

**Mikrokalorimetrische Untersuchungen zu Kinetik und Thermodynamik der  
elektrochemischen Natrium- und Magnesiumabscheidung aus  
nichtwässrigen Systemen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Franziska Meta Karcher

1. Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster

2. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2023



Für meine Familie



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Einleitung</b>                                                      | <b>1</b>  |
| <b>2. Theoretische Grundlagen der elektrochemischen Mikrokolorimetrie</b> | <b>5</b>  |
| 2.1. Wärmeänderungen bei einer elektrochemischen Reaktion . . . . .       | 5         |
| 2.1.1. Reversible Wärmeänderungen in einer Gesamtzelle . . . . .          | 5         |
| 2.1.2. Reversible Wärmeänderungen in einer Halbzelle . . . . .            | 7         |
| 2.2. Wärmebeiträge zu der gemessenen Gesamtwärme . . . . .                | 7         |
| 2.2.1. Irreversible Wärmebeiträge . . . . .                               | 8         |
| 2.2.2. Transportwärme . . . . .                                           | 9         |
| <b>3. Experimentelle Grundlagen der elektrochemischen Messmethoden</b>    | <b>15</b> |
| 3.1. Messprinzip . . . . .                                                | 15        |
| 3.2. Experimenteller Aufbau der Messapparatur . . . . .                   | 18        |
| 3.2.1. Präparation der Elektrolytlösungen . . . . .                       | 20        |
| 3.2.2. Präparation der Elektroden . . . . .                               | 21        |
| 3.3. Elektrochemische Messungen . . . . .                                 | 24        |
| 3.3.1. Zyklovoltammetrie . . . . .                                        | 25        |
| 3.3.2. Elektrochemische Mikrokolorimetrie . . . . .                       | 27        |
| 3.4. Kalibrierung des Kalorimeters . . . . .                              | 28        |
| 3.5. Fehlerquellen der Messmethode . . . . .                              | 33        |
| <b>4. Mikrokolorimetrische Untersuchungen der Natriumabscheidung</b>      | <b>37</b> |
| 4.1. Grundlegende Aspekte der Natriumabscheidung . . . . .                | 37        |
| 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung . . . . .            | 42        |
| 4.2.1. Messungen auf glatten Kupferfolien und Goldoberflächen . . . . .   | 43        |
| 4.2.2. Messungen auf dendritischen Kupferfolien . . . . .                 | 54        |
| 4.3. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Natriumabscheidung . . . . . | 66        |
| 4.3.1. Mikrokolorimetrische Messungen . . . . .                           | 67        |
| 4.3.2. Thermodynamische Diskussion der Natriumsolvatation . . . . .       | 73        |
| 4.3.3. Zusammenfassung . . . . .                                          | 83        |

|           |                                                                                                    |             |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 4.4.      | Auswirkungen der Natriumsolvatation auf das elektrochemische System . . .                          | 84          |
| 4.4.1.    | Der Einfluss der Entropie auf die Salz- und Lösungsmittelstabilität                                | 84          |
| 4.4.2.    | Der Einfluss der Entropie auf die SEI-Bildung . . . . .                                            | 86          |
| 4.5.      | Diskussion des zeitlichen Verlaufs des Wärmeeintrags . . . . .                                     | 91          |
| 4.5.1.    | Zeitliches Verhalten der Wärmeentwicklung . . . . .                                                | 91          |
| 4.5.2.    | Der Einfluss der Oberflächenalterung auf die Wärmeentwicklung . .                                  | 93          |
| 4.5.3.    | Der Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Wärmeentwicklung                                   | 99          |
| 4.5.4.    | Thermodynamische Diskussion . . . . .                                                              | 105         |
| 4.5.5.    | Diskussion des Mechanismus der Natriumabscheidung . . . . .                                        | 110         |
| <b>5.</b> | <b>Mikrokalorimetrische Untersuchungen der Magnesiumabscheidung</b>                                | <b>119</b>  |
| 5.1.      | Grundlegende Aspekte der Magnesiumabscheidung . . . . .                                            | 119         |
| 5.2.      | Präparation der Elektrodenoberfläche . . . . .                                                     | 122         |
| 5.2.1.    | Präparation der Platinfolie . . . . .                                                              | 122         |
| 5.2.2.    | Präparation der Magnesiumoberfläche . . . . .                                                      | 124         |
| 5.3.      | Mikrokalorimetrische Untersuchungen der Magnesiumabscheidung . . . . .                             | 127         |
| 5.3.1.    | Messungen auf einer frischen Magnesiumoberfläche . . . . .                                         | 128         |
| 5.3.2.    | Messungen nach Oberflächenaktivierung und Additivverwendung . .                                    | 130         |
| 5.4.      | Der Einfluss des Oberflächenzustandes der Magnesiumelektrode auf die<br>Wärmeentwicklung . . . . . | 133         |
| 5.4.1.    | Die Entwicklung der Wärmetransiente während eines Experiments .                                    | 134         |
| 5.4.2.    | Der zeitliche Verlauf der Wärme während einer Messung . . . . .                                    | 138         |
| 5.5.      | Diskussion der Wärmeentwicklung . . . . .                                                          | 141         |
| 5.5.1.    | Berechnung der Koordinationszahl . . . . .                                                         | 146         |
| 5.5.2.    | Diskussion des Mechanismus der Magnesiumabscheidung . . . . .                                      | 148         |
| <b>6.</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                                                             | <b>153</b>  |
|           | <b>Literatur</b>                                                                                   | <b>III</b>  |
|           | <b>Tabellenverzeichnis</b>                                                                         | <b>XI</b>   |
|           | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                                                                       | <b>XIII</b> |





# 1. Einleitung

Die Vorstellung einer Welt ohne Elektrizität verdeutlicht die Abhängigkeit unseres alltäglichen Lebens von elektrochemischen Energiespeichern. Sie ermöglichen nicht nur die portable Nutzung elektronischer Geräte, sondern tragen durch ihre Verwendung in Großenergiespeichersystemen auch zur Aufrechterhaltung unseres Stromnetzes bei. Somit bewirken elektrochemische Systeme eine größere Erleichterung in unserem Alltag, als vielen von uns bewusst ist.

Der Markt wiederaufladbarer Batteriesysteme wird aktuell von Lithium-Ionen-Batterien dominiert. Darin finden im Wesentlichen Interkalationsmaterialien wie  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiCoO}_2$  Anwendung als Kathodenmaterial. Als Anodenmaterial hat sich bei lithiumbasierten Systemen Graphit etabliert [1]. Die Funktion dieser Batteriesysteme beruht auf der reversiblen Ein- und Auslagerung der Lithiumionen in die jeweiligen Elektrodenstrukturen während des Ladens beziehungsweise Entladens der Zelle. Das Maximum der Energiedichte der auf dieser Technologie basierenden Systeme ist allerdings weitestgehend erreicht. Daher ist es erforderlich, neue Konzepte zu entwickeln, um dem rapide ansteigenden Bedarf an elektrochemischen Energiespeichern gerecht zu werden [2, 3].

Eine vielversprechende Alternative zu den genannten Interkalationsmaterialien wäre die Verwendung von Lithiummetall als Anodenmaterial, das mit  $3860 \text{ mA h g}^{-1}$  eine etwa zehnmal so große theoretische spezifische Kapazität wie Graphit besitzt [4]. Bei Metallanoden wird das reine Metall als Anode verwendet, wodurch kein zusätzliches Wirtsgitter für die Einlagerung der Lithiumionen benötigt wird und die Energiedichte maximiert werden kann. Das Ladeprinzip solcher Metallelektroden beruht auf der elektrochemischen Abscheidung der Metallionen aus der Elektrolytlösung auf die Oberfläche der Anode beziehungsweise der elektrochemischen Auflösung der Metalloberfläche beim Entladen der Zelle [4]. Aufgrund der stark begrenzten Verfügbarkeit von Lithium und den damit verbundenen ökonomischen und ökologischen Folgen, ist die Etablierung von Lithiummetallanoden für zukünftige Energiespeicher allerdings immens eingeschränkt [5].

Mit Natrium als zweitem Element in der Gruppe der Alkalimetalle könnte dieses Problem aufgrund seiner hohen Verfügbarkeit und geringen Kosten umgangen werden [6], weshalb Natrium vor allem in Großenergiespeichersystemen die Verwendung von Lithium ersetzen

könnte [7]. Die Anwendung von (Natrium-)Metallanoden in elektrochemischen Zellen ist allerdings mit fundamentalen Problemen konfrontiert. Diese sind (i) die Bildung einer neuen Grenzphase auf der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt (= SEI, s. Kapitel 4.1), (ii) die enormen Volumenänderungen der Metallelektrode während des Ladens/Entladens der Batterie, (iii) das unkontrollierte Wachstumsverhalten des Natriums während der Abscheidung, (iv) die geringe Reversibilität des Abscheidungs- beziehungsweise Auflösungsprozesses.

Die Ausbildung einer SEI ist auf das niedrige Standardpotential des metallischen Natriums und der thermodynamischen Instabilität der Komponenten gängiger, organischer Elektrolytlösungen zurückzuführen, bei denen es sich typischerweise um etherhaltige oder carbonathaltige Systeme handelt [8]. Aufgrund dessen werden diese während des Ladens der Batterie irreversibel zersetzt. Die daraus resultierenden Reduktionsprodukte setzen sich auf der Elektrodenoberfläche ab und es bildet sich eine neue Grenzphase mit wenigen nm Dicke [9, 10]. Da diese Schicht allerdings den enormen Volumenänderungen der Elektrode während des Ladens beziehungsweise Entladens der Batterie ausgesetzt ist, können sich in ihrer Struktur Risse bilden. Als Folge davon kommt es zu einem erneuten Kontakt zwischen der Metallelektrode und der Elektrolytlösung. Damit geht nicht nur die wiederholte Zersetzung der Elektrolytlösung einher, sondern auch das kontinuierliche Wachstum der SEI. Derartige instabile Oberflächenverhältnisse begünstigen die Ausbildung dendritischer, nadelartiger Strukturen, die die Reversibilität der Natriumabscheidung und -auflösung herabsetzen und bis zu einem Kurzschluss der Batterie führen können [11].

Die an der Grenzfläche zwischen Natriumelektrode und Elektrolytlösung ablaufenden Reaktionen haben daher nicht nur einen immensen Einfluss auf die Leistung und Kapazität einer Batterie, sondern sind auch von fundamentaler Bedeutung für einen sicheren Gebrauch von Natriummetallelektroden. Nur durch ein grundlegendes Verständnis über den Mechanismus der Natriumabscheidung und -auflösung können die dargelegten Probleme gelöst und die Etablierung von Natriummetallanoden ermöglicht werden.

Eine Alternative zu lithium- und natriumbasierten Elektroden, bei der das Problem des erhöhten Sicherheitsrisikos durch Dendritenbildung nicht vorliegt, wären Magnesiummetallanoden [5, 12]. Aber nicht nur aufgrund einer höheren Sicherheit ist die Verwendung von Magnesium in zukünftigen Energiespeichern vielversprechend. Neben den deutlich geringeren Kosten im Vergleich zu Lithium ist vor allem der divalente Charakter der Magnesiumionen eine entscheidende Eigenschaft, die es von Lithium, aber auch von Natrium hervorhebt. Aufgrund der daraus resultierenden hohen Ladungsdichte kann bei Magnesiummetallanoden ein theoretische volumetrische Kapazität von  $3832 \text{ mA h cm}^{-3}$  erreicht werden, die deutlich über den Werten von Lithium ( $2062 \text{ mA h cm}^{-3}$ ) und Natrium ( $1136 \text{ mA h cm}^{-3}$ ) liegt [13].

---

Mit dem divalenten Charakter der Magnesiumkationen sind allerdings auch viele Probleme und Herausforderungen verbunden. Dazu zählt unter anderem die starke Solvatation der Kationen mit den Lösungsmittelmolekülen und den vorhandenen Anionen, was die Energiebarriere der Desolvatation und somit auch das Überpotential für diese Reaktion erhöht. Die starken Wechselwirkungen wirken sich zudem auch auf die Diffusion der Kationen im Wirtsgitter des Kathodenmaterials einer Magnesiummetallbatterie aus und senken die Kinetik der Einlagerungsreaktion [14].

Folglich müssen auch bei Magnesium viele Probleme gelöst werden, bevor ein kommerzieller Einsatz von Magnesiummetallanoden in elektrochemischen Energiespeichern möglich ist.

In dieser Arbeit soll die Methode der elektrochemischen Mikrokalorimetrie dazu genutzt werden, die an Metallanoden ablaufenden Prozesse zu untersuchen, um somit zu deren Verständnis und der Lösung der geschilderten Probleme beizutragen.

Basierend auf der Messung von Wärmeeffekten ist es durch die elektrochemische Mikrokalorimetrie möglich, einen Zugang zu thermodynamischen Größen von Grenzflächenreaktionen zu erhalten. Ergänzend zu der Strom-Potential-Beziehung, können durch diese Methode Entropieänderungen einer elektrochemischen Reaktion bestimmt werden. Im Gegensatz zu gängigen Messmethoden werden dadurch auch Informationen zu ladungsneutralen Reaktionsschritten erhalten, die nicht über den Stromfluss zu detektieren sind. Dadurch können Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung aller potentiellen Nebenreaktionen gezogen werden. Des Weiteren werden durch die Zeitabhängigkeit des Wärmeflusses durch die elektrochemische Mikrokalorimetrie nicht nur Informationen zur Entropie, sondern auch zur Kinetik einer Reaktion zugänglich.

Basierend auf dieser Methode wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Natriumabscheidung aus  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme,  $\text{NaPF}_6$  in Tetraglyme und  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat untersucht. Die damit verbundenen Fragestellungen, die durch die mikrokalorimetrischen Messungen beantwortet werden sollen, sind die Folgenden:

- Wie groß ist die mit der Natriumabscheidung verbundene Entropieänderung und wie ändert sich diese in Abhängigkeit des Lösungsmittels?
- Wie beeinflussen diese Entropieänderungen das Redoxpotential beziehungsweise die Stabilität der Elektrolytkomponenten?
- Wie sind die Natriumionen in der Elektrolytlösung solvatisiert?
- Wie verläuft der Abscheidungsprozess der Natriumionen?

Ähnliche Fragestellungen sollen auch für die Magnesiumabscheidung erörtert werden. Die hierfür durchgeführten Messungen erfolgten unter den nachfolgenden Gesichtspunkten:

- Wie beeinflusst der zweiwertige Charakter der Metallionen die Wärmeentwicklung während der Abscheidungsreaktion?
- Welche Faktoren beeinflussen den Wärmeeintrag und die Kinetik der Magnesiumabscheidung?
- Wie sind die Magnesiumionen solvatisiert?
- Über welchen Mechanismus läuft die Magnesiumabscheidung ab?

Nach einem kurzen Kapitel zu den theoretischen sowie den experimentellen Grundlagen der elektrochemischen Mikrokolorimetrie, erfolgt zunächst die Behandlung der Natriumabscheidung. Dabei wird zu Beginn auf die Vorbehandlung der Elektrodenoberfläche eingegangen, die für reproduzierbare Messungen der reversiblen Natriumabscheidung und -auflösung erforderlich ist. Basierend auf den erhaltenen Messergebnissen wird der Einfluss der Entropieänderung auf die Solvataion der Natriumionen sowie auf die Stabilität der Elektrolytkomponenten geschildert. Dies erfolgt sowohl für die Natriumabscheidung in etherhaltigen als auch in carbonathaltigen Lösungsmitteln, deren strukturelle und physikalische Eigenschaften die Solvataion der Natriumionen beeinflussen. Dadurch ist es möglich, den Einfluss der Erstarrungsentropie und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels auf die Natriumabscheidung anhand mikrokolorimetrischer Messungen zu bestimmen. Hinsichtlich des zeitlichen Verhaltens des Wärmeflusses deuten die Messungen auf einen mehrstufigen, aus elektrochemischen und chemischen Schritten bestehenden Abscheidungsprozess hin. Dieser Mechanismus wird abschließend für die Natriumabscheidung erläutert und diskutiert.

Im darauffolgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Magnesiumabscheidung dargelegt. Auch hier wird zunächst auf die Präparation der Elektrodenoberfläche eingegangen. Daran anschließend erfolgt die Darstellung der Wärmeentwicklung der Magnesiumabscheidung und wie sich diese in Abhängigkeit des Oberflächenzustandes der Elektrode ändert. Zuletzt wird auch für die Magnesiumabscheidung ein möglicher Mechanismus erörtert. Als Abschluss dieser Arbeit werden die Erkenntnisse der mikrokolorimetrischen Messungen zur Natrium- und Magnesiumabscheidung aus nichtwässrigen Elektrolytlösungen zusammengefasst.

## 2. Theoretische Grundlagen der elektrochemischen Mikrokolorimetrie

In diesem Kapitel erfolgt die Erläuterung der thermodynamischen Grundlagen der elektrochemischen Mikrokolorimetrie und der dabei geltenden Beziehungen, die es ermöglichen, anhand eines Wärmeeintrags während einer elektrochemischen Reaktion die damit verbundene Entropieänderung zu bestimmen. Zunächst werden die thermodynamischen Größen für eine elektrochemische Reaktion in einer Gesamtzelle erläutert, bevor auf die zu berücksichtigenden Aspekte bei der Betrachtung einer einzelnen Halbzelle eingegangen wird. Zudem erfolgt eine differenzierte Betrachtung der verschiedenen Wärmebeiträge, die anhand der elektrochemischen Mikrokolorimetrie gemessen werden.

### 2.1. Wärmeänderungen bei einer elektrochemischen Reaktion

#### 2.1.1. Reversible Wärmeänderungen in einer Gesamtzelle

Für die Darstellung der Wärmebeiträge während einer elektrochemischen Reaktion nahe am Gleichgewicht wird zunächst eine Gesamtzelle mit zwei Elektroden betrachtet. Diese kann durch eine räumliche Separation der Elektroden in zwei Halbzellen unterteilt werden, die über einen elektrischen Leiter miteinander verbunden sind. An einer der Elektroden erfolgt die Reduktion von Teilchen  $A$  und an der anderen die Oxidation von Teilchen  $B$ :



Die aus der Gesamtreaktion resultierende Wärmetönung kann anhand eines Kalorimeters gemessen werden [15]. Für die damit verbundene Änderung der Inneren Energie  $dU$  des

Systems gilt gemäß dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2.3)$$

Somit entspricht  $dU$  der Summe aus der Wärmeänderung  $\delta q$  und der Änderung der Energie  $\delta w$ , wobei diese wiederum aus der Volumenarbeit

$$\delta w_{Vol} = -p dV \quad (2.4)$$

und der elektrischen Arbeit  $\delta w_{el}$  zusammengesetzt ist. Unter reversiblen Bedingungen hängt  $\delta w_{el}$  entsprechend der nachfolgenden Gleichung von der Zellspannung  $E_0$  ab und kann als maximale Nichtvolumenarbeit über die freie Enthalpie  $G$  ausgedrückt werden:

$$\delta w_{el} = -z F dE_0 = dG \quad (2.5)$$

Dabei gibt  $z$  die Anzahl der bei der Reaktion beteiligten Elektronen und  $F$  die Faraday-Konstante an. Über den Zusammenhang zwischen der Enthalpie  $H$  und der inneren Energie eines Systems

$$H = U + pV \quad (2.6)$$

kann durch deren Differentiation folgender Ausdruck für die Enthalpieänderung erhalten werden:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2.7)$$

Werden in Gleichung 2.3 unter Berücksichtigung dieser Beziehung Gleichung 2.4 und 2.5 mit  $dp = 0$  eingesetzt, ergibt sich:

$$dH = \delta q + dG \quad (2.8)$$

Da die Enthalpie und die freie Enthalpie einer Reaktion wiederum durch die Entropie  $S$  über  $dG = dH - T dS$  voneinander abhängen, kann durch Einsetzen dieser Beziehung in die vorherige Gleichung der nachfolgende Ausdruck erhalten werden:

$$\delta q = T dS \quad (2.9)$$

Somit kann aus dem Wärmeeintrag einer elektrochemischen Reaktion in einer Gesamtzelle unter isobaren und isothermen Bedingungen die Entropieänderung dieser Reaktion bestimmt werden.

### 2.1.2. Reversible Wärmeänderungen in einer Halbzelle

Die im vorherigen Abschnitt dargestellten thermodynamischen Beziehungen einer Gesamtzellenreaktion sind ebenso bei der Betrachtung einer einzelnen Halbzelle gültig. Das bedeutet, dass es möglich ist, die Entropieänderung während einer reversiblen, elektrochemischen Reaktion an einer spezifischen Elektrode anhand des mit der Reaktion verbundenen Wärmeeintrags zu bestimmen.

Die experimentellen Ursprünge dieser theoretischen Zusammenhänge gehen auf Bouty zurück, der bereits 1879 mittels kupferbeschichteter Elektroden eine Temperaturänderung während der elektrochemischen Kupferabscheidung beziehungsweise -auflösung messen konnte [16]. In Korrelation zu dem damals bereits bekannten Peltiereffekt, der bei Stromfluss an der Grenzfläche zwischen zwei metallischen Leitern beobachtet werden kann, nannte er das von ihm gemessene Phänomen den elektrochemischen Peltiereffekt. Die damit verbundene Wärmeänderung wird deshalb auch als Peltierwärme  $\Pi$  bezeichnet. Diese entspricht gemäß Gleichung 2.10 der Entropieänderung während einer elektrochemischen Reaktion in einer Halbzelle und wird im Nachfolgenden gleichbedeutend mit dem Begriff der reversibel ausgetauschten molaren Wärme  $q_{rev}$  verwendet:

$$\Pi = \delta q_{rev} = T dS \quad (2.10)$$

Im Gegensatz zu einer Wärmetönung in einer Gesamtzelle, resultiert der Wärmeeintrag bei einer einzelnen Halbzelle aber nicht allein aus der Entropieänderung durch die Reaktion, sondern enthält immer auch einen Wärmebeitrag, der auf den Ionentransport während der Reaktion zurückzuführen ist. Die Ursache dieser Transportwärme und die damit verbundene Transportentropie wird in Kapitel 2.2.2 genauer dargelegt.

## 2.2. Wärmebeiträge zu der gemessenen Gesamtwärme

Nachdem anhand des vorherigen Abschnittes gezeigt werden konnte, dass die Entropieänderung einer Reaktion durch die während dieser Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme gemessen werden kann, soll im Folgenden genauer darauf eingegangen werden, welche konkreten Wärmebeiträge während der Durchführung eines mikrokolorimetrischen Experimentes gemessen werden und für die Bestimmung der Reaktionsentropie aus den experimentellen Daten berücksichtigt werden müssen.

### 2.2.1. Irreversible Wärmebeiträge

Die zuvor dargestellten theoretischen Beziehungen basieren auf der Annahme, dass sich das betrachtete System nahe seinem Gleichgewichtszustand befindet und die Reaktion daher vollständig reversibel verläuft. In diesem Fall entspricht die gesamte mit der Umgebung ausgetauschte Wärme  $\delta q$  gerade der reversibel ausgetauschten Wärme  $\delta q_{rev}$ . Bei endlichen Zeiten für eine Reaktion ist diese Prämisse allerdings nicht mehr gültig. Zusätzlich zu den reversiblen Wärmebeiträgen werden immer auch irreversible Wärmeeinträge gemessen, die zu einer Erwärmung der Elektrode beitragen. Demnach ist die gesamte mit der Umgebung ausgetauschte Wärme aus einem reversiblen Wärmeanteil und einem irreversiblen Wärmeanteil zusammengesetzt:

$$\delta q = \delta q_{rev} + \delta q_{irrev} \quad (2.11)$$

Für die hier durchgeführten mikrokolorimetrischen Experimente sind die zwei nachfolgenden irreversiblen Wärmebeiträge von Bedeutung [17]:

- **Die Polarisationswärme**  $\delta q_{Pol}$

Um das System aus seinem Gleichgewichtszustand auszulenken und somit die Reaktion zu initiieren, ist es erforderlich ein Überpotential  $\eta$  anzulegen. Dies bewirkt eine Polarisation der Elektrode sowie der Doppelschicht, woraus die Polarisationswärme  $\delta q_{Pol}$  resultiert:

$$\delta q_{pol} = z F |\eta| d\xi \quad (2.12)$$

Hierbei entspricht  $z$  der Anzahl der beteiligten Elektronen,  $F$  der Faraday-Konstante und  $d\xi$  dem Reaktionsfortschritt

- **Die Joule'sche Wärme**  $\delta q_{Joule}$

Durch den Widerstand des Elektrolyten kommt es durch den Stromfluss während der Reaktion zu einem weiteren Wärmeeintrag  $\delta q_{Joule}$ :

$$\delta q_{Joule} = I^2 R dt \quad (2.13)$$

Diese sogenannte Joule'sche Wärme entwickelt sich entlang des Strompfades in der Elektrolytlösung und kann über den Strom  $I$ , den Widerstand  $R$  und die Dauer des Stromflusses  $dt$  ausgedrückt werden.

Beide geschilderten Wärmebeiträge bewirken eine Erwärmung des Systems, das diese Wärme an die Umgebung abgibt. Hinsichtlich der Vorzeichenkonvention wird in dieser

Arbeit solch eine Wärmeabgabe an die Umgebung immer mit einem negativen Vorzeichen versehen. Bei einer vom System aus der Umgebung aufgenommene Wärme wird ein positives Vorzeichen verwendet. Für die Bilanzierung der gesamten mit der Umgebung ausgetauschten Wärme erhalten beide irreversiblen Wärmebeiträge deshalb ein negatives Vorzeichen und es resultiert die nachfolgende Gleichung für  $\delta q$  [17]:

$$\delta q = \delta q_{rev} d\xi - z F |\eta| d\xi - I^2 R dt \quad (2.14)$$

Das bedeutet, dass bei der Messung der Wärmeänderung mittels der elektrochemischen Mikrokolorimetrie immer auch die irreversiblen Wärmebeiträge mitgemessen werden. Durch den hier verwendeten Aufbau sowie eine angepasste Auswertung der Messdaten ist es allerdings dennoch möglich, den Wert der reversibel ausgetauschten Wärme beziehungsweise der Entropieänderung zu bestimmen, worauf in den Kapiteln 3.2 und 3.4 genauer eingegangen wird.

### 2.2.2. Transportwärme

Die in Gleichung 2.14 definierte gesamte gemessene Wärmeänderung  $\delta q$  muss hinsichtlich ihres reversibel ausgetauschten Beitrags  $\delta q_{rev}$  beziehungsweise  $\Pi$  genauer differenziert werden. Diese reversibel ausgetauschte Wärme resultiert zum einen aus der Änderung der Reaktionsentropie, beinhaltet aber auch einen entropischen Beitrag, der auf die Transportprozesse während der Reaktion zurückgeführt werden kann. Im Folgenden sollen diese Zusammenhänge basierend auf den Arbeiten von Agar [18], sowie Gottfried und Schuster [17] anhand Abbildung 2.1 für die Metallabscheidung eines Metalls  $M$  auf einer Elektrode hergeleitet werden.

Dafür wird eine Halbzelle mit einer Elektrode aus dem Metall  $M$  und der umgebenden Elektrolytlösung aus Metallkationen  $M^+$  und Anionen  $A^-$  betrachtet (s. Abbildung 2.1). Für eine konkrete Abgrenzung der Halbzelle werden zwei gedankliche Ebenen eingefügt. Die erste Grenze  $P$  verläuft durch den Kontaktdraht der Elektrode. Die zweite Abgrenzung  $H$  erfolgt auf der Seite der Elektrolytlösung mit hinreichend großem Abstand zur Elektrode, sodass hier die Volumeneigenschaften der Elektrolytlösung angenommen werden können. Während der Reaktion wird diese Grenze so bewegt, dass die Anzahl der Ionen im betrachteten Volumen konstant bleibt. Durch Stromfluss werden nun  $d\xi$  Mol der Metallkationen  $M^+$  auf der Elektrode abgeschieden, wobei  $d\xi$  den Reaktionsfortschritt angibt. Während der Reaktion treten  $t^+ d\xi$  Mol Metallionen über  $H$  in die Grenzschicht hinein und  $t^- d\xi$  Mol Anionen hinaus. Dabei entspricht  $t_i$  den Hittorfschen Überführungszahlen, über die die

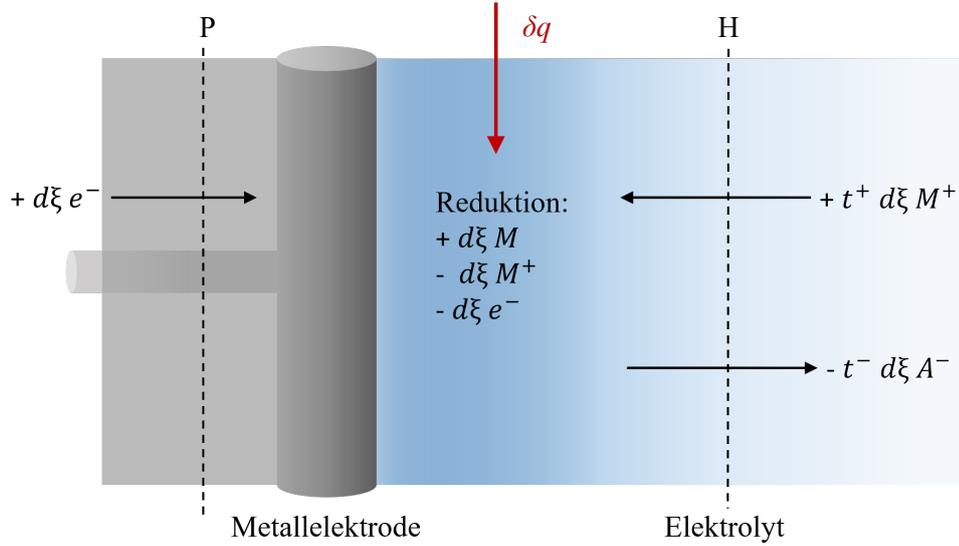


Abbildung 2.1.: Darstellung der Transportprozesse und Grenzflächenreaktionen während der Metallreduktion an einer Metallelektrode  $M$  in einer Elektrolytlösung mit den Ionen  $M^+$  und  $A^-$ ; verändert übernommen aus [17].

Gewichtung der Anteile der Ionen am Ladungsumsatz erfolgt. Die mit der Reaktion verbundenen Entropieänderung an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ist aus den partiellen molaren Entropien  $s_i$  der beteiligten Ionen gemäß Gleichung 2.15 zusammengesetzt [17]:

$$dS = (s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-} - s_{e^-}) d\xi \quad (2.15)$$

Ursache dieser Entropieänderung ist zum einen die mit der Reaktion verbundenen Wärmeänderung  $\delta q_{rev}$ , die wie zuvor geschildert der Peltierwärme  $\Pi$  entspricht. Daraus resultiert eine Änderung in der Entropie um:

$$\frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{\Pi}{T} d\xi \quad (2.16)$$

Neben dieser Entropieänderung, die auf die Peltierwärme der Reaktion zurückzuführen ist, kommt es aber auch immer zu einer Entropieänderung, die mit dem Transport der Ionen in Verbindung steht. Die gesamte, aus dem Transportprozess resultierende Entropieänderung  $\bar{\bar{S}}_i$  ist die Summe der partiellen molaren Entropien der Ionen  $s_i$  und der sogenannten Eastman-Transportentropie  $\hat{S}_i$  [18]:

$$\bar{\bar{S}}_i = s_i + \hat{S}_i \quad (2.17)$$

## 2.2. Wärmebeiträge zu der gemessenen Gesamtwärme

---

Der Ursprung der Eastman-Transportentropie liegt in den Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Lösungsmittelmolekülen. Aufgrund dieser Wechselwirkungen kommt es während der Wanderung der Ionen durch die Lösung zu einer ständigen Neuorientierung der Lösungsmittelmoleküle in der äußeren Solvatschale der Ionen. Damit geht eine Entropieänderung einher, die in Form einer Wärmeänderung von den wandernden Ionen transportiert wird. Es folgt für die gesamte Entropieänderung durch die Wärmeänderung und den Ionentransport

$$dS = \left( t^+ \bar{S}_{M^+} - t^- \bar{S}_{A^-} + \bar{S}_{e^-} + \frac{\Pi}{T} \right) d\xi \quad (2.18)$$

$$= \left( t^+ (s_{M^+} + \hat{S}_{M^+}) - t^- (s_{A^-} + \hat{S}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{S}_{e^-}) + \frac{\Pi}{T} \right) d\xi \quad (2.19)$$

Da es sich bei der Entropieänderung um eine Zustandsgröße handelt, kann die Entropieänderung aus Gleichung 2.15, die durch das Abfließen der elektrochemischen Reaktion hervorgerufen wird, mit dem vorherigen Ausdruck für  $dS$  gleichgesetzt werden:

$$dS = (s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-} - s_{e^-}) d\xi \quad (2.20)$$

$$= \left( t^+ (s_{M^+} + \hat{S}_{M^+}) - t^- (s_{A^-} + \hat{S}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{S}_{e^-}) + \frac{\Pi}{T} \right) d\xi \quad (2.21)$$

Daraus können die partiellen molaren Entropie gekürzt werden und es wird durch Umstellen nach  $\frac{\Pi}{T}$  der nachfolgende Ausdruck erhalten:

$$\frac{\Pi}{T} = (s_M + s_{A^-} - s_{e^-}) - (t^+ \hat{S}_{M^+} - t^- \hat{S}_{A^-} + \hat{S}_{e^-}) \quad (2.22)$$

Wird diese Gleichung wiederum mit der Temperatur multipliziert, kann der letzte Term auch über die Transportwärmern der einzelnen Ionen  $\hat{Q}_i$  ausgedrückt werden. Daraus ergibt sich der nachfolgende Ausdruck für die Peltierwärme, die, wie zuvor gezeigt, genau der mittels elektrochemischer Mikrokolorimetrie erhaltenen reversibel ausgetauschten Wärmeänderung entspricht:

$$\Pi = \delta q_{rev} = \underbrace{(s_M + s_{A^-} - s_{e^-}) T}_{\text{Reaktion}} - \underbrace{(t^+ \hat{Q}_{M^+} - t^- \hat{Q}_{A^-} + \hat{Q}_{e^-})}_{\text{Transport}} \quad (2.23)$$

Aus dieser Herleitung werden zwei wesentliche Aspekte deutlich. Zum einen, dass die Peltierwärme beziehungsweise die während einer Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme immer aus einem Wärmeanteil resultiert, der auf die Reaktionsentropie  $\Delta_R S$  zurückgeführt

werden kann und einem weiteren Wärmebeitrag, der durch den Transport der Ionen  $Q^*$  hervorgerufen wird. Mit  $Q^* = t^+ \hat{Q}_i^+ - t^- \hat{Q}_i^- + \hat{Q}_{e^-}$  kann Gleichung 2.23 auch vereinfacht ausgedrückt werden als:

$$\Pi = \delta q_{rev} = T \Delta_R S - Q^* \quad (2.24)$$

Der zweite Aspekt, der aus den letzten beiden Gleichungen hervorgeht, ist, dass der experimentell erhaltene Wert der reversibel ausgetauschten Wärme immer auch den Beitrag der Transportwärme beinhaltet. Demnach ist die korrekte Bestimmung der Reaktionsentropie der untersuchten Reaktion nur mit Kenntnis der Transportwärme möglich.

Für viele wässrige Systeme kann der Wert der Transportwärme in der Literatur nachgeschlagen beziehungsweise über die Eastman-Entropie berechnet werden [18]. Für nichtwässrige Systeme, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, sind diese Werte allerdings nicht bekannt. Basierend auf der nachfolgenden Näherung von Agar, können die Transportwärmern der Ionen dennoch abgeschätzt werden [18]:

$$\hat{Q}_i = \left( \frac{e^2 z_i^2}{2 h \varepsilon} \frac{\delta \ln \varepsilon}{\delta \ln T} \right) \cdot \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{r_s}{h} \right) \quad (2.25)$$

Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $z_i$  die Ladungszahl,  $h$  der geringste Abstand zwischen einem Ion und einem Lösungsmittelmolekül,  $r_s$  der Stokes-Radius des Ions und  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Voraussetzung für diese Näherung ist die Annahme einer sphärischen Symmetrie eines Ions in einem Lösungsmittel bei unendlicher Verdünnung, wobei das Lösungsmittel als Dielektrikum angesehen wird [18]. Für eine Vereinfachung kann  $r_s$  und  $h$  gleichgesetzt werden. Daraus resultiert für Gleichung 2.25 nach Überführung in SI-Einheiten:

$$\hat{Q}_i = - \frac{N_A}{\left( \sqrt{4 \pi \varepsilon_0} \right)^2} \cdot \frac{e_0^2 z_i^2}{2 r_s \varepsilon_r} \cdot \frac{T}{\varepsilon_r} \cdot \frac{\delta \varepsilon_r}{\delta T} \cdot \frac{1}{2} \quad (2.26)$$

Mit der Avogadro-Konstanten  $N_A$ , der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\varepsilon_0$ , der relativen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels  $\varepsilon_r$  und dessen Temperaturabhängigkeit  $\frac{\delta \varepsilon_r}{\delta T}$ , sind nun alle Größen in Gleichung 2.26 für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme bekannt. Dadurch ist es möglich, die jeweiligen Werte der Transportwärmern der Ionen näherungsweise anzugeben. Unter Vernachlässigung des Beitrags der Elektronen [19] kann über

$$Q^* = t^+ \hat{Q}^+ - t^- \hat{Q}^- \quad (2.27)$$

## 2.2. Wärmebeiträge zu der gemessenen Gesamtwärme

---

die gesamte Transportwärme  $Q^*$  beziehungsweise die Transportentropie  $\Delta_T S = \frac{Q^*}{T}$  und somit die Reaktionsentropien für die Natrium- beziehungsweise Magnesiumabscheidung in den verschiedenen Elektrolytlösungen bestimmt werden.

Anhand der in den vorherigen Abschnitten durchgeführten Herleitung und der Erläuterung der geltenden thermodynamischen Beziehungen für eine elektrochemische Reaktion in einer Halbzelle, kann als Abschluss dieses Kapitels die mittels elektrochemischer Mikrokolorimetrie gemessene, mit der Umgebung ausgetauschten Wärme folgendermaßen zusammengefasst werden:

$$\delta q = \underbrace{(T \Delta_R S - Q^*) d\xi}_{\delta q_{rev}} - \underbrace{z F |\eta| d\xi - I^2 R dt}_{\delta q_{irrev}} \quad (2.28)$$



## 3. Experimentelle Grundlagen der elektrochemischen Messmethoden

Im vorherigen Kapitel wurden die thermodynamischen Grundlagen geschildert, die für die Bestimmung der Reaktionsentropie anhand einer Wärmeänderung relevant sind. Des Weiteren wurde darauf eingegangen, aus welchen konkreten Beiträgen die mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie gemessene Wärmeänderung zusammengesetzt ist und die für die Berechnung der Reaktionsentropie berücksichtigt werden müssen. Im nun folgenden Kapitel soll zunächst das Messprinzip und der experimentelle Aufbau eines Mikrokalorimeters beschrieben werden. Des Weiteren werden die in dieser Arbeit eingesetzten Messmethoden anhand typischer Messergebnisse genauer geschildert und die Kalibrierung der Messdaten erläutert, aus der der gesuchte Wert der reversibel ausgetauschten Wärmeänderung erhalten wird.

### 3.1. Messprinzip

Die in dieser Arbeit dargestellten und diskutierten Ergebnisse der Natrium- und Magnesiumabscheidung beruhen auf zykl voltammetrischen und mikrokalorimetrischen Messungen. Beide Methoden dienen der Untersuchung elektrochemischer Prozesse. Wie in Kapitel 3.3.1 genauer geschildert, wird bei der Zykl voltammetrie der Stromverlauf in Abhängigkeit des Potentials einer Elektrode gemessen. Daraus können Informationen über den Ladungsfluss und somit über die mit der Reaktion verbundenen elektrischen Arbeit erhalten werden, wie es beispielsweise auch mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie möglich wäre. Die Zykl voltammetrie, wie auch weitere gängige Methoden zur Untersuchung des Strom-Potential-Zusammenhangs, sind allerdings auf ladungsabhängige Prozesse beschränkt [20]. Das bedeutet, dass bei solchen Messmethoden Reaktionen, die ohne äußeren Stromfluss ablaufen, nicht detektiert werden können. Ein Zugang zu solchen Prozessen bietet hingegen die Messung der mit einer elektrochemischen Reaktion verbundenen Wärmetönung. Die sich damit befassende Messmethode der Kalorimetrie wird in Bezug auf elektrochemische Systeme beispielsweise für die Untersuchung von Batterien genutzt [21]. Mittels konven-

tioneller Kalorimeter kann die Wärmetönung kompletter Batterien während des Ladebeziehungsweise Entladevorgangs gemessen werden. Die daraus erhaltenen Daten sind nicht nur hinsichtlich sicherheitstechnischer Aspekte relevant [22], sondern ermöglichen unter anderem die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität eines Elektrodenmaterials [23]. Bei dieser Messmethode entspricht der gemessene Wärmeeintrag allerdings der Summe der Wärmebeiträge aller ablaufenden Reaktionen. Es ist somit keine Separation der Beiträge zur Wärmeänderung möglich, die aus den Reaktionen an der Anode oder Kathode resultieren. Im Gegensatz dazu entspricht die Messung der Peltierwärme der Messung des Wärmeeintrags während einer elektrochemischen Reaktion an einer einzelnen Elektrode. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden von Bouty 1879 durchgeführt [16], der die Temperaturänderung an einer Elektrode während der Kupferabscheidung und -auflösung messen konnte. Die darauf aufbauenden Arbeiten zur Messung der Peltierwärme verschiedener elektrochemischer Reaktionen waren allerdings alle auf Prozesse beschränkt, die mit hohen elektrochemischen Umsätzen verbunden waren [24]. Die daraus resultierenden Temperaturänderungen im Millikelvin Bereich konnten beispielsweise mit Flüssigkeitsthermometern und Thermistoren gemessen werden [16, 25].

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode der elektrochemischen Mikrokalorimetrie hebt sich von den beiden zuvor genannten Methoden dahingehend ab, dass sie nicht nur die Messung der Wärmeänderung an einer einzelnen Elektrode ermöglicht, sondern auch die Untersuchung von Oberflächenprozessen erlaubt, die Temperaturänderungen von wenigen Mikrokkelvin bewirken. Solch eine hohe Sensitivität konnte durch die Arbeiten von Schuster et al. erreicht werden [26–29], die ein Mikrokalorimeter entwickelten, dessen Funktion auf einem dünnen Sensor-Elektroden-Aufbau mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit basiert. In Kombination mit nur kurzen Reaktionszeiten kann dadurch mittels eines pyroelektrischen Sensors die Temperaturänderung von Reaktionen gemessen werden, deren Stoffumsätze unter einer Monolage liegen können.

