammensetzung besaß, wie der in dieser Arbeit verwendete, beobachteten sie die Entwicklung von Wasserstoff und Ethylen. Im ersten Ladezyklus war vor allem die Ethylenbildung ausgeprägt. Ihre Messungen zeigen das Einsetzen der Reaktion bei ca. 1,0 V und eine starke Ethylenentwicklung ab ca. 0,8 V mit einem Maximum bei 0,53 V. Im zweiten Zyklus war die Ethylenentwicklung unterdrückt. Im Gegensatz dazu war die Wasserstoffentwicklung stärker ausgeprägt und zeigte ein Maximum bei ca. 0,2 V. In späteren Zyklen war auch die Wasserstoffentwicklung unterdrückt.

Die beobachtete Kälteentwicklung entspricht einer positiven Entropieänderung durch die Reaktion. Diese kann beispielsweise durch eine Gasentwicklung verursacht werden. Für eine Abschätzung der Reaktionsentropie der SEI-Bildung wird zunächst angenommen, dass die Reaktion im Wesentlichen der Zersetzung von Ethylencarbonat entspricht. Damit die Reaktion reversibel abläuft, müssen alle Komponenten in Gleichgewichtskonzentration vorliegen. Bei normaler Reaktionsführung entweicht Ethylen als Gas und wird so der Reaktion entzogen. Für kleine Reaktionsumsätze ist es allerdings möglich, dass Ethylenblasen auf der Graphitoberfläche adsorbiert werden und so der Reaktion weiterhin zur Verfügung stehen. Der Reaktionsumsatz eines Pulses der gezeigten Versuche zur SEI-Bildung entspricht 1,25 Monolagen einer Gold(111)-Oberfläche. Bezogen auf die Graphitelektrode dürfte die Bedeckung deutlich geringer sein, da das verwendete Graphit eine hohe spezifische Oberfläche von



## 6. Lithiuminterkalation

ca.  $17,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (BET-Isotherme) hat; daraus folgt eine effektive Elektrodenoberfläche von ca.  $14,6 \text{ cm}^2$ , also ein Faktor von ca. 100 im Vergleich zu Gold.

Geht man von der ersten Reaktionsgleichung in (6.7) aus, besteht die Reaktionsentropie aus drei Beiträgen. Zunächst wird die Entropie durch den Übergang von Ethylencarbonat aus der flüssigen in die feste Phase verringert. Dieser Beitrag ist äquivalent zur negativen Schmelzentropie von Ethylencarbonat. Weiterhin wird ein Lithiumion aus der Lösung als Gegenion im abgeschiedenen Salz eingebaut. Für diesen Beitrag wird näherungsweise die Entropieänderung durch die Bulkabscheidung von Lithium angesetzt. Schließlich trägt noch das entstandene Ethylen zur Reaktionsentropie bei. Die ersten beiden Werte wurden bereits in der Diskussion der Bulkabscheidungsentropie eingeführt (siehe Abschnitt 5.6). Die Standardentropie von Ethylen beträgt  $219,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . [143] Dieser Wert bezieht sich auf gasförmiges Ethylen im Standardzustand, wogegen für die Reaktion angenommen wird, dass Ethylen auf der Graphitelektrode adsorbiert wird. Die dadurch entstehende Entropiedifferenz ist davon abhängig, wie sehr das adsorbierte Ethylen vom Standardzustand abweicht, d.h. wie groß der Druck in den adsorbierten Blasen ist. Für die Abschätzung der Reaktionsentropie wird zur Vereinfachung die Standardentropie von Ethylen verwendet. Bei der Wasserstoffentwicklung auf Platin wird beispielsweise in den entstehenden Wasserstoffblasen ungefähr der Standarddruck erreicht, so dass die Reaktion bei Standardpotential abläuft. Weiterhin wird angenommen, dass sich die molare Entropie von Ethylencarbonat und dem gebildeten Anion nicht unterscheiden.

$$\begin{aligned} \Delta_R S &= S_{Li} - S_{melt,EC} + 0,5 S_{Ethylen} \\ &= 165 \frac{J}{mol \cdot K} - 41,8 \frac{J}{mol \cdot K} + 110 \frac{J}{mol \cdot K} = 233 \frac{J}{mol \cdot K} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Geht man davon aus, dass die Reaktion reversibel abläuft, entspricht dies einer ausgetauschten Wärme von  $69 \text{ kJ mol}^{-1}$  und liegt damit im Bereich der gemessenen ausgetauschten Wärme. Die mikrokalorimetrischen Messungen stehen also im Einklang mit der von Buqa et al. gefundenen Ethylenentwicklung. Bei der beobachteten Reaktion könnte es sich alternativ auch um die Reduktion von

funktionellen Gruppen auf der Graphitoberfläche handeln.

## 6.6. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse zur Messung der Interkalationsentropie von Lithium in Graphit vorgestellt. Für die Aufnahme von Potentialprofilen an Graphithalbzellen war es notwendig, eine neue elektrochemische Zelle mit Lithiumreferenz und -gegenelektrode zu verwenden. Erste Pulseexperimente mit Graphitelektroden bei variierendem Ladezustand deuteten darauf hin, dass die Interkalationsentropie vom Interkalationsgrad abhängig ist. Durch die kombinierte Aufnahme von Potentialprofilen und kalorimetrischen Pulsen war es möglich, den Verlauf der Interkalationsentropie über den gesamten Ladezyklus zu verfolgen.

Die Messwerte für die reversible Wärme stimmen für Laden und Entladen der Zelle überein. Aus den Werten lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Interkalationspotential und Interkalationsentropie ableiten. Der Proportionalitätsfaktor entspricht hierbei der Faraday-Konstante. Daraus folgt, dass die Änderung der Interkalationsentropie  $\Delta\Delta_{RS}$  mit dem Interkalationsgrad  $x$  die Änderung des Interkalationspotentials  $\Delta E$  verursacht. Eine mögliche Änderung der Interkalationsenthalpie konnte damit ausgeschlossen werden.

Die Änderung der Reaktionsenthalpie mit dem Interkalationsgrad lässt sich im Rahmen des Gittergasmodells interpretieren. Betrachtet man Graphit als ein Gitter, auf dessen Plätzen Lithiumatome als Gittergas statistisch verteilt interkaliert werden, kann abhängig vom Besetzungsgrad die jeweilige molare Mischungsentropie abgeleitet werden. Der experimentelle Verlauf der Interkalationsentropie zwischen 20 % und 50 % Besetzung stimmt gut mit dem Modell überein. Für höhere Interkalationsgrade ist das Modell nicht gültig, da hier Lithium nicht statistisch verteilt interkaliert wird, sondern die weitere Interkalation von Lithium mit einem Übergang zwischen geordneten Phasen verbunden ist. Abweichungen zwischen Experiment und Modell zeigen sich für niedrige Interkalationsgrade. Hier ist die experimentell bestimmte Entropie deutlich

## 6. Lithiuminterkalation

höher als der Theoriewert. Eine mögliche Ursache ist das Auftreten von Nebenreaktionen wie beispielsweise der Bildung der SEI. In weiteren Versuchen könnte ein Einfluss der SEI ausgeschlossen werden, indem die Zelle vor der Aufnahme einer Pulsreihe mehrfach geladen und entladen wird. Weiterhin könnte auch die Entropieänderung bei niedrigen Interkalationsgraden über eine große Anzahl von Zyklen verfolgt werden.

In Pulsexperimenten beim ersten Laden einer Graphitelektrode wurde bei Potentialen unterhalb von 0,8 V eine starke Kälteentwicklung gemessen. Dies deutet auf eine reversible elektrochemische Reaktion hin, die ein Schritt in der SEI-Bildung sein könnte. Die Entropie dieser Reaktion konnte in dieser Arbeit erstmals gemessen werden. Die Größenordnung der aus der Kälteentwicklung berechneten Reaktionsentropie ist im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus der Zersetzung von Ethylencarbonat und der Bildung von Ethylen.

Die Ursache der Kälteentwicklung bei der SEI-Bildung konnte in dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. In weiteren Versuchen sollte die Entropieänderung bei der SEI-Entwicklung näher untersucht werden. Dabei bietet es sich an, die Zusammensetzung des Elektrolyten zu variieren, um unterschiedliche SEI-Bildungsreaktionen zu untersuchen. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Bildung der SEI in Elektrolyten, die Vinylcarbonat enthalten. In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Vinylcarbonat die Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien erhöht, indem es zu einer stabileren SEI beiträgt, die schon bei Potentialen positiv von 1 V gebildet wird.[144, 145]

Neben der Untersuchung der SEI-Entwicklung kann mithilfe der elektrochemischen Mikrokalorimetrie auch die Interkalation von Lithium auf der Kathodenseite untersucht werden. Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet stammen größtenteils aus den bereits in Abschnitt 6.5.2 zitierten Gruppen. Stevens et al. untersuchten  $\text{Li}_{0,6}\text{FePO}_4$ . [146] Für  $\text{LiMn}_2\text{O}_2$  existieren Arbeiten von Thomas et al. [147], Kim et al. [148] sowie Yazami et al. [149]. Sie fanden übereinstimmend eine starke Abhängigkeit der Interkalationsentropie vom Interkalationsgrad, wobei die Interkalationsentropie an ihrem Maximum größer als die Interkalationsentropie in Graphit war.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entropieänderung bei der elektrochemischen Lithiumbulkabscheidung und der Interkalation von Lithium in Graphit untersucht. Diese Prozesse sind von Interesse, da in Batterien für mobile Anwendungen Elektroden verwendet werden, die auf dem Prinzip der Lithiuminterkalation in Graphit basieren.

Die Messung der Entropieänderung erfolgte mittels elektrochemischer Mikrokolorimetrie unter inerten Bedingungen in einer Glovebox. Mit dieser Methode ist es möglich, die Temperaturänderung der Arbeitselektrode bei elektrochemischen Reaktionen mit Umsätzen im Submonolagenbereich zu verfolgen.

Als Referenzsystem wurde zunächst die Lithiumbulkabscheidung untersucht. Für die Abscheidung von Lithium aus einer 1 M Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in einer 1:1-Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat wurde eine Peltierwärme von  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt. Dies entspricht einer Entropiezunahme von  $165 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei der Reduktion, welche im Wesentlichen durch die Desolvatation von Lithium, d.h. durch die Freisetzung der koordinierenden Lösungsmittelmoleküle, verursacht wird. Aus der Entropieänderung bei der Lithiumbulkabscheidung konnte die Koordinationszahl 4,4 für Lithium im verwendeten Elektrolyten bestimmt werden. Diese steht im Einklang mit spektroskopischen Untersuchungen und Berechnungen in der Literatur, die Koordinationszahlen zwischen 3 und 5 ergaben. Weitere Arbeiten zur Konzentrationsabhängigkeit der Bulkabscheidungsentropie von Lithium sind geplant. Von Interesse sind dabei auch Systeme, in denen sich die Koordination von Lithium je nach Lösungsmittel und Konzentration verändert.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Eine positive Entropie bei der Lithiumbulkabscheidung bedeutet, dass sich die Arbeitselektrode bei der Abscheidung abkühlt. In Lithium-Ionen-Batterien soll die Abscheidung von Lithium auf Graphit vermieden werden. Sie wird jedoch durch unterkühlte Elektrolyte begünstigt. Es könnte daher sein, dass in Lithium-Ionen-Batterien bei hohen Stromdichten und schlechter Wärmeleitung die Lithiumabscheidung zu einer lokalen Abkühlung der Elektrode und des Elektrolyten führt, wodurch die weitere Lithiumabscheidung begünstigt würde. So könnte es durch das Wachstum von Lithiumdendriten schließlich zum Kurzschluss und zum Brand der Batterie kommen.

Für die Kalibrierung mikrokolorimetrischer Experimente zur Lithiuminterkalation in Graphit konnte nicht auf die in der Arbeitsgruppe etablierte Standardkalibrierungsmethode, die Messung der Peltierwärme von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , zurückgegriffen werden, da diese zur Kontaminierung der Graphitelektrode führte. Es wurden daher alternative Redoxpaare für die Kalibrierung unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln getestet. Ferrocenium/Ferrocen, Tetramethylformamminiumdisulfid/Tetramethylthioharnstoff (TMFDS/TMTU) und Tetramethylthiuramdisulfid/Dimethyldithiocarbamat (TMTD/DMDC) wurden untersucht, wobei sich jedoch keines als geeignet für die Verwendung in dieser Arbeit erwies. Die Versuche zur Lithiuminterkalation wurden daher durch die Abscheidung von Lithium auf der Graphitelektrode und die anschließende Messung der Peltierwärme der Lithiumbulkabscheidung kalibriert.

Die Lithiuminterkalation in Graphit wurde in Abhängigkeit vom Ladezustand der Graphitelektrode untersucht. Die Interkalationsentropie erreichte für niedrige Ladezustände sehr hohe Werte von bis zu  $240 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Mit fortschreitender Interkalation verringerte sich die Interkalationsentropie und näherte sich schließlich für vollständig geladene Elektroden dem Wert für die Bulkabscheidung von Lithium an. Dabei wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Interkalationspotential und der Interkalationsentropie gefunden. Der Wert des Proportionalitätsfaktors, d.h. die Steigung der Regressionsgeraden, entsprach der Faraday-Konstante. Dies zeigt, dass die Änderung des Interkalationspotentials mit fortschreitendem Interkalationsgrad durch die Än-

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

derung der Interkalationsentropie verursacht wird.

Die beobachtete Änderung der Interkalationsentropie mit dem Ladezustand steht im Einklang mit Ergebnissen aus der Messung der Temperaturabhängigkeit des offenen Zellpotentials in einer Li/Graphit-Zelle. Abweichend zur Literatur war die beobachtete Interkalationsentropie für alle Ladezustände größer als die Bulkabscheidungsentropie. In der Literatur wurde dies für Li/Graphit-Zellen nur für niedrige Ladezustände beobachtet. Dabei ist zu beachten, dass bei den bisherigen Ergebnissen nur die Entropie einer ganzen Zelle gemessen werden konnte, die auch von der Reaktion an der Gegenelektrode abhängig ist. In dieser Arbeit wurde dagegen die absolute Entropieänderung einer Graphit-halbzelle gemessen.