Bei dem verwendeten Sensor handelt es sich um einen  $\text{LiTaO}_3$ -Einkristall. Dieser besitzt aufgrund seiner kristallographischen Eigenschaften ein permanentes elektrisches Dipolmoment [30, 31]. Kommt es aufgrund einer Reaktion zu einer Temperaturänderung, bewirkt diese die elektrische Aufladung der Oberfläche, woraus eine Potentialdifferenz zwischen Ober- und Unterseite des Sensors resultiert. Durch eine Kontaktierung beider Seiten mittels metallischer Elektroden kann diese Ladung erfasst werden. Der damit verbundene Stromfluss dient als direktes Maß für die durch eine Reaktion hervorgerufene Temperaturänderung. An dieser Stelle gilt zu erwähnen, dass pyroelektrische Materialien immer auch piezoelektrische Eigenschaften besitzen. Dies bedeutet, dass die beschriebenen Effekte auch aufgrund mecha-

### 3.1. Messprinzip

nischer Verspannung hervorgerufen werden können und sich somit auf das Messsignal des Sensors auswirken können, was bei der späteren Diskussion der Messergebnisse relevant wird. Des Weiteren sind für die Genauigkeit der Messmethode kurze Reaktionszeiten ( $\Delta t = 10$  ms) erforderlich, um zu vermeiden, dass es zu einem Wärmefluss in den Elektrolyten kommt. Dies rechtfertigt die Vernachlässigung der Joule'schen Wärme bei der späteren Auswertung der erhaltenen Ergebnisse. Die Kombination aus dem pyroelektrischen Sensor, dem dünnen Sensor-Elektroden-Aufbau, sowie der kurzen Reaktionszeiten ermöglicht es, die Gesamtwärme der an der Oberfläche einer Elektrode ablaufenden Reaktion mit hoher Sensitivität zu erfassen. Für einen Vergleich der verschiedenen Methoden der Wärmemessungen sind deren relevanten Eigenschaften in Tabelle 3.1 gegenübergestellt.

Tabelle 3.1.: Vergleich relevanter Eigenschaften der verschiedenen kalorimetrischen Messmethoden für die Untersuchung elektrochemischer Prozesse.

|                    | Kalorimetrie an Batterien [21]                                              | Kalorimetrie an Halbzellen                                       | Mikrokalorimetrie an Halbzellen                                                             |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Was wird gemessen? | $\Delta q$ der Gesamtzelle beim Be-/ Entladen                               | $\Delta q$ einer Elektrode (z.B. Metallbulkabscheidung)          | $\Delta q$ einer Elektrode (z.B. Cu-UPD auf Au)                                             |
| Wie?               | z.B. adiabatische Kalorimeter                                               | Flüssigkeitsthermometer, Thermistor                              | pyroelektrischer Sensor                                                                     |
| $\Delta T$         | > K [32]                                                                    | mK                                                               | $\mu$ K                                                                                     |
| Messdauer          | > 1 min                                                                     | s-min                                                            | < 1 s                                                                                       |
| zugängliche Größen | u.a. Wärmekapazitäten, Aktivierungsenergie, $\Delta_R S$ der Gesamtreaktion | u.a. Reaktionsentropien bei hohen Stoffumsätzen, Transportwärmen | u.a. Reaktionsentropien bei kleinen Stoffumsätzen, Koordinationszahlen solvatisierter Ionen |

Anhand der elektrochemischen Mikrokalorimetrie ist es also nicht nur möglich, Informationen über Prozesse zu erhalten, die ladungsneutrale Reaktionsschritte enthalten, sondern auch die Wärmeänderung elektrochemischer Reaktionen in einer Halbzelle zu messen, die lediglich geringe Stoffumsätze bewirken.

## 3.2. Experimenteller Aufbau der Messapparatur

Der für die zuvor geschilderte Empfindlichkeit erforderliche Aufbau wird nachfolgend beschrieben. Die Funktion des Kalorimeters beruht auf den Arbeiten von Frittmann et al. [28, 33], sowie den Anpassungen von Lindner an die Bedingungen für Messungen in nicht-wässrigen Systemen [34, 35]. Die Apparatur wurde für die Untersuchung der Natrium-beziehungsweise Magnesiumabscheidung im Rahmen der vorliegenden Arbeit entsprechend modifiziert.

Der Aufbau der elektrochemischen Zelle erfolgt in einem Messingblock auf einem Edelstahl-Flansch, der es ermöglicht, dass die Zelle an die Unterseite einer Glovebox geschraubt werden kann. Somit kann mit der Zelle sowohl an Luft, als auch unter Argonatmosphäre gearbeitet werden. Dies ist aus mehreren Gründen erforderlich. Zum einen sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektrolytlösungen luftempfindlich und bereits geringe Verunreinigungen an Wasser oder Sauerstoff in der Lösung können sich negativ auf die Messungen auswirken. Des Weiteren reagieren Natrium und Magnesium spontan mit Luftsauerstoff und Wasser, weshalb diese unter Argonatmosphäre gelagert und in die Zelle verbaut werden müssen. Die Durchführung der mikrokalorimetrischen Messungen sollte hingegen abgekoppelt von der Glovebox durchgeführt werden, um zu vermeiden, dass mechanische Störschwingungen aufgrund der Glovebox auf dem Sensorsignal gemessen werden.

Die Messapparatur ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. In den Messingblock auf dem Flansch ist über einen Sockel aus Polyetheretherketon (PEEK) der pyroelektrische Sensor verlötet, über den die Wärmedetektion erfolgt. Direkt auf den Sensor folgt zunächst ein 50  $\mu\text{m}$  dickes Saphirplättchen, das zur Verringerung mechanischer Verspannungen beiträgt. Darauf wird die Arbeitselektrode positioniert, die im Folgenden auch als Substrat bezeichnet wird. Auf das jeweilige Substrat wird vor den mikrokalorimetrischen Messungen eine dicke Schicht Natrium beziehungsweise Magnesium (= „Bulkschicht“) elektrochemisch abgeschieden (s. Kapitel 4.2.1, 4.2.2 und Kapitel 5.2.2). In Abhängigkeit des Experimentes werden als Substrat für die Natriumabscheidung eine glatte Kupferfolie (Dicke = 50  $\mu\text{m}$ , 99,9955 +% Advent Research Materials Ltd.), eine dendritische Kupferfolie (Dicke < 50  $\mu\text{m}$ , Carl Schlenk, Roth) oder ein Saphirplättchen (Dicke = 50  $\mu\text{m}$ , Kyburz Sapphire), das mit einer 250 nm dicken Schicht Gold bedampft wurde, verwendet. Auf die morphologischen Unterschiede der Kupferoberflächen wird in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 genauer eingegangen. Beide Kupferfolien werden vor dem Einbau in Ethanol gereinigt und in einem Stickstoff-Strom getrocknet. Das Gold-Saphirplättchen wird in einer Butangasflamme getempert. Für die Magnesiumab-

### 3.2. Experimenteller Aufbau der Messapparatur

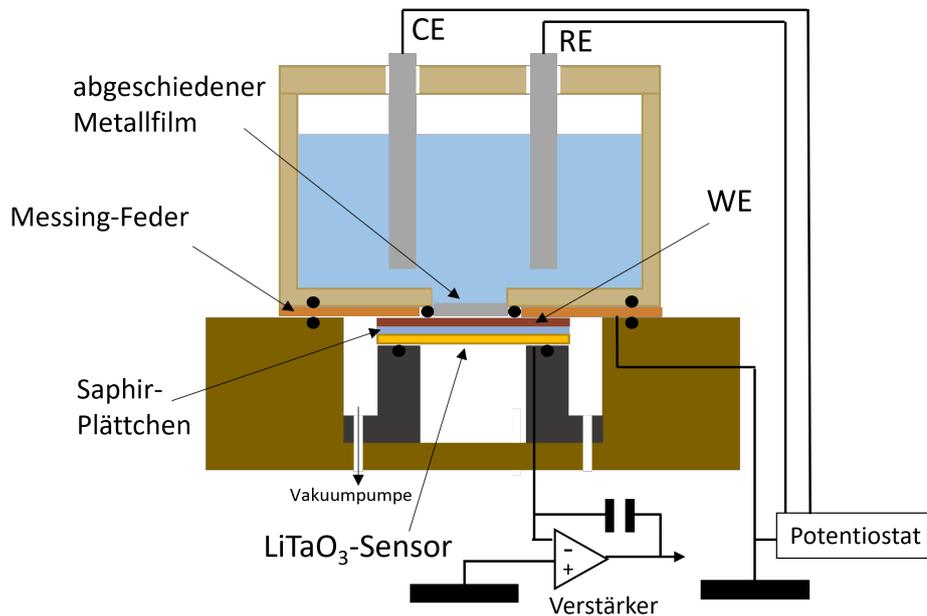


Abbildung 3.1.: Schematische Abbildung des Mikrokalorimeters mit der elektrochemischen Zelle, der Arbeitselektrode (WE), sowie der Referenz- (RE) und Gegen- elektrode (CE). Die Wärmemessung erfolgt über den an der Unterseite der Arbeitselektrode befindlichen Temperatursensor.

scheidung wird als Substrat eine Platinfolie (Dicke= 50  $\mu\text{m}$ ,  $\geq 99,99\%$ , Thermo Scientific) verwendet, die in Caro'scher Säure (3:1 Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid) und ultrareinem Wasser gereinigt ( $\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) und ebenfalls in einer Butangasflamme getrocknet wird. Sowohl zwischen Sensor und Saphirplättchen, als auch zwischen Saphirplättchen und Substrat wird jeweils ein Tropfen Öl aufgetragen, um den thermischen Kontakt zu verbessern. Zusätzlich wird für die Steigerung der Wärmeleitfähigkeit des Aufbaus der Hohlraum zwischen Sensor und Arbeitselektrode beziehungsweise Substrat mittels einer Drehschieberpumpe evakuiert. Für den elektrischen Kontakt wiederum wird auf die Arbeitselektrode ein Messing-Ring und eine Messingfeder mit einer mittigen, kreisförmigen Aussparung ( $\varnothing = 7 \text{ mm}$ ) aufgebracht. Um den Sensor-Elektroden-Aufbau gegenüber der Zelle beziehungsweise des Elektrolyten abzudichten, wird in diese Aussparung ein Viton O-Ring mit einem Innendurchmesser von 5 mm positioniert. Dieser wurde zuvor in Caro'scher Säure gereinigt und für mindestens 12 Stunden bei 100 °C in einem Trockenschrank (Dry-Line, VWR) getrocknet. Auf die Messingfeder mit dem O-Ring wird die Zelle aus PEEK und einem Fassungsvermögen von 3,5 ml verschraubt, die eine identische, mittige Aussparung wie die Feder besitzt. Dadurch wird für das Substrat eine freie Oberfläche von 0,2 cm<sup>2</sup> erhalten. Die Zelle wurde vor jedem Aufbau mit Aceton im Ultraschallbad für 30 Minuten gereinigt,

im Wasserbad mit ultrareinem Wasser ausgekocht und ebenfalls für mindestens 12 Stunden im Trockenschrank gelagert.

Der bis zu diesem Schritt beschriebene Aufbau erfolgt an Luft. Anschließend wird die gesamte Messapparatur mit der Unterseite der Glovebox verschraubt und die eingeschlossene Atmosphäre mehrmals evakuiert und mit Argon geflutet. Das Einfüllen des Elektrolyten sowie die Anbringung der Referenz- und Gegenelektrode erfolgt anschließend unter Argonatmosphäre in der Glovebox (Glovebox systems GS Mega, < 0,5 ppm O<sub>2</sub>, < 0,5 ppm H<sub>2</sub>O).

#### 3.2.1. Präparation der Elektrolytlösungen

Die elektrochemischen Messungen zur Natriumabscheidung wurden in den drei nachfolgenden Elektrolytlösungen durchgeführt:

- 1 M NaPF<sub>6</sub> in Diglyme  
(Natriumhexafluorophosphat in Bis(2-methoxyethyl)ether)
- 1 M NaPF<sub>6</sub> in Tetraglyme  
(Natriumhexafluorophosphat in Bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]ether)
- 1 M NaClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat  
(Natriumperchlorat in 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on)

Die 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> (99 +%, Alfa Aesar) in Diglyme (99 +%, Sigma Aldrich) wurde von der Gruppe von Reiner Mönig (IAM-MMI, KIT) bereitgestellt und in zwei verschiedenen Ansätzen, wie folgt, synthetisiert:

Für beide Ansätze wurde zunächst das Salz für mindestens 24 Stunden bei 100 °C unter Vakuum getrocknet. Im ersten Ansatz wurde das getrocknete Salz mit Diglyme ohne weitere Aufarbeitung gemischt. Für den zweiten Ansatz wurde Diglyme für eine zusätzliche Trocknung zwei Wochen über einem Molekularsieb (4 Å, Alfa Aesar) gelagert und anschließend mit dem getrockneten Salz gemischt.

Für die 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> (99 +%, Alfa Aesar) in Tetraglyme (≥99,7 %, Sigma Aldrich) wurden sowohl das Salz als auch das Lösungsmittel bei einem Druck von ungefähr  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar und 85 °C für mindestens 1 Stunde getrocknet. Beide Komponenten wurden unter Luftausschluss in die Glovebox überführt und dort miteinander vermischt.

Die 1 M Lösung NaClO<sub>4</sub> (98,0–102,0 %, Alfa Aesar) in Propylencarbonat (99,5 %, anhydrous, Thermo Scientific) wurde von der Gruppe von Christine Kranz (IABC, Universität Ulm) zur Verfügung gestellt. Für die Synthese wurde das Lösungsmittel ohne weitere Trocknung verwendet. NaClO<sub>4</sub> wurde für 24 Stunden bei 100 °C getrocknet. Das Salz wurde anschließend unter Rühren für 12 Stunden in Propylencarbonat gelöst.

Für die elektrochemischen Messungen der Magnesiumabscheidung wurden die folgenden Elektrolytlösungen verwendet:

- 0,3 M  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme  
(Magnesium-Bis[tetrakis(hexafluoroisopropoxy)borat] in 1,2-Dimethoxyethan)
- 0,3 M  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme + 10 mM  $\text{Mg}(\text{BH})_4$   
(Magnesiumborhydrid)

Beide Lösungen wurden von der Gruppe von Zhirong Zhao-Karger (INT, KIT) bereitgestellt. Das erste System wurde über zwei verschiedene Synthesewege präpariert. Der erste Ansatz erfolgte gemäß [13]. Für den zweiten Ansatz wurde eine modifizierte, absolut chloridfreie Synthese durchgeführt. Die Synthese des zweiten Systems mit Magnesiumborhydrid erfolgte ebenfalls in der Gruppe von Zhirong Zhao-Karger entsprechend dem Vorgehen in [36]. Alle Elektrolytlösungen wurden unter Argonatmosphäre in einer Glovebox gelagert.

#### 3.2.2. Präparation der Elektroden

##### Präparation der Goldoberfläche

Neben der Verwendung dendritischer und glatter Kupferfolie, wurden für die Untersuchung der Natriumabscheidung auch Gold-Saphiroberflächen als Substrat verwendet. Für deren Präparation werden zunächst 50  $\mu\text{m}$  dicke Saphirplättchen mit Caro'scher Säure und ultrareinem Wasser gereinigt, in ultrareinem Wasser ausgekocht und in einer Butangasflamme getrocknet. Anschließend werden die Saphirplättchen in einer UHV-Aufdampfkammer bei einem Druck unter  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar mit einer 250 nm dicken Schicht Gold bedampft. Vor Verwendung wurden die so präparierten Oberflächen zur Beseitigung möglicher Verunreinigungen in einer Butangasflamme getempert.

##### Präparation der Natriumelektroden

Für die Untersuchung der Metallabscheidung anhand mikrokolorimetrischer Messungen ist die Verwendung von Elektroden erforderlich, die sowohl eine hohe Reinheit besitzen, als auch für den experimentellen Aufbau geeignet und in ihrer Beschaffenheit gut zu reproduzieren sind. Da Natrium hinsichtlich dieser Kriterien kommerziell nicht erhältlich ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Präparation entwickelt, die es ermöglicht, Natrium in Form von 1 mm dicken Drähten als Gegen- und Referenzelektroden in einer elektrochemischen Zelle zu verwenden.

Dafür wird zunächst eine 1 g Ampulle Natrium (99,95 %, Alfa Aesar) in der Glovebox unter

Argonatmosphäre mit einem Glasschneider aufgebrochen. Daran anschließend wird diese in einem Heizblock mit für die Ampullen passenden, zylindrischen Bohrungen bei ca. 110 °C ebenfalls in der Glovebox geschmolzen. Nach Verflüssigung des Natriums wird dieses aus den Ampullen in eine 1 ml Glasspritze aufgezogen (Fortuna Optima, VWR). Die Einlasstülle der Spritze wurde zuvor auf einen Innendurchmesser von 1 mm aufgebohrt und deren Vorderseite poliert, um scharfe Lochkanten im Glas zu beseitigen. Vor Verwendung wurden die Spritzen in Caro'scher Säure gereinigt und bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet, um Verunreinigungen des reinen Natriums zu vermeiden. Das in die Spritze aufgezogene Natrium wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Da es nicht möglich ist das Natrium von Hand aus der Spritze in die gewünschte Form zu drücken, wird diese zunächst in eine an die Maße der Spritze angepasste Halterung eingebaut. Diese ist in Abbildung 3.2a und Abbildung 3.2b als Querschnitt mit eingebauter Spritze gezeigt. Der Spindelmechanismus

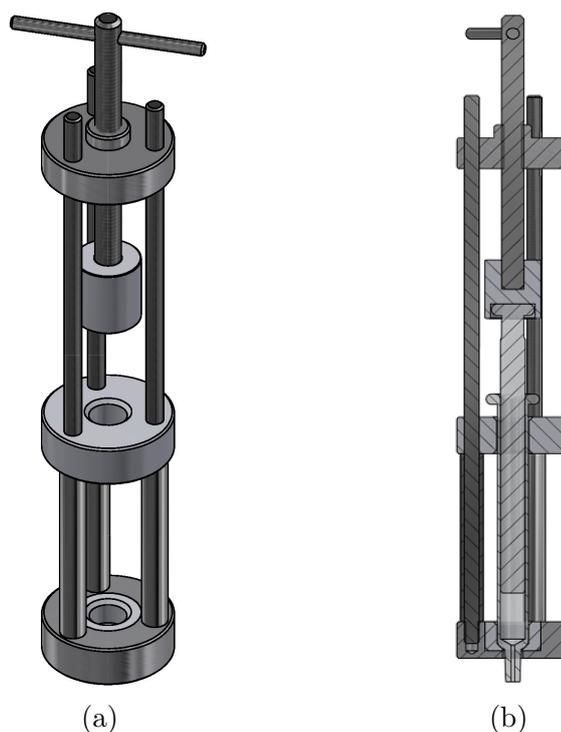


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Halterung der Glasspritze in der Gesamtansicht (a) und als Querschnitt mit eingebauter Glasspritze (b). Der Spindelmechanismus ermöglicht es das in der Spritze aufgezogene Natrium als Draht mit einem Durchmesser von 1 mm zu formen.

ermöglichte es, mit geringem Kraftaufwand Natrium in Form von 1 mm dicken Drähten aus der Spritze herauszudrücken. Um zu verhindern, dass die Spritze durch den Druck zerbricht, befindet sich an der Unterseite der Halterung eine an die Kanüle angepasste Einlassung aus

### 3.2. Experimenteller Aufbau der Messapparatur

---

Teflon, um den Druck gleichmäßig auf die Spritze zu verteilen. Auf diese Weise kann sowohl für die Referenz- als auch die Gegenelektrode jeweils ein circa 2 cm langer Natriumdraht erhalten werden.

Eine weitere Problematik metallischen Natriums ist dessen Handhabung beziehungsweise dessen leichte Verformbarkeit, weshalb die elektrische Kontaktierung nicht über gängige Kontaktpins möglich ist. Daher wurde ein spezieller Zelleckel aus PEEK entwickelt, wie er in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Neben zwei Bohrungen für die beiden Natriumdrähte

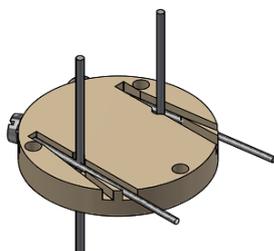


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung des Zelleckels zur Befestigung und Kontaktierung der Natriumreferenz- und Gegenelektrode.

sind an diesen zwei gespannte Edelstahldrähte angebracht. Vor Verwendung des Deckels wurde dieser in Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt ( $t = 30$  min), ausgekocht und im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Einfädeln der Drähte kann das Natrium über einen einfachen Spannmechanismus festgeklemmt und über die Edelstahldrähte kontaktiert werden. Anschließend wird der jeweilige Elektrolyt in die Zelle gefüllt, der Deckel mit den Elektroden mit der Zelle verschraubt und die gesamte Apparatur mit einem weiteren gasdichten Messingdeckel verschlossen. Danach kann die Messapparatur von der Glovebox getrennt werden, ohne dass das Natrium oder der Elektrolyt mit der Luft-Atmosphäre in Kontakt kommen kann. Die folgenden mikrokolorimetrischen Messungen können dadurch außerhalb der Glovebox durchgeführt werden, was mögliche Störeinflüsse auf das Sensorsignal verringert. Alle in Kapitel 4 genannten Potentiale sind gegen Natrium als Referenzelektrode angegeben.

#### **Präparation der Magnesiumelektroden**

Für die mikrokolorimetrischen Messungen der Magnesiumabscheidung wird Magnesiumdraht (99,9+%, GoodFellow) mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet. Für die Referenzelektrode wird dieser auf eine Länge von ca. 2 cm zugeschnitten. Für die Gegenelektrode ist eine möglichst große Oberfläche erforderlich, weshalb hierfür der Magnesiumdraht als Ring

geformt wird. Um die natürliche Oxidschicht auf der Magnesiumoberfläche zu entfernen, werden die Drähte vor Verwendung mit einer Keramik Klinge freige kratzt. Die Anbringung beider Elektroden auf der Zelle erfolgt über den in Abbildung 3.4 gezeigten Deckel. Dieser besitzt neben zwei vertikalen Bohrungen für die Magnesiumdrähte jeweils auch zwei seitliche, horizontale Bohrungen. Durch diese seitlichen Bohrungen können die beiden Elektroden

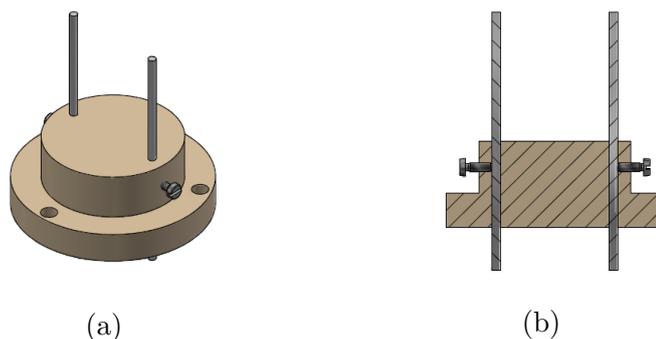


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des Zelldeckels zur Befestigung und Kontaktierung der Magnesiumreferenz- und Gegenelektrode in der Gesamtansicht (a), und als Querschnitt (b).

über angespitzte Schrauben zum einen befestigt, aber auch elektrisch kontaktiert werden. Anschließend wird die Zelle mit dem Elektrolyten befüllt, mit dem Elektrodendeckel sowie dem gasdichten Messingdeckel verschlossen und für die elektrochemischen Experimente von der Glovebox getrennt. Alle in Kapitel 5 genannten und diskutierten Potentiale sind gegen das  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$  Gleichgewichtspotential gemessen.

### 3.3. Elektrochemische Messungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung der Natrium- und Magnesiumabscheidung erfolgte über zykl voltammometrische sowie mikrokalorimetrische Messungen in den verschiedenen Systemen. Ein typisches Experiment bestand dabei, abhängig des konkreten Messprotokolls, aus mehreren solcher Messungen ohne Wechsel der Arbeitselektrode. Im Nachfolgenden werden die Begriffe „Messtag“ und „Experiment“ synonym verwendet. Eine Messung hingegen entspricht der Aufnahme eines Zykl voltammogramms beziehungsweise einer einzelnen mikrokalorimetrischen Messung bestehend aus mehreren Potentialpulsen mit zunehmender Pulsamplitude. Vor jedem Experiment wird die Messapparatur, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, neu aufgebaut und die Elektroden entsprechend dem Vorgehen in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 beziehungsweise 5.2 präpariert. Zusätzlich ist eine weitere Gemeinsamkeit aller Experimente die Aufnahme eines Zykl voltammogramms auf dem

ursprünglichen Substrat zu Beginn des Messtages sowie die Kalibrierung des Kalorimeters am Ende des Messtages. Die Kalibrierung des Kalorimeters ist zum einen erforderlich, um die durch die mikrokalorimetrischen Experimente gemessene Wärmeänderungen in absolute Einheiten zu überführen. Des Weiteren ist eine Kalibrierung auch hinsichtlich des zeitlichen Verhaltens des Wärmeeintrags relevant, um die Gesamtwärme der Reaktion korrekt zu erfassen.

Im Nachfolgenden sollen nun zunächst typische Messergebnisse der Zyklovoltammetrie sowie der Mikrokalorimetrie erläutert werden, bevor anschließend auf die Kalibrierung des experimentellen Aufbaus und die Auswertung der Messwerte eingegangen wird.

#### 3.3.1. Zyklovoltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie handelt es sich um eine der gängigsten Methoden, um Erkenntnisse über die Reaktivität eines elektrochemischen Systems zu erhalten [15]. Das Prinzip beruht dabei auf der Messung der Stromantwort einer Elektrode bei sich linear änderndem Potential innerhalb zweier festgelegter Grenzen. Somit ist es möglich, über einen weiten Potentialbereich den Einfluss des Potentials und der Zeit auf den Strom zu untersuchen [37, 38]. Für die Veranschaulichung typischer Messergebnisse, die in Form einer Strom-Potential-Kurve erhalten werden, ist solch ein Zyklovoltammogramm (englisch: *cyclic voltammogram*, CV) einer 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf einer Goldoberfläche in Abbildung 3.5 dargestellt.

Ausgehend von einem Startpotential, bei dem im Allgemeinen keine Elektrodenprozesse stattfinden sollten, wird das Potential mit einer festgelegten Scangeschwindigkeit in negative Potentialrichtung verringert. In dem hier gezeigten Beispiel wurde als Ausgangspotential das Gleichgewichtspotential der Reaktion gewählt (0 V gegen Platin), was dem Potential entspricht, an dem kein äußerer Stromfluss gemessen werden kann (englisch: *open circuit potential*, OCP). Die Scangeschwindigkeit betrug  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Sind in dem untersuchten System elektrochemisch aktive Verbindungen vorhanden, sollte sich bei einem bestimmten Potential ein kathodischer Strompeak bilden, der der Reduktion der vorliegenden Spezies entspricht. In dem hier gezeigten Beispiel kann der bei  $-0,11 \text{ V}$  gemessene Peak auf die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  zurückgeführt werden. Anschließend steigt der Strom wieder an und es kommt zur Einstellung eines Grenzstroms, der auf die Diffusionslimitierung der Reaktion zurückgeführt werden kann. Nach Erreichen der kathodischen Potentialgrenze bei  $-0,22 \text{ V}$  wird der Stromverlauf in positive Potentialrichtung gemessen, wobei ein anodischer Peak aus der Oxidation der zuvor reduzierten Spezies resultieren sollte. Solch ein anodischer Peak kann hier bei einem Potential von  $+0,11 \text{ V}$  durch die  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation gemessen

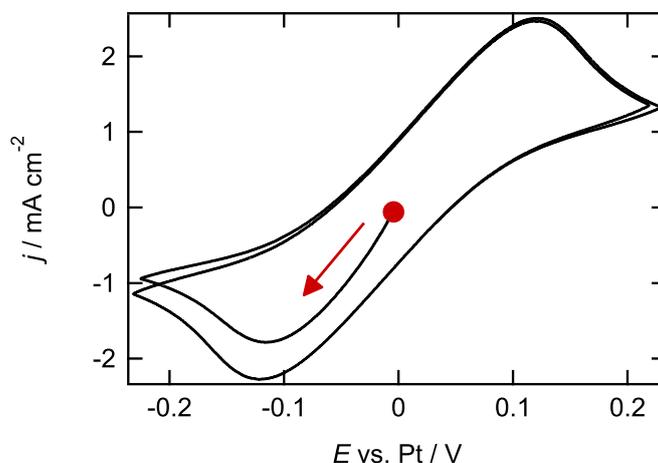


Abbildung 3.5.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf einer Goldoberfläche mit einer Scangeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Die Aufzeichnung erfolgte ausgehend vom OCP (roter Punkt) in negative Potentialrichtung.

werden. Das Potential wurde bis zu einer anodischen Grenze von  $+0,22 \text{ V}$  weiter erhöht und anschließend wieder in negativer Richtung umgekehrt. Die Messung solcher Zyklen wurde bis zu der Stabilisierung des Strom-Potential-Verlaufs wiederholt. Durch die zyklische Voltammetrie sind aus einer einzigen Messung nicht nur Informationen über die Oxidations- und Reduktionspotentiale einer Spezies zugänglich, sondern beispielsweise auch zu deren kinetischen Verhalten, was durch Änderung der Scangeschwindigkeit erreicht werden kann [37].

Im Rahmen dieser Arbeit werden Zyklovoltammogramme zum einen zu Beginn jeder Messung dafür genutzt, um Informationen über den Zustand des untersuchten Systems bei Verwendung der unterschiedlichen Substrate zu erhalten. Zum anderen wird diese Messmethode aber auch als Reinigungs- beziehungsweise Aktivierungsschritt genutzt, der für die Präparation der Platin- beziehungsweise Magnesiumoberfläche für die Magnesiumabscheidung erforderlich ist. Auf die Durchführung dieser Aktivierungszyklen wird in Kapitel 5.2 genauer eingegangen. Somit konnte in der vorliegenden Arbeit die zyklische Voltammetrie als einfache, aber effektive Methode für die Analyse der Elektrodenoberflächen genutzt werden.

### 3.3.2. Elektrochemische Mikrokalorimetrie

Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ermöglicht die elektrochemische Mikrokalorimetrie die Messung der reversibel ausgetauschten Wärme während einer elektrochemischen Reaktion in einer Halbzelle. Hinsichtlich der experimentellen Durchführungen kann die dafür erforderliche Auslenkung des Systems aus dem Gleichgewicht über das Anlegen kurzer Strompulse oder Potentialpulse erfolgen. Des Weiteren ist es möglich Messungen bei einem konstanten Ausgangszustand beziehungsweise Oberflächenzustand durchzuführen, aber auch bei sich kontinuierlich ändernden Startpotential. Da in dieser Arbeit im Wesentlichen mit ersterer Methode gearbeitet wird, wird nachfolgend auf die Erklärung dieser Messmethode beziehungsweise die Auswertung der daraus erhaltenen Daten eingegangen. Die Messung mit sich kontinuierlich änderndem Ausgangspotential wird in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Typische aus einem mikrokalorimetrischen Experiment erhaltenen Daten sollen anhand Abbildung 3.6 für einen Strompuls geschildert werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass unabhängig der spezifischen Messmethode (Anlegen eines Strompulses oder eines Potentialpulses) für jeden Puls der damit verbundene Verlauf des Potentials, des Stroms sowie der Temperaturänderung aufgezeichnet werden. Im Ausgangszustand liegt bei allen gezeigten Messreihen

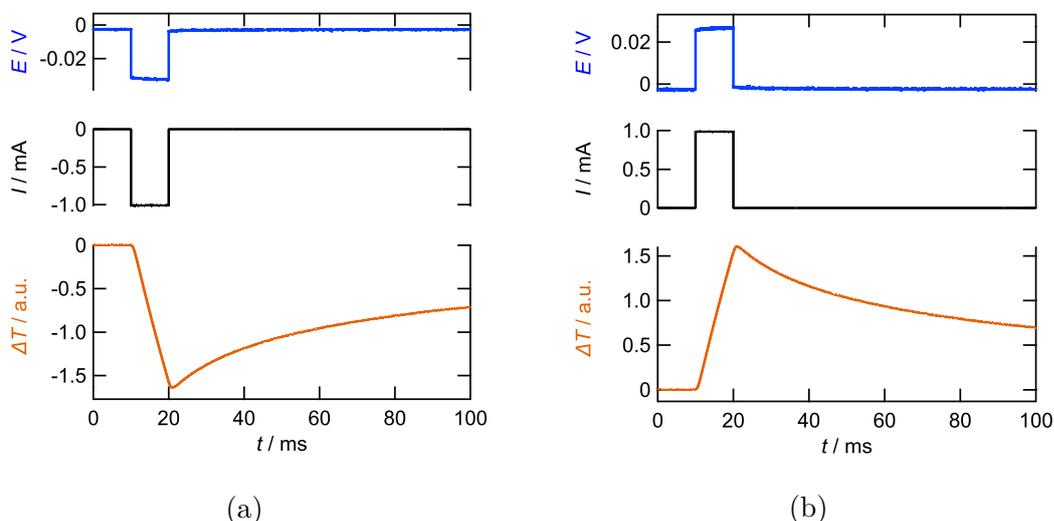


Abbildung 3.6.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (orange) für Strompulse ( $\Delta t = 10\text{ ms}$ ) mit Amplituden von  $-1\text{ mA}$  (a) und  $+1\text{ mA}$  (b) in einer  $0,1\text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf einer Goldoberfläche ausgehend vom OCP von ca.  $0\text{ V}$ .

das OCP vor, was dem Zustand ohne äußeren Stromfluss entspricht. Wird ausgehend davon die Datenaufzeichnung gestartet, erfolgt zunächst für  $10\text{ ms}$  die Messung des Potentials (blau), des Stroms (schwarz) sowie der Temperatur (orange) in diesem Grundzustand.

Darauffolgend wird bei  $t = 10$  ms in dem hier gezeigten Beispielen ein Strom mit einer Amplitude von  $\pm 1$  mA für 10 ms angelegt und die damit verbundene Änderung des Potentials sowie der Temperatur aufgezeichnet. Ab  $t = 20$  ms wird das System vom äußeren Stromkreis getrennt und die Potential- und Wärmetransienten können anschließend wieder auf ihren Wert im Gleichgewichtszustand relaxieren. Die Datenaufzeichnung erfolgt für insgesamt 1 s, wobei in Abbildung 3.6 für eine bessere Übersicht lediglich die ersten 100 ms gezeigt sind. Bei einer schnellen Reaktion sollte das Maximum beziehungsweise Minimum der Temperaturtransiente mit dem Ende des Pulses zusammentreffen. Des Weiteren sollte bei einer reversibel ablaufende Reaktion sich durch Anlegen einer positiven Amplitude der Verlauf aller Transienten exakt entgegengesetzt dem Verlauf bei einer negativen Amplitude verhalten, wie es in Abbildung 3.6b für eine Auslenkung um  $+1$  mA zu sehen ist. Eine Messreihe besteht typischerweise aus mehreren solcher aufeinanderfolgender Pulse. Dabei wird stetig das Vorzeichen der Amplituden gewechselt und deren Betrag kontinuierlich erhöht. Bei der Durchführung von Messreihen mittels Strompulsen wurden abhängig des untersuchten Systems Amplituden von  $|\eta| = 0,025$  mA bis maximal  $|\eta| = 3$  mA angelegt. Bei Messreihen mit Potentialpulsen lagen deren Amplituden zwischen 0,05 V und 0,3 V. Jede Amplitude wurde mit jedem Vorzeichen mindestens dreimal gemessen.

## 3.4. Kalibrierung des Kalorimeters

Neben dem Verlauf der mit der Reaktion verbundenen Potential- beziehungsweise Stromtransienten, ist die entscheidende Messgröße der mikrokalorimetrischen Experimente die Temperaturänderung der Elektrode. Aus den in Abbildung 3.6 gezeigten Temperaturtransienten kann allerdings noch kein absoluter Wert für die gesamte, nach Ende der Reaktion ausgetauschte Wärme angegeben werden. Dafür ist die Kalibrierung des Systems hinsichtlich zweier Aspekte erforderlich. Zum einen, um die Messdaten der Temperaturänderung in absolute Werte zu überführen, zum anderen, um zu gewährleisten, dass der gesamte Wärmeeintrag der Reaktion vollständig erfasst wird. Beispielsweise kann es durch einen schlechten Wärmekontakt innerhalb des Sensor-Elektroden-Aufbaus zu einer verringerten Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Messapparatur kommen. Andererseits kann aber auch eine langsame elektrochemische Reaktion zu einem Wärmeeintrag nach Ende des Potentialpulses führen, was im Folgenden als verzögerter Wärmeeintrag bezeichnet wird. In beiden Fällen würde das Maximum der Temperaturänderung nicht bei  $t = 20$  ms liegen und das von Etzel et al. beschriebene Vorgehen für die Bestimmung der Wärme aus dem Temperaturmaximum bei Pulsende würde die Gesamtwärme der Reaktion nicht adäquat

### 3.4. Kalibrierung des Kalorimeters

---

wiedergeben [26]. Wie Bickel und Frittmann allerdings zeigten [27, 28, 33], kann aufgrund der Tatsache, dass die Wärmeleitfähigkeit als lineare, partielle Differentialgleichung beschrieben werden kann, dennoch der Gesamtwärmeeintrag während einer Reaktion korrekt erfasst werden. Das bedeutet, dass die experimentell erhaltene Temperaturtransiente aus vielen, einzelnen Wärmepulsantworten zusammengesetzt werden kann. Dafür ist es erforderlich, die Wärmepulsantwort des Kalorimeters präzise zu kennen.

Hinsichtlich der praktischen Umsetzung ist dies zum einen durch Bestrahlung der Elektrode mit kurzen, 2 ms langen Laserpuls möglich. Aufgrund der konstant eingestrahlten Energiemenge bewirken solche Laserpulse lediglich während der Bestrahlung der Elektrode die Erwärmung des Sensors. Zum anderen können auch 2 ms lange Strompulse in einer 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf einer Goldoberfläche genutzt werden. In diesem System läuft durch Anlegen eines Strompulses eine schnelle Elektronentransferreaktion mit hohen Wärmeeinträgen ab. Bei beiden Methoden sollte bei einem akkuraten Messaufbau der Wärmeeintrag ausschließlich zwischen  $t = 10$  ms und  $t = 12$  ms stattfinden. Um den zeitlichen Verlauf der experimentellen Temperaturtransienten bis zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  der Messung anhand dieser einzelnen Laser- oder Strompulse nachzubilden, werden so viele dieser Pulse aufsummiert, bis deren Temperaturverlauf mit dem des Experimentes übereinstimmt. Dies erfolgt über die Anpassung der Amplituden der einzelnen Laser- beziehungsweise Strompulse. Die Amplituden entsprechen dabei dem Wärmefluss während der einzelnen Pulse. Durch die Summation der Amplituden beziehungsweise des Wärmeflusses kann wiederum die Gesamtwärme der Reaktion bei dem jeweils gewählten Zeitpunkt  $t$  der Messung erhalten werden.

In Abbildung 3.7 sind die zuvor beschriebenen Transienten in einer  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung nach Durchführung dieser Kalibrierungsmethode mit 45 Laserpuls bis  $t = 100$  ms dargestellt. Zusätzlich zu den bereits gezeigten Transienten des Potentials, des Stroms und der Temperatur, sind nun auch der Wärmefluss (grün) und die damit verbundene Wärme (rot) in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen sowie die Anpassung der Wärmetransienten mittels des Laserpulses. Daraus wird ersichtlich, dass anhand der durchgeführten Kalibrierungsmethode die experimentelle Temperaturtransiente sehr gut durch den Laserpuls nachgebildet werden kann (schwarze Hinterlegung der Temperaturtransienten). Des Weiteren kann in diesem System aufgrund eines schnellen Elektronentransfers, der nach Ende des Stromflusses abgeschlossen ist, ab  $t = 20$  ms kein Wärmefluss mehr gemessen werden und die Werte der Gesamtwärme verlaufen konstant. Somit korrelieren die Transienten dieser beiden Größen mit den Ergebnissen der Temperaturtransienten, dass in dem hier gezeigten Beispiel die Reaktion mit Ende des Pulses abgeschlossen ist und keine langsamen Reakti-

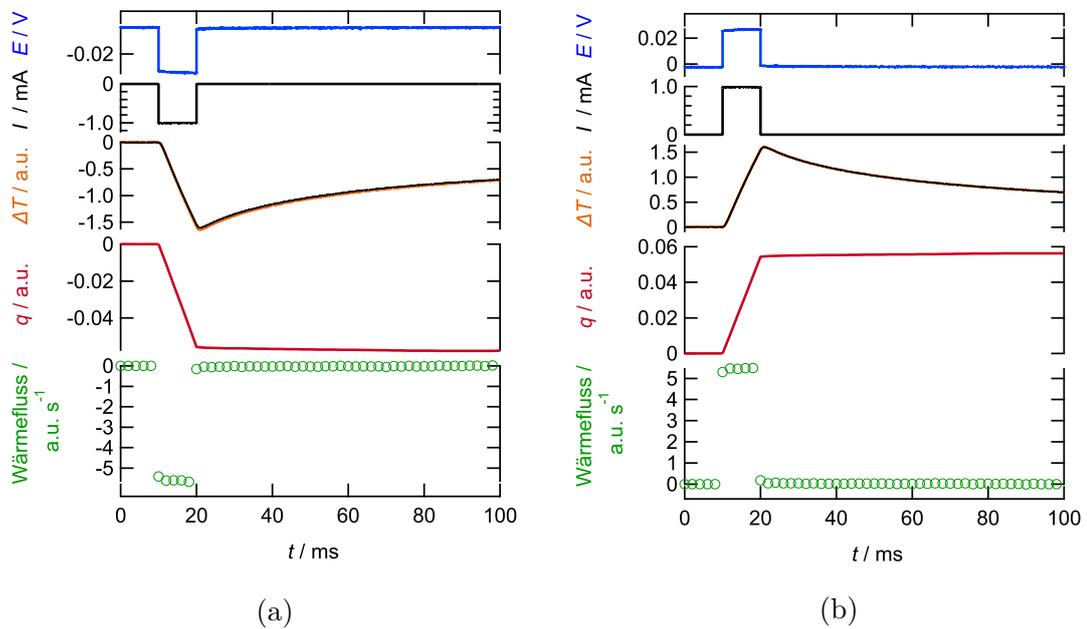


Abbildung 3.7.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (orange) sowie die Laseranpassung (schwarz), die Gesamtwärme (rot) und den Wärmefluss (grün) für Strompulse ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-1$  mA (a) und  $+1$  mA (b) in einer  $0,1$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf einer Goldoberfläche ausgehend vom OCP von ca.  $0$  V.

onsschritte nachfolgen. Wäre dies der Fall, wäre das neben einem verzögerten Maximum in der Temperaturtransienten auch daran zu erkennen, dass der Wärmefluss nach Ende des Pulses ungleich 0 wäre. Zudem wäre die Gesamtwärme bei  $t = 20$  ms noch nicht konstant. Würde es demgegenüber zu einem verzögerten Wärmeeintrag aufgrund eines schlechten Wärmekontakts innerhalb des Messaufbaus kommen, würde dies lediglich eine Verzögerung in der gemessenen Temperaturtransiente, nicht aber im rekonstruierten Wärmefluss und der Gesamtwärme bewirken. Somit ermöglicht die Kalibrierung des Kalorimeters nicht nur die korrekte Erfassung der Gesamtwärme, sondern liefert auch Informationen über das zeitliche Verhalten einer Reaktion.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird für die Übersichtlichkeit bei der Darstellung der mikrokalorimetrischen Ergebnisse auf den Verlauf des Wärmeflusses verzichtet und nur die Gesamtwärme zum Zeitpunkt  $t = 100$  ms angegeben. Zudem ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass die Auswertung des Temperaturverlaufs beziehungsweise die Bestimmung der Gesamtwärme für jeden beliebigen Zeitpunkt während der Datenaufzeichnung von 1 s möglich ist. Allerdings nehmen mit zunehmender Messdauer auch mögliche Fehler aufgrund thermischer Drift zu und die Angabe der Gesamtwärme wird ungenauer. Aufgrund dessen werden alle Messergebnisse für einen besseren Vergleich der Messungen untereinander typischerweise auf einer Skala von 100 ms dargestellt.