Die Änderung der Entropie mit dem Ladezustand, d.h. mit dem Interkalationsgrad, kann im Rahmen des Gittergasmodells interpretiert werden. Dabei wird Graphit als zweidimensionales Gitter behandelt, auf dessen Gitterplätzen sich Lithiumatome statistisch einlagern. Die in dieser Arbeit experimentell gefundene Interkalationsentropie für Interkalationsgrade zwischen 20 % und 50 % stimmt sowohl in der Größe als auch in der Änderung mit dem Interkalationsgrad gut mit der von diesem Modell vorhergesagten Mischungsentropie überein. Für Interkalationsgrade über 50 % ist das Gittergasmodell nicht mehr anwendbar, da hier Lithium nicht mehr statistisch interkaliert wird, sondern eine Phasenumwandlung zwischen zwei geordneten Phasen erfolgt. Für Interkalationsgrade von weniger als 20 % wurde experimentell eine Interkalationsentropie gefunden, die größer ist als die Mischungsentropie des Gittergasmodells. Eine mögliche Erklärung sind Nebenreaktionen wie beispielsweise die Bildung einer Deckschicht auf der Graphitelektrode. Prinzipiell ist zu erwarten, dass die Deckschichtbildung bei den Versuchen in dieser Arbeit bereits abgeschlossen war. Um den Einfluss der Deckschichtbildung allerdings vollständig auszuschließen, könnte in weiteren Versuchen die Zelle durch ausführliches Laden und Entladen vorbehandelt werden.

Abschließend wurde die Bildung der SEI genannten Deckschicht untersucht. Bei Potentialen von weniger als 0,8 V, was der Bildung der SEI entspricht, wurde in mikrokolorimetrischen Pulsexperimenten Kälteentwicklung beobach-

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

tet. Diese entspricht der Entropieerhöhung durch eine reversible elektrochemische Reaktion. Da die SEI-Bildung insgesamt irreversibel ist, stellt die beobachtete Reaktion vermutlich einen Schritt der SEI-Bildung dar, der auf der Zeitskala des Pulsexperiments reversibel ist. Für den Mechanismus der SEI-Bildung wurde u.a. die Zersetzung von Ethylencarbonat unter Bildung von Ethylen vorgeschlagen. Eine Abschätzung der Reaktionsentropie dieser Reaktion stimmt mit der gemessenen Entropie überein. Zur Bestätigung dieser Interpretation sind allerdings noch weitere Messungen nötig.

Nachdem in dieser Arbeit die Interkalation von Lithium in Graphit untersucht wurde, bietet es sich an, in zukünftigen Arbeiten die Kathodenseite der Lithium-Ionen-Batterie zu betrachten. Bisherige Messungen der Interkalationsentropie von  $\text{LiCoO}_2$  mittels differentieller Kalorimetrie bzw. der temperaturabhängigen Messung des offenen Zellpotentials zeigen eine starke Abhängigkeit der Interkalationsentropie vom Ladezustand. Aufgrund dieser Messungen ist davon auszugehen, dass die Halbzellenentropie ähnlich wie bei Graphit mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie zugänglich ist.

## A. Literaturverzeichnis

- [1] Nagaura, T.; Tozawa, K. Lithium ion rechargeable battery. *Progress in Batteries and Solar Cells* **1990**, *9*, 209–2017.
- [2] Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [3] Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- [4] Scrosati, B.; Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- [5] Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 691–714.
- [6] Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303–4418.
- [7] Flandrois, S.; Simon, B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries. *Carbon* **1999**, *37*, 165–180.
- [8] Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4271–4302.
- [9] Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources* **2007**, *163*, 1003–1039.



## A. Literaturverzeichnis

- [10] Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 725–763.
- [11] Lu, J.; Li, L.; Park, J.-B.; Sun, Y.-K.; Wu, F.; Amine, K. Aprotic and Aqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 5611–5640.
- [12] Aurbach, D. Electrode-solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights. *Journal of Power Sources* **2003**, *119-121*, 497–503.
- [13] Gibbs, J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Transaction of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* **1878**, *3*, 343–524.
- [14] Helmholtz, H. Die Thermodynamik chemischer Vorgänge. *Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* **1882**, *1*, 22–39.
- [15] Raoult, M. F.-M. Recherches sur les forces électromotrices. *Annales de Chimie et de Physique* **1865**, *4*, 246–469.
- [16] Thomsen, J. Chemische Energie und electromotorische Kraft verschiedener galvanischer Combinationen. *Annalen der Physik* **1880**, *247*, 246–269.
- [17] Gottfried, J. M.; Schuster, R. In *Surface and Interface Science*; Wandelt, K., Hg.; Wiley-VCH: Berlin, 2014; Vol. 5; im Druck.
- [18] Ostwald, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*; Wilhelm Engelmann: Leipzig, 1903.
- [19] Bouty, M. E. Sur un phénomène analogue au phénomène de Peltier. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1879**, *8*, 341–346.
- [20] Lange, E.; Monheim, J. Über elektrolytische Peltier-Wärmen und ihre Messung mittels isotherm-adiabatischer Differentialcalorimetrie. *Zeitschrift für physikalische Chemie Abt. A* **1930**, *150*, 177–202.

## A. Literaturverzeichnis

- [21] Sherfey, J. M.; Brenner, A. Electrochemical Calorimetry. *Journal of the Electrochemical Society* **1958**, *105*, 665–672.
- [22] Sherfey, J. M. Calorimetric Determination of Half-Cell Entropy Changes. *Journal of The Electrochemical Society* **1963**, *110*, 213–221.
- [23] Eastman, E. D. Thermodynamics of Non-isothermal Systems. *Journal of the American Chemical Society* **1926**, *48*, 1482–1493.
- [24] Wagner, C. Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen. *Annalen der Physik* **1929**, *395*, 629–687.
- [25] Wagner, C. Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen II Berichtigung und Ergänzung. *Annalen der Physik* **1930**, *398*, 370–390.
- [26] Lange, E.; Miščenko, K. P. Zur Thermodynamik der Ionensolvatation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Abt. A* **1930**, *149*, 1.
- [27] Lange, E.; Hesse, T. Concerning the Existence of the so-called Heats of Transfer ( $Q^*$  Values) in Peltier Heats. *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 853–855.
- [28] Agar, J. N. In *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Delehay, P., Hg.; Interscience Publishers: London, 1963; Vol. 3; pp 31–118.
- [29] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 2001.
- [30] Bickel, K. R.; Etzel, K. D.; Halka, V.; Schuster, R. Microcalorimetric determination of heat changes caused by overpotential upon electrochemical Ag bulk deposition. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 801–812.
- [31] Eastman, E. D. Theory of the Soret Effect. *Journal of the American Chemical Society* **1928**, *50*, 283–291.