#### **Experimentelle Durchführung der Kalibrierung**

Die praktische Umsetzung der beschriebenen Kalibrierungsmethode hinsichtlich der in dieser Arbeit untersuchten Systeme soll nachfolgend geschildert werden.

Nach der Durchführung einer Messung und der Entfernung des Elektrolyten sowie der Referenz- und Gegenelektroden wird die Zelle zunächst mehrmals mit ultrareinem Wasser gespült. Anschließend folgt die Messung der 2 ms Laserpulse, wobei hierfür die Zelle mit ultrareinem Wasser befüllt wird, um die Temperaturrelaxation aufgrund der Wärmedissipation in den Elektrolyten zu berücksichtigen.

In Bezug auf die Kalibrierung mittels der  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung ist es bei Verwendung der Kupferfolien erforderlich, diese vor der Kalibrierung zu vergolden, da die Redox-Reaktion nicht auf einer Kupferoberfläche ablaufen kann. Aufgrund dessen wird die Zelle zunächst mit einem Goldbad (Autronex C, Dürrwächter) befüllt und für die Dauer von 5 min und einem Strom von 0,2 mA ein Goldfilm auf der Kupferoberfläche abgeschieden. Bei Verwendung der Platinfolien und des Au-Saphirplättchens ist dieser Schritt nicht erforderlich.

Nach erneutem, mehrmaligen Spülen mit ultrareinem Wasser wird die Zelle mit der Kalibrier-

lösung befüllt und mit einem Deckel mit 2 Platindrähten als Gegen- und Referenzelektrode bedeckt. Bei Kalibrierung der vergoldeten Kupferfolie wird zunächst zur Überprüfung der Stabilität des Goldfilmes ein Zyklovoltammogramm in einem Potentialbereich von  $-0,2\text{ V}$  bis  $+0,2\text{ V}$  aufgenommen. Anschließend wird eine Messreihe mit  $10\text{ ms}$  langen Strompulsen mit Amplituden zwischen  $0,25\text{ mA}$  und  $3\text{ mA}$  durchgeführt. Wie zuvor erwähnt, können auch die Wärmetransienten kurzer Strompulse in einer  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung dafür verwendet werden, um den Verlauf der Wärmetransienten nachzubilden. Aufgrund dessen werden neben den  $10\text{ ms}$  langen Strompulsen immer auch  $2\text{ ms}$  Strompulse mit einer Amplitude von  $1\text{ mA}$  aufgezeichnet. Die daraus resultierenden Wärmetransienten können alternativ zu den Transienten der Laserpulse für die Anpassung der Wärmetransienten aus den zuvor durchgeführten mikrokalorimetrischen Messungen verwendet werden.

### Auswertung der Messdaten

Um aus den angepassten Temperaturverläufen die während der untersuchten Reaktion reversibel ausgetauschte Wärme zu erhalten, wird zunächst die gesamte mit der Umgebung ausgetauschte Wärme auf die während eines Pulses umgesetzte Ladung  $Q$  normiert. Daraus wird die sogenannte auf  $1\text{ Mol}$  Elektronen bezogene, molare Wärme  $q_{mol}$  erhalten. Dafür kann die Reaktionslaufzahl  $d\xi$  in Gleichung 2.28 in Abhängigkeit der Ladung angegeben werden:  $d\xi = \frac{dQ}{zF}$ . Da aufgrund der lediglich kurzen Reaktionszeiten die Joule'sche Wärme vernachlässigt werden kann, resultiert aus Gleichung 2.28 für die molare Wärme [33]:

$$q_{mol} = \frac{\delta q}{dQ} z F = (T \Delta_R S - Q^*) - z F |\eta| \quad (3.1)$$

Durch die Messungen der Wärme bei verschiedenen Pulsamplituden beziehungsweise Überpotentialen können die dabei erhaltenen Werte der Wärme nach Überführung in die molare Wärme gegen das jeweilige Überpotential aufgetragen werden. Aufgrund der linearen Abhängigkeit der Wärme von  $\eta$  sollte daraus entsprechend Gleichung 3.1 ein annähernd linearer Verlauf erhalten werden, wie er in Abbildung 3.8 für die zuvor diskutierte Messreihe zu sehen ist. Dies ermöglicht eine Interpolation der Wärmewerte auf den Punkt  $\eta = 0\text{ V}$ . Der daraus erhaltene Wert der molaren Wärme entspricht aufgrund der Eliminierung der irreversiblen Polarisationswärme der während einer Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme  $q_{rev}$ .

Um den so erhaltenen Wert in absoluten Einheiten angeben zu können, erfolgt die Kalibrierung des Aufbaus mit einer  $0,1\text{ M}$   $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung. Wie bereits beschrieben, findet in dieser Lösung ein schneller Elektronentransfer mit hohen Umsätzen statt. Des Weiteren ist die Peltierwärme dieser Reaktion mit  $-45,1\text{ kJ mol}^{-1}$  aus der Literatur bekannt

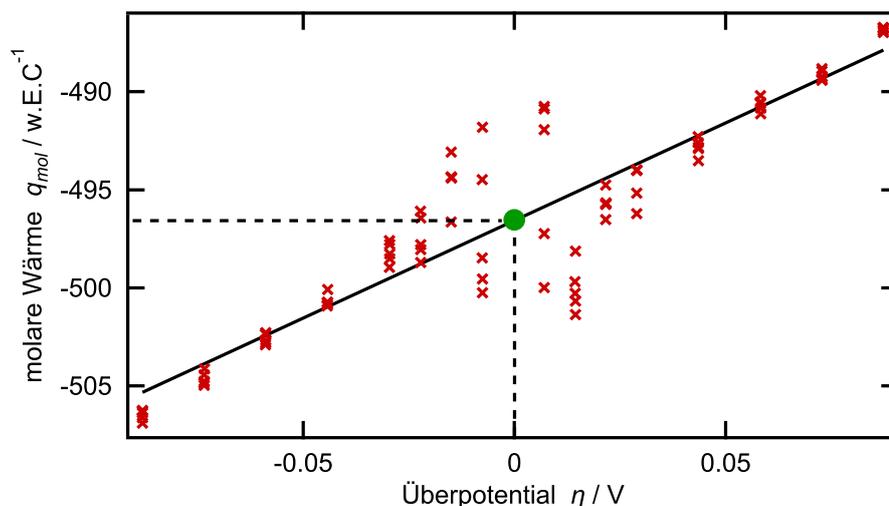


Abbildung 3.8.: Auftragung der molaren Wärme gegen das Überpotential für eine Messreihe aus Strompulsen in einer 0,1 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung auf einer Goldoberfläche. Durch die Interpolation der Werte auf  $\eta = 0$  V kann aus dem Wert der molaren Wärme die während einer Reaktion reversibel ausgetauschte Wärme bestimmt werden (grüne Markierung).

[39]. Dies ermöglicht einen Vergleich des theoretischen Wertes mit dem experimentell bestimmten Wert. Daraus resultiert ein für jeden Messaufbau spezifischer Kalibrierfaktor, der es ermöglicht, die Werte der reversiblen Wärme aller Messreihen einer Messung in  $\text{kJ mol}^{-1}$  anzugeben.

## 3.5. Fehlerquellen der Messmethode

Bei der Durchführung der elektrochemischen Experimente, wie sie in den vorherigen Abschnitten geschildert wurde, können mehrere Fehlerquellen die erhaltenen Messdaten beeinflussen und müssen für die Validierung der später dargestellten Ergebnisse berücksichtigt werden.

Zum einen ist jedes Experiment mit einem systematischen Fehler behaftet, der aus dem Aufbau der Messapparatur resultiert. Zu diesem Fehler trägt zum einen der Einbau des Sensors beziehungsweise dessen Verlotung in den PEEK-Sockel bei. Bereits geringe Verspannungen können sich hierbei auf die Qualität der Wärmetransienten auswirken. Allerdings wird nicht vor jedem Experiment ein neuer Sensor verbaut, weshalb sich solch ein systematischer Fehler gleichermaßen auf mehrere Experimente auswirken kann. Ein weiterer Beitrag zum systematischen Fehler eines Experimentes resultiert aus dem Wärmekontakt innerhalb

jeden Messaufbaus. Abhängig davon, wie präzise der Aufbau erfolgt, kann es aufgrund einer schlechten Wärmeübertragung zwischen Elektrode und Sensor zu einem verzögerten Wärmeeintrag kommen. Auch wenn es aufgrund der zuvor geschilderten Anpassung der Temperaturtransiente mittels kurzer Laser- beziehungsweise Strompulse möglich ist, auch solche verzögerten Wärmeeinträge noch vollständig zu erfassen, wird diese Methode bei zu starken Verzögerungen ebenfalls ungenauer. Zudem kann die Oberfläche der Arbeitselektrode beziehungsweise des Substrates einen weiteren systematischen Fehler verursachen, da dessen Morphologie die Abscheidung der Metallbulkschicht, die vor den mikrokalorimetrischen Messungen durchgeführt wird, beeinflussen kann. Da bei der Wiederholung eines Experimentes immer ein frisches Substrat verwendet wird, können sich die morphologischen Unterschiede auf die Abscheidung beziehungsweise die Beschaffenheiten der Metallschichten auswirken. Die geringen Abweichungen in der Morphologie sollten sich allerdings nur auf die Abscheidung der ersten Monolagen auswirken, weshalb der Einfluss dieser Fehlerquelle minimiert wurde, indem zu Beginn jedes Experimentes immer mindestens 5000 ML Natrium beziehungsweise Magnesium abgeschieden wurden.

Neben diesen systematischen Fehlern treten innerhalb eines Experimentes auch statistische Fehler auf. Dazu zählen beispielsweise Änderungen im Druck, aber auch Temperaturschwankungen sowie mechanische Störungen aus der Umwelt, die die Temperaturantwort des Sensors beeinträchtigen. Zu letzteren Störungen zählt unter anderem die mechanischen Schwingungen der Glovebox. Daher wurde die Messapparatur vor der Durchführung der mikrokalorimetrischen Experimente von der Glovebox getrennt. Zusätzlich wurde die Apparatur auf einer Gummimatte positioniert, um den Einfluss weiterer äußerer mechanischer Schwingungen zu minimieren.

Um den Einfluss solcher statistischer Fehler weiter zu verringern, wurden nicht nur die einzelnen Pulse einer Messreihe, sondern auch die Messungen innerhalb eines Experimentes mehrfach wiederholt.

Bei der Angabe der kalibrierten Werte muss beachtet werden, dass der für die Kalibrierung verwendete Wert von  $-45,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  aus experimentellen Messungen erhalten wurde und somit ebenfalls fehlerbehaftet ist. Wie die Arbeiten von Etzel et al. zeigen, liegt dadurch der relative Fehler innerhalb eines Experimentes bei  $0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , der Fehler zwischen den unterschiedlichen Experimenten bei circa  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [40].

Für die Berechnung der verschiedenen thermodynamischen Größen, die aus den experimentell gemessenen Wärmeänderungen abgeleitet werden, wird der statistische Fehler minimiert, indem für den Wärmewert der Mittelwert aus mehreren Experimenten gebildet wird. Des Weiteren muss bei den hier untersuchten Systemen bei der Bestimmung der

### 3.5. Fehlerquellen der Messmethode

---

Reaktionsentropie immer auch der Einfluss der Transportentropie berücksichtigt werden (s. Kapitel 2.2.2). Allerdings beruhen die für deren Berechnung erforderlichen Werte zum Teil auf Näherungen, weshalb auch die Berechnung der Transportentropie zu einem zusätzlichen Fehler in den Werten der Reaktionsentropie beitragen kann.

Als Fazit dieses Kapitels kann als absoluter Fehler der experimentell erhaltenen Werte der Wärme ein Wert von  $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben werden [41]. Die Diskussion der Fehler in den verschiedenen Größen erfolgt in den jeweiligen Kapiteln.



## 4. Mikrokalorimetrische Untersuchungen der Natriumabscheidung

Nach der Darlegung der theoretischen Zusammenhänge der Wärmeentwicklung mit der Entropieänderung einer Reaktion sowie der Schilderung der experimentellen Voraussetzung für die Durchführung mikrokalorimetrischer Messungen in den vorangegangenen Kapiteln, befasst sich das nachfolgende Kapitel mit den Ergebnissen der mikrokalorimetrischen Untersuchung der Natriumabscheidung. Zunächst soll auf grundlegende Aspekte sowie die mit dieser Reaktion einhergehende Problematik eingegangen werden. Daran anschließend werden anhand experimenteller Ergebnisse die Bedingungen beschrieben, die für die Messung der reversiblen Natriumabscheidung und -auflösung erforderlich sind, bevor ein Vergleich der Natriumabscheidung in drei unterschiedlichen Systemen erfolgt. Dieser Vergleich basiert auf dem Einfluss der Zähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel auf die Solvatation und damit auf die Abscheidung der Natriumionen. Dabei wird neben der Bestimmung der Reaktionsentropien unter anderem auch auf die entropiebedingten Folgen in den verschiedenen Systeme eingegangen. Zum Abschluss des Kapitels wird auf Basis der experimentell erhaltenen Messergebnisse ein möglicher Mechanismus für die Natriumabscheidung aus nichtwässrigen Elektrolytlösungen diskutiert.

### 4.1. Grundlegende Aspekte der Natriumabscheidung

Die elektrochemische Metallabscheidung beschreibt den Prozess, bei dem Metallionen aus einer flüssigen Elektrolytlösung auf einem elektrisch leitenden Substrat abgeschieden werden, indem die Metallionen durch Elektronen der Elektrode reduziert werden [38].

Dieses Verfahren wird beispielsweise für die Beschichtung von Oberflächen, aber auch für analytische Zwecke, wie die Elektrogravimetrie, genutzt. In Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Natriumabscheidung, ist dieser Prozess in Natriummetallbatterien von immenser Bedeutung. Hierbei wird reines Natriummetall als Anodenmaterial verwendet, auf das während des Ladens der Batterie Natrium abgeschieden wird [6, 42]. Aber auch in sogenannten anodenfreien Batterien ist die Natriumabscheidung relevant. In solchen

Batterien wird kein zusätzliches Anodenmaterial verwendet, sondern das Natrium im ersten Ladezyklus auf einen Stromableiter abgeschieden. Die so erhaltene Natriumschicht fungiert in den darauffolgenden Zyklen analog zu den „klassischen“ Natriummetallbatterien als Anode der Batterie [43–46].

Unabhängig des Systems ist hinsichtlich der Elektrolytlösung für die Natriumabscheidung die Verwendung von nichtwässrigen Lösungsmitteln erforderlich. Diese Bedingung resultiert aus der hohen chemischen und elektrochemischen Reaktivität von Natrium beziehungsweise dessen niedrigen Standardpotential von  $-2,71\text{ V}$  [6]. Aufgrund der stark reduzierenden Eigenschaften können für die Natriumabscheidung keine Lösungsmittel mit aktiven Protonen verwendet werden. Daher können lediglich nichtwässrige, aprotische Lösungsmittel genutzt werden, die dennoch ausreichend polar sind, um die Natriumsalze zu lösen [47]. Zu diesen Lösungsmitteln zählen unter anderem Ether, aber auch lineare und zyklische Carbonate. Wird im ersten Ladezyklus einer Batterie eine Spannung angelegt, werden die Komponenten der Elektrolytlösungen irreversibel zersetzt. Dadurch bildet sich auf der Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Elektrolytlösung eine neue Phase - die sogenannte SEI.

#### **Solid Electrolyte Interphase**

Der Begriff „SEI“ steht für **solid-electrolyte-interphase** und bezeichnet eine Grenzphase, die sich durch die Zersetzung der Elektrolytlösung auf der Anodenoberfläche bildet [11, 48]. Durch ihre Ausbildung unterbindet sie den direkten Kontakt zwischen den Elektronen der metallischen Elektrode und dem Elektrolyten und verhindert somit die kontinuierliche Zersetzung der Elektrolytlösung während dem Betrieb einer Batterie. Da die SEI sowohl in den Masse- als auch den Ladungstransport während des Abscheidungsprozesses involviert ist, ist nicht nur ihre Stabilität, sondern auch ihre Morphologie und ihre Struktur von immenser Bedeutung für die Leistung einer Batterie [49, 50].

In Abhängigkeit der konkreten Bestandteile einer Elektrolytlösung ist die SEI aus anorganischen sowie organischen Verbindungen zusammengesetzt, wobei der anorganische Anteil im Wesentlichen aus der Salzreduktion resultiert ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Die organischen Verbindungen bilden sich hingegen durch die Zersetzung des Lösungsmittels ( $\text{RONa}$ ,  $\text{ROCO}_2\text{Na}$ ,  $\text{RCOONa}$ , mit  $\text{R}=\text{Alkyl-Rest}$ ) [11]. Hinsichtlich der Struktur der SEI werden verschiedene Modelle diskutiert. Eines der verbreitetsten ist das von Peled postulierte Mosaik-Modell, in dem die SEI als eine mosaikartige Zusammensetzung aus anorganischen und organischen Mikrophasen angesehen wird [51–53]. Des Weiteren wird auch ein Multilagen-Modell diskutiert. In diesem wird eine dichte und kompakte anorganische Schicht auf der Seite zur Elektrode und eine porösere und dickere organische Schicht auf

der Seite zum Elektrolyten angenommen [11, 54].

Unabhängig des genauen strukturellen Modells sollte eine ideale SEI einerseits elektronisch isolierend sein und nach ihrer erstmaligen Bildung die kontinuierliche Reduktion der Elektrolytlösung verhindern. Gleichzeitig sollte sie eine hohe ionische Leitfähigkeit besitzen, um einen schnellen Transport der Natriumionen während der Natriumabscheidung beziehungsweise -auflösung zu gewährleisten. Des Weiteren sollte sie neben einer hohen elektrochemischen und chemischen Stabilität auch eine gewisse mechanische Stabilität besitzen. Diese Bedingung resultiert aus der mit der Abscheidung und Auflösung verbundenen Volumenänderung der Elektrode, die sich ebenfalls auf die SEI auswirkt [11, 50]. Die sich wiederholende Volumenänderung ist eines der fundamentalen Probleme bei der Verwendung von Metallanoden, da der damit verbundene mechanische Stress die Bildung von Rissen in der SEI bewirken kann [6, 11]. Dies hat zur Folge, dass die Elektrolytlösung in die rissige Struktur der SEI eindringen kann und erneut in Kontakt mit dem metallischen Natrium kommt. Somit kann es zu einer stetigen Zersetzung des Lösungsmittels beziehungsweise des Salzes kommen, was wiederum eine konstante Neubildung der SEI bewirkt. Diese würde nicht nur zunehmend dicker werden, sondern auch die Bildung einer stabilen Grenzfläche unterbinden [55]. Zudem können solche Instabilitäten auch das Wachstum sogenannter Dendriten begünstigen. Dabei wächst das Natrium nicht als homogener Film, sondern in Form von nadelartigen Gebilden, die so groß werden können, dass sie den Separator einer Batterie durchdringen. Somit bewirkt eine instabile SEI nicht nur die Abnahme der Kapazität einer Batterie, sondern kann auch zu ihrem internen Kurzschluss führen und stellt ein hohes Sicherheitsrisiko bei der Verwendung von Metallanoden dar.

#### **Stand der Forschung zu Natriummetallanoden**

Aus der geschilderten Problematik geht hervor, dass die Ausbildung einer stabilen SEI essentiell für die reversible Natriumabscheidung und -auflösung ist, die wiederum einen langlebigen und sicheren Gebrauch einer Batterie ermöglichen würde. In Bezug auf Natriummetallobatterien konnten Seh et al. vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich dieser erforderlichen Stabilität erzielen [9]. Durch die Verwendung einer auf  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme basierenden Elektrolytlösung konnten sie eine effiziente und reversible Natriumabscheidung und -auflösung über 300 Zyklen messen. Ein Grund hierfür könnte basierend auf ihren XPS-Messungen eine dünne und einheitliche SEI sein, die im Wesentlichen aus anorganischen Zersetzungsprodukten des Salzes resultiert. Solch eine SEI könnte aufgrund ihrer Undurchlässigkeit für den Elektrolyten die Bildung von Dendriten unterbinden.

Ein weiteres auf etherhaltigen Lösungsmittel basierendes System wurde von Wang et al.

untersucht. Ihre Ergebnisse legen nahe, dass die Verwendung von  $\text{NaBF}_4$  als Salz in Diglyme die Ausbildung einer stabilen und gleichzeitig flexiblen SEI auf der Metallanode ermöglicht [56]. Die Ursache hierfür sahen sie in den B-O-Bindungen, die neben einer hohen ionischen Leitfähigkeit auch als Binder zwischen der inneren anorganischen Schicht und der äußeren organischen Schicht dienen könnten, was die Flexibilität und somit die Resistenz der SEI gegenüber Volumenänderungen erhöhen könnte.

Neben diesen einfachen Ansätzen, die bereits vielversprechende Ergebnisse lieferten, sind auch zahlreiche weitere Methoden für die Optimierung der SEI auf Natriummethallanoden Gegenstand der aktuellen Forschung. So wurde beispielsweise die Technik der Atomlagenabscheidung genutzt, um die Metallanode mit einer schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu bedecken und dadurch das Dendritenwachstum zu verhindern [57]. Weitere Optimierungsansätze sind unter anderem auch die Modifizierung des Stromableiters beziehungsweise des Substrats. Hierbei entwickelte Strukturen sind zum Beispiel nanostrukturierte dreidimensionale Substrate wie Kupfernanodrähte und poröse Aluminiumfolien [7, 58] sowie Kohlenstoff-Nanofasern oder goldbedeckter Kohlenstoffschaum [59, 60]. All diese Ansätze leisten einen wichtigen Beitrag zu einer möglichen zukünftigen kommerziellen Nutzung von Natriummethallbatterien, zeigen aber auch, dass der Fokus der aktuellen Batterieforschung tendenziell auf anwendungsorientierten Ergebnissen liegt. Der genaue Mechanismus der Natriumabscheidung sowie der konkrete Einfluss der SEI auf die ablaufenden Prozesse ist allerdings noch ungeklärt [6, 61, 62]. Allerdings ist es nur durch die Kenntnis der zugrundeliegenden Reaktionen möglich, die geschilderten Problematiken der Natriumabscheidung zu verstehen und darauf aufbauend langlebige und einfach anwendbare Optimierungsmethoden zu entwickeln.

Aufgrund dessen wird die bereits beschriebene Methode der elektrochemischen Mikrokolorimetrie im Rahmen dieser Arbeit dafür genutzt, die reversible Natriumabscheidung und -auflösung zu untersuchen, um zum Verständnis des Reaktionsmechanismus der Natriumabscheidung sowie der damit verbundenen SEI-Bildung beizutragen.

### Untersuchte Systeme

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen Mikrokolorimetrie für die Natriumabscheidung aus drei verschiedenen Systemen dargestellt und diskutiert. Diese drei Systeme sind eine 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme, eine 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Tetraglyme und eine 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat.

In den beiden ersten Systemen gehören die Lösungsmittel in die Gruppe der Alkoxyalkane (s. Abbildung 4.1). Diese sind aprotisch polar und aufgrund des Fehlens reaktiver funktioneller Gruppen chemisch inert. Des Weiteren besitzen sie eine geringe Viskosität, sind

#### 4.1. Grundlegende Aspekte der Natriumabscheidung

---

thermisch stabil und über einen weiten Temperaturbereich flüssig [63]. Eine wesentliche Besonderheit dieser Ether-Verbindungen sind allerdings ihre Solvatationseigenschaften. Durch die polaren, etherartigen O-Atome können sie mit den Metallionen wechselwirken und somit Kationen effektiv solvatisieren [64]. Hinzu kommt eine hohe Flexibilität der Alkoxygruppen, wodurch sie zahlreiche strukturelle Anordnungsmöglichkeiten annehmen können. Durch die genannten Eigenschaften kommen Glyme-Lösungsmittel nicht nur in vielen kommerziellen Anwendungen zum Einsatz (z.B. in Wärme-Pumpen, als Lösungsmittel in Grignard-Reaktionen, ...), sondern sind durch ihre Komplexierungseigenschaften und ihre Stabilität gegenüber Natriummetall attraktive Lösungsmittel für die Verwendung von Natriummetallanoden, wie es auch die bereits geschilderten Ergebnisse aus der Literatur nahelegen [9, 63–65]. Neben den mikrokalorimetrischen Messungen in Diglyme wurden analoge Messungen bei Verwendung von Tetraglyme wiederholt, um den Einfluss der Kettenlänge und somit der Zähigkeit des Lösungsmittels auf die Reaktionsentropie der Natriumabscheidung zu bestimmen.

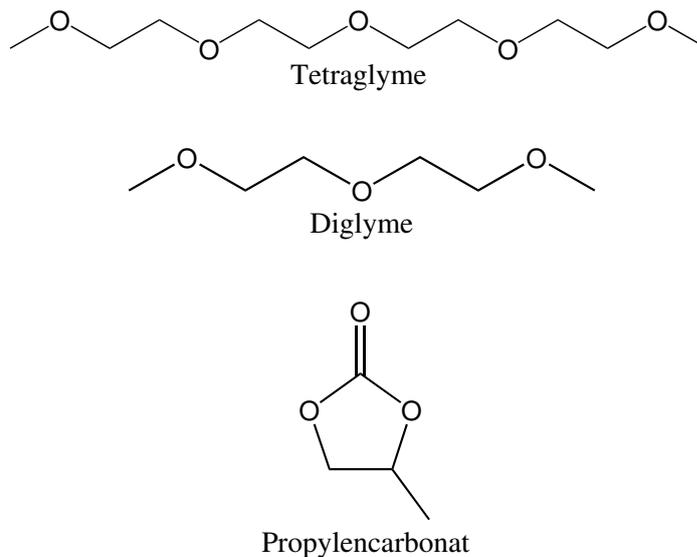


Abbildung 4.1.: Strukturformeln von Tetraglyme, Diglyme und Propylencarbonat.

Neben solchen etherhaltigen Systemen können, wie zu Beginn angesprochen, auch esterhaltige Elektrolytlösungen für Alkalimetallanoden verwendet werden. Das in dieser Arbeit verwendete Propylencarbonat zählt zu der Gruppe der dipolaren, aprotischen Verbindungen (s. Abbildung 4.1), die vor allem aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante vielversprechend für die elektrochemische Abscheidung von Alkalimetallen sind [66]. Unter ihnen gehört  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat zu den meist untersuchten Systemen [47, 67]. Die Durchführung mikrokalorimetrischer Messungen in dieser Elektrolytlösung ermöglichte

einen direkten Vergleich der Wärmeentwicklung in etherhaltigen und esterhaltigen Systeme, was Rückschlüsse auf den Einfluss der Dielektrizitätskonstanten auf die Natriumabscheidung zulässt.

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

Voraussetzung für die mikrokalorimetrische Messung der während einer Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme sind stabile und reproduzierbare Ausgangsbedingungen. Dies bedeutet im konkreten Fall für die mikrokalorimetrischen Untersuchungen der Natriumabscheidung und -auflösung eine stabile Natriumoberfläche, auf die mittels kurzer Potentialbeziehungsweise Strompulse Natrium abgeschieden und wieder aufgelöst werden kann. Um diese Oberfläche zu erhalten, wurde auf ein Substrat eine dicke Schicht Natrium elektrochemisch aus dem jeweiligen Elektrolyten abgeschieden, wofür im Folgenden der Begriff „Bulkschicht“ verwendet wird. Die Stabilität der so erhaltenen Oberfläche sollte sich in einem konstantem OCP äußern, das bei Verwendung einer Natriumreferenzelektrode bei ungefähr 0 V liegen sollte. Dabei hat die Wahl des Substrates, auf das die Natriumschicht abgeschieden wird, einen entscheidenden Einfluss auf die benötigte Stabilität der Natriumoberfläche und somit auch auf die mikrokalorimetrischen Messungen [58, 67–69].

Aufgrund dessen wurde zunächst untersucht, welches Substrat die optimalen Ausgangsbedingungen liefert. Dafür wurden zum einen Kupferfolien verwendet, die ein gängiges Substrat für Metallanoden sind, da Natrium nicht in Kupfer legieren kann [46, 68]. Neben einer glatten Kupferfolie wurde zusätzlich auch Kupferfolie mit einer dendritischen Oberflächenstruktur verwendet, um vergleichen zu können, wie sich die Morphologie des Substrates auf die Natriumabscheidung auswirkt. Des Weiteren wurden Messungen auf mit Gold bedampften Saphirplättchen durchgeführt. Diese bieten zum einen durch ihrer Präparation einen gut reproduzierbaren Oberflächenzustand, zum anderen besitzt Gold aufgrund seiner höheren Bindungsenergie mit Natrium eine höhere Zahl an Wachstumsstellen. Als Folge dessen sollte für die Natriumabscheidung ein geringeres Überpotential benötigt werden, was wiederum eine homogenere Abscheidung ermöglichen sollte [46, 70, 71]. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Goldoberfläche ist, dass Natrium mit Gold Legierungen ausbilden kann. Bei Kupfer ist die Legierungsbildung hingegen nicht möglich. Auch dieser Aspekt muss bei einem Vergleich der verschiedenen Substrate beachtet werden.

Für eine direkte Gegenüberstellung zwischen Kupfer und Gold werden im Folgenden zunächst die Ergebnisse auf der glatten Kupferfolie mit denen der Goldoberfläche dargestellt, bevor anschließend genauer auf die Messungen auf der dendritischen Kupferfolie eingegan-

gen wird. Als Elektrolyt wurde bei allen Substraten eine 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme verwendet. Alle Potentiale werden gegen Natrium als Referenzelektrode angegeben.

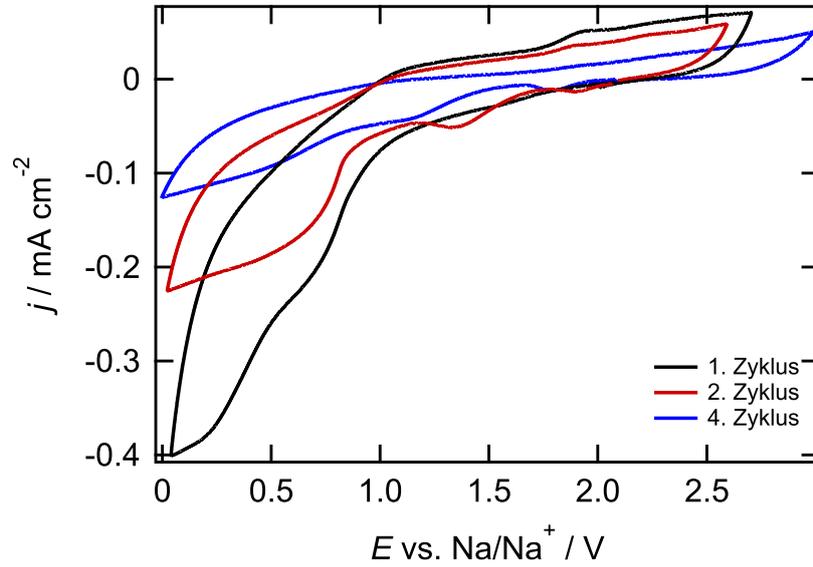
### 4.2.1. Messungen auf glatten Kupferfolien und Goldoberflächen

#### Präparation der Substratoberfläche

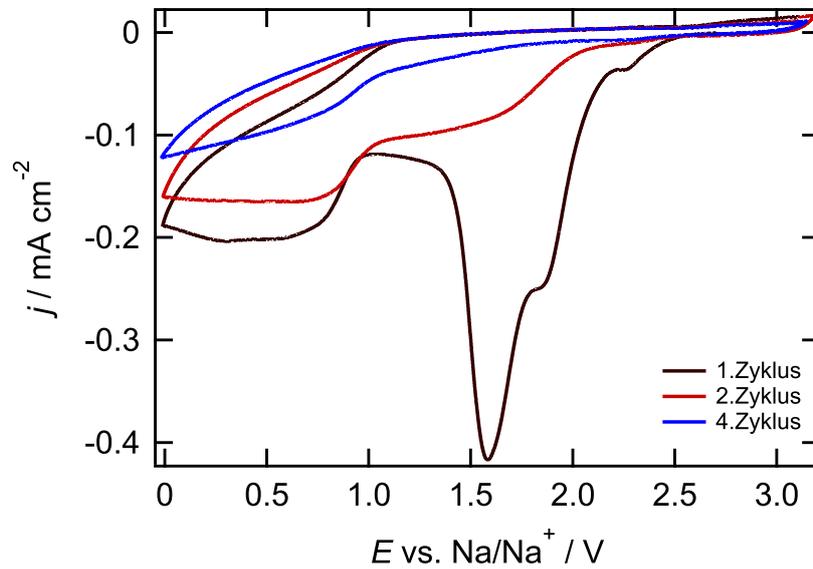
Vor der eigentlichen Natriumbulkabscheidung und den mikrokalorimetrischen Messungen der Natriumabscheidung wurde zunächst ein Zyklovoltammogramm auf dem ursprünglichen Substrat aufgenommen. Dies liefert nicht nur Informationen über mögliche ablaufende Reaktionen, sondern dient auch als Reinigungsschritt, um mögliche Verunreinigungen auf der Oberfläche zu entfernen [9, 43–45].

In Abbildung 4.2 sind die Zyklovoltammogramme auf einer glatten Kupferfolie und auf einer Gold-Saphiroberfläche jeweils bei Potentialen zwischen 3 und 0 V und einer Scangeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dargestellt. Bei beiden Oberflächen unterscheidet sich der erste Zyklus erheblich von den darauf folgenden. Dies ist vor allem bei der Goldoberfläche ersichtlich, bei der sich in negativer Scanrichtung beginnend ab 2,3 V ein breiter kathodischer Peak mit einem Maximum bei 1,6 V und einer Stromdichte von ungefähr  $-0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  ausbildet, der in darauffolgenden Zyklen nicht mehr gemessen werden kann. Ab ca. 1 V kann bei negativer Scanrichtung für beide Oberflächen ein ähnlicher kathodischer Stromfluss beobachtet werden, der mit zunehmender Zyklenzahl abnimmt. Da sowohl bei der Kupferfolie, als auch bei der Goldoberfläche kein analoger anodischer Stromfluss ersichtlich ist, muss der kathodische Stromfluss aus einer irreversiblen Reaktion resultieren. Aufgrund dessen und der Tatsache, dass der kathodische Peak auf der Goldoberfläche nur im ersten Zyklus zu beobachten ist, kann die Reduktion von Wasser oder Sauerstoff als Ursache ausgeschlossen werden. Vielmehr könnte das beobachtete Verhalten aus einer irreversiblen Änderung des Oberflächenzustandes resultieren. Eine Möglichkeit könnte hierbei die Ausbildung einer SEI sein, auf die im Laufe dieser Arbeit noch genauer eingegangen wird [71–74]. Neben diesen reduktiven Strömen sind keine größeren Peaks ersichtlich. Dies bestätigt die Stabilität der Systeme in dem ausgewählten Potentialbereich.

Nach der Stabilisierung der Strom-Potential-Kurven wurde bei beiden Oberflächen für circa 20 Minuten ein Strom von  $-1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  angelegt. Dieser Strom wurde auf der glatten Kupferfolie bei einem Überpotential von circa  $-0,2 \text{ V}$ , bei der Goldoberfläche bei circa  $-0,15 \text{ V}$  erreicht und sollte demnach die Abscheidung einer dicken Natriumboberfläche bewirken.



(a) NaPF<sub>6</sub>/Diglyme auf einer glatten Kupferfolie



(b) NaPF<sub>6</sub>/Diglyme auf einer Goldoberfläche

Abbildung 4.2.: Zyklovoltammogramme einer 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Diglyme auf einer glatten Kupferfolie (a) und auf einer Goldoberfläche (b). Die Aufzeichnung erfolgte jeweils ausgehend vom OCP von 2 V beziehungsweise 2,7 V in negative Potentialrichtung mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup>.

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

Während des negativen Stromflusses kam es vor allem auf der Kupferfolie bei Potentialen unter 0 V zu starken Fluktuationen im Strom. Aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften des Sensors (s. Kapitel 3.1) waren diese Fluktuationen auch auf dem Sensorsignal zu sehen. Zudem konnte bei der Kupferoberfläche nach einem Ladungsumsatz von circa  $-1,11 \text{ C cm}^{-2}$ , was ungefähr 5000 ML Natrium entsprechen sollte, kein stabiles OCP erhalten werden. Daraus lässt sich im Zusammenhang mit den beobachtbaren Fluktuationen schließen, dass kein homogener und stabiler Natriumfilm auf der glatten Kupferfolie abgeschieden werden konnte. Aus diesem Grund konnten bei Verwendung dieser Oberfläche keine mikrokolorimetrischen Messungen durchgeführt werden. Die Ursache für dieses Verhalten wird in Abschnitt 4.2.2 genauer erläutert. Im Gegensatz zu der glatten Kupferoberfläche resultiert bei der Goldoberfläche aus der Abscheidung von ungefähr 5000 ML Natrium ein stabiles OCP von circa 0 V. Dies ermöglichte die Durchführung mikrokolorimetrischer Messungen, deren Ergebnisse im nachfolgenden Abschnitt dargestellt werden.

### Mikrokolorimetrische Messungen auf einer Goldoberfläche

Abbildung 4.3 zeigt exemplarische Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot), die durch Anlegen eines Überpotentials von  $-100 \text{ mV}$  beziehungsweise  $+100 \text{ mV}$  für jeweils 10 ms ausgehend vom OCP erhalten wurden. Sowohl in

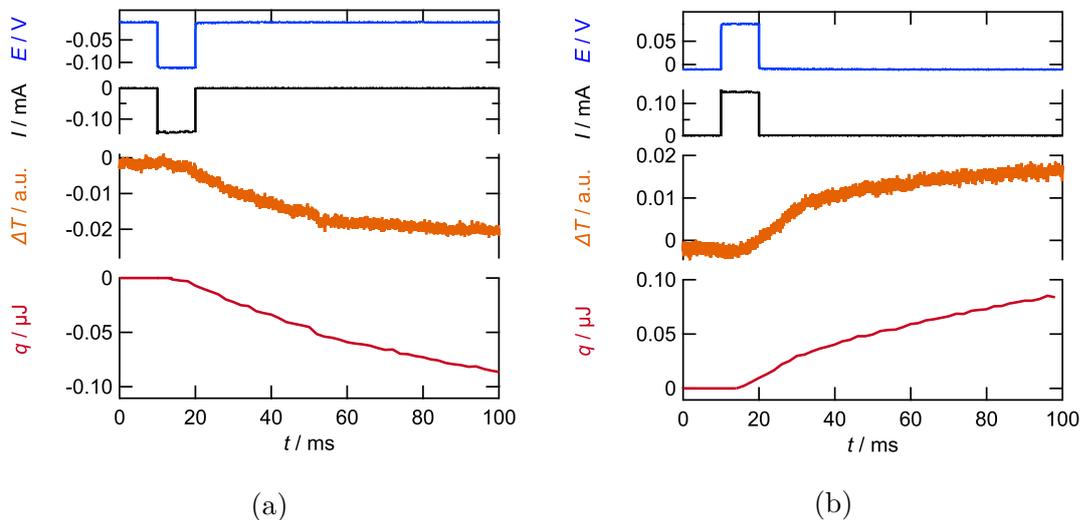


Abbildung 4.3.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ) mit Amplituden von  $-100 \text{ mV}$  (a) und  $+100 \text{ mV}$  (b) ausgehend vom OCP von  $-0,01 \text{ V}$  in  $1 \text{ M NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer frisch abgeschiedenen Natriumbulkschicht auf einer Goldoberfläche.

negative als auch in positive Pulsrichtung verläuft der Strom für die Dauer des Potentialpulses konstant und nimmt zusammen mit dem Potential nach Ende Puls wieder seinen Ausgangswert an. Aus den Temperaturtransienten ist ersichtlich, dass die Temperatur bei einer negativen Pulsamplitude abnimmt und bei einer positiven Pulsamplitude zunimmt. Das bedeutet, dass sich die Elektrode durch einen negativen Potentialpuls (Natriumabscheidung) abkühlt und durch einen positiven Potentialpuls (Natriumauflösung) in annähernd gleichem Maße erwärmt. In Zusammenhang mit dem Verlauf der Stromtransienten weist das Verhalten auf eine größtenteils reversibel ablaufende Reaktion hin. Es zeigt sich allerdings auch, dass die Temperaturtransiente und auch die Wärmetransiente ohne Ausbildung eines Minimums beziehungsweise Maximums verlaufen und sich der Wärmeeintrag nach Ende des Potentialpulses beziehungsweise nach Ende der Reaktion fortsetzt. Des Weiteren wird aus den Wärmetransienten ersichtlich, dass unabhängig vom Vorzeichen des Potentialpulses der Wärmeaustausch während der Reaktion gering ist. Durch das in Kapitel 3.4 beschriebene Vorgehen für die Bestimmung der reversibel ausgetauschten Wärme, resultiert für diese Messung bei  $t = 100 \text{ ms}$  ein Wert von  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die zeitlichen und quantitativen Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Messungen legen nahe, dass es sich bei der hier ablaufenden Reaktion nicht um die reine Natriumabscheidungs- beziehungsweise Auflösungsreaktion handeln kann, da für diese größere Umsätze und somit höhere Wärmebeträge erwartet werden.

Da bei Verwendung einer glatten Kupferfolie keine homogene und stabile Natriumschicht abgeschieden werden konnte und bei der Goldoberfläche nur eine unzureichende Wärmeentwicklung gemessen wurde, erwiesen sich beide Oberflächen als ungeeignete Substrate für die mikrokalorimetrische Untersuchung der Natriumabscheidung beziehungsweise -auflösung. Auf die möglichen Gründe hierfür soll im nächsten Abschnitt genauer eingegangen werden.

### Diskussion

Zunächst werden die Probleme der glatten Kupferoberfläche genauer betrachtet. Wie zuvor erwähnt, konnte bei dieser Oberfläche trotz des Anlegens ausreichend negativer Potentiale keine stabile Natriumschicht erhalten werden. Zudem kam es in diesen Potentialbereichen während der Natriumbulkabscheidung sowohl im Stromfluss, als auch auf dem Signal des piezoelektrischen Sensors zu starken Fluktuationen.

Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden, wurden von der glatten Kupferoberfläche Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (engl.: *scanning electron microscope*, SEM) gemacht. Die Durchführung erfolgte in Zusammenarbeit mit Lara Faden (Institut für Anorganische Chemie, KIT). Aus Abbildung 4.4 geht hervor, dass die Kupferfolie keine

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

---

geometrisch und strukturell einheitliche Oberfläche besitzt. Es sind mechanische Kratzer und einzelne Unebenheiten zu erkennen. Laut Liu et al., die den Einfluss der Morphologie

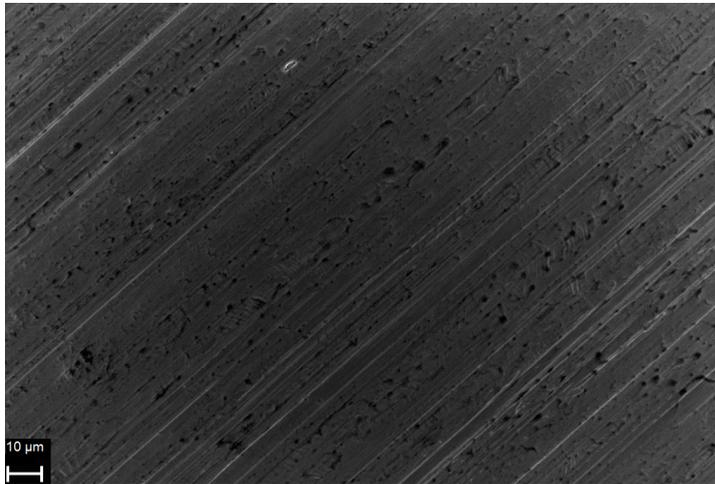


Abbildung 4.4.: Aufnahme der glatten, unbehandelten Kupferfolie mit einem Rasterelektronenmikroskop (Zeiss Supra 40VP, Maßstabsbalken = 10 µm).

von Aluminiumfolien auf die Natriumabscheidung anhand elektrochemischer Methoden und SEM-Aufnahmen untersuchten, könnte es an solchen unebenen Stellen zu einem erhöhten  $\text{Na}^+$ -Fluss kommen. Dies hätte ein uneinheitliches Natriumwachstum zur Folge und würde zur Ausbildung dendritischer Strukturen führen [58]. Ein weiterer Aspekt, der den Abscheidungsprozess der Natriumionen beeinflussen könnte, ist die Bindungsenergie zwischen den Natriumatomen und dem jeweiligen Substrat. Hu et al. berechneten die Bindungsenergien von Natrium mit verschiedenen Substratoberflächen und verglichen die Werte unter anderem mit Ergebnissen aus Impedanzmessungen und SEM-Aufnahmen [68]. Diese zeigten, dass es bei Verwendung einer reinen Kupferoberfläche zu einem porösen und dendritischen Natriumwachstum kam und sich keine einheitliche Natriumschicht bilden konnte. Diese Beobachtung führten sie auf die geringe Bindungsenergie zwischen Natrium und Kupfer zurück. Das inhomogene Natriumwachstum könnte durch die geringfügig variierenden Bindungsenergien der verschiedenen Kupferfacetten verstärkt werden. Allerdings sollte sich der Einfluss der Bindungsenergie nur auf die Abscheidung der ersten Monolage auswirken. Dennoch könnte sich ein uneinheitliches Wachstumsverhalten in der ersten Schicht in den weiteren Schichten fortführen und sich negativ auf die Natriumabscheidung auswirken. Hinsichtlich der Ergebnisse in der Literatur könnten die in den mikrokalorimetrischen Experimenten zu beobachtenden Sprünge im Strom- beziehungsweise Sensorsignal auf das elektrische Ablösen der Natriumdendriten von der Oberfläche zurückzuführen sein. Diese Aussage korreliert auch mit den Ergebnissen von Sun et al. [75]. Sie verglichen das

Abscheidungs- und Auflösungsverhalten von Natrium in  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einem planaren und einem 3D-porösen Cu-Substrat. In ihrer Studie konnten sie ebenfalls starke Sprünge im Spannungsprofil während der Natriumabscheidung auf der planaren Kupferoberfläche beobachten, die sie anhand von SEM-Aufnahmen auf das dendritische Natriumwachstum zurückführten.

In Zusammenhang mit der Ausbildung dendritischer Strukturen und den damit verbundenen Instabilitäten der Elektrodenoberfläche steht ein weiterer Aspekt, der deutlich wird, wenn der Stromverlauf bei den für die Natriumabscheidung erforderlichen negativen Elektrodenpotentialen genauer betrachtet wird. Hierfür wurde bei einem Potential von ungefähr  $-0,1\text{ V}$  der Stromfluss für die Dauer von  $100\text{ s}$  aufgezeichnet. Wie Abbildung 4.5 zeigt, können während der Aufzeichnung regelmäßige Spikes auf einem uneinheitlichen Stromfluss gemessen werden. Die einzelnen, starken Ausschläge ähneln sich dabei in ihren Höhen und es können Sprünge um ungefähr  $0,02\text{ mA}$  detektiert werden. Ein ähnliches oszillierendes

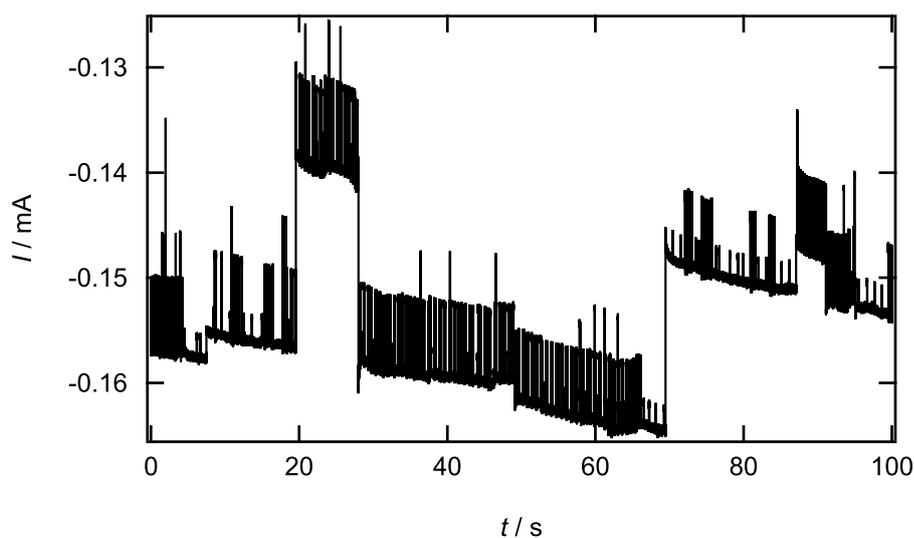


Abbildung 4.5.: Verlauf des Stroms bei einem konstanten Potential von  $-1\text{ V}$  über die Dauer von  $100\text{ s}$  in  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer glatten Kupferfolie.

Verhalten in elektrochemischen Systemen wurde beispielsweise auch von Franck beschrieben [76]. Dieser verglich in einem Übersichtsartikel von 1978 periodische Reaktionsabläufe in verschiedenen Forschungsbereichen. Innerhalb der Elektrochemie könnte eine Ursache für ein periodisches Verhalten, wie es in Abbildung 4.5 zu sehen ist, die Ausbildung einer Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche sein. In Bezug auf das hier untersuchte System könnte es sich bei solch einer Deckschicht um die bereits angesprochene SEI handeln. Unter der Annahme, dass sich diese bei Potentialen von ungefähr  $0,5\text{ V}$  bildet (s. Abbildung 4.2a),

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

könnte ein zu negatives Potential dazu führen, dass die SEI bricht und sich Risse bilden, was sich in einem abrupten Anstieg in der Stromstärke äußert. Die Ausbildung von Rissen hätte wiederum zur Folge, dass der Elektrolyt erneut in Kontakt mit der Elektrodenoberfläche kommt und somit weiter zersetzt wird. Demnach könnte es durch die negativen Potentiale zu einer kontinuierlichen Zersetzung und Neubildung der SEI kommen. Dies legt auch der nichtmonotone Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve nahe, der auf einer glatten Kupferfolie gemessen werden kann und in Abbildung 4.6 zusehen ist. Beginnend von 0 V wurde hierbei

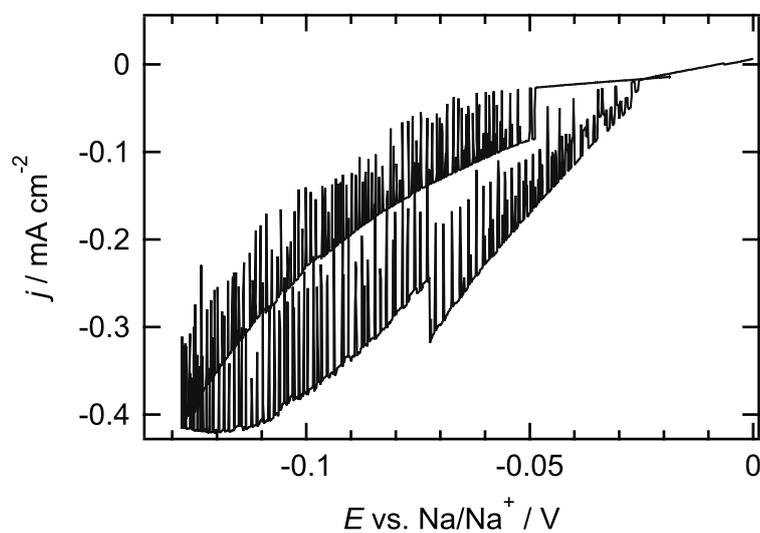


Abbildung 4.6.: Verlauf des Stroms in einem Potentialbereich zwischen 0 und  $-0,13\text{ V}$  in  $1\text{ M NaPF}_6/\text{Diglyme}$  mit einer Scangeschwindigkeit von  $10\text{ mV s}^{-1}$  auf einer glatten Kupferfolie.

das Potential in kathodische Richtung mit  $10\text{ mV s}^{-1}$  bis  $-0,13\text{ V}$  verringert und anschließend wieder erhöht. Dies zeigt, dass es über den gesamten negativen Potentialbereich zu einem oszillierenden Verhalten im Strom kommt, was die Annahme einer instabilen SEI bekräftigt.

Aus den dargestellten Ergebnissen lässt sich schließen, dass es bei Verwendung einer glatten Kupferfolie aufgrund derer morphologischen Eigenschaften zu einem dendritischen Natriumwachstum und der Ausbildung einer instabilen SEI kommt. Aufgrund dessen ist es nicht möglich, eine ausreichend stabile Natriumoberfläche abzuscheiden, um mikrokalorimetrische Messungen durchzuführen.

In Bezug auf die Natriumabscheidung auf Gold ist neben einer höheren Bindungsenergie im Vergleich zu Kupfer ein entscheidender Unterschied, dass Natrium mit Gold legieren kann [71]. Die Bildung der unterschiedlichen Legierungen wird deutlich, wenn die zykl-

voltammetrischen Messungen in einem Potentialbereich zwischen 3 und 0 V wiederholt werden, nachdem bereits dreimal eine Bulkschicht Natrium von 5000 ML abgeschieden und mehrere mikrokolorimetrische Messungen durchgeführt wurden. In Abbildung 4.7 ist der Strom-Potential-Verlauf auf einer derartigen Oberfläche dargestellt. Im Vergleich zu

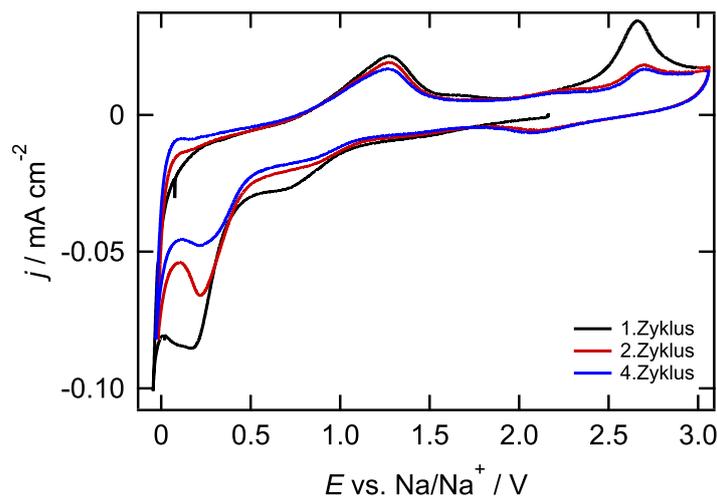


Abbildung 4.7.: Zyklovoltammogramm einer 1 M  $\text{NaPF}_6$ /Diglyme-Lösung auf einer Goldoberfläche nach dreimaliger Abscheidung einer Natriumbulkschicht (5000 ML). Die Aufzeichnung erfolgte ausgehend vom OCP (2 V) in negative Potentialrichtung zwischen 3 und 0 V mit einer Scangeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Abbildung 4.2b sind nun sowohl im kathodischen als auch im anodischen Stromverlauf zusätzliche Peaks zu erkennen. Der kathodische Peak bei circa 0,3 V könnte laut Moskovic et al. [73] aus der Bildung der  $\text{Au}_2\text{Na}$ -Phase resultieren. Sie untersuchten das System  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat auf Goldelektroden mittels einer elektrochemischen Mikroquarzwage (engl.: *electrochemical quartz crystal microbalance*, EQCM) und zyklischer Voltammetrie und führten den in diesem Potentialbereich zu messenden Stromfluss anhand der damit verbundenen Massenänderung auf die Legierungsbildung zurück.

Diese Annahme bestätigen auch die Ergebnisse aus XRD-Messungen (engl.: *X-ray diffraction*, XRD), zyklischer Voltammetrie und SEM-Aufnahmen von Tang et al. [71, 77]. Im Stromverlauf in Abbildung 4.7 fällt allerdings auf, dass der Peak bei 0,3 V mit zunehmender Zyklenzahl von  $-0,08 \text{ mA cm}^{-2}$  auf  $-0,05 \text{ mA cm}^{-2}$  abnimmt. Diese kontinuierliche Abnahme könnte dadurch zu erklären sein, dass bei diesem Potential zusätzlich die SEI-Bildung abläuft, wie sie bei Abbildung 4.2b bereits angesprochen wurde, und die Legierungsbildung überlagert.

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

Des Weiteren ist durch die mehrmalige Natriumabscheidung ein zusätzlicher anodischer Peak bei circa 1,1 V mit einer Stromdichte von ungefähr  $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$  zu beobachten. Unter der Annahme der Legierungsbildung im kathodischen Stromverlauf könnte dieser Peak aus der Oxidation der  $\text{Au}_2\text{Na}$ -Legierung zu Au resultieren [71, 77]. Der zweite anodische Peak bei 2,6 V sowie der schwache kathodische Peak bei circa 2 V könnten auf die Bildung von  $\text{Au}(\text{OH})_3$  beziehungsweise dessen Reduktion zurückzuführen sein [73].

Die Ausbildung einer weiteren AuNa-Legierung wird ersichtlich, wenn im CV die kathodische Grenze auf  $-0,15 \text{ V}$  verringert wird (s. Abbildung 4.8). Dadurch bildet sich ein spitzer

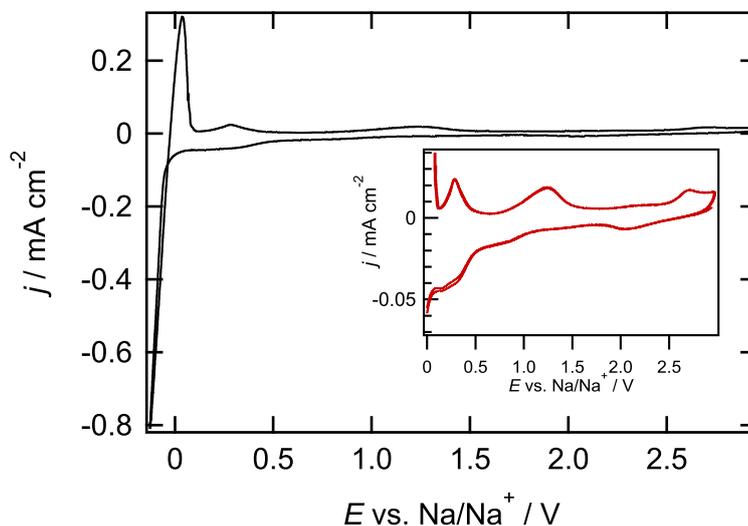


Abbildung 4.8.: Zyklovoltammogramm einer  $1 \text{ M NaPF}_6/\text{Diglyme}$ -Lösung auf einer Goldoberfläche nach dreimaliger Abscheidung einer Natriumbulkschicht (5000 ML). Die Aufzeichnung erfolgte im Potentialbereich von 3 bis  $-0,15 \text{ V}$  mit einer Scangeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Inset: vergrößerte Darstellung des Potentialbereichs zwischen 0 und 3 V.

kathodischer und ein anodischer Peak nahe 0 V mit Stromdichten von circa  $-0,9 \text{ mA cm}^{-2}$  beziehungsweise  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , welcher auf die Natriumbulkabscheidung beziehungsweise -auflösung zurückgeführt werden kann. Des Weiteren sollte laut den zykovoltametrischen Daten und XRD-Messungen von Tang et al. ein Potential unter 0 V auch die Bildung einer  $\text{AuNa}_2$ -Legierung bewirken. Demnach könnte der zuvor nicht zu beobachtende Peak in anodischer Stromrichtung bei circa 0,2 V ( $j \approx 0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ ) durch die Oxidation von  $\text{AuNa}_2$  zu  $\text{Au}_2\text{Na}$  erklärt werden [71].

Bei einem direkten Vergleich mit Abbildung 4.7 fällt außerdem auf, dass der zuvor spitze kathodische Peak bei ungefähr 0,3 V nun deutlich breiter verläuft und mit einer Stromdichte von  $-0,04 \text{ mA cm}^2$  kontinuierlich in die Natriumbulkabscheidung übergeht. Diese

Veränderung in der Ausprägung des Peaks könnte darauf zurückzuführen sein, dass es in diesem Potentialbereich neben der Legierungsbildung auch zu der Ausbildung einer Natriumunterpotentialabscheidung (engl.: *underpotential deposition*, UPD) kommen könnte, deren Auflösung im Anodischen der  $\text{Au}_2\text{Na}$ -Oxidation bei 1,2 V überlagert ist. Die Ausbildung der UPD wäre im Einklang mit den bereits angesprochenen Ergebnissen der Messungen von Moshkovich et al., sowie Tang et al. [71, 73, 77] und würde auch zu der in diesem Potentialbereich umgesetzten Ladung passen. Deren Gesamtwert beträgt im Potentialbereich von 0,5 V bis 0,1 V ungefähr  $-320 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Unter Vernachlässigung des Anteils der Legierungsbildung würde die Ladung einer Umsetzung von circa  $1\frac{1}{2}$  Monolagen Natrium entsprechen und die Annahme der Na-UPD in diesem Potentialbereich bekräftigen. Die Ergebnisse aus den gezeigten Zyklovoltammogrammen legen nahe, dass der nach Ende des Potentialpulses andauernde Wärmeeintrag, wie er in Abbildung 4.3 beschrieben wurde, auf den Einfluss der Legierungsbildung zurückzuführen ist. Da die mikrokalorimetrischen Messungen direkt nach der 1. Bulkabscheidung durchgeführt wurden, also nachdem ein Potential unter 0 V angelegt wurde, sollte nach diesem Schritt die  $\text{AuNa}_2$ -Legierung vorliegen. Demnach würde die anschließende Natriumabscheidung und -auflösung während der kurzen Potentialpulse auf einer dünnen Natriumschicht auf  $\text{AuNa}_2$  stattfinden. Basierend auf dieser Annahme könnte der Verlauf der Wärmetransienten in Abbildung 4.3 damit erklärt werden, dass es durch die Potentialpulse nicht nur zur Natriumabscheidung kommt, sondern ein komplexer Prozess abläuft, der aus zwei verschiedenen Reaktionen zusammengesetzt ist. Neben der Natriumreduktion könnte eine weitere Reaktion die Legierungsbildung beziehungsweise -auflösung sein, die sich ebenfalls auf den Wärmeeintrag während der mikrokalorimetrischen Experimente auswirkt.

Werden hingegen dieselben Messungen wiederholt, nachdem nach einer Natriumbulkabscheidung zunächst mehrere Strom-Spannungs-Zyklen zwischen  $-0,2$  und  $0,5$  V auf der Natriumschicht ausgeführt wurden, kann ein veränderter Verlauf in den Temperatur- und Wärmetransienten beobachtet werden. Dies ist aus Abbildung 4.9 ersichtlich, in der die Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten für einen negativen und positiven Potentialpuls dargestellt sind. Hinsichtlich des Potentials- und des Stromverlaufs werden die identischen Ergebnisse zu Abbildung 4.3 erhalten. Die Temperaturtransienten hingegen verlaufen sowohl bei negativer als auch bei positiver Pulsamplitude unter Ausbildung eines Minimums beziehungsweise Maximums, das jeweils mit dem Ende des Potentialpulses zusammentrifft. Anschließend relaxiert die Temperatur während der Messdauer von 1 s wieder auf ihren Anfangswert (nicht gezeigt). Auch im Verlauf der Wärmeentwicklung können Veränderungen festgestellt werden. Während des Anlegens eines Potentialspulses

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

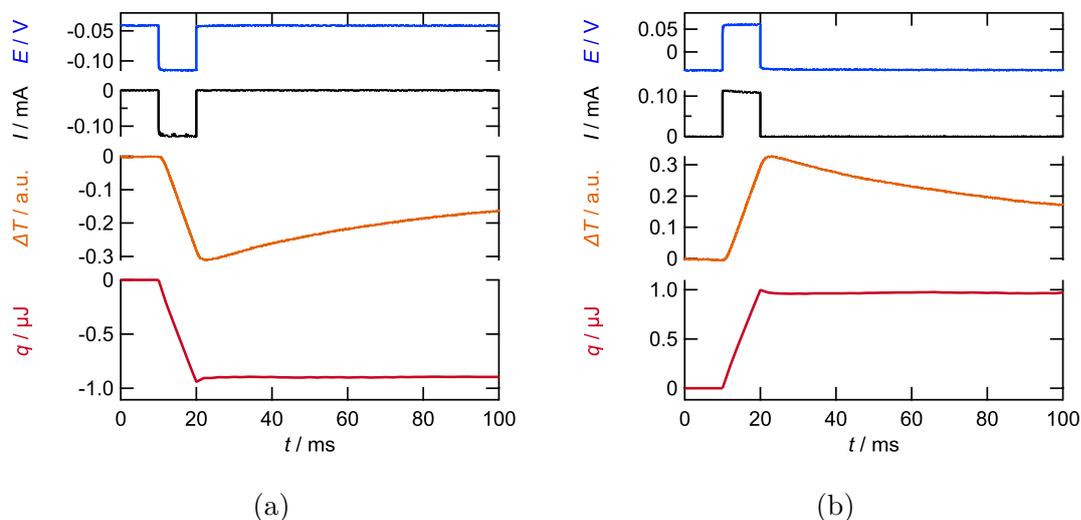


Abbildung 4.9.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmereisienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (a) und  $+100$  mV (b) ausgehend vom OCP von  $-0,04$  V in  $1$  M  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer abgeschiedenen Natriumoberfläche (auf Gold). Die Natriumoberfläche wurde vor Durchführung der Messreihe mehrmals zwischen  $-0,2$  V und  $0,5$  V gezykelt.

( $t = 10\text{--}20$  ms) nimmt der Wärmeeintrag schnell zu beziehungsweise ab. Mit Ende des Pulses endet auch der Wärmeeintrag und es liegt ab  $t = 20$  ms ein konstanter Wert vor. Somit findet der gesamte Wärmeeintrag während der elektrochemischen Reaktion statt. Wird aus dieser Messreihe die reversibel ausgetauschte Wärme für die Natriumabscheidung nach  $100$  ms bestimmt, resultiert ein Wert von  $q_{rev} \approx 70$  kJ mol $^{-1}$  (Vgl. Messreihe aus Abbildung 4.3:  $6$  kJ mol $^{-1}$ ). Die Unterschiede zu den Ergebnissen aus Abbildung 4.3 deuten darauf hin, dass während der Potentialpulse nun ein anderer Prozess stattfindet. Eine Erklärung hierfür könnte die gewählte kathodische Grenze in dem zuvor aufgezeichneten Zyklovoltammogramm sein, die bei einem Potential von  $0,5$  V lag. Hinsichtlich der unterschiedlichen Oxidationspotentiale der beiden AuNa-Legierungen sollte es bis zu dieser anodischen Potentialgrenze zu der Auflösung der AuNa $_2$ -Legierung kommen. Demnach sollte bei den anschließenden mikrokalorimetrischen Messungen eine dünne Schicht Natrium auf der Au $_2$ Na-Legierung vorliegen, auf die mittels kurzer Potentialpulse Natrium abgeschieden und wieder aufgelöst wird. Aufgrund des zeitlichen Verhaltens des Wärmeeintrags sowie der hohen Reversibilität aller Transienten lassen die Ergebnisse die Schlussfolgerung zu, dass eine Oberfläche, bestehend aus einer Au $_2$ Na-Legierung und einer Natriumschicht, die Messung der reversiblen Natriumabscheidung und -auflösung ermöglicht.

### 4.2.2. Messungen auf dendritischen Kupferfolien

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt geschilderten Beobachtungen erwiesen sich weder die glatte Kupferfolie noch die Goldoberfläche als geeignete Substrate, um reproduzierbare Bedingungen für eine systematische Untersuchung der Natriumabscheidung zu erhalten. Aus diesem Grund wurde als drittes Substrat eine dendritische Kupferfolie ausgewählt. Für einen Vergleich der Unterschiede zwischen der Morphologie der glatten und der dendritischen Kupferfolie wurden auch von der dendritischen Oberfläche SEM-Aufnahmen gemacht. Im Vergleich zu Abbildung 4.4 ist in der Aufnahme in Abbildung 4.10 eine deutlich rauere Oberfläche zu erkennen. Die dendritischen Ausprägungen sind in einzelnen Reihen angeordnet und liegen in unterschiedlichen Formen und Größen ( $< 10 \mu\text{m}$ ) vor. Wie in

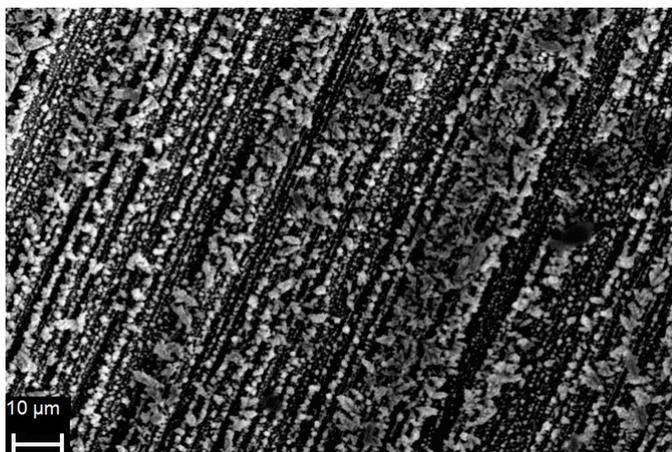


Abbildung 4.10.: Aufnahme der dendritischen, unbehandelten Kupferfolie mit einem Raster-elektronenmikroskop (Zeiss Supra 40VP, Maßstabsbalken =  $10 \mu\text{m}$ ).

der Literatur beschrieben, kann sich eine poröse Struktur des Substrates positiv auf die Natriumbulkabscheidung auswirken, da eine solche Morphologie aufgrund einer größeren Oberfläche mehr Nukleationsstellen für die  $\text{Na}^+$ -Ionen besitzt und somit die effektive Stromdichte verringert werden sollte. Der daraus resultierende einheitlichere Fluss der Natriumionen sollte einen homogeneren Wachstumsprozess und somit die Bildung einer glatteren Natriumoberfläche ermöglichen [58, 69, 70]. Da sich diese Eigenschaften positiv auf die Natriumbulkabscheidung und somit auf die mikrokolorimetrischen Messungen auswirken sollten, wurde bei den in dem nachfolgenden Abschnitt dargestellten Ergebnissen eine dendritische Kupferfolie als Arbeitselektrode für die Untersuchung der Natriumabscheidung verwendet.

### Präparation der Substratoberfläche

Analog zu der Vorbehandlung der beiden vorherigen Substrate wurde auch bei der dendritischen Kupferfolie zunächst ein CV in einem Potentialbereich zwischen 3 und 0 V auf der ursprünglichen Oberfläche aufgenommen. Wie in Abbildung 4.11 zu sehen, setzt hier ebenfalls bei negativer Scanrichtung im ersten Zyklus ab circa 1 V ein kathodischer Stromfluss ein, wobei dieser in zwei separate Peaks bei 0,7 V und 0,4 V unterteilt ist, die mit Stromdichten von ungefähr  $-1,6 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $-2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  deutlich stärker ausgeprägt sind als bei der glatten Kupferfolie und der Goldoberfläche. Dennoch könnte dieser Stromfluss ebenfalls auf die SEI-Bildung zurückzuführen sein [78]. In den darauffolgenden Zyklen kommt es allerdings zu starken Unterschieden im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abbildung 4.2. Im kathodischen Strombereich bilden sich drei deutliche Peaks bei circa 1,7 V, 1,2 V und 0,6 V mit Stromdichten von  $-1,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $-0,9 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $-1,6 \text{ mA cm}^{-2}$  aus. Der zunehmende kathodische Stromfluss nahe 0 V deutet auf die einsetzende Natriumbulkabscheidung hin. Im anodischen Strombereich kommt es zu der Ausbildung eines Peaks bei circa 1,9 V mit  $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$  und eines breiteren Plateaus zwischen 2,1 und 3 V ( $0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Sowohl die anodischen als auch die kathodischen Peaks nehmen zunächst noch geringfügig zu und stabilisieren sich schließlich nach ungefähr 10 Zyklen. Eine detailliertere Betrachtung

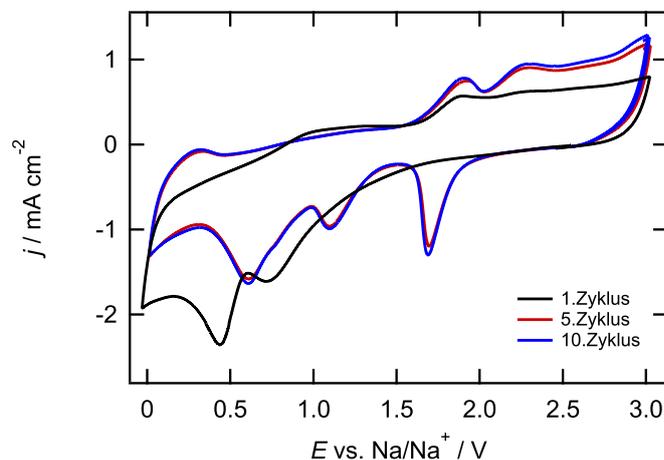


Abbildung 4.11.: Zyklovoltammogramm einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme auf einer dendritischen Kupferfolie. Die Aufzeichnung erfolgte ausgehend vom OCP von 2,4 V in negative Potentialrichtung mit einer Scangeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

beziehungsweise eine mögliche Zuordnung der verschiedenen Peaks erfolgt ab Seite 59. Auf der stabilisierten Oberfläche erfolgte anschließend die Abscheidung einer Natriumbulk-

schicht. Dafür wurde analog zu dem Vorgehen in Abschnitt 4.2.1 Natrium elektrochemisch aus einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme bei einer Stromdichte von circa  $-1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  für ungefähr 20 Minuten abgeschieden. Dabei fiel auf, dass im Gegensatz zu der Abscheidung auf der glatten Kupferfolie weder im Strom- noch im Sensorsignal Fluktuationen oder Sprünge auftraten, was bereits auf einen homogeneren Abscheidungsprozess schließen lässt. Nach einem Ladungsumsatz von  $-1,5 \text{ C cm}^{-2}$ , der einer Abscheidung von ungefähr 7000 ML Natrium entsprechen sollte, wurde ein stabiles OCP von  $-0,03 \text{ V}$  erhalten. Aufgrund dessen wurde angenommen, dass bei der dendritischen Kupferfolie durch die Vorbehandlung der Oberfläche eine dicke und stabile Natriumoberfläche erhalten werden konnte. Dieser Zustand ließ sich durch ein solches Vorgehen sehr gut reproduzieren. Die beschriebene Präparation der dendritischen Kupferfolie wurde daher, wenn nicht anders beschrieben, als Standard-Vorbehandlung bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gewählt.

### Mikrokalorimetrische Messungen der Natriumabscheidung

Die Stabilität der Natriumoberfläche ermöglichte es, die Natriumabscheidung beziehungsweise -auflösung anhand mikrokalorimetrischer Messungen in einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme zu untersuchen. Auf die Ergebnisse dieser Messungen soll im Folgenden genauer eingegangen werden. In Abbildung 4.12 sind exemplarische Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmestransienten

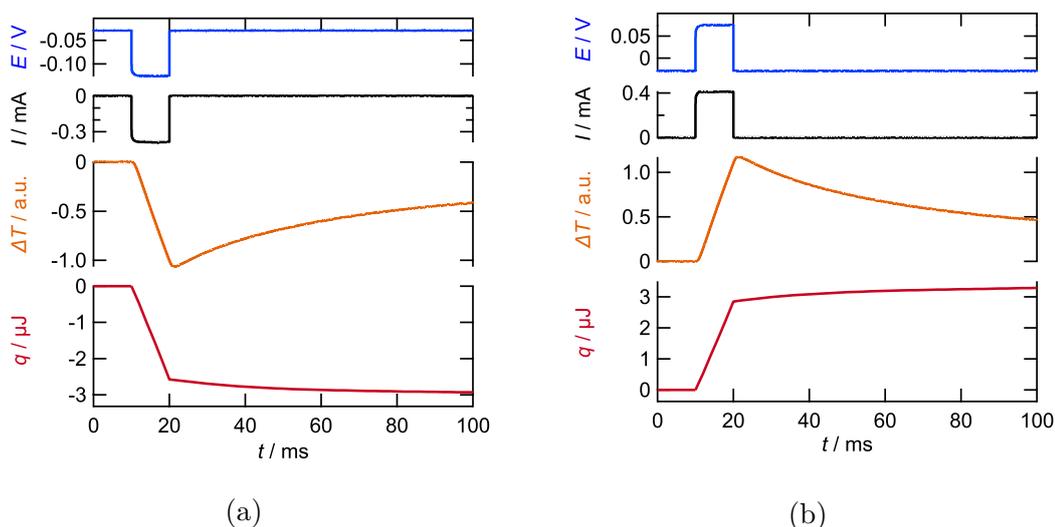


Abbildung 4.12.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmestransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ) mit Amplituden von  $-100 \text{ mV}$  (a) und  $+100 \text{ mV}$  (b) ausgehend vom OCP von  $-0,03 \text{ V}$  in 1 M  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer frisch abgeschiedenen Natriumbulkschicht ( $\approx 7000 \text{ ML}$ ) auf einer dendritischen Kupferfolie.

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

---

und Wärmetransienten dargestellt, die für die Natriumabscheidung und -auflösung auf einer Natriumoberfläche bei Potentialpulsen mit Amplituden von  $-100\text{ mV}$  und  $+100\text{ mV}$  erhalten wurden. Die Potentialpulse (blau) wurden jeweils beginnend vom OCP für  $10\text{ ms}$  angelegt, bevor die Zelle wieder auf OCP gestellt wurde, wodurch jeglicher Stromfluss nach Pulsende unterbunden wurde. In Schwarz ist der aus dem Potentialpuls resultierende Strom abgebildet. Analog zu der Potentialtransienten verläuft dieser während des Pulses konstant und fällt unmittelbar nach Ende des Pulses wieder auf Null ab. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich durch Anlegen eines Potentials, also bei Ablauf der Reaktion, weder ein Konzentrationsgradient aufbaut wird, noch, dass es zu einer Verarmung der elektroaktiven Spezies kommt. In Orange ist die Temperaturänderung dargestellt, die während der Messung an der Elektrode durch den  $\text{LiTaO}_3$ -Sensor detektiert wird. Beim Anlegen einer negativen Potentialamplitude nimmt die Temperatur, bis zu einem Minimum bei circa  $2\text{ ms}$  nach Ende des Pulses, schnell ab. Anschließend steigt die Temperatur wieder und relaxiert auf ihren Ausgangswert. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, kann durch eine Kalibrierung des Sensorsignals die Gesamtwärme, die aus dem Potentialpuls resultiert, in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden. Deren Verlauf ist in Abbildung 4.12 in Rot dargestellt. Bei einer negativen Pulsamplitude nimmt die Wärme innerhalb der ersten  $10\text{ ms}$  rapide ab. Ab  $20\text{ ms}$  sinkt sie langsamer und nimmt ab circa  $60\text{ ms}$  einen konstanten Wert ein.

Gemäß Abbildung 4.12b wird beim Anlegen einer positiven Pulsamplitude ein analoges Verhalten detektiert. Alle gemessenen Größen verhalten sich sowohl qualitativ als auch quantitativ entgegengesetzt zu den Ergebnissen bei negativen Amplituden. Dies bedeutet, dass sich die Elektrode während der Natriumabscheidung abkühlt und während der Auflösung erwärmt. Demnach läuft die Reaktion größtenteils reversibel ab. Aufgrund dieser Reversibilität ist es möglich, die während der Reaktion reversibel ausgetauschte Wärme zu bestimmen, indem Potentialpulse mit zunehmender Amplitude und wechselndem Vorzeichen angelegt werden ( $|\eta| = 0,05 - 0,2\text{ V}$ ). Unter der Annahme, dass innerhalb  $80\text{ ms}$  nach Pulsende wieder der Gleichgewichtszustand vorliegt, wird für die quantitative Analyse der jeweilige Wert der Gesamtwärme bei  $100\text{ ms}$  auf die während des Pulses umgesetzte Ladung referenziert. Der daraus erhaltene Wert der molaren Wärme  $q_{mol}$  kann gegen das dazugehörige Überpotential aufgetragen werden (s. Abbildung 4.13). Dieses Vorgehen ermöglicht die Interpolation zu dem Wert der molaren Wärme  $q_{mol}$ , an dem der irreversible Wärmebeitrag, der aus dem Anlegen eines Überpotentials resultiert, wegfällt. An diesem Punkt entspricht der Wert der Gesamtwärme der während der Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme. Für die hier gezeigte Messung wird durch dieses Vorgehen ein Wert von  $75\text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten.

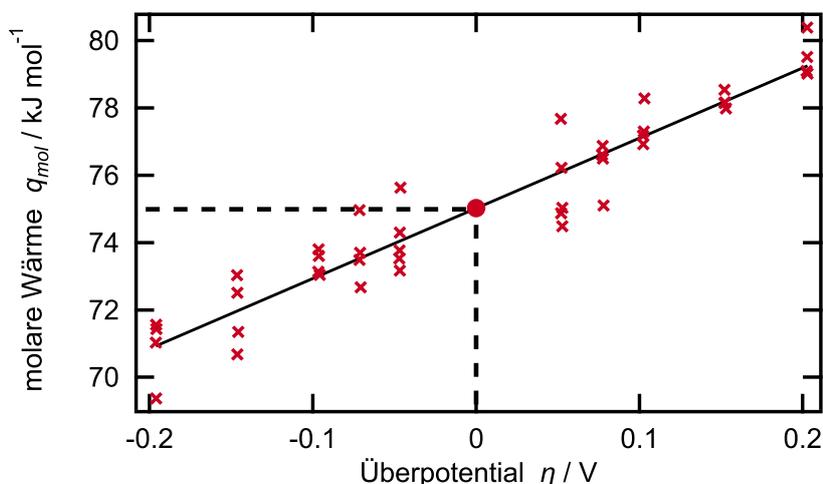


Abbildung 4.13.: Werte der molaren Wärme für eine Messreihe aus Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,2\text{ V}$  und  $+0,2\text{ V}$  auf einer Natriumschicht auf einer dendritischen Kupferfolie in  $1\text{ M NaPF}_6/\text{Diglyme}$ . Durch Interpolation der Werte auf  $\eta = 0\text{ V}$  wird der Wert der während der Natriumabscheidung/-auflösung reversibel ausgetauschten Wärme erhalten (s. Messreihe Abbildung 4.12).

Aufgrund des stabilen OCPs, der hohen Reversibilität sowie des zeitlichen Verhaltens der Wärmeentwicklung wird angenommen, dass die hier dargestellten Ergebnisse, im Gegensatz zu dem zuvor diskutierten Verhalten bei einer glatten Kupferfolie und Goldoberfläche, der reinen und ungehinderten Natriumabscheidung beziehungsweise -auflösung auf einer Natriumoberfläche aus einer  $1\text{ M}$  Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme entsprechen. Hinzu kommt, dass sich die gezeigten Messungen mit guter Übereinstimmung reproduzieren lassen (s. Fehlerdiskussion Kapitel 3.5), wobei aus 18 Messreihen für die während der Natriumabscheidung reversibel ausgetauschte Wärme ein durchschnittlicher Wert von  $(75,2 \pm 2,9)\text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten wird.

Demnach erweist sich die hier verwendete dendritische Kupferfolie als geeignetes Substrat, um stabile und reproduzierbare Ausgangsbedingungen für die mikrokalorimetrische Untersuchung der reversiblen Natriumabscheidung und -auflösung zu erhalten. Bevor diese in Kapitel 4.3 fortgeführt wird, soll zunächst anhand der Ergebnisse mikrokalorimetrischer Messungen der reinen dendritischen Kupferfolie genauer auf das Verhalten der Strom-Potential-Kurve auf dieser Oberfläche eingegangen werden.

### **Mikrokalorimetrische Untersuchung der dendritischen Kupferoberfläche**

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, konnten anhand zykelvoltammetrischer Messungen auf der unbehandelten dendritischen Kupferoberfläche deutliche kathodische und anodische Peaks detektiert werden. Im Folgenden soll nun genauer auf die Ausbildung dieser Peaks eingegangen werden, um zu klären, ob diese die Natriumabscheidung beeinflussen könnten. Dafür wurden mikrokalorimetrische Messungen in Abhängigkeit des Oberflächenzustandes der Kupferfolie beziehungsweise in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials in einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme durchgeführt. Diese Messungen unterscheiden sich zu den bereits beschriebenen mikrokalorimetrischen Experimenten darin, dass statt einem konstanten OCP und einem stetigen Wechsel der Polarisationsrichtung der Potentialpulse nun kontinuierlich aneinandergereihte Strompulse mit gleichbleibender Amplitude angelegt werden. Dies ermöglicht im Gegensatz zu den Messungen bei einem konstanten Oberflächenzustand die Bestimmung des Wärmeaustausches bei kontinuierlicher Veränderung der Oberfläche beziehungsweise des Elektrodenpotentials.

Ausgehend von einem bestimmten Startpotential, wird die Oberfläche beispielsweise zunächst in kathodischer Richtung untersucht. Dafür wurden bei den hier gezeigten Ergebnissen kurze Strompulse ( $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ) mit einer Amplitude von  $-1,5 \text{ mA}$  angelegt. Die während des Pulses umgesetzte Ladung bewirkt dabei eine veränderte Zusammensetzung der Oberfläche. Dies hat wiederum zur Folge, dass das Potential innerhalb der restlichen Messdauer von 1 s auf ein neues Gleichgewichtspotential relaxiert. Ausgehend von diesem neuen Ausgangspotential wird der nächste Strompuls mit gleicher Dauer und gleicher Amplitude angelegt, wobei während jedem Puls die damit verbundene Temperaturänderung der Elektrode gemessen wird. Durch das Aneinanderreihen mehrerer solcher Pulse kann die Wärmeänderung in Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit bestimmt werden.