## A. Literaturverzeichnis

- [32] Marcus, Y. *Ion solvation*; John Wiley & Sons Limited: Chichester, 1985.
- [33] Ozeki, T.; Ogawa, N.; Aikawa, K.; Watanabe, I.; Ikeda, S. Thermal analysis of electrochemical reactions: Influence of electrolytes on peltier heat for Cu(0)/Cu(II) and Ag(0)/Ag(I) redox systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *145*, 53–65.
- [34] Boudeville, P.; Tallec, A. Electrochemistry and calorimetry coupling: IV. Determination of electrochemical peltier heat. *Thermochimica Acta* **1988**, *126*, 221–234.
- [35] Boudeville, P. Thermometric determination of electrochemical Peltier heat (thermal effect associated with electron transfer) of some redox couples. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *226*, 69–78.
- [36] Ozeki, T.; Watanabe, I.; Ikeda, S. The application of the thermistor-electrode to Peltier heat measurement: Cu/Cu<sup>2+</sup> system in aqueous perchlorate solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *96*, 117–121.
- [37] Donepudi, V. S.; Conway, B. E. Electrochemical Calorimetry of the Zinc and Bromine Electrodes in Zinc-Bromine and Zinc-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **1984**, *131*, 1477–1485.
- [38] Erikson, J. C.; Söderqvist, B. A Calorimetric Method for Determination of DS for a Chemical Reaction from Measurements on an Electrochemical Cell. *Acta Chemica Scandinavica* **1961**, *15*, 1701–1706.
- [39] Tudron, F. B. Dynamic Microcalorimetry: Thermal Effects of Miniature Alkaline Cells under Load. *Journal of the Electrochemical Society* **1981**, *128*, 516–520.
- [40] Hansen, L. D.; Hart, R. M. The Characterization of Internal Power Losses in Pacemaker Batteries by Calorimetry. *Journal of the Electrochemical Society* **1978**, *125*, 842–845.

## A. Literaturverzeichnis

- [41] Kjelstrup, S.; Olsen, E.; Qian, J. The Peltier heating of aluminium, oxygen and carbon-carbon dioxide electrodes in an electrolyte of sodium and aluminium fluorides saturated with alumina. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1141–1150.
- [42] Kjelstrup, S.; Vie, P. J. S.; Akyalcin, L.; Zefaniya, P.; Pharoah, J. G.; Burheim, O. S. The Seebeck coefficient and the Peltier effect in a polymer electrolyte membrane cell with two hydrogen electrodes. *Electrochimica Acta* **2013**, *99*, 166–175.
- [43] Saito, Y.; Kanari, K.; Takano, K.; Masuda, T. A calorimetric study on a cylindrical type lithium secondary battery by using a twin-type heat conduction calorimeter. *Thermochimica Acta* **1997**, *296*, 75–85.
- [44] Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Kumai, K.; Takei, K.; Iwahori, T.; Uchida, I. Precise Electrochemical Calorimetry of LiCoO<sub>2</sub>/Graphite Lithium-Ion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, A978–A982.
- [45] Maeda, Y. Thermal Behavior on Graphite Due to Electrochemical Intercalation. *Journal of The Electrochemical Society* **1990**, *137*, 3047–3052.
- [46] McKinnon, W. R.; et al., Entropy of intercalation compounds. II. Calorimetry of electrochemical cells of the Chevrel compound Li<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> for 0 ≤ x ≤ 4. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1986**, *19*, 5135.
- [47] Lu, W.; Yang, H.; Prakash, J. Determination of the reversible and irreversible heats of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/mesocarbon microbead Li-ion cell reactions using isothermal microcalorimetry. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 1322–1329.
- [48] Schuster, R.; Rösch, R.; Timm, A. E. Microcalorimetry of Electrochemical Reactions at Submonolayer Conversions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, *221*, 1479–1491.

## A. Literaturverzeichnis

- [49] Etzel, K. D.; Bickel, K. R.; Schuster, R. Heat Effects upon Electrochemical Copper Deposition on Polycrystalline Gold. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1416–1424.
- [50] Etzel, K. D. Untersuchungen der Metall-Unterpotentialabscheidung und der Wasserstoffadsorption mittels elektrochemischer Mikrokolorimetrie. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [51] Etzel, K. D.; Bickel, K. R.; Schuster, R. A microcalorimeter for measuring heat effects of electrochemical reactions with submonolayer conversions. *Review of Scientific Instruments* **2010**, *81*, 034101.
- [52] Bickel, K. R. Mikrokolorimetrische Untersuchungen elektrochemisch induzierter Adsorptions- und Abscheidungsprozesse von Ionen, Komplexen und Amphiphilen. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [53] Zahn, R.; Bickel, K. R.; Zambelli, T.; Reichenbach, J.; Kuhn, F. M.; Voros, J.; Schuster, R. The entropy of water in swelling PGA/PAH polyelectrolyte multilayers. *Soft Matter* **2014**, *10*, 688–693.
- [54] Schmid, M. J. Mikrokolorimetrische Untersuchungen zur elektrochemischen Lithiuminterkalation. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2011.
- [55] Liu, M.; Visco, S. J.; De Jonghe, L. C. Electrochemical Properties of Organic Disulfide/Thiolate Redox Couples. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, *136*, 2570–2575.
- [56] Li, D.; Li, H.; Luo, Y.; Li, K.; Meng, Q.; Armand, M.; Chen, L. Non-Corrosive, Non-Absorbing Organic Redox Couple for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 3358–3365.
- [57] Liu, Y.; Jennings, J. R.; Parameswaran, M.; Wang, Q. An organic redox mediator for dye-sensitized solar cells with near unity quantum efficiency. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 564–571.

## A. Literaturverzeichnis

- [58] Bolzán, A. E.; Schilardi, P. L.; Piatti, R. C. V.; Iwasita, T.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C.; Arvia, A. J. Comparative voltammetric and FTIRRAS study on the electro-oxidation of thiourea and methyl-thioureas on platinum in aqueous acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *571*, 59–72.
- [59] Bolzán, A. E.; Iwasita, T.; Arvia, A. J. Combined voltammetry and in situ infrared spectroscopy of tetramethylthiourea on gold in aqueous acid solutions. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 1044–1058.
- [60] Bolzán, A. E.; Güida, J. A.; Piatti, R. C. V.; Arvia, A. J.; Piro, O. E.; Sabino, J. R.; Castellano, E. E. Formation of N,N,N',N'-tetramethylformamidinium disulphide from the chemical and electrochemical oxidation of tetramethylthiourea: Vibrational spectra and crystal structure of the chloride dihydrate salt. *Journal of Molecular Structure* **2007**, *871*, 131–139.
- [61] Strehlow, H. Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1952**, *56*, 827–833.
- [62] Koepp, H. M.; Wendt, H.; Strehlow, H. Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien. II. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1960**, *64*, 483–491.
- [63] Gritzner, G.; Kuta, J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents (Recommendations 1983). *Pure and Applied Chemistry* **1984**, *56*, 46–466.
- [64] Bond, A. M.; Henderson, T. L. E.; Mann, D. R.; Mann, T. F.; Thormann, W.; Zoski, C. G. A fast electron transfer rate for the oxidation of ferrocene in acetonitrile or dichloromethane at platinum disk ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 1878–1882.