Da aus dem Anlegen des Strompulses neben dem reversibel ausgetauschten Wärmeeintrag auch ein irreversibler Wärmebeitrag resultiert, ist die Amplitude des Pulses so zu wählen, dass diese ausreichend groß ist, um die Reaktion voranzutreiben, aber auch möglichst klein, um das daraus resultierende Überpotential minimal zu halten. Zusätzlich wird nach der Messung in kathodischer Richtung durch Anlegen positiver Strompulse ( $+1,5 \text{ mA}$ ) auch der Wärmeaustausch in anodische Richtung auf gleiche Weise gemessen. Bei dem Ablaufen reversibler Reaktionen sollte durch solch ein Vorgehen der irreversible Wärmeeintrag kompensiert werden. Werden aus den gemessenen Temperaturänderungen die jeweiligen Werte der molaren Wärme bestimmt, können diese in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials aufgetragen werden. Finden ausschließlich reversible Reaktionen statt, sollten die Werte der kathodischen Strompulse und der anodischen Strompulse annähernd deckungsgleich

sein. Demnach ermöglicht es diese Messmethode, einen Überblick darüber zu erhalten, in welchem Potentialbereich reversible beziehungsweise irreversible Reaktionen ablaufen.

In Abbildung 4.14 sind die auf diese Weise erhaltenen Messdaten für eine dendritische Kupferoberfläche bei einem Potentialbereich zwischen 3 und 0 V dargestellt. Um die Zusammenhänge der Wärmeänderung mit den detektierten Strompeaks zu veranschaulichen, ist hier zusätzlich nochmals das auf dieser Oberfläche aufgenommene CV abgebildet, mit den deutlichen kathodischen Peaks bei 0,6 V, 1,2 V und 1,7 V sowie den anodischen Peaks bei 1,8 V und 2,2 V. Ausgehend vom OCP des Systems bei 3 V verläuft die molare Wärme

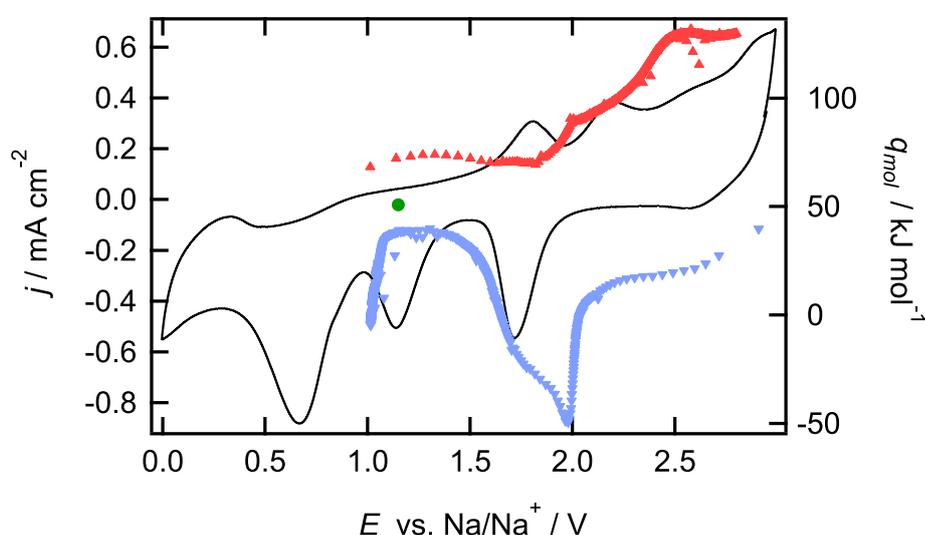


Abbildung 4.14.: Zykelvoltammogramm einer 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme-Lösung auf einer dendritischen Kupferfolie mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup> sowie der molaren Wärme aus positiven, kontinuierlichen Strompulsen (rote Dreiecke;  $\eta = +1,5$  mA) und negativen, kontinuierlichen Strompulsen (blaue Dreiecke;  $\eta = -1,5$  mA). In Grün ist der Wert der molaren Wärme einer Messreihe aus Potentialpulsen bei einem konstanten Ausgangspotential von 1,2 V abgebildet (s. Abbildung 5.7b).

für den kathodischen Bereich bis zu einem Potential von circa 2,1 V konstant mit einem Wert von ungefähr 18 kJ mol<sup>-1</sup>. Anschließend fällt sie abrupt ab und erreicht bei 2 V ein Minimum mit -49 kJ mol<sup>-1</sup>. Innerhalb der nächsten 500 mV steigen die Werte wieder an. Ab ungefähr 1,5 V kommt es zur Ausbildung eines Plateaus mit einer molaren Wärme von circa 36 kJ mol<sup>-1</sup>, bevor ab 1,1 V eine starke Abnahme in den Werten zu verzeichnen ist. Die Messung des Potentialbereichs unter 1 V war mittels der beschriebenen Methode nicht mehr möglich. Auch die Erhöhung der Stromamplituden bewirkte keine Änderung des Ausgangspotentials. Dies bedeutet, dass die Umsätze in diesem Potentialbereich so hoch

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

sind, dass der angelegte Strom nicht mehr ausreicht, um die Reaktion voranzutreiben. Aus diesem Grund wurde ausgehend von 1 V das Vorzeichen der Strompulse gewechselt und die anodische Richtung gemessen.

Auch hier verlaufen die Werte der molaren Wärme zunächst konstant mit  $q_{mol} \approx 74 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ab 1,8 V kommt es zu einer kontinuierlichen Zunahme der molaren Wärme, wobei ab ungefähr 2,5 V ein konstanter Wert von  $128 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten wird. Durch die Auftragung wird deutlich, dass es in Abhängigkeit der Polarisation des Strompulses vor allem bei Potentialen über 1,5 V zu deutlichen Unterschieden in den gemessenen Wärmewerten kommt. Die größte Differenz zwischen den beiden Messreihen tritt bei 2 V auf und beträgt  $\Delta q_{mol} \approx 142 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass es sich bei den auf der Kupferoberfläche ablaufenden Prozessen um irreversibel verlaufende Reaktionen handeln muss, was den Verlauf der zykelvoltammetrischen Daten bestätigt.

Um weitere Informationen über diese Reaktionen zu erhalten, wurden zusätzlich mikrokalorimetrische Messreihen bei konstantem Elektrodenpotential durchgeführt. Als Ausgangswert der Messungen wurden jeweils die Potentiale der im CV zu erkennenden Strompeaks gewählt. Im Folgenden werden lediglich die Ergebnisse der kathodischen Peaks bei 0,6 V, 1,2 V und 1,7 V genauer erläutert.

In Abbildung 4.15 ist der Verlauf der Potential-, Strom- und Temperaturtransienten beim Anlegen von Potentialpulsen mit Amplituden von  $-100 \text{ mV}$  beziehungsweise  $+100 \text{ mV}$  bei einem Ausgangspotential von 0,6 V dargestellt. Dabei fällt auf, dass das Potential nach

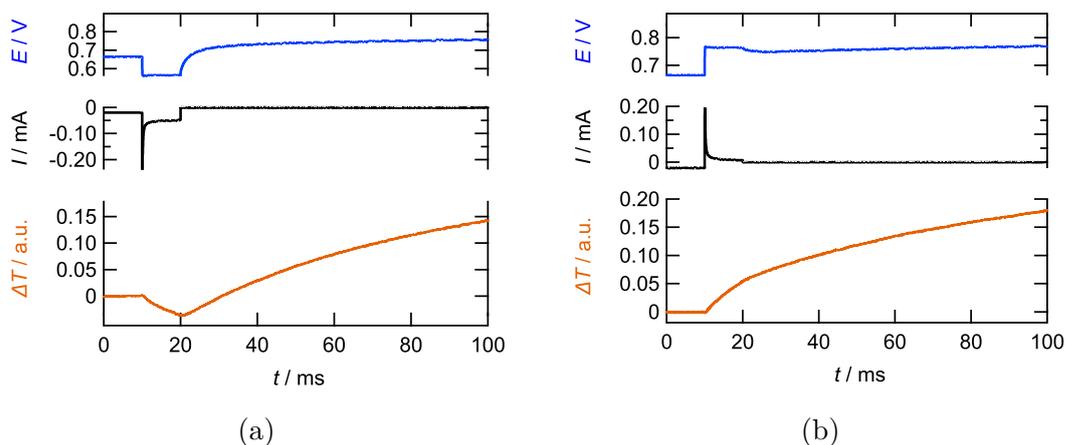


Abbildung 4.15.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (orange) für Potentialpulse ( $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ) mit Amplituden von  $-100 \text{ mV}$  (a) und  $+100 \text{ mV}$  (b) bei einem Ausgangspotential von  $0,6 \text{ V}$  in  $1 \text{ M NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer dendritischen Kupferfolie.

Ende des Pulses ( $t = 10 \text{ ms}$ ) nicht seinen Ausgangswert einnimmt, sondern unabhängig des

Vorzeichens des angelegten Pulses in die gleiche Richtung relaxiert. Ein derartiger Verlauf der Potentialtransiente zeigt, dass keine Gleichgewichtsbedingungen vorliegen. Dies äußert sich auch im Verlauf der Temperaturtransienten. Das Anlegen eines negativen Potentialpulses bewirkt während des Pulses zunächst eine geringfügige Abkühlung der Elektrode. Nach Pulsende kommt es allerdings zu einer deutlichen Temperaturzunahme und die Transiente hat bei  $t = 100$  ms keinen stabilen Wert erreicht. Bei positiver Polarisierung kann ein kontinuierlicher Wärmeeintrag gemessen werden, unabhängig davon, ob ein Potential anliegt oder nicht. Im Zusammenhang mit dem gemessenen Stromverlauf (s. schwarze Transienten) geht aus den Ergebnissen hervor, dass der im CV bei 0,6 V gemessene kathodische Stromfluss auf irreversibel ablaufende Reaktionen zurückzuführen ist. Eine Bestimmung der reversibel ausgetauschten Wärme ist daher nicht möglich.

Werden die Ergebnisse mit den Ergebnissen der Goldoberfläche verglichen, könnte es sich bei den hier stattfindenden Reaktionen um die Legierungsbildung oder die Na-UPD handeln. Allerdings sind keine CuNa-Legierungen bekannt und auch die Bildung einer Na-UPD kann als mögliche Reaktion ausgeschlossen werden, was durch die Ergebnisse von EQCM-Messungen bestätigt wird. Diese wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit zur Natriumabscheidung auf Kupferoberflächen von M. Uhl (Institut für Elektrochemie, Universität Ulm) auf einem Cu-bedeckten Quarzkristall in 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme durchgeführt. In Abbildung 4.16 sind die bei einem Reduktionsstrom von  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$  gemessenen Potential- und Frequenzänderungen dargestellt [79]. Daraus ist ersichtlich, dass die Steigung der Frequenzänderung unterhalb 1 V stark abnimmt. Die damit verbundene Massenänderung pro mol Elektron beträgt circa  $60 \text{ g mol}^{-1}$ , was deutlich über der molaren Masse von Natrium liegt ( $23 \text{ g mol}^{-1}$ ). Demnach kann auch die Bildung der Na-UPD als mögliche Reaktion bei diesem Potential ausgeschlossen werden. Vielmehr deuten die Ergebnisse daraufhin, dass die irreversiblen Wärmeeinträge auf die SEI-Bildung zurückzuführen sind, wie es bereits in Kapitel 4.2.1 angesprochen wurde. Deren Bildung könnte sowohl aus der Zersetzung des Salzes als auch des Lösungsmittels resultieren, wobei anhand der Messdaten keine weitere Zuordnung möglich ist. Eine genauere Diskussion der Potentialabhängigkeit der SEI-Bildung erfolgt in Kapitel 4.4.2.

Auch bei einem Ausgangspotential von 1,2 V wurden mikrokalorimetrische Messungen durchgeführt. Die aus den Potentialpulsen erhaltenen Ergebnisse der Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten sind in Abbildung 4.17 zu sehen ( $|\eta| = \pm 100 \text{ mV}$ ). Im Gegensatz zu den Daten bei einem Ausgangspotential von 0,5 V verhalten sich nun alle Transienten bei einem Wechsel der Polarisierung exakt entgegengesetzt. Eine positive Polarisierung bewirkt eine Temperaturzunahme, eine negative Polarisierung eine Tempe-

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

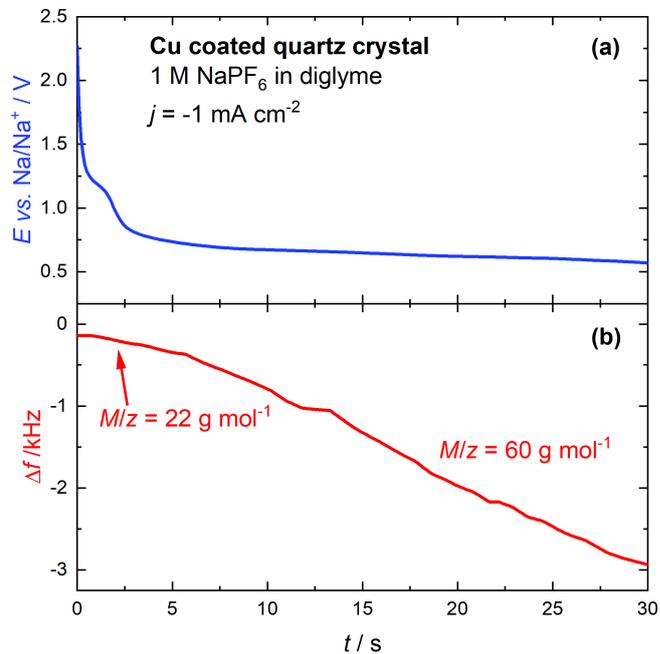


Abbildung 4.16.: Chronopotentiometrische EQCM-Messungen eines mit Kupfer bedeckten Quarzkristalls in einer 1 M  $\text{NaPF}_6$ /Diglyme-Lösung mit einem Reduktionsstrom von  $-1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Abbildung (a) zeigt den Verlauf des Potentials in Abhängigkeit der Zeit und Abbildung (b) die dazugehörige Änderung der Frequenz. Die in (b) angegebenen Werte entsprechen der Masse pro Mol Elektron der abgeschiedenen Spezies [79].

raturabnahme gefolgt von der Relaxation auf den Ausgangswert nach Ende des Pulses. Dementsprechend verhalten sich auch die Wärmetransienten, wobei diese mit Pulsende einen konstanten Wert einnehmen. Die hohe Reversibilität wird auch bei der Auftragung der Werte der molaren Wärme gegen das korrespondierende Überpotential deutlich und ermöglicht es, die während der Reaktion reversibel ausgetauschte Wärme zu bestimmen (s. Abbildung 4.18). Für die hier gezeigte Messreihe resultiert ein Wert von  $q_{rev} \approx 51 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dass nun im Gegensatz zu den Daten in Abbildung 4.14 bei diesem Potential ein reversibles Verhalten gemessen werden kann, ist durch die Überpotentialwärme zu erklären, welche aus dem angelegten Strompuls resultiert. Diese ist dafür verantwortlich, dass die gemessene Wärme immer auch irreversible Wärmebeiträge enthält. Demnach deuten die Messergebnisse in Abbildung 4.14 darauf hin, dass die dort beobachtbare Irreversibilität aus dem Überpotential des Strompulses resultiert. Die Annahme wird auch dadurch bekräftigt, dass der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme bei diesem Potential annähernd mittig zwischen den

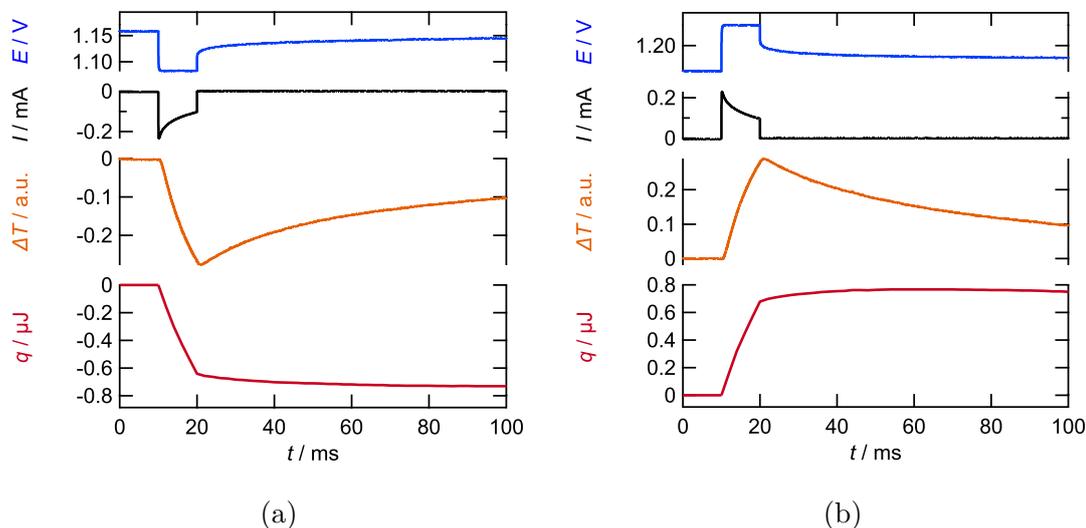


Abbildung 4.17.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) für Potentialpulse ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (a) und  $+100$  mV (b) bei einem Ausgangspotential von  $1,6$  V in  $1$  M  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer dendritischen Kupferfolie.

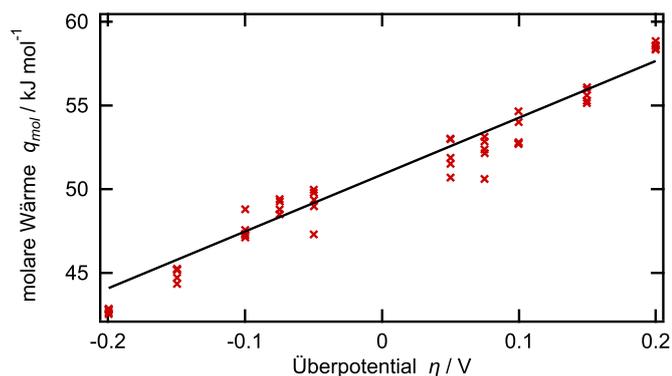


Abbildung 4.18.: Auftragung der molaren Wärme gegen das Überpotential für eine Messreihe aus Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,2$  V und  $+0,2$  V auf einer dendritischen Kupferfolie in  $1$  M  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  (s. Messreihe Abbildung 4.17).

## 4.2. Die Substratabhängigkeit der Natriumabscheidung

---

Werten der molaren Wärme der kathodischen Pulsrichtung und der anodischen Pulsrichtung liegt (s. grüner Kreis Abbildung 4.14).

Ergänzend zu den mikrokalorimetrischen Experimenten konnten anhand der in Abbildung 4.16 dargestellten Daten der EQCM-Messungen bei diesem Potential eine Massenänderung von  $22 \text{ g mol}^{-1}$  bestimmt werden. Dies deutet darauf hin, dass es hier zu einer Reaktion unter Beteiligung von Natrium kommt. Anhand eines Vergleiches der zykovoltammetrischen Daten mit der Literatur könnte es sich hierbei um eine Konversionsreaktion von Kupferoxid mit Natrium handeln. Dies legen die Ergebnisse von Klein et al. nahe. Sie konnten durch die Kombination von XRD mit elektrochemischen Messmethoden zeigen, dass es sich bei dieser Reaktion um einen mehrstufigen Prozess handelt, der über die Ausbildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  verläuft [67]. Zusätzlich konnten sie durch die Untersuchung von gesputterten  $\text{CuO}$ -Oberflächen mittels XPS und SEM auch Aussagen über die Reversibilität der jeweiligen Teilschritte machen [126]. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, dass nach der Reduktion von  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  im ersten Entladezyklus nur noch der zweite Reaktionsschritt zwischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Cu}$  reversibel verläuft. Das theoretische Redoxpotential dieser Reaktion liegt bei ca.  $1,18 \text{ V}$  und bietet damit eine Erklärung für die Ausbildung des kathodischen Peaks, wie er in Abbildung 4.14 zu sehen ist. Demnach könnte es sich hierbei um die reversible Reaktion der Natriumionen mit den auf der Oberflächen befindlichen Oxiden der Kupferfolie handeln, was sowohl im Einklang mit den Ergebnissen der mikrokalorimetrischen Messungen als auch der EQCM-Messungen steht.

Im Gegensatz dazu ist eine Zuordnung des Peaks bei  $1,7 \text{ V}$  nicht möglich. Weder die mikrokalorimetrischen Daten noch die EQCM-Messungen lassen konkrete Rückschlüsse auf die hier ablaufende Reaktion zu. Lediglich die in der Literatur zu findende Annahme, dass es sich um die Reduktion von Wasser handeln könnte, kann ausgeschlossen werden [70]. Zum einen, da der Peak unabhängig vom Wassergehalt des verwendeten Elektrolyten mit gleichbleibender Ausprägung gemessen werden kann. Zum anderen aber auch, da die Ausbildung des Peaks von den im CV gewählten Potentialgrenzen abhängt. Dies ist in Abbildung 4.19 zu sehen. Bei Potentialgrenzen von  $0 \text{ V}$  und  $1,8 \text{ V}$  (blaue Kurve) kann lediglich der Peak bei  $0,6 \text{ V}$  gemessen werden. Wird im darauffolgenden Zyklus die anodische Grenze auf  $2,3 \text{ V}$  erhöht (rote Kurve), bilden sich im anodischen Strombereich die beiden Peaks bei  $1,8 \text{ V}$  und  $2,2 \text{ V}$  aus. In kathodischer Richtung tritt nun ein Peak bei  $1,5 \text{ V}$  auf, der zuvor nicht zu beobachten war. Erst bei der anschließenden Erhöhung des Potentialbereichs auf  $3 \text{ V}$  (schwarze Kurve) können wieder alle Peaks bei ihren ursprünglichen Potentialen gemessen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse kann auch die Reduktion von Wasser als

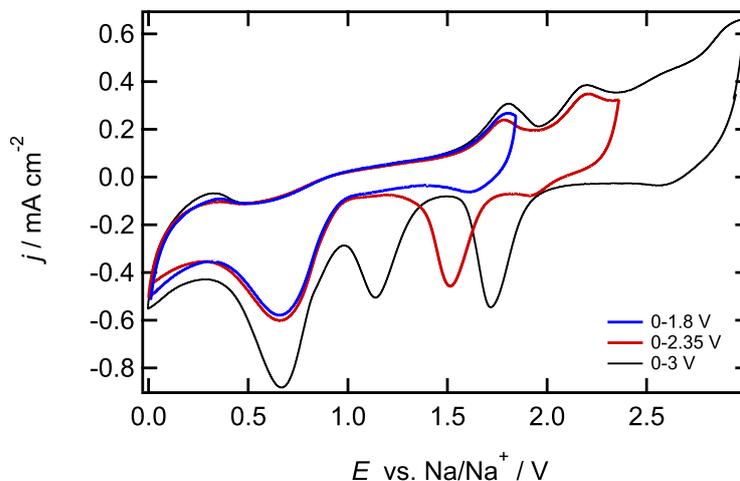


Abbildung 4.19.: Zyklovoltammogramme einer 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme-Lösung auf einer dendritischen Kupferfolie mit anodischen Potentialgrenzen von 1,8 V, 2,35 V und 3 V bei einer konstanten kathodischen Grenze von 0 V und einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup>.

mögliche Reaktion ausgeschlossen werden. Anhand der bisher vorliegenden Daten ist es nicht möglich, den kathodischen Strompeak bei 1,7 V zu erklären.

Die in den letzten beiden Kapiteln dargestellten zykvoltammetrischen und mikrokolorimetrischen Ergebnisse der glatten Kupferfolie, der Gold-Saphiroberfläche sowie der dendritischen Kupferfolie zeigen, dass das zugrundeliegende Substrat einen entscheidenden Einfluss sowohl auf die Bulk- als auch die Natriumabscheidung innerhalb kurzer Potentialpulse hat. Demnach ist dessen Wahl von immenser Bedeutung für die Durchführbarkeit der mikrokolorimetrischen Experimente. Da die dendritische Kupferfolie hinsichtlich Stabilität und Reproduzierbarkeit die besten Ergebnisse für die Untersuchung der Natriumabscheidung aufweist, wurde diese in allen weiteren Experimenten als Ausgangssubstrat verwendet.

### 4.3. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Wärmeentwicklung der Natriumabscheidung

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ermöglicht die Verwendung dendritischer Kupferfolie bei geeigneter Präparation die Durchführung der mikrokolorimetrischen Untersuchung der Natriumabscheidung und -auflösung aufgrund stabiler und reproduzierbarer Ausgangsbedingungen. Darauf basierend soll nun untersucht werden, wie sich die Wahl des Lösungsmittels auf die reversibel ausgetauschte Wärme beziehungsweise die Reaktionsentropie der Natrium-

abscheidung auswirkt. Dabei wurde der Schwerpunkt auf den Einfluss der Kettenlänge beziehungsweise der Zähigkeit sowie der Dielektrizitätskonstanten gelegt. Als Referenz dienen die Ergebnisse der Natriumabscheidung in einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme, die im vorherigen Abschnitt dargestellt wurden.

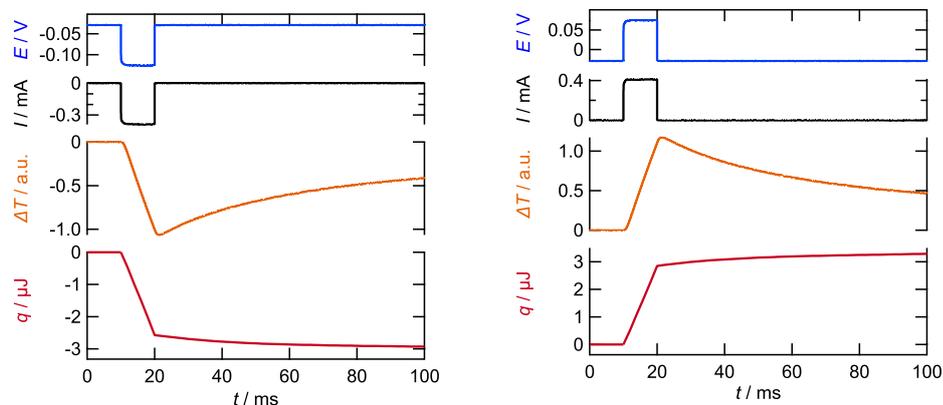
Um den Einfluss der Zähigkeit zu untersuchen, wurde bei Verwendung des gleichen Salzes Diglyme gegen Tetraglyme als Lösungsmittel ausgetauscht, das durch zwei weitere  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -Einheiten zwei zusätzliche O-Atome aufweist. Die Abhängigkeit der reversibel ausgetauschten Wärme von der relativen Dielektrizitätskonstante wurde durch Verwendung einer 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat untersucht, wobei Propylencarbonat mit  $\epsilon_r = 65$  [80] eine deutlich höhere Dielektrizitätskonstante besitzt als Diglyme ( $\epsilon_r = 7,36$  [81]).

Für die nachfolgenden Ergebnisse wurde jeweils eine dendritische Kupferfolie als Substrat verwendet, die entsprechend dem Vorgehen im vorherigen Kapitel präpariert wurde. Dadurch wurde in allen drei Systemen eine stabile Natriumbulkoberfläche mit einem OCP von  $(0,00 \pm 0,05)$  V erhalten.

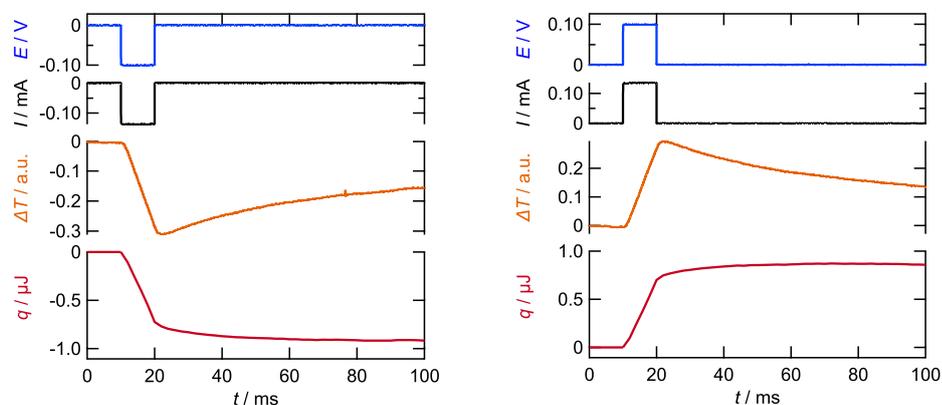
#### 4.3.1. Mikrokolorimetrische Messungen

In Abbildung 4.20 sind jeweils die Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten für einen negativen beziehungsweise positiven Potentialpuls von 100 mV für alle drei Systeme gegenübergestellt. Bei einer rein qualitativen Betrachtung der Ergebnisse sind zunächst keine Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln festzustellen. Die Potential- und Stromtransienten in Tetraglyme beziehungsweise Propylencarbonat verlaufen während des Pulses konstant und nehmen nach Pulsende direkt ihren Ausgangswert ein. Dies deutet analog zu den Ergebnissen in Diglyme darauf hin, dass es auch in diesen beiden Systemen weder zum Aufbau eines Konzentrationsgradienten noch zu Transportlimitierungen kommt. Auch die Temperaturänderungen beziehungsweise die aus den Pulsen resultierende Wärme entspricht (qualitativ) den Ergebnissen in Diglyme. Das bedeutet, dass es bei allen drei Systemen während eines negativen Potentialpulses, also der Natriumabscheidung, zur Abkühlung der Elektrode kommt und sich diese bei einer positiven Amplitude, bei der Natriumaufflösung, erwärmt. Demnach läuft in allen Systemen die Natriumabscheidung und -auflösung größtenteils reversibel ab.

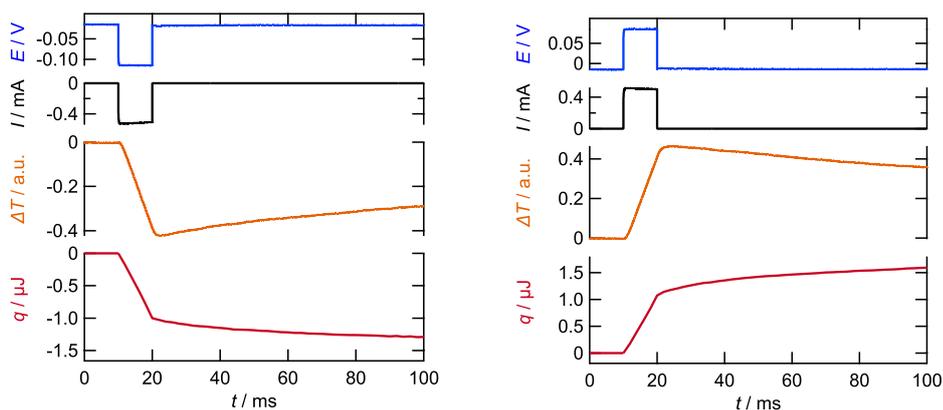
Eine weitere Gemeinsamkeit fällt bei einer genaueren Betrachtung der Wärmetransienten auf. Wie bereits in Abbildung 4.12 beschrieben, nimmt die Wärme während des negativen Potentialpulses zunächst sehr schnell ab. Nach Ende des Pulses ( $t > 20$  ms) ist der Wert der Wärme allerdings nicht konstant, sondern sinkt noch geringfügig bis  $t = 60$  ms. Ein entsprechend entgegengesetztes Verhalten wird bei einer positiven Amplitude beobachtet.



(a) 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme



(b) 1 M NaPF<sub>6</sub>/Tetraglyme



(c) 1 M NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat

Abbildung 4.20.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmereisungen (rot) für Potentialpulse mit Amplituden von  $-100$  mV (linke Spalte) und  $+100$  mV (rechte Spalte) jeweils auf einer frisch abgeschiedenen Natriumschicht (auf Cu) ausgehend vom OCP in 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme (a), 1 M NaPF<sub>6</sub>/Tetraglyme (b) und 1 M NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat (c).

### 4.3. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Natriumabscheidung

---

Bei einer schnellen und ungehinderten Reaktion sollte ein solches Verhalten nicht auftreten, sondern die Wärmetransiente direkt nach Pulsende einen konstanten Wert erreichen. Eine mögliche Ursache, die die Wärmeentwicklung der Natriumabscheidung beeinflussen und daher die beschriebene Verzögerung bewirken könnte, wird in Kapitel 4.5 genauer diskutiert. Für einen quantitativen Vergleich der Wärmeentwicklung in den unterschiedlichen Systemen wurden analog zum Vorgehen in Diglyme auch in Tetraglyme und Propylencarbonat Potentialpulse mit zunehmender Amplitude und wechselndem Vorzeichen angelegt ( $|\eta| = 0,05 - 0,2 \text{ V}$ ).

Wie in Abbildung 4.21 für jeweils eine exemplarische Messreihe dargestellt, wurden die erhaltenen Werte der molaren Wärme  $q_{mol}$  gegen das jeweilige Überpotential aufgetragen, um die bei der Natriumabscheidung reversibel ausgetauschte Wärme in Abhängigkeit des Lösungsmittels zu bestimmen. Für die in Abbildung 4.21 dargestellten Messreihen liegen die Werte bei  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$  (NaPF<sub>6</sub>/Diglyme),  $64 \text{ kJ mol}^{-1}$  (NaPF<sub>6</sub>/Tetraglyme) und  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  (NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat). Der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme weist demnach insbesondere zwischen glymehaltigen und dem carbonathaltigen System große Unterschiede auf. Des Weiteren wird bei einem Vergleich der Auftragungen in Abbildung 4.21 deutlich, dass sich die Steigungen der Regressionsgeraden stark unterscheiden. Unabhängig des Lösungsmittels sollte deren Wert dem Wert der Faraday-Konstante entsprechen ( $96\,486 \text{ C mol}^{-1}$ ), wie es ein Vergleich mit Gleichung 3.1 verdeutlicht. In den hier verwendeten Lösungsmitteln liegen die Werte mit  $20\,844 \text{ C mol}^{-1}$  (Diglyme),  $4677 \text{ C mol}^{-1}$  (Tetraglyme) und  $27\,989 \text{ C mol}^{-1}$  (Propylencarbonat) deutlich unter dem Wert der Faraday-Konstanten. Die Abweichungen können dadurch erklärt werden, dass es bei einem Stromfluss aufgrund des Widerstands des Elektrolyten zu einem Spannungsfall zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode kommt. Durch eine nah beieinander liegende Positionierung der beiden Elektroden kann der Einfluss des Widerstandes minimiert, aber nicht komplett unterbunden werden. Somit könnten die beschriebenen Abweichungen aus dem experimentellen Aufbau resultieren. Dass der Wert bei NaPF<sub>6</sub> in Tetraglyme nochmals deutlich unter den Steigungen der beiden anderen Systeme liegt, spiegelt die Tatsache wider, dass eine 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Tetraglyme mit  $2,6 \text{ mS cm}^{-1}$  [9] die geringste Leitfähigkeit im Vergleich zu einer 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Diglyme ( $5,8 \text{ mS cm}^{-1}$  [9]) und einer 1 M Lösung NaClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat ( $6,99 \text{ mS cm}^{-1}$  [82]) besitzt. Somit entspricht die Abweichung der Regressionsgeraden den Erwartungen an das System. Die durch die Auftragung bestimmten Werte der reversiblen Wärme werden dadurch allerdings nicht beeinflusst, da sich der Elektrolytwiderstand lediglich auf die Steigung, nicht aber auf den Wert des Ordinaten-schnittpunktes der Kalibriergeraden auswirkt.

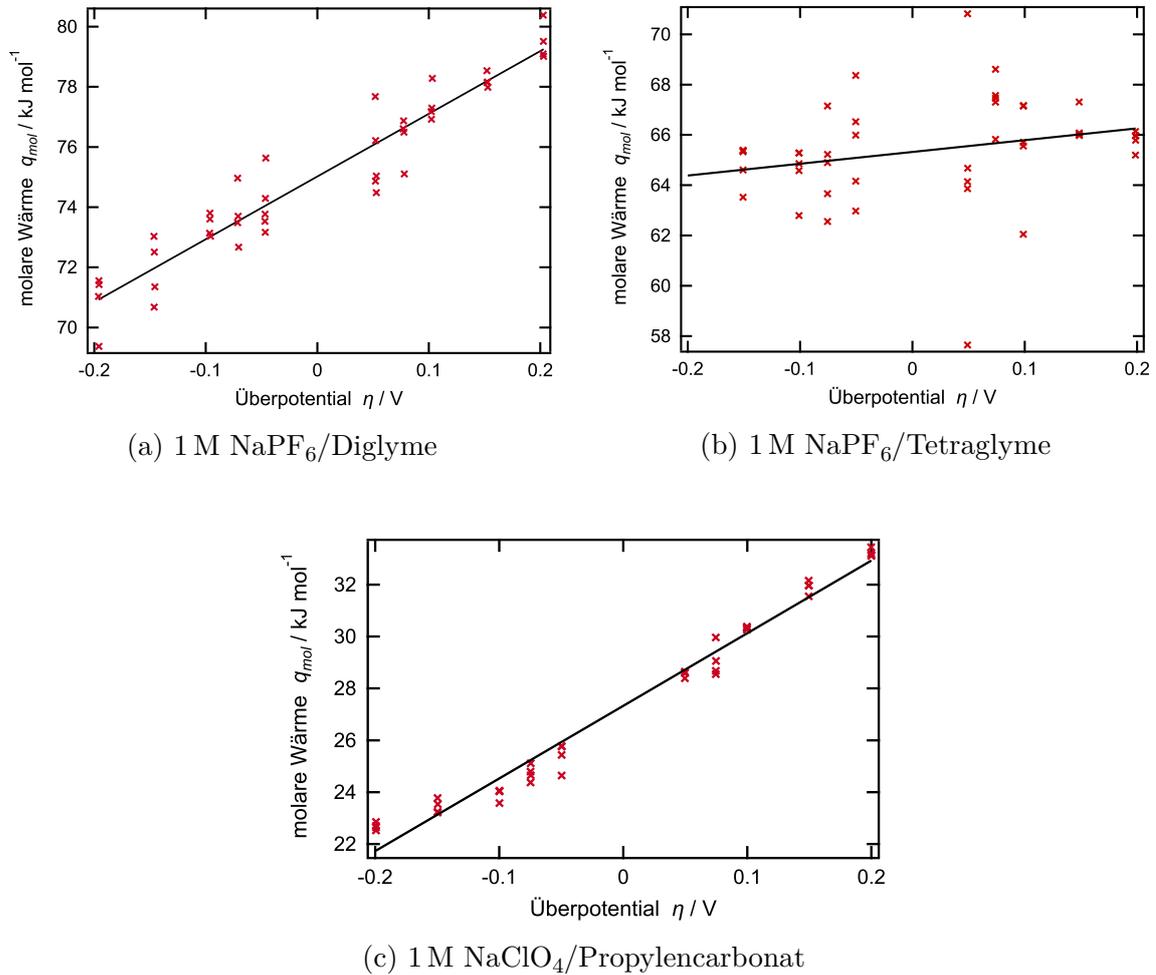


Abbildung 4.21.: Auftragungen der molaren Wärme gegen das Überpotential für Messreihen aus Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,2\text{ V}$  und  $+0,2\text{ V}$  in 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme (a), 1 M NaPF<sub>6</sub>/Tetraglyme (b) und 1 M NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat (c).

In allen drei Systemen wurden die mikrokalorimetrischen Messungen mehrfach wiederholt, um verlässliche und aussagekräftige Werte für die reversibel ausgetauschte Wärme der Natriumabscheidung auf einer frischen Natriumoberfläche zu erhalten. Daraus ergibt sich für eine 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Diglyme aus 18 Messreihen ein Mittelwert von  $q_{rev} \approx (75,2 \pm 2,9)\text{ kJ mol}^{-1}$ . Bei NaPF<sub>6</sub> in Tetraglyme resultiert aus 16 Messungen ein durchschnittlicher Wert von  $q_{rev} \approx (64,6 \pm 3,0)\text{ kJ mol}^{-1}$  und in einer 1 M Lösung NaClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat aus 25 Messungen  $q_{rev} \approx (25,0 \pm 2,7)\text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Die Transportwärme der Natriumabscheidung

Wie in Kapitel 2.2 dargestellt, kann aus diesen Werten der reversibel ausgetauschten Wärme nun die Entropieänderung der Natriumabscheidung aufgrund der Beziehung  $q_{rev} = T \Delta S$ , bestimmt werden. Deren Wert liegt bei  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme bei  $252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , in Tetraglyme bei  $217 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und in Propylencarbonat bei  $84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Diesbezüglich ist allerdings zu beachten, dass die so erhaltenen Werte der Entropieänderung auch noch den Beitrag zur Entropie enthält, der aus der Transportwärme der Ionen  $\hat{Q}_i$  resultiert (s. Kapitel 2.2.2). Um die reine Reaktionsentropie für die Natriumabscheidung angeben zu können, muss daher zunächst die Transportentropie  $\Delta_T S$  beziehungsweise die Transportwärme  $Q^*$  in den jeweiligen Systemen berechnet werden. Wie in Kapitel 2.2.2 genauer geschildert, setzt sich  $Q^*$  aus den einzelnen Beiträgen der Kationen und Anionen ( $\hat{Q}_i$ ) zusammen, die anhand der Überföhrungszahlen  $t_i$  der jeweiligen Ionen gewichtet werden (s. Gleichung 2.27). Basierend auf der in SI-Einheiten umgewandelten Näherung von Agar [18]

$$\hat{Q}_i = - \frac{N_A}{(\sqrt{4 \pi \epsilon_0})^2} \cdot \frac{e_0^2 z_i^2}{2 r_s \epsilon_r} \cdot \frac{T}{\epsilon_r} \cdot \frac{\delta \epsilon_r}{\delta T} \cdot \frac{1}{2} \quad (4.1)$$

werden für die Berechnung von  $\hat{Q}_i$  jeweils die Stokes-Radien  $r_s$ , die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  der Lösungsmittel sowie die Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon_r$ ,  $\left(\frac{\delta \epsilon_r}{\delta T}\right)$ , benötigt [18]. Die Stokes-Radien werden wiederum unter Verwendung von Gleichung 4.2 berechnet und sind abhängig von der Diffusionskonstanten  $D_i$  der Ionen im jeweiligen Lösungsmittel sowie dessen Viskosität  $\eta$ :

$$r_s = \frac{k_b T}{6 \pi \eta D_i} \quad (4.2)$$

Die für die Berechnung von  $r_s$  und  $\hat{Q}_i$  relevanten Größen sowie die für die Gewichtung benötigten Überföhrungszahlen  $t_i$  sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Daraus resultiert im System  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  eine Transportwärme von  $-5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , in  $\text{NaPF}_6/\text{Tetraglyme}$   $-22,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  und in  $\text{NaClO}_4/\text{Propylencarbonat}$   $-0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Werte entsprechen Transportentropien von  $\Delta_T S \approx -18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta_T S \approx -74 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $\Delta_T S \approx -1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Die deutlichen Abweichungen zwischen den Transportwärmern beziehungsweise in den Transportentropien kann über Gleichung 4.1 und deren Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten erklärt werden. Diese ist, wie bereits angesprochen, allgemein für etherhaltige Lösungsmittel deutlich geringer als in carbonathaltigen Lösungsmitteln und bewirkt daher die hier erhaltenen Unterschiede in den jeweiligen Transportwärmern.

Tabelle 4.1.: Benötigte Werte für die Berechnung der Transportwärmern und der Bornentropien (s. Gleichung 4.6) in NaPF<sub>6</sub>/Diglyme (DG), NaPF<sub>6</sub>/Tetraglyme (TG) und NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat (PC).

|                                   | $\eta/$ mPa s | $D_i/$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | $r_s/$ nm | $\epsilon_r$ | $\frac{\delta\epsilon}{\delta T}$ | $t_i$     |
|-----------------------------------|---------------|---------------------------------------|-----------|--------------|-----------------------------------|-----------|
| Na <sup>+</sup> /DG               |               | $2,5 \cdot 10^{-10}$ [65]             | 0,35      |              |                                   | 0,4 [65]  |
| Na <sup>+</sup> /TG               |               | $1,0 \cdot 10^{-11}$ [83]             | 2,08      |              |                                   | 0,08      |
| Na <sup>+</sup> /PC               |               | $8,7 \cdot 10^{-11}$ [82]             | 0,36      |              |                                   | 0,44 [84] |
| PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> /DG  |               | $3,2 \cdot 10^{-10}$ [65]             | 0,27      |              |                                   | 0,6       |
| PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> /TG  |               | $1,2 \cdot 10^{-10}$ [65]             | 0,17      |              |                                   | 0,92      |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /PC |               | $3,1 \cdot 10^{-10}$                  | 0,28      |              |                                   | 0,56      |
| NaPF <sub>6</sub> /DG             | 2,24 [85]     |                                       |           | 7,36 [81]    | -0,027 [81]                       |           |
| NaPF <sub>6</sub> /TG             | 10,5 [10]     |                                       |           | 7,78 [86]    | -0,025 [86]                       |           |
| NaClO <sub>4</sub> /PC            | 6,9 [47]      |                                       |           | 65 [87]      | -0,23 [87]                        |           |

Durch Kenntnis der Transportentropien kann nun anhand von Gleichung 4.3 die Reaktionsentropie der Natriumabscheidung in den jeweiligen Systemen berechnet werden.

$$\Delta_R S = \frac{q_{rev}}{T} + \Delta_T S \quad (4.3)$$

Daraus ergibt sich für die Reaktionsentropien der Natriumabscheidung in einer 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Diglyme  $\Delta_R S \approx 234 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , für eine 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Tetraglyme  $\Delta_R S \approx 143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für eine 1 M Lösung NaClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat  $\Delta_R S \approx 83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

In Tabelle 4.2 sind für die drei verschiedenen Systeme die experimentell bestimmten Pel-tierwärmern  $\Pi$  beziehungsweise  $q_{rev}$ , die daraus resultierenden Entropieänderungen  $\Delta S$ , die Transportwärmern  $Q^*$ , die Transportentropien  $\Delta_T S$  sowie die um  $\Delta_T S$  korrigierten Werte der Reaktionsentropien  $\Delta_R S$  für die Natriumabscheidung gegenübergestellt.

Durch diesen direkten Vergleich wird deutlich, dass trotz der qualitativen Ähnlichkeiten der einzelnen Wärmetransienten vor allem die Änderung der Dielektrizitätskonstanten zu einem großen quantitativen Unterschied zwischen den Wärme- beziehungsweise Entropieänderungen während der gleichen Reaktion in den unterschiedlichen Systemen führt. Unabhängig davon ist die Reaktionsentropie aber in allen drei Elektrolyten (stark) positiv. Werden die Werte in Zusammenhang mit der untersuchten Reaktion gebracht, entsprechen die Ergebnisse auf den ersten Blick nicht den Erwartungen einer Abscheidungsreaktion. Vielmehr sollte durch die Festsetzung der Natriumionen aus dem Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche eine Abnahme der Entropie, also eine negative Entropieänderung, während dieser Reaktion

### 4.3. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Natriumabscheidung

Tabelle 4.2.: Werte der experimentell bestimmten reversibel ausgetauschten Wärmen  $q_{rev}$ , der korrespondierenden Entropieänderungen  $\Delta S$ , der Transportwärmern  $Q^*$ , der Transportentropien  $\Delta_T S$  und der um die Transportentropien korrigierten Reaktionsentropien  $\Delta_R S$  der Natriumabscheidung in Abhängigkeit der Elektrolytlösung.

|                                                | NaPF <sub>6</sub> /Diglyme | NaPF <sub>6</sub> /Tetraglyme | NaClO <sub>4</sub> /Propylencarbonat |
|------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| $q_{rev} / \text{kJ mol}^{-1}$                 | 75,2                       | 64,6                          | 25,0                                 |
| $\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$   | 252                        | 217                           | 84                                   |
| $Q^* / \text{kJ mol}^{-1}$                     | -5,3                       | -22,0                         | -0,4                                 |
| $\Delta_T S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | -18                        | -74                           | -1                                   |
| $\Delta_R S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ | 234                        | 143                           | 83                                   |

resultieren. Diese Diskrepanz lässt sich durch die Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle aus der Solvatschale der Natriumionen erklären. Die während eines negativen Potentialpulses ablaufende Reaktion entspricht also nicht nur der Immobilisierung der Natriumionen auf der Elektrodenoberfläche, sondern auch der Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle aus der Solvathülle der Ionen. Diese Freisetzung bewirkt eine derart starke Entropiezunahme, dass sie die negative Entropieänderung der Na<sup>+</sup>-Immobilisierung überwiegt, woraus eine positive Reaktionsentropie für den gesamten Abscheidungsprozess resultiert.

Der Beitrag der Lösungsmittelmoleküle zur Entropieänderung ist im Bulkelektrolyten, basierend auf einem Ansatz von Ulich, der sich mit der Ionensolvatation in wässrigen Systemen befasste, quantifizierbar [88]. Darauf aufbauend erfolgt im nachfolgenden Kapitel eine detailliertere Diskussion der Natriumsolvatation in den drei verschiedenen Lösungsmitteln.

#### 4.3.2. Thermodynamische Diskussion der Natriumsolvatation

##### Berechnung der Koordinationszahl der Natriumionen

In der im vorherigen Kapitel angesprochenen Arbeit von Ulich befasste sich dieser mit der Bestimmung partieller Ionenentropien und nutzte diese, um die Koordinationszahl von Ionen in wässrigen Systemen zu bestimmen [88]. Seine Berechnungen beruhten dabei auf der Annahme, dass es bei der Solvatation von Ionen zu einer Immobilisierung der Wassermoleküle kommt, deren Zustand er mit Wassermolekülen in Kristallwasser verglich. Demnach liegen die Ionen im gelösten Zustand als „Molekülverband“ mit den Lösungsmittelmolekülen vor. Aufgrund der darin vorhandenen Wechselwirkungen sind die Lösungsmittelmoleküle nicht mehr frei beweglich und können als erstarrt angesehen werden.

Dieses Konzept übernahm Marcus, um die Anzahl von Lösungsmittelmolekülen in der

Solvatschale von Ionen in nichtwässrigen Systemen zu bestimmen [89]. Seine Berechnungen basierten auf der Solvatationsentropie  $\Delta_{sol}S$ , deren Wert der Entropieänderung entspricht, die aus der Überführung eines Ions im Standardzustand aus der Gasphase in das jeweilige Lösungsmittel resultiert. Ihr Wert spiegelt dabei die verschiedenen Wechselwirkungen und Beeinflussungen zwischen Ion und Lösungsmittel wider.

Konkret betrachtete er die Solvatationsentropie als Summe aus drei unterschiedlichen Beiträgen. Der erste Beitrag ist die Entropieänderung, die aus der Kompression beim Übergang zwischen Gasphase und flüssiger Phase resultiert. Der zweite Beitrag berücksichtigt die elektrostatischen Wechselwirkungen außerhalb der ersten Solvatschale. Deren entropischer Beitrag  $\Delta_{Born}S$  kann mithilfe der Born-Gleichung aus den elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen berechnet werden. Der übrige Anteil zur Solvatationsentropie resultiert aus der Immobilisierung der Lösungsmittelmoleküle innerhalb der ersten Solvatschale der Ionen und der damit verbundenen Entropieänderung  $\Delta_{immob}S$ . Da sich die beiden erst genannten Beiträge berechnen lassen, kann  $\Delta_{immob}S$  bei Kenntnis der Solvatationsentropie des jeweiligen Systems berechnet werden. Aus dem so erhaltenen Wert bestimmte Marcus die Solvatationszahl eines Ions, indem er  $\Delta_{immob}S$  mit der Erstarrungsentropie des Lösungsmittels  $\Delta_{freez}S$  bei Raumtemperatur verglich.

Der von Marcus aufgestellte Ansatz soll nun im Folgenden dazu verwendet werden, um die Koordinationszahl der  $\text{Na}^+$ -Ionen in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme, in  $\text{NaPF}_6$  in Tetraglyme und in  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat zu bestimmen und somit genauere Informationen über den jeweiligen Solvatationszustand der Natriumionen zu erhalten. Neben der Verwendung der Solvatationsentropie ist dies auch über die experimentell bestimmte Reaktionsentropie möglich. Hierbei entspricht der Standardzustand nicht den unsolvatisierten Ionen in der Gasphase, sondern den unsolvatisierten Natriumionen in einer idealen Lösung. Basierend auf dem zuvor dargestellten Ansatz von Marcus sowie der Arbeit von Schmid [30, 90], kann die Reaktionsentropie  $\Delta_R S$  entsprechend der nachfolgenden Gleichung ebenfalls in 3 Beiträge unterteilt werden:

$$\Delta_R S = \Delta_{Na} S - \Delta_{Born} S - \Delta_{immob} S \quad (4.4)$$

Dabei ist  $\Delta_{Na} S$  die Entropieänderung, die aus dem Festsetzen der  $\text{Na}^+$ -Ionen an der Elektrodenoberfläche resultiert. Sie berechnet sich zum einen aus der Erstarrungsentropie von Natrium bei Raumtemperatur  $\Delta_{freez} S(RT)$ , die über die Differenz der Wärmekapazitäten von festem ( $c_{p,s}$ ) und flüssigen ( $c_{p,l}$ ) Natrium aus dessen Schmelzentropie bei 371 K abgeschätzt werden kann. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von  $c_{p,i}$  resultiert

### 4.3. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Natriumabscheidung

---

für  $\Delta_f S(RT)$  ein Wert von ungefähr  $-6,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [20, 91]. Zum anderen muss für die Bestimmung von  $\Delta_{Na} S$  zusätzlich die Entropieänderung aufgrund der Volumenänderung zwischen einer 1 M idealen Lösung und der flüssigen Natriumphase berücksichtigt werden ( $\Delta_{vol} S$ ). Anhand von Gleichung 4.5 wird dieser Beitrag aus dem Verhältnis der molaren Volumina der beiden Phasen abgeschätzt [92].

$$\Delta_{vol} S = R \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right) \quad (4.5)$$

Mit  $V_1 = 23,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [93] und  $V_2 = 1000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  resultiert für  $\Delta_{vol} S$  ein Wert von  $-31,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und somit ein Gesamtwert für die Entropieänderung der  $\text{Na}^+$ -Immobilisierung von  $\Delta_{Na} S \approx -37,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Der zweite Term in Gleichung 4.4,  $\Delta_{Born} S$ , berücksichtigt analog zu dem Ansatz von Marcus die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ion und Lösungsmittel außerhalb der ersten Solvatschale und den damit verbundenen Beitrag zur Entropie.  $\Delta_{Born} S$  ist unter Verwendung der Borngleichung berechenbar (s. Gleichung 4.6), die neben der Avogadrokonstanten  $N_A$ , der Elementarladung  $e$ , der Ladungszahl  $z$  und der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  von dem Radius des  $\text{Na}^+$ -Lösungsmittel-Komplexes  $r$  sowie der relativen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels  $\epsilon_r$  abhängig ist:

$$\begin{aligned} \Delta_{Born} S &= \frac{N_A e^2}{8 \pi \epsilon_0} \cdot \frac{z^2}{r \epsilon_r^2} \cdot \left( \frac{\delta \epsilon_r}{\delta T} \right)_p \\ &= 6,95 \cdot 10^{-5} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \frac{z^2}{r \epsilon_r^2} \cdot \left( \frac{\delta \epsilon_r}{\delta T} \right)_p \end{aligned} \quad (4.6)$$

Bei der Bestimmung der Werte der Radien der  $\text{Na}^+$ -Lösungsmittel-Komplexe ist anzumerken, dass dieser nach Marcus aus der Summe des Pauling-Radius eines Natriumions und des Durchmessers eines Lösungsmittelmoleküls berechnet wird [89]. Für die hier untersuchten Systeme konnte allerdings nur für den  $\text{Na}^+$ -Propylencarbonat-Komplex der Radius über die direkte Summation der jeweiligen Werte berechnet werden ( $r = 0,53 \text{ nm}$  [89]). Weder für Diglyme noch für Tetraglyme ist der Durchmesser eines Lösungsmittelmoleküls bekannt. Daher wurde für den  $\text{Na}^+$ -Diglyme-Komplex der Wert von Goktas et al. übernommen, der auf DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) basiert und dem Radius der ersten Solvatschale des Komplexes entspricht ( $r = 0,43 \text{ nm}$  [94]). Für Tetraglyme wurde der von Black et al. angegebene Wert des Radius eines  $\text{Li}^+$ -Tetraglyme-Komplexes in Bezug auf die Natriumionen umgerechnet ( $r = 0,92 \text{ nm}$  [95]). Hierbei ist anzumerken, dass auch bereits der Wert des Lithium-Komplexes auf den extrapolierten van der Waals Volumina der

äquivalenten Alkane basiert. Demnach stellen die für die Berechnung verwendeten Werte nur eine grobe Näherung dar. Allerdings konnte durch einen Vergleich der Endergebnisse unter Verwendung unterschiedlicher Werte für die Radien gezeigt werden, dass deren konkreter Wert nur einen geringfügigen Einfluss auf die Endergebnisse hat. Daher werden die getroffenen Näherungen als ausreichend angesehen, um trotzdem verlässliche Werte für die jeweiligen Bornentropien zu erhalten.

Unter Verwendung von Gleichung 4.6 sowie den Werten in Tabelle 4.1 ergibt sich für  $\Delta_{Born}S$  für  $\text{Na}^+$  in Diglyme  $-81 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , in Tetraglyme  $-30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und in Propylencarbonat  $-6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Auch der letzte Beitrag zur Reaktionsentropie in Gleichung 4.4 ist identisch zum Ansatz von Marcus und berücksichtigt die Entropieänderung aufgrund der Festsetzung der Lösungsmittelmoleküle in der Solvatschale der  $\text{Na}^+$ -Ionen ( $\Delta_{immob}S$ ). Ihr Wert ist die einzige unbekannte Größe und daher durch Umformung von Gleichung 4.4 zugänglich. Durch Einsetzen der zuvor berechneten Werte und der Werte der experimentell bestimmten Reaktionsentropie resultiert für Diglyme eine Immobilisierungsentropie von  $-191 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , für Tetraglyme  $-151 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für Propylencarbonat  $-115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Um anhand dieser Ergebnisse die Koordinationszahl der Natriumionen zu bestimmen, wird die Erstarrungsentropie der Lösungsmittel bei Raumtemperatur benötigt ( $\Delta_f S$ ). Deren Wert kann ausgehend von der Erstarrungsentropie am jeweiligen Schmelzpunkt durch das Kirchhoffsche Gesetz über die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten der Lösungsmittel im festen ( $c_{p,s}$ ) beziehungsweise flüssigen Zustand ( $c_{p,l}$ ) berechnet werden:

$$\Delta_{freez}S (RT) = \Delta_f S (T_m) + \int_{T_{RT}}^{T_m} \frac{(c_{p,l} - c_{p,s})}{T} dT \quad (4.7)$$

Die für die Berechnung benötigten Werte der verschiedenen Lösungsmittel sind in Tabelle 4.3 angegeben. Hierbei ist zu erwähnen, dass für Tetraglyme keine expliziten Werte für  $c_{p,l}$  und  $c_{p,s}$  bekannt sind. Aus diesem Grund wurde die Erstarrungsentropie von Tetraglyme bei Raumtemperatur über

$$\Delta_f S(RT) = \Delta_f S(T_m) + \Delta c_p \ln \left( \frac{T_m}{RT} \right) \quad (4.8)$$

unter Verwendung von  $\Delta_{freez}S(T_m) = -105 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta c_p = 63,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $T_m = 243 \text{ K}$  berechnet [95].

### 4.3. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Natriumabscheidung

Tabelle 4.3.: Werte der für die Berechnung der Erstarrungsentropien benötigten Größen sowie die daraus resultierenden Werte der Erstarrungsentropien bei Raumtemperatur  $\Delta_{freez}S(RT)$  von Diglyme [96], Tetraglyme [95] und Propylencarbonat [97].

|                                                              | Diglyme | Tetraglyme | Propylencarbonat |
|--------------------------------------------------------------|---------|------------|------------------|
| $T_m$ / K                                                    | 209     | 243        | 219              |
| $c_{p,l}(T_m)$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>         | 275     |            | 167              |
| $c_{p,s}(T_m)$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>         | 168     |            | 109              |
| $c_{p,s}(RT)$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>          | 219     |            | 140              |
| $\Delta_{freez}S(T_m)$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | -85     | -105       | -37              |
| $\Delta_{freez}S(RT)$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>  | -115    | -117       | -51              |

Daraus ergibt sich für  $\Delta_{freez}S(RT)$  für Tetraglyme ein Wert von  $-117 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Für Diglyme und Propylencarbonat erfolgt die Berechnung über Gleichung 4.7 sowie den jeweiligen Werten aus Tabelle 4.3, woraus für Diglyme  $-115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für Propylencarbonat  $-51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhalten wird.

Die hier durchgeführten Rechnungen basieren auf der Annahme, dass die Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle im Komplex mit den Natriumionen vergleichbar mit ihrer Beweglichkeit im gefrorenen Zustand ist. Aufgrund dessen ist es möglich aus dem Verhältnis der auf den experimentellen Daten basierenden Immobilisierungsentropien und den berechneten Erstarrungsentropien der Lösungsmittel die Koordinationszahlen (KN) der Natriumionen in den verschiedenen Systemen zu berechnen. Über

$$KN = \frac{\Delta_{immob}S}{\Delta_{freez}S(RT)} \quad (4.9)$$

ergeben sich für die Na<sup>+</sup>-Ionen Koordinationszahlen von 1,7 in Diglyme, 1,3 in Tetraglyme und 2,3 in Propylencarbonat.

Auch in der Literatur wurden bereits viele Methoden für die Bestimmung der Koordinationszahl von Ionen in nichtwässrigen Systemen verwendet. Jensen et al. untersuchten beispielsweise die Koordinationsstruktur von Na<sup>+</sup>-Ionen in NaPF<sub>6</sub>/Diglyme anhand von Neutronenbeugung [98]. Die Ergebnisse zeigten, dass der Hauptteil des Natriums als Na<sup>+</sup>(Diglyme)<sub>2</sub>-Komplex mit verzerrter oktaedrischer Struktur vorliegt und ein geringerer Anteil in Form von Kontakt-Ionen-Paaren mit den in der Lösung vorhandenen PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ionen. Auch Tanwar et al. bestimmten anhand von DFT-Simulationen für Na<sup>+</sup>-Ionen in Diglyme eine Koordinationszahl von 2 [45]. Somit ist die hier berechnete Koordinationszahl von Natrium in Diglyme in sehr guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Werten.

Tanwar et al. untersuchten neben der Solvationsstruktur von Natrium in Diglyme unter anderem auch die Struktur und die Koordinationszahl von  $\text{Na}^+$  in Tetraglyme [45]. Aus ihren Berechnungen resultierte, dass die  $\text{Na}^+$ -Ionen in Tetraglyme von 5 O-Atomen eines Tetraglymemoleküls koordiniert sind. Vitoriano et al. nutzten ebenfalls DFT-Rechnungen und kombinierten diese mit Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie, um die Koordinationszahl von Natrium in  $\text{NaClO}_4$ /Tetraglyme zu bestimmen. Basierend auf ihren Rechnungen wäre sowohl die Koordination mit 1 als auch mit 2 Tetraglymemolekülen möglich, wohingegen die Ergebnisse der experimentellen Daten auf eine Koordinationszahl von 1 hindeuten [64]. Durch die Kombination von FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie), Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: *nuclear magnetic resonance*, NMR) und theoretischer Methoden kamen auch Li et al. auf eine Koordinationszahl zwischen 1 und 2 [83]. Wird die sperrige Struktur von Tetraglyme und die damit verbundene sterische Hinderung bei der Solvation der  $\text{Na}^+$ -Ionen bedacht, scheint eine Koordination mit einem Tetraglymemolekül plausibel. Somit ist auch in diesem System die über die Reaktionsentropie erhaltene Koordinationszahl im Einklang mit den Daten aus der Literatur.

Zu größeren Abweichungen kommt es hingegen im Carbonat-System. Dies zeigt zum Beispiel ein Vergleich mit den Molekulardynamik-Simulationen von Kamath et al., die die Wechselwirkungen zwischen  $\text{Na}^+$ -Ionen mit verschiedenen linearen und zyklischen Carbonaten untersuchten [84]. Ihre Ergebnisse ergeben in Propylencarbonat eine Koordinationszahl zwischen 3 und 3,5, wobei die Koordination der Ionen jeweils über die Carbonyl-O-Atome erfolgt. Auch die Ergebnisse aus DFT-Simulationen von Liu et al. ergaben eine Koordination mit 4 Propylencarbonat-Moleküle, basierend auf der Berechnung der freien Gibbs-Energie für die schrittweisen  $\text{Na}^+$ -Ionen-Solvation [99]. Somit liegt der in dieser Arbeit berechnete Wert von 2,3 unter den aus der Literatur bekannten Daten. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Propylencarbonat-Moleküle innerhalb der ersten Solvatschale nur relativ schwach koordiniert sind, wodurch bei einem Vergleich zwischen Immobilisierungsentropie und Erstarrungsentropie, wie es im Rahmen dieser Arbeit gemacht wurde, die realen Verhältnisse durch eine Überschätzung der Fixierung der Propylencarbonat-Moleküle nicht mehr adäquat wiedergegeben werden.

### **Berechnung der Solvationsentropie**

Neben der Bestimmung der Koordinationszahl ermöglicht die Kenntnis der Reaktionsentropie der Natriumabscheidung unter anderem auch die Bestimmung der Standardsolvationsentropie der  $\text{Na}^+$ -Ionen ( $\Delta_{\text{sol}}S^0$ ). Dies ist die Entropieänderung, die aus der Überführung eines  $\text{Na}^+$ -Ions aus der Gasphase in ein Lösungsmittel resultiert. Sie kann entsprechend Glei-

### 4.3. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Natriumabscheidung

chung 4.10 aus der Differenz der molaren Standardentropie des Natriums in der Gasphase ( $S^0(\text{Na}^+, g)$ ) und der molaren Standardentropie des Natriums im jeweiligen Lösungsmittel ( $S^0(\text{Na}^+, \text{LM})$ ) berechnet werden.

$$\Delta_{sol}S^0 = S^0(\text{Na}^+, \text{LM}) - S^0(\text{Na}^+, g) \quad (4.10)$$

Da die Summe aus Immobilisierungsentropie und Bornentropie den Entropieänderungen innerhalb der ersten und höheren Solvatschalen beim Übergang der Natriumsolvatation aus einer idealen 1 M Lösung in eine reale 1 M Lösung entsprechen, ist es auch möglich, die Solvatationsentropie basierend auf den in dieser Arbeit experimentell erhaltenen Werten zu bestimmen. Die Zusammensetzung der Solvatationsentropie aus den genannten Anteilen ist in Abbildung 4.22 schematisch dargestellt.

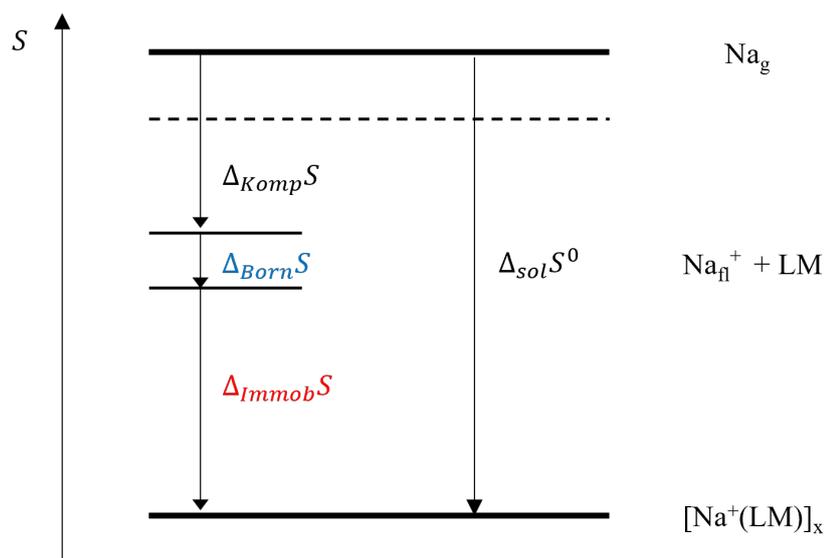


Abbildung 4.22.: Entropieschema zur Solvatation der Natriumionen. Die Summe der aus den Messungen erhaltenen Immobilisierungsentropie, der berechneten Bornentropie und der Kompressionsentropie entspricht der Standard-solvatationsentropie der Natriumionen im jeweiligen Lösungsmittel (LM).

$\Delta_{Komp}S$  berücksichtigt hierbei den zusätzlichen Entropiebeitrag, der aus der Kompression des verfügbaren Volumens der Natriumionen in der Gasphase auf das der 1 M Lösung resultiert und beträgt  $-26,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [89]. Demnach kann  $\Delta_{sol}S^0$  auch über die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\Delta_{sol}S^0 = \Delta_{Born}S + \Delta_{immob}S - 26,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.11)$$

Unter Verwendung der im vorherigen Kapitel bestimmten Werte für  $\Delta_{Born}S$  und  $\Delta_{immob}S$  ergibt sich für die Standardsolvatationsentropie der Natriumionen in einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme  $-299 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . In dem System  $\text{NaPF}_6$ /Tetraglyme liegt der Wert bei  $-208 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für die Natriumionen in einer 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat ergibt sich  $\Delta_{sol}S^0 \approx -148 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Einen alternativen Ansatz für die Bestimmung der Solvatationsentropie aus experimentellen Daten nutzte Marcus [89]. Er berechnete die molare Standardsolvatationsentropie  $\Delta_{sol}S^0$  unter anderem von  $\text{Na}^+$  in Propylencarbonat über die Summe der molaren Standardhydratationsentropie  $\Delta_{hydr}S^0$  und der Entropieänderung beim Übergang der  $\text{Na}^+$ -Ionen von Wasser in Propylencarbonat ( $\Delta_{trans}S^0$ ), wie es in Gleichung 4.12 angegeben ist.

$$\Delta_{sol}S^0 = \Delta_{hydr}S^0 - \Delta_{trans}S^0 - 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (4.12)$$

Der zusätzliche Wert von  $-22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dient zur Überführung der Ergebnisse auf die absolute Skala und berücksichtigt die molare Standardentropie von Protonen in Wasser [89]. Somit ergibt der von Marcus verwendete Ansatz für die Standardsolvatationsentropie der Natriumionen in einer 1 M Lösung Propylencarbonat einen Wert von  $-186 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . In Anbetracht der innerhalb beider Methoden getroffenen Näherungen stimmen die Ergebnisse für die Standardsolvatationsentropie sehr gut überein.

Des Weiteren ist die Solvatationsentropie beispielsweise auch über MD-Simulationen berechenbar. Basierend auf dieser Methode bestimmten Shakorin et al. die Enthalpie, die freie Enthalpie sowie die Entropie der Natriumsolvatation in verschiedenen carbonathaltigen Lösungsmitteln [100]. Ihre Ergebnisse ergaben für Natrium in Propylencarbonat eine Solvatationsenthalpie von  $\Delta_{sol}H \approx -426 \text{ kJ mol}^{-1}$  und eine freie Enthalpie von  $\Delta_{sol}G \approx -290 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Daraus wird für den Solvatationsprozess eine Entropieänderung von  $\Delta_{sol}S \approx -450 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhalten. Dieser Wert liegt deutlich über den Werten, die aus den experimentellen Daten erhalten wurden.

Eine weitere theoretische Studie von Kamath et al. berechnete ebenfalls die freie Enthalpie der Solvatation von  $\text{Na}^+$  in Propylencarbonat [84]. Sie erhielten unter Verwendung der „adaptive biasing force method“ für  $\Delta_{sol}G \approx -52 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ohne Kenntnis der Solvatationsenthalpie ist die Bestimmung der Entropie und somit ein Vergleich mit den experimentell erhaltenen Werten nicht möglich. Allerdings zeigt sich, dass es bereits innerhalb der verschiedenen theoretischen Studien zu deutlichen Abweichungen zwischen den Werten der freien Solvatationsenthalpie kommt. Eine Erklärung hierfür könnten Unterschiede im Standardzustand der Natriumionen sein, der die Grundlage der verschiedenen Berechnungen

bildet, aber meist nicht explizit genannt wird. Demnach ist ein direkter Vergleich zwischen den Ergebnissen aus experimentellen und theoretischen Studien nur begrenzt möglich.

#### Bestimmung des entropischen Beitrags zur freien Reaktionsenthalpie

Eine der relevantesten Größen innerhalb der Thermodynamik ist die freie Enthalpie einer Reaktion,  $\Delta_R G$ . Durch die Kenntnis ihres Wertes ist es möglich, Aussagen über das Vorliegen eines Gleichgewichtes oder die Richtung eines spontanen Prozesses in einem geschlossenen System zu treffen. In Bezug auf eine Solvations- beziehungsweise Desolvationsreaktion kann  $\Delta_R G$  dabei helfen, die Löslichkeit und die Solvationsseigenschaften der Natriumionen in Abhängigkeit des Elektrolyten zu verstehen [84, 101].

Unter isobaren und isothermen Bedingungen steht  $\Delta_R G$  entsprechend Gleichung 4.13 in Beziehung mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  sowie der Reaktionsentropie  $\Delta_R S$

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (4.13)$$

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde die Reaktionsentropie der Halbzellenreaktion



bestimmt, wodurch entsprechend Gleichung 4.13 anhand der mikrokalorimetrischen Messungen auch Aussagen zum entropischen Anteil der freien Reaktionsenthalpie gemacht werden können. Die durch die mikrokalorimetrischen Experimente erhaltenen Werte der Reaktionsentropie für Reaktion 4.14 betragen für  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme  $234 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , für  $\text{NaPF}_6$  in Tetraglyme  $143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und für  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat  $83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . In Bezug auf  $\Delta_R G$  entsprechen diese Werte entropischen Beiträgen von circa  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Somit ist für die Natriumabscheidung in Diglyme der Entropiegewinn am größten und in Propylencarbonat am geringsten.

Die starken quantitativen Unterschiede zwischen etherhaltigen und carbonathaltigen Lösungsmitteln sind zum einen dadurch zu erklären, dass sowohl Diglyme als auch Tetraglyme deutlich negativere Erstarrungsentropien ( $\Delta_{\text{freez}} S \approx -115 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $-117 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) im Vergleich zu Propylencarbonat ( $\Delta_{\text{freez}} S \approx -51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) besitzen. Das bedeutet, dass der Entropieverlust beim Festsetzen der Lösungsmittelmoleküle in der  $\text{Na}^+$ -Solvatschale, also bei der Solvationsreaktion, in etherhaltigen Lösungsmitteln deutlich größer und demnach aus entropischer Sicht deutlich ungünstiger ist als in Propylencarbonat. Damit die

Solvatationsreaktion dennoch freiwillig abläuft ( $\Delta_R G < 0$ ), muss dieser Entropieverlust über die Bindungsstärke zwischen den Natriumionen und den Lösungsmittelmolekülen ausgeglichen werden. Entsprechend Gleichung 4.13 bedeutet dies, dass  $\Delta_R H$  betragsmäßig größer sein muss als der jeweilige entropische Beitrag.

Hinsichtlich der Ergebnisse der mikrokolorimetrischen Messungen lässt sich daraus schließen, dass sowohl in Diglyme als auch in Tetraglyme die  $\text{Na}^+$ -Ionen deutlich stärker komplexiert werden als in Propylencarbonat. Um diese Ergebnisse nochmals zu bestätigen, wären vergleichbare Daten zur Reaktionsenthalpie beziehungsweise freien Reaktionsenthalpie der Natriumabscheidung erforderlich. Da diese allerdings nicht bekannt sind, können an dieser Stelle keine absoluten Aussagen zu den Bindungsverhältnissen in den verschiedenen Komplex-Verbindungen gemacht werden.

Des Weiteren besitzen glymehaltige Lösungsmittel geringe Dielektrizitätskonstanten und sind demnach im Gegensatz zu Propylencarbonat nur schwach polarisierbar. Dies äußert sich bei einem Vergleich in deutlich negativeren Werten der Bornentropien von Diglyme und Tetraglyme und hat zur Folge, dass auch Lösungsmittelmoleküle in höheren Solvatschalen durch das Ladungsfeld der  $\text{Na}^+$ -Ionen immobilisiert werden. Aufgrund dessen ist der Entropiegewinn durch die Natriumdesolvatation in beiden etherhaltigen Lösungsmitteln höher als in carbonathaltigen Systemen.

Auch die Reaktionsentropien der Natriumabscheidung in Diglyme und Tetraglyme weisen Unterschiede auf, entsprechen allerdings dem erwarteten Effekt der längeren Molekülkette in Tetraglyme. Der Grund hierfür ist die Chelatisierung der Natriumionen. Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, besitzen beide Lösungsmittel aufgrund der freien Elektronenpaare der etherartigen O-Atome die Fähigkeit Bindungen mit Metallionen einzugehen. Dabei nimmt mit zunehmender Kettenlänge die Anzahl der  $\text{Na}^+$ -O-Bindungen beziehungsweise die Zähigkeit des Lösungsmittels und somit die Stärke der Bindung zu. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei der  $\text{Na}^+$ -Chelatisierung durch Tetraglyme die 5 O-Atome des gleichen Lösungsmittelmoleküls die Ausbildung der 1. Solvatschale bewirken. Daher ist 1 Tetraglymemolekül ausreichend, um ein  $\text{Na}^+$ -Ion vollständig zu solvatisieren, weshalb der Entropieverlust für die Natriumsolvatation geringer ausfällt als bei der Verwendung von Diglyme [102]. Dies entspricht den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen der geringeren Reaktionsentropie der Natriumabscheidung bei Verwendung von Tetraglyme im Vergleich zu Diglyme.

In der aktuellen Batterieforschung ist der Einfluss der Kettenlänge des Lösungsmittels vor allem in Natrium/Sauerstoff-Batterien von immenser Bedeutung. So konnten Lutz et al. zeigen, wie sich die Natriumsolvatation auf den Mechanismus des  $\text{NaO}_2$ -Wachstums

auswirkt und somit die Entladekapazität solcher Batteriesysteme beeinflusst [102]. Die Gründe für die Unterschiede in Abhängigkeit der Kettenlänge führten sie auf den Einfluss der Chelatisierung sowie der Aktivierungsenergie der  $\text{Na}^+$ -Desolvatation und der unterschiedlichen Diffusionskonstanten zurück.

Aber auch für die Verwendung von Graphit als Elektrodenmaterial ist die Wahl der Kettenlänge des Lösungsmittels relevant. Sowohl in Diglyme als auch in Tetraglyme kann Graphit als Anode für Natriumionen-Batterien aufgrund der Co-Interkalation mit den Lösungsmittelmolekülen genutzt werden. Allerdings variiert das Interkalationspotential in Abhängigkeit des verwendeten Ethers und verschiebt sich mit zunehmender Kettenlänge zu positiveren Potentialen [103, 104].

Somit können die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten einen wichtigen Beitrag zur aktuellen Batterieforschung leisten.

#### 4.3.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der mikrokalorimetrischer Messungen der Natriumabscheidung und -auflösung aus drei unterschiedlichen Elektrolyten (1 M  $\text{NaPF}_6$ /Diglyme, 1 M  $\text{NaPF}_6$ /Tetraglyme und 1 M  $\text{NaClO}_4$ /Propylencarbonat) dargestellt und die Reaktionsentropien der Natriumabscheidung in diesen Systemen bestimmt. Die stark positiven Entropieänderungen während der Abscheidungsreaktionen konnte anhand der Berechnung der Koordinationszahlen der Natriumionen über den Einfluss der Lösungsmittelmoleküle erklärt werden. Des Weiteren war es durch die Kenntnis der Reaktionsentropie möglich, die Solvatationsentropie der Natriumionen zu berechnen sowie den entropischen Anteil der freien Reaktionsenthalpie abzuschätzen. Die zwischen den jeweiligen Systemen festgestellten Unterschiede konnten durch die physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel erklärt werden. Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Daten aus der Literatur und zeigen, dass die elektrochemische Mikrokalorimetrie dazu beitragen kann, fundamentale Größen elektrochemischer Systeme zu bestimmen.

Darauf aufbauend soll im nachfolgenden Kapitel geschildert werden, wie die Natrium-solvatation beziehungsweise die damit verbundene Entropieänderung essentielle Eigenschaften solcher Systeme beeinflusst.

## 4.4. Auswirkungen der Natriumsolvatation auf das elektrochemische System

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie die Entropieänderung während einer Reaktion die freie Reaktionsenthalpie beeinflusst (s. Gleichung 4.13). Dadurch konnten anhand der Reaktionsentropie Aussagen zur entropischen Stabilisierung des  $\text{Na}^+$ -Lösungsmittel-Komplexes gemacht werden. Die freie Reaktionsenthalpie hängt wiederum über Gleichung 4.15 mit der Differenz der Galvani-Potentiale  $\Phi_{galv}$  an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zusammen und beeinflusst somit das Redoxpotential einer Reaktion.

$$\Delta_R G = -F n_e \Phi_{galv} \quad (4.15)$$

Aufgrund dieser Beziehung können durch die Bestimmung der Reaktionsentropie nicht nur Aussagen über die freie Reaktionsenthalpie gemacht werden, sondern auch, wie sich der entropische Beitrag konkret auf die elektrochemischen Prozesse innerhalb des Systems auswirkt. Anhand dessen wird deutlich, wie der Solvatationszustand der Natriumionen in der Lösung das Redoxpotential der Reaktion beeinflusst und somit von immenser Bedeutung für die Stabilität des Elektrolyten ist. Deshalb soll im Folgenden zunächst darauf eingegangen werden, wie die Entropie die Stabilität des Salzes und des Lösungsmittels beeinflusst, bevor in Abschnitt 4.4.2 die konkreten Auswirkungen für das elektrochemische System genauer diskutiert werden.

Für einen direkten Vergleich werden dabei die Ergebnisse der 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme und der 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat gegenübergestellt, da zwischen diesen beiden Systemen die quantitativ größten Unterschiede gemessen wurden (s. Kapitel 4.3.1).

### 4.4.1. Der Einfluss der Entropie auf die Salz- und Lösungsmittelstabilität

Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 geschildert, liegt der entropische Beitrag zu  $\Delta_R G$  in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme bei  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  und in  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat bei  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung des Vorzeichens in Gleichung 4.13 bedeutet dies in beiden Systemen eine Destabilisierung des  $\text{Na}^+$ -Lösungsmittel-Komplexes aufgrund des Entropiebeitrags. Diese Destabilisierung äußert sich in Bezug auf Gleichung 4.15 in einer Verschiebung des Redoxpotentials der  $\text{Na}^+$ -Reduktion um  $0,73 \text{ eV}$  in Diglyme beziehungsweise um  $0,26 \text{ eV}$  in Propylencarbonat. Als Vergleichszustand wird dabei der Wert des Redoxpotentials bei rein enthalpischen Beiträgen zu  $\Delta_R G$  angenommen.

Die quantitativen Unterschiede zwischen den beiden Lösungsmitteln resultieren zum einen aus der höheren Dielektrizitätskonstanten von Propylencarbonat sowie aus der stark negativen Erstarrungsentropie von Diglyme, was bereits in Kapitel 4.3.2 erläutert wurde.

Die Entropie des Lösungsmittels beeinflusst allerdings nicht nur die Stabilität der Natriumionen gegenüber der Natriumreduktion, sondern auch die Stabilität der Lösungsmittelmoleküle an sich. Dies bedeutet, dass es auch in Bezug auf die Lösungsmittelzerersetzung zu einer Verschiebung der Reduktionspotentiale relativ zur Natriumabscheidung kommt. Besitzt ein Lösungsmittel eine hohe negative Erstarrungsentropie, entspricht dies einer hohen Stabilität der Lösungsmittelmoleküle. Diese Stabilisierung bewirkt eine Verschiebung des Reduktionspotentials zu negativeren Werten und fällt dabei betragsmäßig umso größer aus, je negativer die Erstarrungsentropie des Lösungsmittels ist.

Demnach hat eine hohe negative Erstarrungsentropie zwei wesentliche Konsequenzen für das elektrochemische System:

1. die Verschiebung des Redoxpotentials der  $\text{Na}^+$ -Reduktion zu positiveren Potentialen
2. die Verschiebung des Redoxpotentials der Lösungsmittelreduktion zu negativeren Potentialen (im Vergleich zu  $\text{Na}/\text{Na}^+$ )

Konkret bedeutet dies, dass eine stark negative Erstarrungsentropie die Lösungsmittelzerersetzung während der Natriumabscheidung verringern sollte. Daraus resultiert für die beiden hier diskutierten Systeme, dass Propylencarbonat tendenziell leichter zersetzt werden sollte und Diglyme im Vergleich dazu stabiler gegenüber der Natriumreduktion ist. Hierbei gilt es allerdings zu betonen, dass diese Aussagen lediglich auf den in dieser Arbeit bestimmten entropischen Beiträgen basieren. Für eine absolute Schlussfolgerung bedarf es neben der Berücksichtigung der Reaktionsentropie auch die Kenntnis der Reaktionsenthalpie, um deren Beitrag zur freien Reaktionsenthalpie abschätzen zu können.