## A. Literaturverzeichnis

- [65] Bickel, K. Mikrokalorimetrische Messungen des elektrochemisch induzierten Phasenübergangs von Natriumdodecylsulfat-Adsorbatschichten auf Gold. Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2009.
- [66] Fang, Z.; Wang, S.; Zhang, Z.; Qiu, G. The electrochemical Peltier heat of the standard hydrogen electrode reaction. *Thermochimica Acta* **2008**, *473*, 40–44.
- [67] Fang, Z.; Wang, S.; Zhang, Z. The Peltier heat and the standard electrode potential of ferro-ferricyanide couple at 298.15 K determined by electrochemical–calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, *106*, 937–943.
- [68] Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; Er, S.; Gerhardt, M. R.; Galvin, C. J.; Chen, X.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature* **2014**, *505*, 195–198.
- [69] Schmid, M. J.; Bickel, K. R.; Novák, P.; Schuster, R. Microcalorimetric Measurements of the Solvent Contribution to the Entropy Changes upon Electrochemical Lithium Bulk Deposition. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13233–13237.
- [70] Schmid, M. J.; Bickel, K. R.; Novák, P.; Schuster, R. Mikrokalorimetrische Messung des Lösungsmittelbeitrags zur Entropieänderung bei der elektrochemischen Lithiumvolumenabscheidung. *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 13475–13479.
- [71] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 71. Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1990.
- [72] Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- [73] Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*; Wiley-VCH: Berlin, 2005.

## A. Literaturverzeichnis

- [74] Pletcher, D.; Rohan, J. F.; Ritchie, A. G. Microelectrode studies of the lithium/propylene carbonate system—Part I. Electrode reactions at potentials positive to lithium deposition. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1369–1376.
- [75] Pletcher, D.; Rohan, J. F.; Ritchie, A. G. Microelectrode studies of the lithium/propylene carbonate system—part II. studies of bulk lithium deposition and dissolution. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 2015–2023.
- [76] Koch, V. R.; Brummer, S. B. The effect of desiccants on the cycling efficiency of the lithium electrode in propylene carbonate-based electrolytes. *Electrochimica Acta* **1978**, *23*, 55–62.
- [77] Mogi, R.; Inaba, M.; Abe, T.; Ogumi, Z. In situ atomic force microscopy observation of lithium deposition at an elevated temperature. *Journal of Power Sources* **2001**, *97–98*, 265–268.
- [78] Naoi, K.; Mori, M.; Shinagawa, Y. Study of Deposition and Dissolution Processes of Lithium in Carbonate-Based Solutions by Means of the Quartz-Crystal Microbalance. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143*, 2517–2522.
- [79] Kanamura, K.; Shiraishi, S.; Takehara, Z.-i. Electrochemical Deposition of Uniform Lithium on an Ni Substrate in a Nonaqueous Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141*, L108–L110.
- [80] Shiraishi, S.; Kanamura, K.; Takehara, Z.-i. Study of the Surface Composition of Highly Smooth Lithium Deposited in Various Carbonate Electrolytes Containing HF. *Langmuir* **1997**, *13*, 3542–3549.
- [81] Wang, K.; Chottiner, G. S.; Scherson, D. A. Reactivity of lithium toward nonaqueous solvents of relevance to energy storage applications as studied by surface analytical techniques. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 11075–11080.



## A. Literaturverzeichnis

- [82] Whitehead, A. H.; Perkins, M.; Owen, J. R. A Graphical Aid to Evaluation of Carbon-Based Li-Ion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, L92–L94.
- [83] Fan, J.; Tan, S. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, A1081–A1092.
- [84] Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Yrieix, B.; Tarascon, J. M. Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 1639–1649.
- [85] Smart, M. C.; Ratnakumar, B. V. Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, A379–A389.
- [86] Zinth, V.; von Lüders, C.; Hofmann, M.; Hattendorff, J.; Buchberger, I.; Erhard, S.; Rebelo-Kornmeier, J.; Jossen, A.; Gilles, R. Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction. *Journal of Power Sources* **2014**, *271*, 152–159.
- [87] Harris, S. J.; Timmons, A.; Baker, D. R.; Monroe, C. Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes. *Chemical Physics Letters* **2010**, *485*, 265–274.
- [88] Georén, P.; Lindbergh, G. On the use of voltammetric methods to determine electrochemical stability limits for lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources* **2003**, *124*, 213–220.
- [89] Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, *126*, 2047–2051.
- [90] Winter, M. The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2009**, *223*, 1395–1406.

## A. Literaturverzeichnis

- [91] Aurbach, D. *Nonaqueous Electrochemistry*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1999.
- [92] Tasaki, K.; Kanda, K.; Nakamura, S.; Ue, M. Decomposition of  $\text{LiPF}_6$  and Stability of  $\text{PF}_5$  in Li-Ion Battery Electrolytes: Density Functional Theory and Molecular Dynamics Studies. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, A1628–A1636.
- [93] Plakhotnyk, A. V.; Ernst, L.; Schmutzler, R. Hydrolysis in the system  $\text{LiPF}_6$ —propylene carbonate—dimethyl carbonate— $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Fluorine Chemistry* **2005**, *126*, 27–31.
- [94] Yang, H.; Zhuang, G. V.; Ross Jr, P. N. Thermal stability of  $\text{LiPF}_6$  salt and Li-ion battery electrolytes containing  $\text{LiPF}_6$ . *Journal of Power Sources* **2006**, *161*, 573–579.
- [95] Lux, S. F.; Lucas, I. T.; Pollak, E.; Passerini, S.; Winter, M.; Kostecki, R. The mechanism of HF formation in  $\text{LiPF}_6$  based organic carbonate electrolytes. *Electrochemistry Communications* **2012**, *14*, 47–50.
- [96] Massalski, T. B. *Binary alloy phase diagrams*, 2nd Ed.; 1990; Vol. 3.
- [97] Dey, A. N. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **1971**, *118*, 1547–1549.
- [98] Wang, H.; Wang, D.; Li, B.; Sun, S. Improved methods to determine the electrochemical Peltier heat using a thermistor I: Improved heat-sensor electrodes and lumped-heat-capacity analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *392*, 13–19.
- [99] Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H.-J. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 247–254.

## A. Literaturverzeichnis

- [100] Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 6332–6341.
- [101] Paddon, C. A.; Jones, S. E. W.; Bhatti, F. L.; Donohoe, T. J.; Compton, R. G. Kinetics and thermodynamics of the Li/Li<sup>+</sup> couple in tetrahydrofuran at low temperatures (195–295 K). *Journal of Physical Organic Chemistry* **2007**, *20*, 677–684.
- [102] Ulich, H. Ionenentropie und Solvatation. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1930**, *36*, 497–506.
- [103] Marcus, Y. The solvation number of ions obtained from their entropies of solvation. *Journal of Solution Chemistry* **1986**, *15*, 291–306.
- [104] Marcus, Y. Some thermodynamic aspects of ion transfer. *Electrochimica Acta* **1998**, *44*, 91–98.
- [105] Achener, P. Y.; Mackewicz, W.; Fisher, D. L.; Camp, D. C. *AGN Research Report 8195: Thermophysical and Heat Transfer Properties of Alkali Metals*; 1968.
- [106] Acree, W.; Chickos, J. S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2010. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2010**, *39*, 043101.
- [107] Xu, K. "Charge-Transfer" Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li<sup>+</sup> in Nonaqueous Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, A162–A167.
- [108] von Cresce, A.; Xu, K. Preferential Solvation of Li<sup>+</sup> Directs Formation of Interphase on Graphitic Anode. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2011**, *14*, A154–A156.