Dennoch decken sich die gezogenen Schlussfolgerungen mit den Daten aus der Literatur. So legen beispielsweise die Ergebnisse aus EQCM-, FTIR- und XPS- Messungen von Moshkovic et al. nahe, dass es in  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat zur gleichzeitigen Zersetzung des Lösungsmittels und des Salzes kommen könnte [73]. Aurbach et al. verglichen das elektrochemische Verhalten verschiedener Alkalisalze in Propylencarbonat, Monoglyme und Tetrahydrofuran mittels Zyklovoltammetrie, FTIR und XPS. Aus ihren Daten wird ebenfalls deutlich, dass in etherhaltigen Elektrolyten das Lösungsmittel im Vergleich zu Propylencarbonat bei negativeren Potentialen reduziert werden sollte [74]. Auch Westman et al. bestätigen die Unterschiede in den Reduktionspotentialen zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln. Sie kombinierten diverse elektrochemische Tests mit DFT-Rechnungen, um

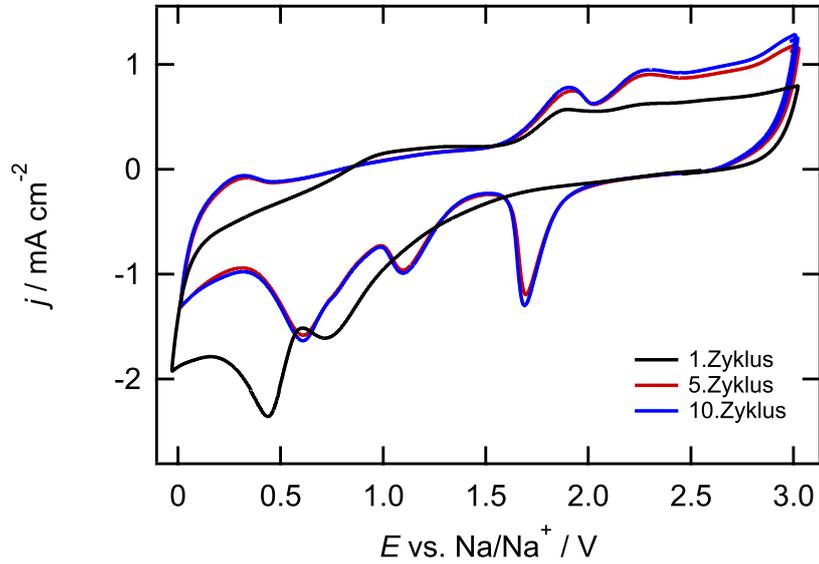
die grundlegenden Eigenschaften von  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  zu untersuchen. Dabei berechneten sie die Reduktionspotentiale möglicher Natriumkomplexe sowohl in carbonathaltigen als auch etherhaltigen Lösungsmitteln. Ihre Ergebnisse bestätigten zum einen, dass sich die Reduktionspotentiale der Lösungsmittelmoleküle in den verschiedenen Komplexen stark unterscheiden. Zum anderen zeigten sie auch, dass die Reduktionspotentiale der möglichen  $\text{Na}^+$ -Komplexe in Diglyme alle bei Potentialen unter 0 V (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) liegen sollten [85].

#### 4.4.2. Der Einfluss der Entropie auf die SEI-Bildung

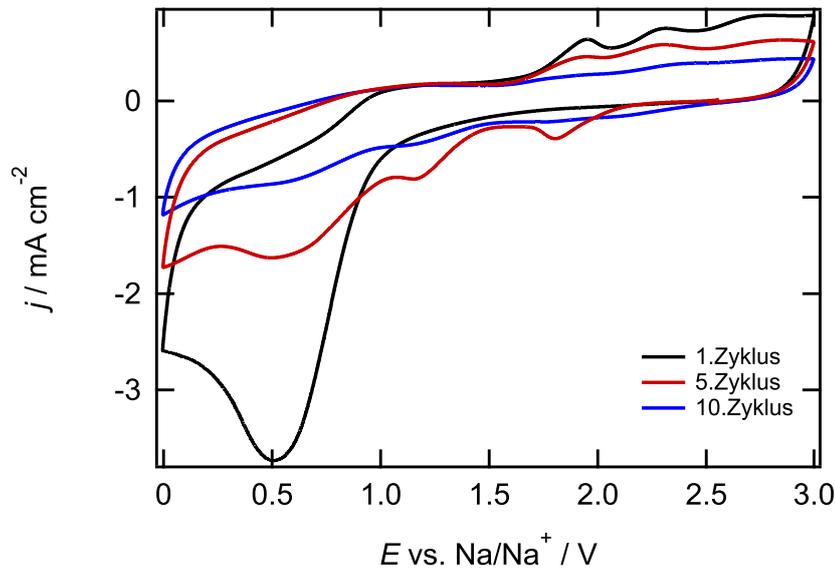
Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, wie sich die Entropie des  $\text{Na}^+$ -Lösungsmittel-Komplexes auf die Reduktionspotentiale der Natriumionen und der Lösungsmittelmoleküle in den verwendeten Elektrolyten auswirkt. Die aus diesen Reduktionsreaktionen resultierenden Zersetzungsprodukte bestimmen wiederum die Bildung und die Zusammensetzung der SEI in den jeweiligen Systemen [67, 75]. Demnach hat der entropische Beitrag der Natrium-solvatation auch einen bedeutenden Einfluss auf die SEI und damit auf die gesamte Leistung einer Batteriezelle. Da die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass Propylencarbonat aufgrund des entropischen Beitrags der  $\text{Na}^+$ -Komplexierung bei positiveren Potentialen zersetzt werden sollte als Diglyme, soll im Folgenden zunächst untersucht werden, ob beziehungsweise wie sich diese Differenzen in der SEI anhand von zykovoltammetrischen Messungen detektieren lassen. In Kapitel 4.5.2 erfolgt die mikrokolorimetrische Untersuchung des Einflusses der SEI auf die Natriumabscheidung in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme und  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat.

Für einen Vergleich der zykovoltammetrischen Messungen in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme und  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat sind in Abbildung 4.23 für beide Elektrolyte Zykovoltammogramme auf der ursprünglichen dendritischen Kupferfolie dargestellt, die in einem Potentialbereich zwischen 3 und 0 V mit einer Scangeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  aufgenommen wurden. Die in Abbildung 4.23a gezeigten Ergebnisse, mit einem deutlichen kathodischen Stromfluss unterhalb 1 V im 1. Zyklus und den sich anschließend ausbildenden Peaks oberhalb 1 V, entsprechen dem bereits diskutierten Zykovoltammogramm der 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme aus Abbildung 4.11. Wie in Kapitel 4.2.2 genauer geschildert, sind die kathodischen und anodischen Peaks vermutlich auf die Konversionsreaktionen der Kupferoberfläche zurückzuführen, wohingegen der kathodische Stromfluss unterhalb 1 V aus der SEI-Bildung resultieren könnte.

Auch bei Verwendung von  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat wird ausgehend vom OCP mit negativer Scanrichtung im ersten Zyklus unterhalb 1 V ein kathodischer Stromfluss detektiert, wobei dieser mit ca.  $-3,7 \text{ mA cm}^{-2}$  deutlicher höher ausfällt als in Diglyme (ca.  $-2,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ).



(a) NaPF<sub>6</sub>/Diglyme



(b) NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat

Abbildung 4.23.: Zyklovoltammogramme auf einer dendritischen Kupferfolie in einer 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Diglyme (a) und einer 1 M Lösung NaClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat (b). Beide Aufzeichnungen erfolgten ausgehend vom OCP von circa 2,5 V in negative Potentialrichtung mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup>. In Abbildung (a) haben sich die Peaks nach etwa 5 Zyklen stabilisiert. In Abbildung (b) nimmt die Stromdichte der Peaks mit zunehmender Zyklenzahl kontinuierlich ab.

In den nachfolgenden Zyklen kommt es in anodischer Richtung zur Ausbildung zweier Peaks bei Potentialen von circa 1,9 V und 2,3 V mit  $j \approx 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  beziehungsweise  $j \approx 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ . Im kathodischen Strombereich sind Peaks bei 1,8 V ( $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), bei 1,2 V ( $-0,9 \text{ mA cm}^{-2}$ ) und bei 0,5 V ( $-1,9 \text{ mA cm}^{-2}$ ) zu erkennen. Aufgrund der ähnlichen Potentiale der Peaks oberhalb 1 V kann angenommen werden, dass diese analog zu den Messungen in Diglyme ebenfalls auf die Kupferoberfläche zurückzuführen sind. Allerdings fällt auf, dass die bei diesen Potentialen gemessenen Stromdichten im Gegensatz zu Diglyme mit höherer Zyklenzahl nicht zu, sondern abnehmen.

Dieser Trend wird noch deutlicher, wenn die zykelvoltammetrischen Messungen im gleichen Potentialbereich am Ende des Messtages, also auf einer Kupferoberfläche, auf der bereits mehrmals Natrium abgeschieden und wieder aufgelöst wurde, wiederholt werden.

Die Ergebnisse sind für  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme in Abbildung 4.24a und für  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat in Abbildung 4.24b für einen direkten Vergleich gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass in Diglyme dieselben Peaks detektiert werden können, wie bei der frischen Kupferfolie (vgl. Abbildung 4.23a). Mit Ausnahme des Peaks bei 0,5 V hat der Stromfluss in seiner Intensität im Vergleich zu Beginn der Messung nur geringfügig abgenommen. Im Gegensatz dazu hat sich bei Propylencarbonat die Stromdichte bei allen Peaks stark verringert, wodurch diese nur noch schwach zu detektieren sind. Wie in Kapitel 4.2.2 genauer erläutert, könnten bei Diglyme die reduktiven Ströme unterhalb 1 V auf die SEI-Bildung zurückzuführen sein. In Bezug auf die zu Beginn des Abschnitts aufgestellte Hypothese, dass Diglyme gegenüber der Natriumreduktion stabil sein sollte, würde dies bedeuten, dass es in diesem System erst bei Potentialen unterhalb 0 V zur Lösungsmittelzerersetzung kommt. Demnach würde die SEI-Bildung bei circa 0,6 V über die Zersetzung von  $\text{NaPF}_6$  ablaufen. Wird nun Propylencarbonat basierend auf den im vorherigen Abschnitt diskutierten Ergebnissen in Relation dazu gesetzt, müssten in  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat die Lösungsmittelmoleküle bereits oberhalb 0 V reduziert werden. Aufgrund dessen würde in Propylencarbonat die SEI sowohl aus den Zersetzungsprodukten des Lösungsmittels als auch denen des Salzes bestehen. In Bezug auf die Beobachtungen der CVs in Abbildung 4.24a und 4.24b könnte dies die Schlussfolgerung zulassen, dass die im carbonathaltigen System gebildete SEI so dick ist, dass die Oberfläche durch diese stark passiviert ist. Aus diesem Grund können die möglichen CuO-Konversionsreaktionen auf der Elektrode nicht mehr ablaufen, was die deutliche Abnahme der Stromdichte im CV erklären könnte. Für das Diglyme System würde diese Beobachtung wiederum bedeuten, dass die aus dem Salz gebildete SEI wesentlich dünner ist und die Konversionsreaktionen trotz der passivierenden Eigenschaften der SEI stattfinden können.

#### 4.4. Auswirkungen der Natriumsolvatation auf das elektrochemische System

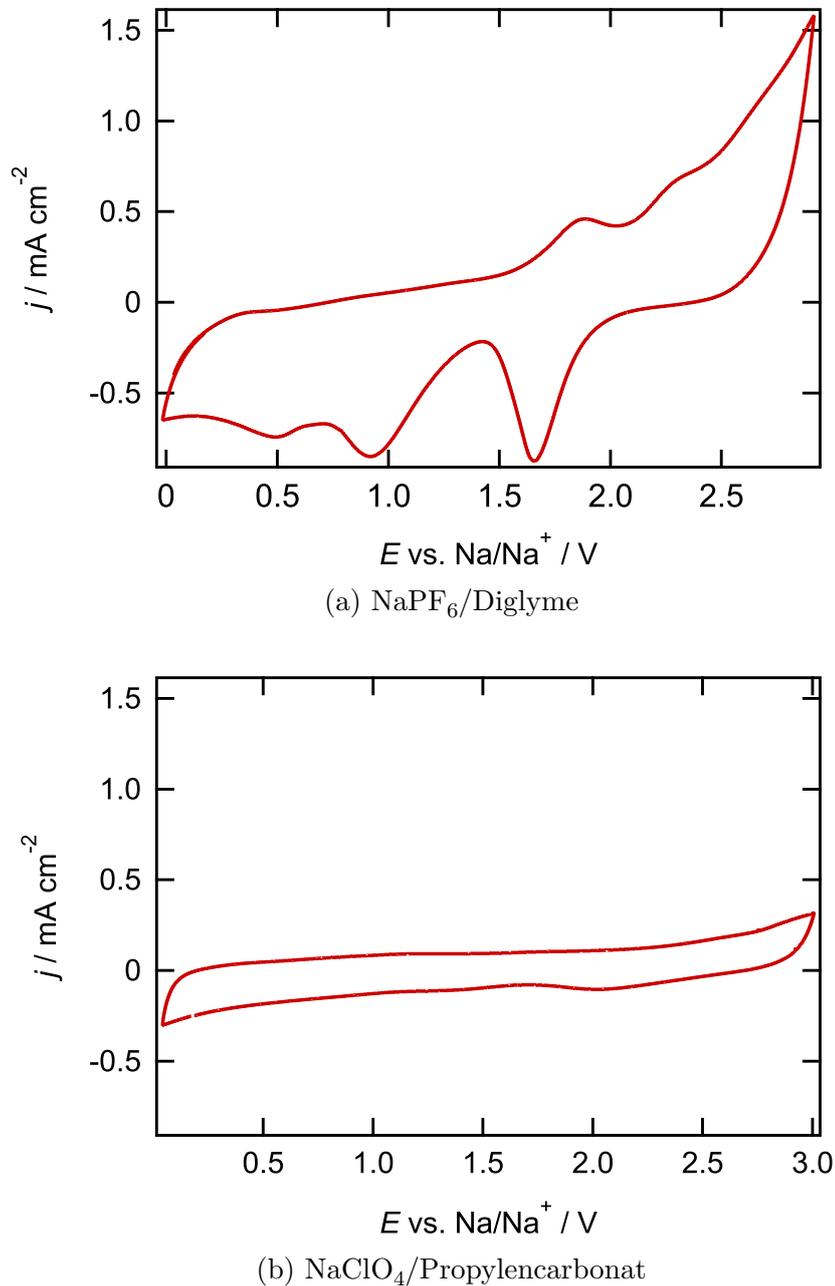


Abbildung 4.24.: Zyklovoltammogramme in einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme (a) und einer 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat (b) auf einer dendritischen Kupferfolie, auf der mehrmals eine Natriumbulkschicht abgeschieden und mikrokalorimetrische Messungen durchgeführt wurden; Scangeschwindigkeit:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Die variierende Dicke der SEI in Abhängigkeit des Elektrolyten wurde auch in der Literatur untersucht. Seh et al. verglichen die Eigenschaften der SEI in glyme- und carbonathaltigen Elektrolyten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Anhand ihrer Daten bestimmten sie für die SEI in  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  eine Dicke von 4 nm mit einer kompakten und einheitlichen Struktur, die undurchlässig für das Lösungsmittel ist [9]. In Bezug auf die Zusammensetzung konnten sie zeigen, dass der wesentliche Anteil aus den anorganischen Zersetzungsprodukten des Natriumsalzes besteht und nur eine geringe Menge an organischen Produkten vorliegt, die aus der Lösungsmittelreduktion resultieren. Sie schlussfolgerten, dass solch eine Beschaffenheit ein homogenes Natriumwachstum ermöglicht und die Ausbildung dendritischer Strukturen verhindert. Im Gegensatz dazu konnten sie in carbonathaltigen Lösungsmitteln einen deutlich höheren Anteil an organischen Produkten aus der Lösungsmittelreduktion feststellen, was eine Zunahme in der SEI-Dicke bewirkte. Die Unterschiede in den Systemen führten sie darauf zurück, dass in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme aufgrund positiverer Reduktionspotentiale bevorzugt das Salz zersetzt werden sollte. Carbonathaltige Lösungsmittel besitzen hingegen positivere Reduktionspotentiale als Diglyme (relativ zur  $\text{Na}^+$ -Reduktion), weshalb hier die Lösungsmittelzersetzung überwiegen sollte und daher organische Reduktionsprodukte einen wesentlichen Teil der SEI ausmachen sollten.

Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch Luo et al., die den Einfluss der SEI auf  $\text{CoSe}_2$ -Anoden untersuchten [105]. Durch HRTEM-Messungen (hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie) und XPS-Messungen bestimmten sie eine Dicke zwischen 2 und 10 nm für die SEI in  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$ , wohingegen durch den Austausch von Diglyme mit carbonathaltigen Elektrolyten die Dicke auf circa 20 nm zunahm. Auch sie konnten die Unterschiede auf den erhöhten Anteil organischer Produkte in der SEI bei carbonathaltigen Lösungsmitteln zurückführen.

Der beschriebene Verlauf in den Strom-Spannungs-Kurven in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme und  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat beziehungsweise deren zeitliche Entwicklung bekräftigen die aus den mikrokalorimetrischen Messungen gezogenen Schlussfolgerungen hinsichtlich der Stabilität der Elektrolytkomponenten. Demnach können bereits durch die Abschätzung des entropischen Beitrags zur freien Reaktionsenthalpie Aussagen über die relative Verschiebung der Redoxpotentiale der Natrium- sowie der Lösungsmittelreduktion getroffen werden. Auch wenn es aufgrund fehlender Kenntnis der Reaktionsenthalpie nicht möglich ist hierfür Absolutwerte anzugeben, legen die Ergebnisse nahe, dass die Zersetzung der Diglymemoleküle durch die Natriumsolvatation zu negativeren Werten (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) verschoben wird. Propylencarbonat sollte hingegen bei positiveren Potentialen als Diglyme zersetzt werden.

Die daraus resultierenden Unterschiede in der Ausbildung der SEI und die damit verbundenen Konsequenzen für das elektrochemische System sind bereits bei zykovoltammetrischen Messungen erkennbar und werden in Kapitel 4.5.3 mittels mikrokalorimetrischer Experimente weiter untersucht.

## **4.5. Diskussion des zeitlichen Verlaufs des Wärmeeintrags während der Natriumabscheidung und -auflösung**

In den bisherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, welche Bedingungen hinsichtlich des Substrates und dessen Präparation erforderlich sind, um die Wärmeentwicklung während der Natriumabscheidung mittels mikrokalorimetrischer Experimente bestimmen zu können. Des Weiteren wurde in Kapitel 4.3 dargelegt, wie sich der Wärmeeintrag dieser Reaktion in Abhängigkeit des Lösungsmittels ändert. Aus den daraus erhaltenen Ergebnissen konnten neben der Reaktionsentropie der Natriumabscheidung weitere relevanten thermodynamische Größen bestimmt werden und die Unterschiede zwischen den Systemen anhand deren physikalischen Eigenschaften erklärt werden. Wie zu Beginn geschildert, ermöglicht die elektrochemische Mikrokalorimetrie aber nicht nur die Bestimmung thermodynamischer Größen einer Reaktion, sondern erlaubt aufgrund zeitaufgelöster Messungen auch Aussagen zu deren kinetischen Verhalten. Unter diesem Aspekt wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 und 4.3.1 der zeitliche Verlauf der Wärmeentwicklung während der Natriumabscheidung und -auflösung geschildert, wobei ein nach Ende des Potentialpulses andauernder Wärmeeintrag festgestellt werden konnte. Wie sich im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigte, wird die Ausprägung dieses Verhaltens nicht nur von der Präparation des Substrats, sondern auch von der Alterung der Natriumoberfläche beeinflusst. Aufgrund dessen soll in diesem Kapitel nun genauer auf den zeitlichen Verlauf des Wärmeeintrags während der Natriumabscheidung beziehungsweise -auflösung eingegangen werden. Neben der Darstellung der genannten Einflussfaktoren sollen die möglichen Gründe des beobachteten Verhaltens in Bezug auf die für den Wärmeaustausch verantwortlichen thermodynamischen Größen diskutiert werden.

### **4.5.1. Zeitliches Verhalten der Wärmeentwicklung auf einer frischen Natriumoberfläche**

In Kapitel 4.2.2 wurde für die Bestimmung der reversibel ausgetauschten Wärme während der Natriumabscheidung und -auflösung in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme bereits der Verlauf der

Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten, die aus dem Anlegen eines kurzen Potentialpulses resultieren, genauer geschildert. Für die Diskussion des zeitlichen Verhaltens der Wärmeentwicklung und die hierfür möglichen Gründe sind in Abbildung 4.25 nochmals die relevanten Transienten des Potentials, des Stroms und der Gesamtwärme bei einer Pulsamplitude von  $-100$  mV und  $+100$  mV dargestellt, die bei einer frisch abgeschiedenen Natriumbohrfläche erhalten werden. Diese verdeutlichen die zwei wesentlichen Aspekte für

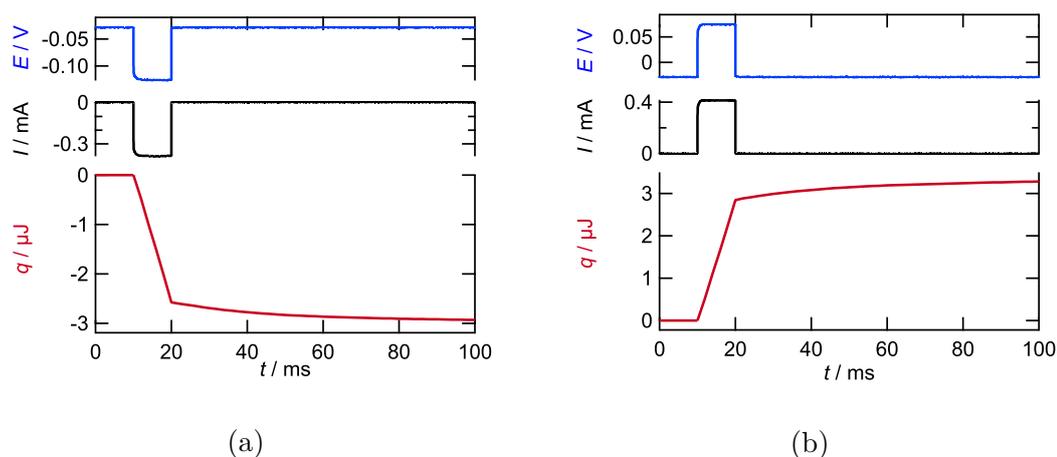


Abbildung 4.25.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (a) und  $+100$  mV (b) ausgehend vom OCP von  $-0,03$  V in  $1$  M  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer frisch abgeschiedenen Natriumbulkschicht (auf Cu).

die Betrachtung der Messergebnisse auf der zeitlichen Ebene: Sowohl die Potential- als auch die Stromtransienten verlaufen während des Anlegens eines Potentialpulses konstant und nehmen nach Pulsende direkt und ohne zeitliche Verzögerung ihren Ausgangswert ein. Die Gesamtwärme hingegen sinkt während eines negativen Pulses rapide und nimmt auch nach Ende des Pulses weiter ab. Ein umgekehrtes Verhalten wird beim Anlegen einer positiven Pulsamplitude detektiert.

In Abbildung 4.26 ist der zeitliche Verlauf der Transienten aus Abbildung 4.25 auf einer Skala von  $500$  ms dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass sich der Wert der Wärme trotz anfänglicher Verzögerung ab  $100$  ms konstant verhält. Da mit zunehmender Messdauer auch thermische Schwankungen und damit die Messunsicherheiten zunehmen, erwies sich in dem oben geschilderten Experiment die Verwendung der Werte der Gesamtwärme bei  $100$  ms für die Bestimmung der reversibel ausgetauschten Wärme als sinnvoll. Somit entspricht der bei  $100$  ms angegebene Wert einem gutem Kompromiss zwischen dem aus Temperaturschwankungen resultierenden Messfehler und der Erfassung der gesamten umgesetzten Prozesswärme.

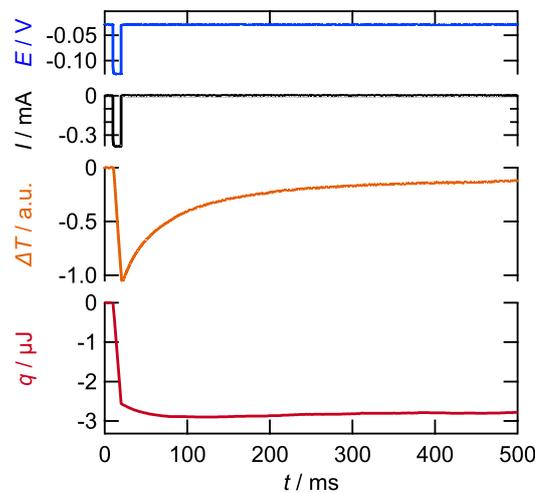


Abbildung 4.26.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei einem Potentialpuls ( $\Delta t = 10$  ms) mit einer Amplitude von  $-100$  mV ausgehend vom OCP in 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme auf einer frisch abgeschiedenen Natriumbulkschicht auf einer Zeitskala von 500 ms (vgl. Abbildung 4.25a).

Das beschriebene Verhalten der Wärmetransienten hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufs konnte nicht nur bei Verwendung von NaPF<sub>6</sub> in Diglyme beobachtet werden, sondern auch mit geringfügig variierendem Ausmaß in einer 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Tetraglyme und einer 1 M Lösung NaClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat (s. Abbildung 4.20). Wie aus den Transienten allerdings deutlich wird, ist der Anteil der Wärme, der nach Ende des Potentialpulses umgesetzt wird, bei einer frisch präparierten Oberfläche zunächst noch gering. Dennoch deuten die Beobachtungen bereits darauf hin, dass die Natriumabscheidung beziehungsweise die dabei ablaufenden Prozesse durch einen wesentlichen Parameter des elektrochemischen Systems beeinflusst werden.

#### 4.5.2. Der Einfluss der Oberflächenalterung auf die Wärmeentwicklung während der Natriumabscheidung

Neben der Durchführung mikrokolorimetrischer und zykovoltammetrischer Messungen auf einer frisch abgeschiedenen Natriumoberfläche, wurden im Rahmen der Untersuchung der Natriumabscheidung und -auflösungen auch Messungen auf gealterten Oberflächen durchgeführt, die durch wiederholten Natriumbulkabscheidungen erhalten wurden. Abbildung 4.27 zeigt die Ergebnisse der Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten der Natriumabscheidung und -auflösung in NaPF<sub>6</sub> in Diglyme, nachdem insgesamt fünfmal eine

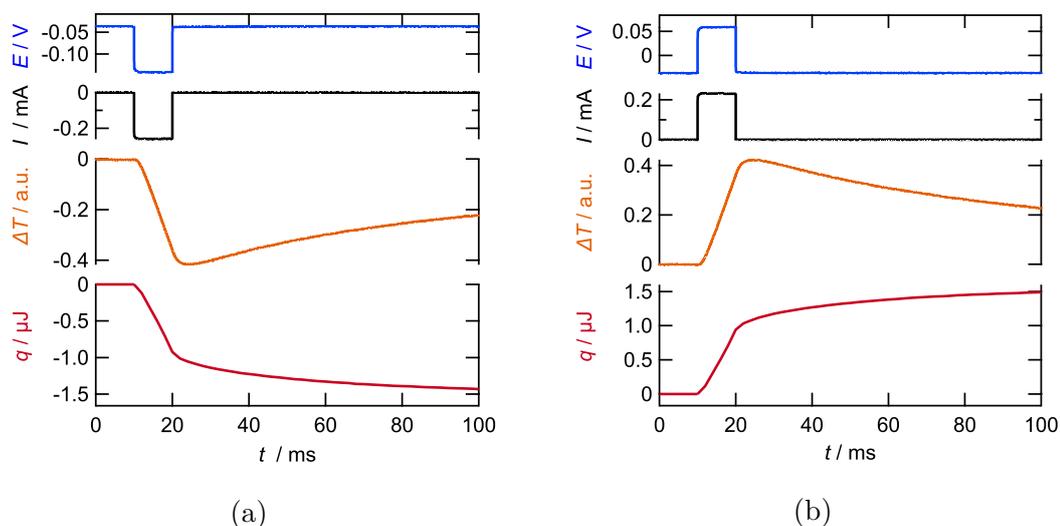


Abbildung 4.27.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (a) und  $+100$  mV (b) ausgehend vom OCP von  $-0,04$  V in  $1$  M  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  auf einer Natriumschicht auf einer dendritischen Kupferfolie. Auf die Kupferfolie wurde zuvor bereits fünfmal mindestens  $5000$  ML Natrium abgeschieden.

Bulkschicht von mindestens  $5000$  ML Natrium bei einer Stromdichte von  $-1,25$   $\text{mA cm}^{-2}$  abgeschieden wurden. Die Potentialamplituden betragen, analog zu den Messungen in Abbildung 4.25,  $-100$  mV beziehungsweise  $+100$  mV und wurden ausgehend vom OCP von  $-0,04$  V für  $10$  ms angelegt. Für die Potential- und Stromtransienten wird ein identisches Ergebnis zu den Messungen auf einer frischen Natriumoberfläche erhalten. Diese verlaufen während des Pulses konstant. Bei  $t = 20$  ms, was dem Ende des Pulses entspricht, liegt für beide Größen wieder der Ausgangswert vor. Auch die Messung einer Abkühlung der Elektrode während der Abscheidung (Abbildung 4.27a) ist identisch zu den Ergebnissen aus Abbildung 4.12a. Bei einem genaueren Vergleich der Temperaturtransienten fällt allerdings auf, dass diese bei den hier gezeigten Messungen ein breiteres Minimum besitzt und in den dargestellten  $100$  ms langsamer relaxiert als auf der frischen Oberfläche. Die größten Unterschiede werden aber bei der Betrachtung der Wärmetransienten deutlich. Zum einen kühlt sich die Elektrode während des Pulses ( $t = 10$ – $20$  ms) weniger ab. Die gleiche Pulsamplitude bewirkt in dem abgebildeten Messbereich also einen geringeren Wärmeumsatz. Des Weiteren ist nun der Anteil der Wärme, der noch nach Pulsende ausgetauscht wird, höher, was zeigt, dass der Wärmefluss langsamer wird und bei  $t = 100$  ms ein geringerer Wert gemessen wird als auf der frischen Oberfläche.

#### 4.5. Diskussion des zeitlichen Verlaufs des Wärmeeintrags

Diese quantitativen Unterschiede sind auf entgegengesetzte Weise auch beim Anlegen eines positiven Pulses zu beobachten, was bedeutet, dass nach wie vor eine reversible Reaktion abläuft. Die Abnahme in den Wärmetransienten wird noch deutlicher, wenn der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme  $q_{rev}$  bei  $t = 100$  ms bestimmt wird. Dafür wurde, wie bei den bisher gezeigten Messdaten, die Amplitude des Pulses mit wechselnder Polarisierung von 0,05 bis 0,2 V erhöht. Die so erhaltenen Werte wurden nach Referenzierung auf die umgesetzte Ladung als molare Wärme  $q_{mol}$  gegen das jeweils angelegte Überpotential  $\eta$  aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 dargestellt.

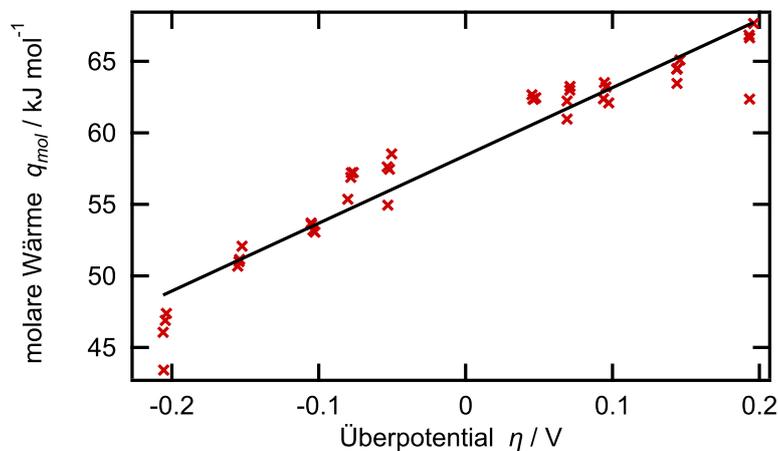


Abbildung 4.28.: Auftragung der molaren Wärmen bei  $t = 100$  ms gegen das Überpotential für eine Messreihe aus Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,2$  V und  $+0,2$  V in 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme auf einer gealterten Natriumoberfläche (s. Abbildung 4.27).

Durch Interpolation der Messwerte auf  $\eta = 0$  V wird nun für die bei der Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme ein Wert von  $q_{rev} \approx 58$  kJ mol<sup>-1</sup> erhalten. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Natriumabscheidung und -auflösung auf einer frischen Natriumoberfläche, hat der Anteil der bei der Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme für die hier gezeigte Messreihe bei einem Messzeitpunkt von  $t = 100$  ms um ungefähr 17 kJ mol<sup>-1</sup> abgenommen.

Aber nicht nur quantitativ kommt es zu Unterschieden. Auch in der Qualität können Veränderungen festgestellt werden. Dies wird aus Abbildung 4.29 deutlich, in der der Verlauf der Potential-, Strom- und Temperaturtransienten über die Messdauer von 1 s zu sehen ist. Auf dem kontinuierlich abklingenden Sensorsignal werden nun zufällige Ausschläge detektiert. Da diese aber nicht auf der Stromtransienten zu sehen sind, kann solch ein Verhalten nicht auf das elektrische Ablösen von möglicher Natriumdendriten zurückgeführt werden, sondern deutet auf das Aufbrechen einer Deckschicht hin. Die damit verbundenen mechanischen

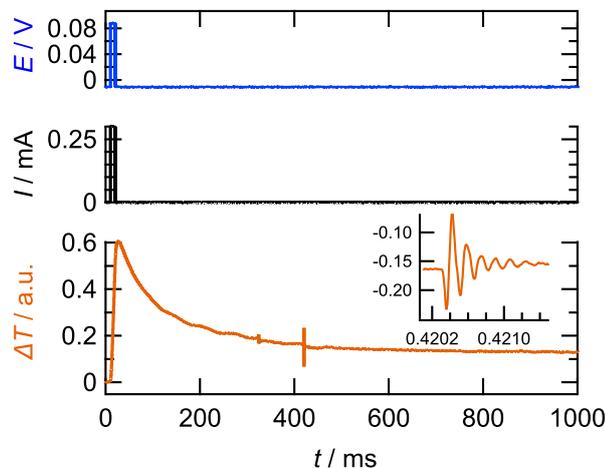


Abbildung 4.29.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransiente (orange) bei einem Potentialpuls ( $\Delta t = 10$  ms) mit einer Amplituden von  $-100$  mV bei einer gealterten Natriumoberfläche auf einer Zeitskala von 1 s. Auf der Temperaturtransiente können zufällige Ausschläge während der Temperaturrelaxation beobachtet werden; Inset: vergrößerte Darstellung der Temperaturtransiente bei  $t \approx 420$  ms.

Verspannungen der Oberfläche werden aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften des Sensors in der Temperaturtransiente detektiert.

Die beschriebene Auswertung der Messdaten beziehungsweise die Bestimmung der reversiblen Wärme, wie sie in Abbildung 4.28 gezeigt ist, ist nicht nur für den Zeitpunkt  $t = 100$  ms möglich. Durch das in Kapitel 3.4 beschriebene Vorgehen für die Kalibrierung der Messdaten kann auch zu jedem weiteren Zeitpunkt innerhalb der Messdauer von 1 s der jeweilige Wert der reversibel ausgetauschten Wärme bestimmt werden. Wird beispielsweise  $t = 20$  ms gewählt, wird für die zuvor gezeigte Messreihe aus Abbildung 4.27 die in Abbildung 4.30 dargestellten Ergebnisse erhalten. Die Transiente der Gesamtwärme endet nun bei  $t = 20$  ms und die daraus resultierenden Werte der molaren Wärme bei den verschiedenen Amplituden ( $|\eta| = 0,05 - 0,2$  V) werden für die Bestimmung der reversiblen Wärme zu diesem Zeitpunkt gegen das jeweilige Überpotential aufgetragen. Durch dieses Vorgehen wird nun ein Wert von  $37 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Dieser liegt deutlich unter dem zuvor bestimmten Wert von  $q_{rev}$ , da nun jeglicher Wärmeeintrag nach 20 ms nicht mehr für die Bestimmung der ausgetauschten Wärme berücksichtigt wird.

Wird für jeden Zeitpunkt ab Beginn des Pulses, also ab  $t = 10$  ms der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme bestimmt, können die Werte in Abhängigkeit des Zeitpunkts der Messung aufgetragen werden. Dies wurde sowohl bei den Messdaten auf der frischen

#### 4.5. Diskussion des zeitlichen Verlaufs des Wärmeeintrags

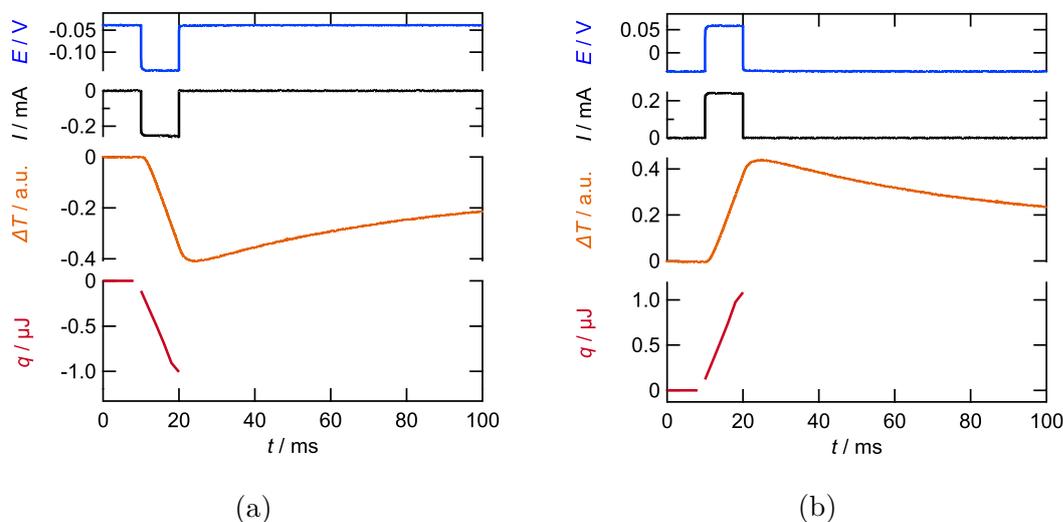


Abbildung 4.30.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (a) und  $+100$  mV (b) ausgehend vom OCP von  $-0,04$  V in  $1$  M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme. Die Transienten entsprechen der Messreihe aus Abbildung 4.27 bei einer Anpassung der Wärmetransienten mit 6 Laserpulsen. Dadurch kann die Gesamtwärme bei  $t = 20$  ms bestimmt werden.

Natriumoberfläche als auch bei den Daten nach wiederholter Natriumabscheidung für  $t = 10$ – $500$  ms durchgeführt. Für einen direkten Vergleich des Verlaufs der Werte der reversiblen Wärme sind diese für beide Messreihen zusammen in Abbildung 4.31 dargestellt. Daraus werden mehrere Aspekte ersichtlich. Zum einen ist bereits direkt zu Beginn des Pulses ( $t = 10$  ms) der Wert der reversiblen Wärme für die Oberfläche nach wiederholter Natriumabscheidung mit  $q_{rev} \approx 23$  kJ mol<sup>-1</sup> deutlich geringer als bei der frischen Natriumoberfläche ( $q_{rev} \approx 61$  kJ mol<sup>-1</sup>). Die Differenz von  $\Delta q_{rev} = 38$  kJ mol<sup>-1</sup> verläuft allerdings nicht linear in Abhängigkeit der Zeit. Zwar nehmen für beide Messreihen die Werte während des Pulses zu, allerdings fällt die Zunahme bei der gealterten Oberfläche deutlich stärker aus. Somit werden mit Ende des Pulses bei dieser Messung ein Wert von  $q_{rev} \approx 37$  kJ mol<sup>-1</sup> erhalten. Bei der frischen Oberfläche beträgt  $q_{rev}$  bei  $t = 20$  ms ungefähr  $66$  kJ mol<sup>-1</sup>. Die Differenz liegt nun also bei  $\Delta q_{rev} = 29$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Bei dem zeitlichen Verlauf der Werte nach Ende des Pulses wird durch Abbildung 4.31 nochmals deutlich, dass auch bereits bei den Messungen auf einer frisch abgeschiedenen Natriumoberfläche ein reversibler Wärmebeitrag nach den ersten 10 ms der Reaktion ausgetauscht wird, wie es bereits zuvor diskutiert wurde (s. Kapitel 4.5.1). Allerdings wird daraus auch ersichtlich, dass der nach Pulsende andauernde Wärmeeintrag ab  $t = 100$  ms

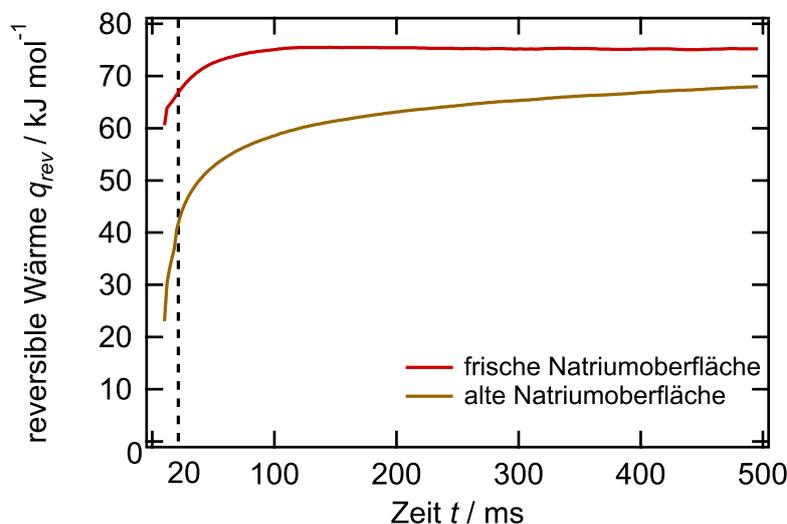


Abbildung 4.31.: Verlauf der Werte der reversiblen Wärme der Natriumabscheidung in 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme in Abhängigkeit des Messzeitpunktes. Die Markierung entspricht dem Ende des Potentialpulses bei  $t = 20$  ms und verdeutlicht einen nach Pulsende andauernden Wärmeeintrag.

bis  $t = 500$  ms konstant verläuft. Dieser stabile Verlauf rechtfertigt die Annahme, dass auf einer frischen Natriumoberfläche die gesamte reversible Wärme der Natriumabscheidung innerhalb der ersten 100 ms ausgetauscht wird. Somit entspricht der bereits genannte Wert von  $q_{rev} \approx 75 \text{ kJ mol}^{-1}$  beziehungsweise  $\Delta_R S = 234 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  der gesamten Reaktionsentropie der Natriumabscheidung aus einer 1 M Lösung NaPF<sub>6</sub> in Diglyme auf eine frische Natriumoberfläche.