## A. Literaturverzeichnis

- [109] Xu, K.; Lam, Y.; Zhang, S. S.; Jow, T. R.; Curtis, T. B. Solvation Sheath of  $\text{Li}^+$  in Nonaqueous Electrolytes and Its Implication of Graphite/Electrolyte Interface Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 7411–7421.
- [110] Hyodo, S.-A.; Okabayashi, K. Raman intensity study of local structure in non-aqueous electrolyte solutions—I. Cation-solvent interaction in  $\text{LiClO}_4$ /ethylene carbonate. *Electrochimica Acta* **1989**, *34*, 1551–1556.
- [111] Klassen, B.; Aroca, R.; Nazri, M.; Nazri, G. A. Raman Spectra and Transport Properties of Lithium Perchlorate in Ethylene Carbonate Based Binary Solvent Systems for Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4795–4801.
- [112] Blint, R. J. Binding of Ether and Carbonyl Oxygens to Lithium Ion. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 696–702.
- [113] Wang, Y.; Nakamura, S.; Ue, M.; Balbuena, P. B. Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: Reduction Mechanisms of Ethylene Carbonate. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11708–11718.
- [114] Wang, Y.; Balbuena, P. B. In *Lithium Ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase*; Balbuena, P. B., Wang, Y., Hg.; Imperial College Press: London, 2004.
- [115] Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Ed.; Walter de Gruyter & Co.: Berlin, 2007.
- [116] Hayamizu, K. Temperature Dependence of Self-Diffusion Coefficients of Ions and Solvents in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Diethyl Carbonate Single Solutions and Ethylene Carbonate + Diethyl Carbonate Binary Solutions of  $\text{LiPF}_6$  Studied by NMR. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 2012–2017.

## A. Literaturverzeichnis

- [117] Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Wiemhöfer, H. D.; Gores, H. J. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 3926–3933.
- [118] Yamada, Y.; Furukawa, K.; Sodeyama, K.; Kikuchi, K.; Yaegashi, M.; Tateyama, Y.; Yamada, A. Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 5039–5046.
- [119] Fischer, J. E.; Thompson, T. E. Graphite intercalation compounds. *Physics Today* **1978**, *31*, 36–45.
- [120] Song, X. Y.; Kinoshita, K.; Tran, T. D. Microstructural Characterization of Lithiated Graphite. *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143*, L120–L123.
- [121] Dahn, J. R. Phase diagram of  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . *Physical Review B* **1991**, *44*, 9170.
- [122] Heß, M.; Novák, P. Shrinking annuli mechanism and stage-dependent rate capability of thin-layer graphite electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2013**, *106*, 149–158.
- [123] Balbuena, P. B.; Wang, Y. *Lithium-Ion Batteries Solid-Electrolyte Interface*; Imperial College Press: London, 2007.
- [124] Edström, K.; Herstedt, M.; Abraham, D. P. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *153*, 380–384.
- [125] Levi, M. D.; Aurbach, D. Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4630–4640.

## A. Literaturverzeichnis

- [126] Heß, M. Kinetics of graphite for lithium-ion batteries. Dissertation, ETH Zürich, 2013.
- [127] VWR, Sicherheitsdatenblatt Dimethylcarbonat. 2013.
- [128] Aurbach, D.; Cohen, Y. S. In *Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase*; Balbuena, P. B., Wang, Y., Hg.; Imperial College Press: London, 2007.
- [129] Buqa, H.; Würsig, A.; Vetter, J.; Spahr, M. E.; Krumeich, F.; Novák, P. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2006**, *153*, 385–390.
- [130] Fang, Y.-H.; Liu, Z.-P. Toward Anticorrosion Electrodes: Site-Selectivity and Self-Acceleration in the Electrochemical Corrosion of Platinum. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 4057–4062.
- [131] Simonet, J.; Labaume, E.; Rault-Berthelot, J. On the cathodic corrosion of platinum in the presence of iodides in dry aprotic solvents. *Electrochemistry Communications* **1999**, *1*, 252–256.
- [132] Hallaj, S. A.; Venkatachalapathy, R.; Prakash, J.; Selman, J. R. Entropy Changes Due to Structural Transformation in the Graphite Anode and Phase Change of the LiCoO<sub>2</sub> Cathode. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 2432–2436.
- [133] Lu, W.; Prakash, J. In Situ Measurements of Heat Generation in a Li/Mesocarbon Microbead Half-Cell. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, A262–A266.
- [134] Reynier, Y.; Yazami, R.; Fultz, B. The entropy and enthalpy of lithium intercalation into graphite. *Journal of Power Sources* **2003**, *119–121*, 850–855.

## A. Literaturverzeichnis

- [135] Song, M. K.; Hong, S. D.; No, K. T. The Structure of Lithium Intercalated Graphite Using an Effective Atomic Charge of Lithium. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A1159–A1163.
- [136] Reynier, Y. F.; Yazami, R.; Fultz, B. Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A422–A426.
- [137] Reynier, Y.; Yazami, R.; Fultz, B.; Barsukov, I. Evolution of lithiation thermodynamics with the graphitization of carbons. *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 552–558.
- [138] Yazami, R.; Reynier, Y. Thermodynamics and crystal structure anomalies in lithium-intercalated graphite. *Journal of Power Sources* **2006**, *153*, 312–318.
- [139] Derosa, P. A.; Balbuena, P. B. A Lattice-Gas Model Study of Lithium Intercalation in Graphite. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 3630–3638.
- [140] Anthony, L.; Okamoto, J. K.; Fultz, B. Vibrational entropy of ordered and disordered Ni<sub>3</sub>Al. *Physical Review Letters* **1993**, *70*, 1128–1130, PRL.
- [141] Moreh, R.; Shnieg, N.; Zabel, H. Effective and Debye temperatures of alkali-metal atoms in graphite intercalation compounds. *Physical Review B* **1991**, *44*, 1311–1317, PRB.
- [142] Beg, M. M.; Nielsen, M. Temperature dependence of lattice dynamics of lithium 7. *Physical Review B* **1976**, *14*, 4266–4273, PRB.
- [143] Burgess, D. R. In *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; Linstrom, P., Mallard, W., Hg.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, abgerufen 2.11.2014.

## A. Literaturverzeichnis

- [144] Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 1423–1439.
- [145] Ota, H.; Sakata, Y.; Inoue, A.; Yamaguchi, S. Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151*, A1659–A1669.
- [146] Stevens, R.; Dodd, J. L.; Kresch, M. G.; Yazami, R.; Fultz, B.; Ellis, B.; Nazar, L. F. Phonons and Thermodynamics of Unmixed and Disordered  $\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ . *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 22732–22735.
- [147] Thomas, K. E.; Bogatu, C.; Newman, J. Measurement of the Entropy of Reaction as a Function of State of Charge in Doped and Undoped Lithium Manganese Oxide. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, A570–A575.
- [148] Kim, J.-S.; Prakash, J.; Selman, J. R. Thermal Characteristics of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Spinel. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4*, A141–A144.
- [149] Yazami, R.; Reynier, Y.; Fultz, B. Entropymetry of Lithium Intercalation in Spinel Manganese Oxide: Effect of Lithium Stoichiometry. *ECS Transactions* **2006**, *1*, 87–96.



## B. Abbildungsverzeichnis

3.1.	Schematische Darstellung der Mikrokalorimetrieapparatur . . . .	17
3.2.	Schematische Darstellung der verwendeten elektrochemischen Zellen . . . . .	19
3.3.	Wärmetransiente eines Laserpulses: Sensor . . . . .	21
3.4.	Wärmetransiente eines Laserpulses: Nickelelektrode . . . . .	21
3.5.	Wärmetransiente eines Laserpulses: Goldelektrode . . . . .	22
3.6.	Wärmetransiente eines Laserpulses: Nickelelektrode mit Kontaktöl . . . . .	22
3.7.	Wärmetransiente eines Laserpulses: Nickelelektrode mit Kontaktöl und Wasser als Elektrolyt . . . . .	22
4.1.	Zyklovoltammogramm von $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ mit einer Gold- bzw. einer Nickelelektrode . . . . .	26
4.2.	Transienten eines Pulsexperiments zur Kalibrierung mit einer Goldelektrode . . . . .	27
4.3.	Transienten eines Pulsexperiments zur Kalibrierung mit einer Nickelelektrode . . . . .	28
4.4.	Normierte Wärme für eine Pulsreihe zur Kalibrierung mit einer Goldelektrode . . . . .	30
4.5.	Normierte Wärme für die Kalibrierung mit einer Nickelelektrode mit ein- und beidseitigem Fit . . . . .	31
4.6.	Zyklovoltammogramm von $K_3[Fe(CN)_6]$ mit einer Graphitarbeits-elektrode zu Versuchsbeginn . . . . .	33
4.7.	Zyklovoltammogramm von $K_3[Fe(CN)_6]$ mit einer Graphitarbeits-elektrode bei Versuchsende . . . . .	34
4.8.	Normierte Wärme für die Kalibrierung mit einer Graphitarbeits-elektrode zu Versuchsbeginn . . . . .	35
4.9.	Normierte Wärme für die Kalibrierung mit einer Graphitarbeits-elektrode bei Versuchsende . . . . .	36
4.10.	Strukturformel von Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und Dimethyldithiocarbamat (DMDC) . . . . .	38

## B. Abbildungsverzeichnis

4.11. Zykvoltammogramm einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	40
4.12. Zykvoltammogramm einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Platinarbeits- elektrode zu Ver- suchsende . . . . .	40
4.13. Transienten eines negativen Pulses für eine 10 mM TMTD- Lösung mit 0,1M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	41
4.14. Normierte Wärme einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	41
4.15. Zykvoltammogramm einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Graphitarbeits- elektrode . . . . .	42
4.16. Normierte Wärme einer 10 mM TMTD-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Graphitarbeits- elektrode . . . . .	43
4.17. Strukturformeln von Tetramethylthioharnstoff (TMTU) und Te- tramethylformamminiumdisulfid (TMFDS) . . . . .	45
4.18. Erstes Zykvoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	45
4.19. Zykvoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	46
4.20. Erstes Zykvoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Graphitarbeits- elektrode . . . . .	47
4.21. Zykvoltammogramm einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Graphitarbeits- elektrode . . . . .	48
4.22. Normierte Wärme einer 10 mM TMTU-Lösung mit 0,1 M NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> als Leitsalz mit einer Graphitarbeits- elektrode . . . . .	50
4.23. Strukturformel von Ferrocen . . . . .	51
4.24. Zykvoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	52
4.25. Transienten eines positiven Pulses für eine 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	53
4.26. Normierte Wärme für zwei Pulsreihen mit einer 0,1 M Ferrocen- Lösung mit einer Platinarbeits- elektrode . . . . .	54
4.27. Erstes Zykvoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeits- elektrode . . . . .	55
4.28. Zykvoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeits- elektrode . . . . .	55
4.29. Transienten eines positiven Pulses für eine 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeits- elektrode . . . . .	56

## B. Abbildungsverzeichnis

4.30. Normierte Wärme einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Goldarbeitselektrode . . . . .	57
4.31. Zyklovoltammogramm einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Graphitarbeitselektrode . . . . .	58
4.32. Normierte Wärme einer 0,1 M Ferrocen-Lösung mit einer Graphitarbeitselektrode . . . . .	59
5.1. Zyklovoltammogramm einer 1 M LiPF <sub>6</sub> -Lösung mit einer Nickelarbeitselektrode . . . . .	68
5.2. Transienten für die Abscheidung bzw. Auflösung von Lithium auf Lithium . . . . .	70
5.3. Normierte Wärme der Lithiumbulkabscheidung und -auflösung aus einer 1 M LiPF <sub>6</sub> Lösung mit einer Nickelarbeitselektrode . .	71
5.4. Schematische Darstellung der Lithiumbulkabscheidung und Desolvatation . . . . .	73
6.1. Schematische Darstellung der hexagonalen Schichtstruktur von Graphit . . . . .	82
6.2. Schematische Darstellung der Interkalationsphasen von Graphit	84
6.3. Typisches Potentialprofil einer Graphitelektrode . . . . .	85
6.4. Differentielle Kapazität einer Graphitelektrode . . . . .	86
6.5. Zyklovoltammogramm von 1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DMC mit einer Graphitarbeitselektrode . . . . .	90
6.6. Zyklovoltammogramm von 1 M LiPF <sub>6</sub> in EC:DMC mit einer Graphitarbeitselektrode . . . . .	92
6.7. Potentialprofil für das Laden einer Graphitelektrode mit einer Referenz- und Gegenelektrode aus Platin . . . . .	93
6.8. Potentialprofil für das Entladen einer Graphitelektrode mit einer Referenz- und Gegenelektrode aus Platin . . . . .	94
6.9. Potentialprofil für das Laden einer Graphitelektrode mit einer Pt-Gegenelektrode und einer Li-Referenzelektrode . . . . .	95
6.10. Potentialprofil für das Entladen einer Graphitelektrode mit einer Pt-Gegenelektrode und einer Li-Referenzelektrode . . . . .	96
6.11. Potentialprofil für das Laden einer Graphitelektrode mit einer Referenz- und Gegenelektrode aus Lithium . . . . .	98
6.12. Potentialprofil für das Entladen einer Graphitelektrode mit einer Referenz- und Gegenelektrode aus Lithium . . . . .	99
6.13. Differentielle Kapazität für das erste Laden einer Graphitelektrode	101
6.14. Differentielle Kapazität für das erste Entladen einer Graphitelektrode . . . . .	101

## B. Abbildungsverzeichnis

6.15. Potentialprofile von 4 Ladezyklen . . . . .	102
6.16. Differentielle Kapazität von 4 Ladezyklen:Laden . . . . .	102
6.17. Differentielle Kapazität von 4 Ladezyklen:Entladen . . . . .	103
6.18. Typische Transiente für die Interkalation von Lithium in Graphit bei 0,05 V . . . . .	104
6.19. Normierte Wärme für die Interkalation bei 0,05 V und die Bulkabscheidung . . . . .	105
6.20. Normierte Wärme der Pulsreihen zur Interkalation bei verschiedenen Potentialen . . . . .	107
6.21. Transienten eines Pulsexperiments zur Interkalation von Lithium bei 0,2 V. . . . .	109
6.22. Normierte Wärme der Pulsreihe zur Interkalation bei 0,200 V und zur Bulkabscheidung mit Fehlerbalken . . . . .	110
6.23. Potentialprofil für das Laden einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten . . . . .	112
6.24. Normierte Wärme der eingebetteten Pulse beim Laden einer Graphitelektrode . . . . .	112
6.25. Normierte Wärme der eingebetteten Pulse beim Laden einer Graphitelektrode gegen das Interkalationspotential . . . . .	113
6.26. Potentialprofil für das ersten Laden einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten ohne Abbruch des Ladevorgangs	114
6.27. Normierte Wärme der eingebetteten Interkalationspulse aus dem nicht abgebrochenen Ladevorgang . . . . .	115
6.28. Normierte Wärme der Pulsreihe zur Lithiumbulkabscheidung zur Kalibrierung . . . . .	116
6.29. Potentialprofil für das erste Entladen mit eingebetteten Pulsexperimenten . . . . .	117
6.30. Normierte Wärme der eingebetteten Interkalationspulse aus dem Entladevorgang . . . . .	118
6.31. Normierte Wärme der eingebetteten Bulkabscheidungspulse während des Ladens und Entladens . . . . .	119
6.32. Normierte Wärme der eingebetteten Pulse während des Ladens und anschließenden Entladens einer vorzyklierten Zelle . . . . .	121
6.33. Potentialprofil für das erste Laden einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten im Bereich der SEI-Bildung . . . . .	122
6.34. Transienten für galvanostatische Pulse zur SEI-Bildung auf Graphit . . . . .	122
6.35. Normierte Wärme für die eingebetteten Pulse aus zwei Versuchen zur SEI-Bildung . . . . .	123

*B. Abbildungsverzeichnis*

6.36. Normierte Wärme der Mittelwerte der eingebetteten Pulse . . .	124
6.37. Literaturübersicht zur Entropie der Lithiuminterkalation in Graphit . . . . .	126
6.38. Normierte Wärme der Mittelwerte der eingebetteten Interkalationspulse und berechnete partielle molare Mischungsentropie . .	131

## C. Verwendete Chemikalien

Name	Formel	Hersteller	Reinheit
Aceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	Merck	p.A.
Dimethylcarbonat	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	Alfa Aesar	99%
Ethylencarbonat	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{CO}$	Alfa Aesar	99%
Ferrocen	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Alfa Aesar	99,5%
Kaliumhexacyanoferrat(II)	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Merck	p.A.
Kaliumhexacyanoferrat(III)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Merck	p.A.
LP 30: Lithiumhexafluorophosphat in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (50:50, Gewichtsprozent)	$\text{LiPF}_6, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{CO},$ $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	Merck	battery grade
Schwefelsäure, 96%	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Merck	p.A.
Tetrabutylammonium- hexafluorophosphat	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NPF}_6$	Alfa Aesar	98%
Tetramethylthioharnstoff	$(\text{CH}_3)_2\text{NCSN}(\text{CH}_3)_2$	Alfa Aesar	98%
Tetramethylthiuramdisulfid	$(\text{CH}_3)_2\text{NCSS}_2\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$	Alfa Aesar	97%
Wasserstoffperoxid, 30%	$\text{H}_2\text{O}_2$	Merck	p.A.

# Publikationen

Vadym Halka, Matthias J. Schmid, Vsevolod Avrutskiy, Xinzhou Ma, Rolf Schuster „Electron-Beam-Induced Deposition of Metallic Microstructures from a Molten-Salt Film on Conductive and Nonconductive Substrates“ *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 4692-4695.

Matthias J. Schmid, Katrin R. Bickel, Petr Novák, Rolf Schuster „Microcalorimetric Measurements of the Solvent Contribution to the Entropy Changes upon Electrochemical Lithium Bulk Deposition“ *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 13233-13237.

Matthias J. Schmid, Katrin R. Bickel, Petr Novák, Rolf Schuster „Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur elektrochemischen Lithiumabscheidung“ in *Impulse für die Zukunft der Energie*, Dr. Wolfgang Breh, Dominique Sauer (Hg.), KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, 2013, ISBN 978-3-7315-0097-1.

# Lebenslauf

## Schulbildung

1996-2005          Humboldt-Gymnasium Karlsruhe

## Studium

2006-2011          Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH) /  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

11/2010-  
05/2011          Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Schuster am KIT, Insti-  
tut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl Physikalische  
Chemie Kondensierter Materie zum Thema: *Mikrokalori-  
metrische Untersuchungen zur elektrochemischen Li-  
thiuminterkalation*

07/2011-  
12/2014          Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. R. Schus-  
ter am KIT, Institut für Physikalische Chemie, Lehr-  
stuhl Physikalische Chemie Kondensierter Materie, und  
Anfertigung der Dissertation

19.12.2014          Promotion



# Danksagung

*[The system required] full consent of all participants, elicited one subsystem at a time. Dr. X and his assistants would gather around whichever subsystem was believed to be farthest out of line ... Therapies administered included but were not limited to: turning things off, then on again; picking them up a couple of inches and then dropping them; turning off nonessential appliances in this and other rooms; removing lids and wiggling circuit boards; ... cable-wiggling; incense-burning; putting folded-up pieces of paper beneath table legs; drinking tea and sulking; invoking unseen powers; sending runners to other rooms and waiting for them to come back carrying spare parts in dusty, yellowed cardboard boxes; and a similarly diverse suite of troubleshooting techniques in the realm of software.*

Neal Stephenson, *The Diamond Age*

Als Forscher benötigt man neben Ideen, Geduld und Erfahrung vor allem Kollegen, die einem bei großen und kleinen Problemen im Labor beistehen. Während meiner Promotion durfte ich mit vielen großartigen Menschen zusammenarbeiten. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. Rolf Schuster, der mich in allen inhaltlichen und technischen Fragen jederzeit mit vollem Einsatz unterstützt hat. Ich durfte in meiner Zeit in der Arbeitsgruppe viel von ihm lernen.

Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke meinen Kollegen Katrin, Kai, Stefan, Jeannette und Junjie für die gute Zusammenarbeit in der Kalorimetrie. Auch den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für Physikalische Chemie Kondensierter Materie Raphael, Xinzhou, Vadym, Judith, Jens, Daniela, Detlef, Martin und Axel danke ich für die gemeinsame Zeit, für zahlreiche Diskussionen und die Unterstützung bei Problemen.

Dieter Waltz und allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt gilt mein Dank für ihre beeindruckende Arbeit, die meinen Versuchsaufbau erst ermöglichte. Sebastian Kleinhans, Clemens Heck und Klaus Stree danke ich für die Unterstützung bei IT und Elektronik.

Prof. Dr. Petr Novák und Michael Heß vom Paul Scherrer Institut danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der Elektroden für meine Versuche.

Ich danke dem Cusanuswerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Stipendien sowie dem Karlsruhe House of Young Scientists für die Förderung.

Meiner Familie und der Familie meiner Frau danke ich ganz herzlich für die Unterstützung und Bestärkung, die ich über die Jahre erfahren durfte.

Meiner Frau Karola danke ich für ihre Unterstützung, ihr Verständnis in anstrengenden Phasen und ihr Interesse an meiner Arbeit.