Dies trifft für die Messreihe nach wiederholter Bulkabscheidung nicht zu. Wie Abbildung 4.31 zeigt, nehmen auch hier die Werte von  $q_{rev}$  nach Ende des Pulses noch zu, steigen aber auch nach  $t = 100$  ms weiterhin an. Somit würde der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme zu diesem Zeitpunkt nicht den kompletten Wärmeumsatz der Reaktion erfassen und aus diesem Grund auch nicht den Wert der Reaktionsentropie adäquat wiedergeben. Durch einen direkten Vergleich der Messreihen fällt allerdings auf, dass sich hier der Wert mit fortschreitender Messzeit dem Wert der reversiblen Wärme einer frischen Oberfläche annähert und bei 500 ms der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme ungefähr  $68 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Die Differenz zwischen den gezeigten Messreihen hat bis zu diesem Zeitpunkt demnach auf  $7 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgenommen. Dies bedeutet, dass trotz des zunächst verringerten Wärmeumsatzes auf einer Zeitskala von 500 ms auf beiden Oberflächen der annähernd gleiche Wert für die reversibel ausgetauschte Wärme beziehungsweise für die

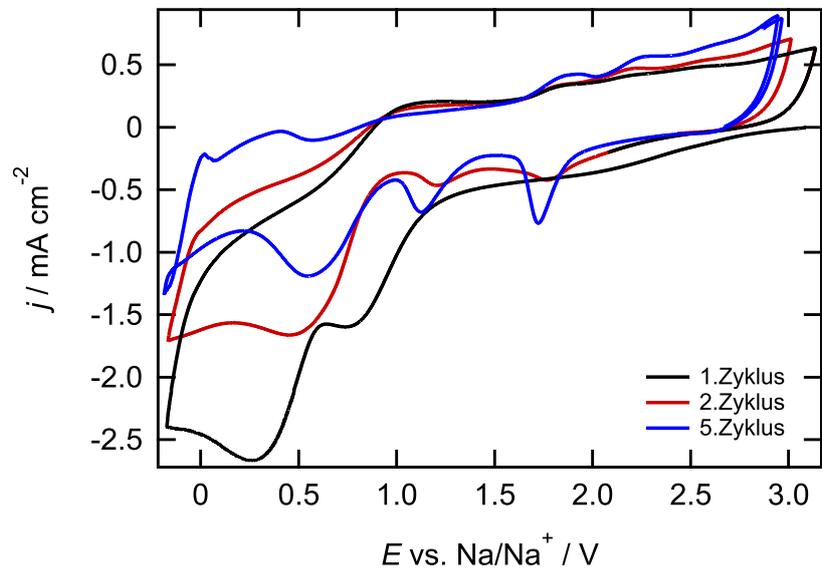
Reaktionsentropie gemessen werden kann. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass auf beiden Oberflächen der gleiche Gesamtprozess abläuft und sich lediglich die Anteile der Reaktionsschritte, die die Wärmebeiträge während des Pulses beziehungsweise nach dem Puls bewirken, verlagern. Des Weiteren kann festgehalten werden, dass bei einer gealterten Natriumoberfläche der nach Pulsende andauernder Wärmeeintrag verstärkt beobachtet werden kann.

#### 4.5.3. Der Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Wärmeentwicklung während der Natriumabscheidung

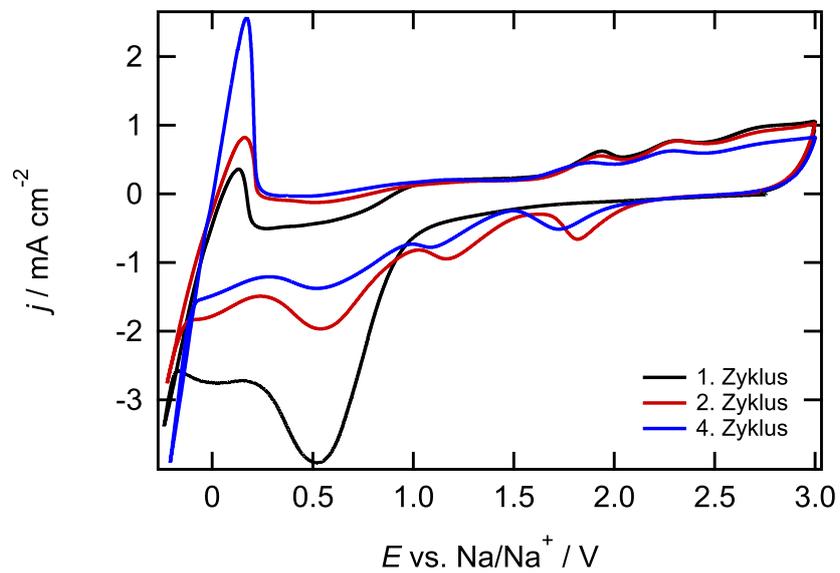
Nicht nur die Alterungsprozesse der Natriumoberfläche beeinflussen den zeitlichen Verlauf des Wärmeeintrags der Natriumabscheidung. Auch eine Änderung der Oberflächenpräparation der dendritischen Kupferfolie verstärkt den beschriebenen Effekt des verzögerten Wärmeeintrags. Bevor der Einfluss der Elektrodenpräparation auf das zeitliche Verhalten der Wärmetransienten der mikrokalorimetrischen Messungen dargestellt wird, soll zunächst die Änderung in der Vorbehandlung der Kupferoberfläche anhand einer Gegenüberstellung der Zyklovoltammogramme in den beiden Systeme  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme und  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat genauer beschrieben werden.

Im Gegensatz zu dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Vorgehen für die Standardpräparation der Elektrode wurde nun im ersten Zyklovoltammogramm auf der noch unbehandelten Kupferfolie die kathodische Potentialgrenze von 0 V auf  $-0,2$  V verringert. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve in dem um 200 mV vergrößerten Potentialbereich ist für eine 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme und eine 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat in Abbildung 4.32 dargestellt. Sowohl für Diglyme als auch für Propylencarbonat bleiben die Peaks oberhalb 0 V im Vergleich zur bisherigen Präparation unverändert. Hinzukommen allerdings ein kathodischer und anodischer Peak bei circa 0 V, die aus der Natriumbulkabscheidung beziehungsweise -auflösung resultieren. Die Erscheinungsform dieser Peaks hängt dabei stark von dem jeweiligen System ab.

In Propylencarbonat verlaufen die Peaks spitz und ausgeprägt in Form einer für die Metallabscheidung typischen Nukleationsschleife. Bei Diglyme bildet sich diese Nukleationsschleife erst nach mehreren Zyklen aus. Des Weiteren fällt bei einem Vergleich der Stromdichten bei dem kathodischen Endpotential von  $-0,2$  V auf, dass diese in Diglyme mit ungefähr  $-1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  deutlich geringer sind als in Propylencarbonat ( $-3,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) und die Natriumauflösung noch während eines negativen Stromflusses stattfindet. Die Unterschiede in den Formen der Peaks könnten über die unterschiedlichen Redoxpotentialen der Lösungs-



(a) NaPF<sub>6</sub>/ Diglyme



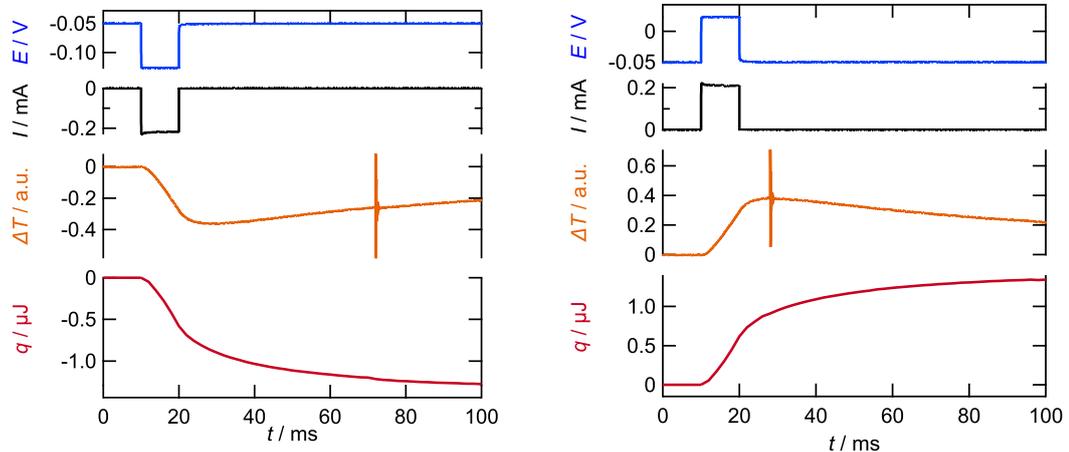
(b) NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat

Abbildung 4.32.: Zyklovoltammogramme auf einer dendritischen Kupferfolie in NaPF<sub>6</sub> in Diglyme (a) und NaClO<sub>4</sub> in Propylencarbonat (b). Beide Aufzeichnungen erfolgten ausgehend vom OCP von ca. 3 V beziehungsweise 2,7 V in negative Potentialrichtung mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup>. Die Potentialgrenzen lagen bei -0,2 V und 3 V.

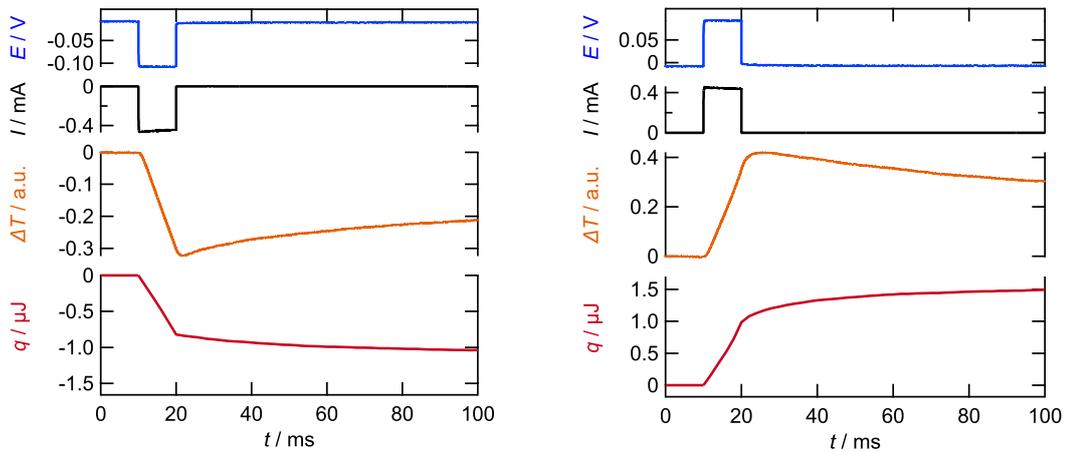
mittelmoleküle in den beiden Systemen erklärt werden. Die in Kapitel 4.4 beschriebenen Ergebnisse legen nahe, dass es in  $\text{NaClO}_4/\text{Propylencarbonat}$  bei Potentialen über 0 V neben der Salzzersetzung auch zur Lösungsmittelzersetzung kommt, woraus eine dicke SEI resultiert. Im Gegensatz dazu sollte in  $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$  bei positiven Potentialen im Wesentlichen das Salz reduziert werden, da die Diglymemoleküle gegenüber der Natriumreduktion stabil sein sollten. Basierend darauf würden die in Abbildung 4.32 gezeigten Ergebnisse dafür sprechen, dass in Propylencarbonat bereits eine stabile Oberfläche vorliegt, auf die Natrium abgeschieden und wieder aufgelöst werden kann. Bei  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme hingegen findet bei Potentialen unterhalb 0 V noch die Diglymezersetzung statt, weshalb hier der zur Natriumauflösung simultane negative Stromfluss auf die Reduktion der Lösungsmittel zurückgeführt werden könnte.

Um den Einfluss der veränderten Elektrodenpräparation anhand mikrokalorimetrischer Messungen zu untersuchen, wurde in beiden Systemen nach der Aufnahme der gezeigten Zyklovoltammogramme eine Bulkschicht Natrium von ungefähr 5000 ML bei circa  $-1,25 \text{ mA cm}^{-2}$  abgeschieden. Hierbei fiel auf, dass in Diglyme im Vergleich zu der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Oberflächenpräparation nun ein deutlich höheres Überpotential für die Natriumabscheidung benötigt wurde ( $-0,15 \text{ V}$  vs.  $-0,08 \text{ V}$ ). In Propylencarbonat wurde das Überpotential durch die geänderte Präparation hingegen nicht beeinflusst (ca.  $-0,09 \text{ V}$ ). Des Weiteren wurden in Diglyme während der Abscheidung teilweise starke Sprünge und Fluktuation im Strom- sowie auf dem Sensorsignal detektiert. Solch ein Verhalten könnte durch das Ablösen dendritischer Strukturen von der Elektrodenoberfläche erklärt werden (s. Kapitel 4.2.1). Diese Instabilitäten äußerten sich auch darin, dass das OCP von ungefähr  $-0,05 \text{ V}$  nur für kurze Zeit nach der Natriumbulkabscheidung stabil war. Dies war aber dennoch ausreichend, um mikrokalorimetrische Messungen durchzuführen.

Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind für Diglyme und Propylencarbonat in Abbildung 4.33 dargestellt. Ausgehend vom OCP wurden erneut Potentialpulse mit  $-100 \text{ mV}$  und  $+100 \text{ mV}$  für die Dauer von 10 ms angelegt. In beiden Systemen verhalten sich die Potential- und Stromtransienten analog zu den Ergebnissen in Abbildung 4.20, was ein konstanter Verlauf während des Pulses sowie der direkte Rückgang auf den Ausgangswert nach Ende des Pulses bedeutet. In den Temperatur- und Wärmetransienten sind in Diglyme durch die geänderte Oberflächenpräparation allerdings Abweichungen zu den zuvor gezeigten Transienten zu erkennen. Zwar bewirkt eine negative Pulsamplitude immer noch die Abkühlung und eine positive Amplitude die Erwärmung der Elektrode, allerdings fallen sowohl die Abkühlung als auch die Erwärmung deutlich geringer aus. Des Weiteren besitzt die Temperaturtransiente nun ein breiteres Minimum beziehungsweise Maximum als in Abbildung 4.20a. Dies



(a) 1 M NaPF<sub>6</sub>/Diglyme



(b) 1 M NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat

Abbildung 4.33.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmereisungen (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (linke Spalte) und  $+100$  mV (rechte Spalte) in NaPF<sub>6</sub>/Diglyme (a) und NaClO<sub>4</sub>/Propylencarbonat (b) ausgehend vom OCP von  $-0,05$  V beziehungsweise  $0$  V auf einer frisch abgeschiedenen Natriumschicht auf Kupfer. Die dendritische Kupferfolie wurde vor Verwendung entsprechend Abbildung 4.32a mehrmals zwischen  $-0,2$  V und  $3$  V gezykelt.

spiegelt sich in der Wärmetransienten in dem Sinne wider, dass der Anteil der Wärme, der nach Pulsende ausgetauscht wird, deutlich zugenommen hat und der Wert der Wärme bei  $t = 60$  ms noch nicht konstant ist. Demnach ähnelt der Verlauf der Temperatur- und Wärmetransienten in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme, die durch die geänderte Oberflächenpräparation erhalten werden, den Transienten, die auf einer gealterten Natriumoberfläche gemessen wurden (s. Abbildung 4.27). Eine weitere Gemeinsamkeit zu den Ergebnissen auf der gealterten Oberfläche ist die Detektion zufälliger Ausschläge auf dem Signal des Sensors, die nicht im Stromverlauf zu messen sind. Wie bereits in Kapitel 4.5.2 geschildert, könnte diese Beobachtung durch mechanische Verspannungen und das Aufbrechen einer Deckschicht erklärt werden. Zusammen mit dem instabilen OCP deutet solch ein Verhalten auf eine unbeständige Oberflächenbeschaffenheit hin.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen in der 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme können bei  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat durch die geänderte Oberflächenpräparation weder in den Potential- und Stromtransienten, noch in den Temperatur- und Wärmetransienten Veränderungen festgestellt werden. Der in Abbildung 4.33b zu erkennende verzögerte Wärmeeintrag bleibt in seiner Ausprägung unverändert zu den Ergebnissen, die bei der Standardpräparation der Elektrodenoberfläche erhalten wurden (s. Abbildung 4.20c).

Diese Aussage wird durch die quantitative Analyse der Daten bestätigt. Hierfür werden die Werte der molaren Wärme  $q_{mol}$  bei Amplituden zwischen  $-0,2$  V und  $+0,2$  V gegen das jeweilige Überpotential  $\eta$  aufgetragen und auf  $\eta = 0$  V interpoliert. Wie Abbildung 4.34a entnommen werden kann, ergibt sich für die Natriumabscheidung in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme durch die geänderte Elektrodenpräparation nun eine reversibel ausgetauschte Wärme von  $q_{rev} \approx 58 \text{ kJ mol}^{-1}$  (für  $t = 100$  ms). In Propylencarbonat liegt der Wert bei ungefähr  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  (s. Abbildung 4.34b). Im Vergleich mit den Werten der ursprünglichen Oberflächenpräparation hat in der 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme um  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgenommen. Neben des verzögerten Wärmeeintrags korreliert auch die deutliche Abnahme in der reversibel ausgetauschten Wärme mit den Ergebnissen auf der gealterten Natriumoberfläche. In Propylencarbonat liegt die Differenz hingegen unter  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und kann demnach als Null angesehen werden.

Die Ergebnisse bestätigen zum einen die Annahme, dass es in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme durch die geänderte Oberflächenpräparation bei Potentialen unterhalb 0 V zu der Zersetzung der Diglymemoleküle kommt. Die daraus resultierenden Unterschiede in der Zusammensetzung der SEI beziehungsweise Grenzfläche zwischen Elektrode/Elektrolyt beeinflussen die Kinetik der Natriumabscheidungs- und Auflösungsreaktion und bewirken vor allem in den ersten 100 ms eine verringerte Wärmeentwicklung. Im Gegensatz dazu ist in  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat

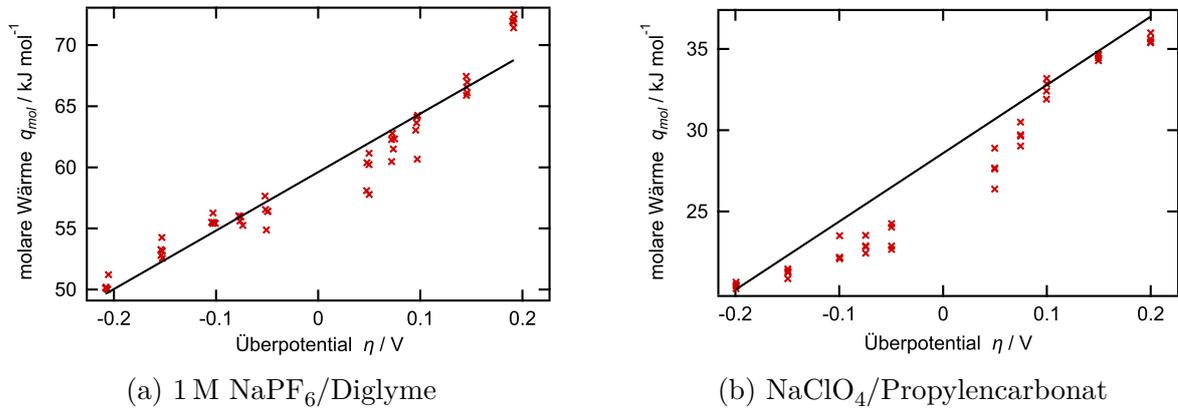


Abbildung 4.34.: Auftragung der molaren Wärmen gegen das Überpotential aus Messreihen mit Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,2\text{ V}$  und  $+0,2\text{ V}$  in  $1\text{ M NaPF}_6$ /Diglyme (a) und  $\text{NaClO}_4$ /Propylencarbonat (b). Die Werte entsprechen den Messreihen aus Abbildung 4.33 für die Natriumabscheidung bei geänderter Präparation der Kupferfolie.

die Bildung der SEI bereits bei Potentialen oberhalb  $0\text{ V}$  durch die Reduktion von Salz und Lösungsmittel abgeschlossen. Dadurch wird deren Zusammensetzung durch das Anlegen von Potentialen unter  $0\text{ V}$  vermutlich nicht mehr beeinflusst, weshalb die Temperatur- und Wärmetransienten durch die Modifikation der Oberflächenpräparation unverändert bleiben.

Die Ergebnisse der vorherigen Kapitel zeigen, dass es in  $1\text{ M}$  Lösungen  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme, in  $1\text{ M}$  Lösungen  $\text{NaPF}_6$  in Tetraglyme und in  $1\text{ M}$  Lösungen  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat zu einem nach Ende des Potentialpulses andauernden Wärmeeintrags kommt. In  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme ist dessen Ausprägung sowohl durch Alterungseffekte der Natriumelektrode, als auch durch eine geänderte Oberflächenpräparation verstärkt zu beobachten. Um eine Erklärung hierfür zu finden, sind drei wesentliche Erkenntnisse aus dem Verlauf der Transienten der mikrokalorimetrischen Messungen relevant:

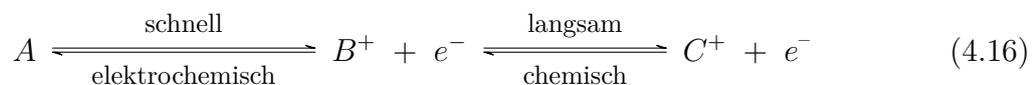
- der Hauptteil der Wärme wird zusammen mit der Ladung während des Pulses ausgetauscht
- der Wärmeeintrag nach Pulsende findet ohne externen Ladungstransfer statt
- der Wärmeeintrag während und nach dem Puls verläuft weitgehend reversibel

Die aufgeführten Aspekte legen nahe, dass die Natriumabscheidung beziehungsweise -auflösung über einen mehrstufigen Prozess abläuft. Wie die erhaltenen Messdaten zeigen, muss dieser aus einer schnellen elektrochemischen Reaktion und einer langsamen chemischen Reaktion bestehen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen können nun potentielle Mechanismen beziehungsweise Reaktionsschritte der Natriumabscheidung und -auflösung diskutiert werden. Dafür ist es wichtig, ein tiefgründigeres Verständnis davon zu erhalten, wie die verschiedenen Reaktionsschritte im Zusammenhang mit der gemessenen Wärme stehen. Aus diesem Grund wird im Folgenden zunächst genauer geschildert, welche konkreten thermodynamischen Größen auf der Zeitskala einer mikrokalorimetrischen Messung für den Wärmeeintrag verantwortlich sind.

#### 4.5.4. Diskussion der Wärmebeiträge bei mikrokalorimetrischen Messungen aus thermodynamischer Sicht

Für die Veranschaulichung der thermodynamischen Zusammenhänge innerhalb mikrokalorimetrischer Messungen wird im Folgenden ein allgemeiner Prozess betrachtet, der aus den drei Zuständen A, B und C besteht. In Analogie an die beschriebenen Messdaten verläuft zwischen Zustand A und B eine schnelle, elektrochemische Reaktion und zwischen Zustand B und C eine langsame, chemische Reaktion (s. Reaktion 4.16):



Liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, was der Situation des Systems vor Anlegen eines Pulses entspricht, besitzen alle drei Zustände die gleiche partielle molare freie Enthalpie. Die freie Enthalpie des Systems ist konstant (s. Abbildung 4.35a). Diese ist gemäß Gleichung 4.17 aus einem elektrischen und einem chemischen Anteil zusammengesetzt, wobei  $z$  die Ladungszahl,  $F$  die Faradaykonstante,  $\phi_0$  die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt,  $\nu_i$  die stöchiometrischen Koeffizienten und  $\mu_i$  die chemischen Potentiale angibt.

$$dG = \underbrace{\Delta_R G}_{\text{elektrisch}} d\xi = \left( -z F \phi_0 + \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i}_{\text{chemisch}} \right) d\xi = 0 \quad (4.17)$$

Wird das chemische Potential in Gleichung 4.17 über die partiellen molaren freien Enthalpien der beteiligten Zustände ausgedrückt, kann die Gleichgewichtsbedingung für das Gesamtsystem aufgrund der Beziehung  $G = H - TS$  auch in Abhängigkeit der partiellen molaren Enthalpien beziehungsweise Entropien angegeben werden. Daraus folgt:

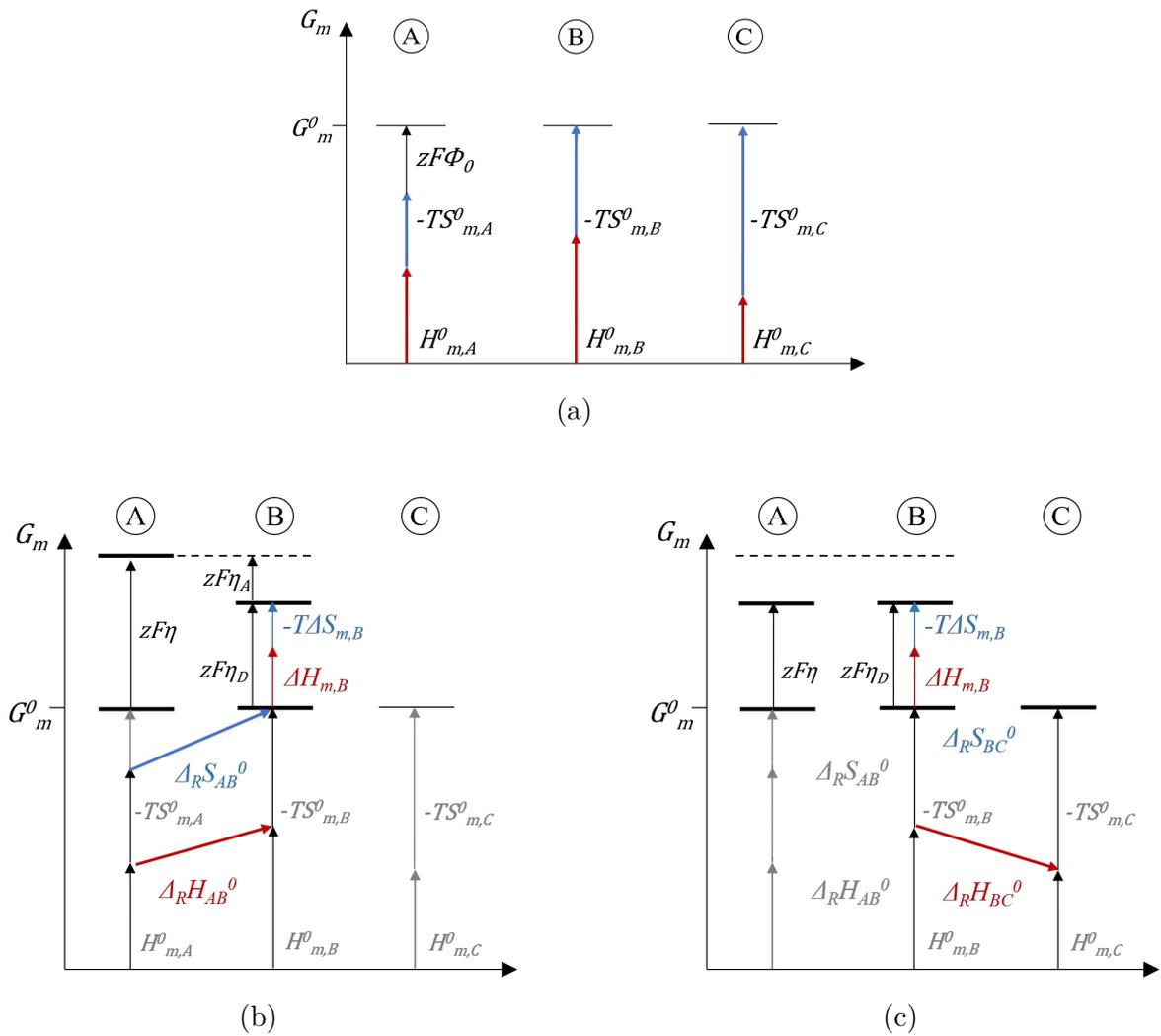


Abbildung 4.35.: Diagramm der freien Enthalpie eines elektrochemischen Systems zur Darstellung der Energieniveaus im Gleichgewicht sowie der Verschiebung der Energieniveaus während und nach dem Anlegen eines anodischen Potentialpulses; verändert übernommen aus [106].

$$\begin{aligned}
 dG = 0 &= -z F \phi_0 d\xi + \sum_i \nu_i \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} d\xi \\
 &= -z F \phi_0 d\xi + \sum_i \nu_i \left( \frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} d\xi - T \sum_i \nu_i \left( \frac{\delta S}{\delta n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} d\xi
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Durch Separation in die Anteile der Produkte und Edukte ergibt sich schließlich für die Änderung der molaren freien Enthalpie bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen:

$$\Delta_R G^0 = -z F \phi_0 d\xi + \Delta_R H^0 d\xi - T \Delta_R S^0 d\xi \tag{4.19}$$

Ausgehend davon resultiert für die Gleichgewichtsbedingung für die elektrochemische Reaktion zwischen Zustand A und Zustand B:

$$\Delta G_{AB}^0 = -z F \phi_0 d\xi + \Delta_R H_{AB}^0 d\xi - T \Delta_R S_{AB}^0 d\xi = 0 \tag{4.20}$$

Wie Abbildung 4.35a zu entnehmen ist, wird dabei zur Vereinfachung die elektrische Energie Zustand A zugeordnet. Für den chemischen Schritt von Zustand B nach Zustand C entfällt der Anteil der elektrischen Energie, weshalb hier die Gleichgewichtsbedingung nur noch aus einem enthalpischen und einem entropischen Beitrag zusammengesetzt ist:

$$\Delta G_{BC}^0 = \Delta_R H_{BC}^0 d\xi - T \Delta_R S_{BC}^0 d\xi = 0 \tag{4.21}$$

Wird nun das System durch Anlegen eines Potentialpulses aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt, ändert sich zunächst die partielle molare freie Enthalpie von Zustand A, wie es in Abbildung 4.35b beispielhaft in anodische Richtung gezeigt ist. Die Erhöhung entspricht dabei dem Betrag des angelegten Überpotentials  $\eta$ , das zu Beginn des Pulses aus dem reinen Durchtrittsüberpotential  $\eta_A$  besteht. Durch die Auslenkung aus dem Gleichgewicht kommt es nun zur Reaktion von Zustand A zu Zustand B, was wiederum die Erhöhung der Konzentration von B beziehungsweise die Erhöhung der partiellen molaren freien Enthalpie von B zur Folge hat. Die Zunahme um  $\Delta H_B - T \Delta S_B$  bewirkt einen zusätzlichen Beitrag zum Überpotential. Daher ist dieses während dem Potentialpuls aus dem Durchtrittsüberpotential  $\eta_A$  und dem Diffusionsüberpotential  $\eta_D$  zusammengesetzt (s. Abbildung 4.35b). Für den Übergang zwischen A und B ist anzumerken, dass für eine vereinfachte Darstellung angenommen wurde, dass sich die partiellen molaren Enthalpien und Entropien von Zustand A durch die Reaktion nicht ändern.

Der beschriebene Zustand entspricht den in Abbildung 4.25 gezeigten Daten zwischen  $t = 10 \text{ ms} - 20 \text{ ms}$ . Die hierbei mittels der Mikrokalorimetrie gemessene Wärme besteht, wie in Kapitel 2.2 geschildert, allgemein aus einem entropischen Beitrag,  $\Delta_R S$ , und einem Wärmebeitrag, der aus dem Anlegen des Überpotentials,  $\eta_A$ , resultiert. In Bezug auf die Reaktion zwischen Zustand A und B entspricht der entropische Beitrag,  $\Delta_R S_{AB}$ , der Differenz der partiellen molaren Entropien der beiden Zustände,  $\Delta_R S_{AB}^0$ , und der Entropieänderung von Zustand B,  $\Delta S_{m,B}$ . Demnach ergibt sich für die während des Pulses gemessene Wärme:

$$\begin{aligned} dq_{AB} &= (T \Delta_R S_{AB} - F|\eta_A|) d\xi \\ &= (T \Delta_R S_{AB}^0 + T \Delta S_{m,B} - F|\eta_A|) d\xi \end{aligned} \quad (4.22)$$

Dabei wird nur der erste Term in Gleichung 4.22 als reversibel ausgetauschte Wärme gemessen. Die beiden letzteren bewirken einen irreversiblen Wärmeaustausch.

Mit Ende des Strompulses wird  $\eta_A = 0$  und Zustand A sinkt auf das Niveau von Zustand B. Da nun kein Ladungstransfer mehr stattfindet, läuft nur noch der chemische Reaktionsschritt zwischen B und C ab. Bei solch einer Reaktion resultiert die Wärme aus der Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$ . Diese entspricht in dem hier gezeigten Beispiel der Summe aus der Änderung der partiellen molaren Enthalpien der beiden Zustände und der Änderung der Enthalpie von Zustand B ( $\Delta H_{m,B}$ ):

$$\begin{aligned} dq_{BC} &= \Delta_R H_{BC} d\xi \\ &= (\Delta_R H_{BC}^0 - \Delta H_{m,B}) d\xi \end{aligned} \quad (4.23)$$

Die nach Ende des Pulses mittels Mikrokalorimetrie gemessene Wärme ist demnach ebenfalls aus einem reversibel ausgetauschten Wärmeanteil und einem irreversibel ausgetauschten Anteil zusammengesetzt. Aufgrund der für die Reaktion zwischen B und C aufgestellten Gleichgewichtsbedingung (s. Gleichung 4.21) kann der reversible Anteil auch in Form einer Entropieänderung ausgedrückt werden, da gilt:  $\Delta_R H_{BC}^0 = T \Delta_R S_{BC}^0$ .

Tabelle 4.4 fasst nochmals zusammen, welche konkreten thermodynamischen Größen zu welchem Zeitpunkt der Messung anhand der mikrokalorimetrischen Messungen in Form eines Wärmeeintrags detektiert werden. Basierend auf den erhaltenen Messdaten in Abbildung 4.25 soll anhand Tabelle 4.4 nun erläutert werden, welche dieser Größen die gemessenen Wärmeänderungen bei der Natriumabscheidung beziehungsweise -auflösung verursachen.

#### 4.5. Diskussion des zeitlichen Verlaufs des Wärmeeintrags

Tabelle 4.4.: Übersicht der thermodynamischen Größen und den damit verbundenen Wärmeeinträgen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Messung.

| Zeitpunkt $t$                    | während des Pulses            | nach dem Puls                            |
|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
| reversibel ausgetauschte Wärme   | $T\Delta_R S_{AB}^0$          | $\Delta_R H_{BC}^0 = T\Delta_R S_{BC}^0$ |
| irreversibel ausgetauschte Wärme | $T\Delta S_{m,B} - F \eta_A $ | $\Delta H_{m,B}$                         |

Wird zunächst das Verhalten während des Pulses betrachtet, ist hierbei die wesentliche Beobachtung, dass sich alle Transienten für negative und positive Amplituden (betragsmäßig) identisch verhalten. Demnach liegt eine hohe Reversibilität vor. Entsprechend Tabelle 4.4 bedeutet dies, dass während des Pulses die Bedingung  $|\Delta_R S_{AB}^0| \gg |\Delta S_{m,B}|$ , gelten muss und die hier gemessene Wärme hauptsächlich aus der reversiblen Entropieänderung der partiellen molaren Entropien von Zustand A und B resultiert. Die Enthalpieänderung von Zustand B ( $\Delta H_{m,B}$ ), als Folge des ersten Reaktionsschritts, muss also sehr klein sein.

Für das Verhalten nach Ende des Pulses sind zwei Aspekte relevant. Zum einen, dass sowohl die Potential- als auch die Stromtransienten mit Ende des Pulses direkt auf ihren Ausgangswert zurückgehen. Das bedeutet, dass nach  $t = 20$  ms kein Überpotential gemessen wird. Daraus lässt sich basierend auf den zuvor diskutierten Erkenntnissen schließen, dass das Diffusionsüberpotential ( $\eta_D$ ) sehr klein sein muss. Daraus folgt die Bedingung  $\eta_D \approx 0$ , was wiederum bedeutet, dass  $\Delta H_{m,B} - T\Delta S_{m,B} \approx 0$ . Dies korreliert mit der Folgerung aus dem Verhalten während des Potentialpulses, dass  $\Delta S_{m,B}$  sehr klein sein muss.

Der zweite Aspekt der Daten nach Ende des Pulses ist, dass für eine negative Potentialamplitude und eine positive Potentialamplitude ein betragsmäßig identisches Verhalten gemessen werden kann. Demnach liegt hier ebenfalls eine hohe Reversibilität vor. Daraus lässt sich schließen, dass die Enthalpieänderung des Zustands B,  $\Delta H_{m,B}$ , die aus der Reaktion resultiert, sehr klein sein muss (s. Tabelle 4.4). Daher muss auch hier der reversibel ausgetauschte Anteil der gemessenen Wärme den irreversiblen Anteil überwiegen und es muss gelten:  $|\Delta_R H_{BC}^0| \gg |\Delta H_{m,B}|$ . Diese Bedingung ist ebenfalls im Einklang mit den beiden zuvor aufgestellten Kriterien.

Anhand dieser Voraussetzungen lässt sich daher die während der Natriumabscheidung und -auflösung gemessenen reversibel und irreversibel ausgetauschte Wärme wie folgt in die möglichen Teilschritte unterteilen:

$$\begin{aligned}
 dq_{AB} &\approx (T\Delta_R S_{AB}^0 - F|\eta_A|) d\xi \\
 dq_{BC} &\approx T\Delta_R S_{BC}^0 d\xi
 \end{aligned}
 \tag{4.24}$$

In Bezug auf die Gesamtreaktion von Zustand A nach Zustand C ergibt sich demnach für die Wärmebilanz dieser Reaktion die folgende Gleichung, wobei der erste Term in Form von reversibel ausgetauschter Wärme gemessen wird:

$$dq_{AC} = dq_{AB} + dq_{BC} \approx \left( T \left( \Delta_R S_{AB}^0 + \Delta_R S_{BC}^0 \right) - F|\eta_A| \right) d\xi \quad (4.25)$$

$$\approx \left( T \Delta_R S_{AC}^0 - F|\eta_A| \right) d\xi \quad (4.26)$$

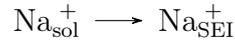
#### 4.5.5. Diskussion des Mechanismus der Natriumabscheidung

Für eine Diskussion möglicher Reaktionsschritte der Natriumabscheidung und -auflösung anhand der aufgestellten Kriterien, ist es wichtig zu erwähnen, dass keine quantitative Separation der Wärmebeträge während des Pulses und nach dem Puls möglich ist. Die für die theoretische Herleitung aufgestellte Näherung, dass die langsame, chemische Reaktion erst nach Pulsende beginnt, kann unter realen Bedingungen nicht angenommen werden. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass die beiden Reaktionsschritte zwar auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, aber sich teilweise auch überlagern. Somit ist der Wärmebetrag während des Pulses aus den Wärmebeiträgen der elektrochemischen Reaktion und der chemischen Reaktion zusammengesetzt. Aufgrund dessen ist eine Zuordnung möglicher Reaktionsschritte anhand konkreter Werte der Reaktionsentropie nur in Form einer Näherung möglich. Dennoch erlauben die Ergebnisse der letzten beiden Kapitel bereits eine grobe Zuordnung, welche Reaktionen das beobachtbare Verhalten während der mikrokolorimetrischen Messungen der Natriumabscheidung und -auflösung erklären könnten.

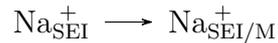
Die aus diesem Verhalten resultierenden Kriterien erfordern einen Prozess, der zum einen aus einer schnellen elektrochemischen Reaktion besteht, die reversibel und ladungsneutral verläuft. Zum anderen muss es einen weiteren, rein chemischen Reaktionsschritt geben, der langsamer, aber ebenfalls reversibel verläuft.

Hinsichtlich eines möglichen Mechanismus, der diese Kriterien erfüllen würde, geht aus der Literatur hervor, dass trotz zahlreicher Studien noch wenig über den konkreten Abscheidungsmechanismus von Natriumionen bekannt ist. Seit der Veröffentlichung des SEI-Modells von Peled 1979 ist allerdings weitgehend anerkannt, dass die Metallabscheidung von Alkali-metallen nicht durch einen direkten Elektronentransfer zwischen Elektrode und Metallkation erfolgen kann, sondern immer unter der Beteiligung der SEI abläuft [51–53, 107]. Das von Peled aufgestellte Modell lässt sich über die drei folgenden Schritte zusammenfassen [53]:

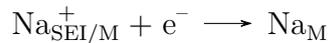
1. Desolvatation der Ionen an der Grenzfläche Elektrolyt/SEI



2. Transport der Natriumionen durch die SEI



3. Elektronentransfer an der Grenzfläche SEI/Elektrode



Durch eine negative Polarisierung der Elektrode würde es also zunächst an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und SEI zur Desolvatation der Natriumionen beziehungsweise der Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle aus dem Natrium-Lösungsmittel-Komplex kommen. Daran anschließend würden die unsolvatisierten Natriumionen durch die SEI an die Grenzfläche zwischen Elektrode/SEI transportiert werden. Als letzter Schritt käme es zu der Entladung der Natriumionen und der Einlagerung in das Metallgitter der Elektrode. Wie genau dabei der Transport der Ionen verläuft, ist nach wie vor ungeklärt [8]. In Bezug auf die Kinetik der Gesamtreaktion wird allerdings angenommen, dass es sich bei dem Transportschritt um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt [6, 51, 53, 107]. Aufgrund dessen wäre es naheliegend anzunehmen, dass der mittels Mikrokalorimetrie gemessene verzögerte Wärmeeintrag aus dem langsamen Transportprozess der Natriumionen durch die SEI resultiert. Konkret würde dies bedeuten, dass der Wärmeeintrag, der während des Pulses gemessen wird, aus der Desolvatation der Natriumionen an der Grenzfläche des Bulk-Elektrolyten und der SEI resultieren müsste. Der Wärmeeintrag nach Ende des Potentialpulses würde hingegen aus dem Transport der Ionen durch die SEI und dem Elektronentransfer an der Elektrode hervorgehen.

Wird der postulierte Mechanismus mit den zu erfüllenden Kriterien verglichen, ergeben sich allerdings mehrere Widersprüche. Zum einen würde die Natriumreduktion als letzter Reaktionsschritt des gesamten Abscheidungsprozesses bedeuten, dass es während des gesuchten langsameren Prozesses zu einem Elektronentransfer kommen müsste. Die Stromtransienten der mikrokalorimetrischen Experimente zeigen allerdings, dass nach Ende des Pulses, also während des zweiten Reaktionsschrittes, kein Strom mehr gemessen werden kann. Demnach kann der Ladungstransfer nicht während der langsamen Reaktion erfolgen.

Ein weiteres Argument gegen den von Peled aufgestellten Mechanismus bezieht sich auf den Transport der Ionen durch die SEI. Dieser könnte durch die Migration oder die Diffusion der Natriumionen ablaufen. Die Migration als Erklärung für den verzögerten Wärmeeintrag

kann hinsichtlich des Verlaufs der Potentialtransienten ausgeschlossen werden. Die mikrokalorimetrischen Daten zeigen, dass das Potential nach Auslenkung aus dem Gleichgewicht direkt den Wert des OCPs der Reaktion einnimmt. Nach Ende des Potentialpulses kann keine noch andauernde Potentialrelaxation beobachtet werden. Demnach scheint sich kein Potentialgradient aufzubauen, was die Migration als Möglichkeit für den zweiten, langsameren Reaktionsschritt ausschließt.

Neben der Migration wäre die Diffusion eine weitere denkbare Option, über die der Transport der Natriumionen ablaufen könnte, was die Wanderung aufgrund eines Konzentrationsgradienten bedeuten würde. Hinsichtlich der Diskussion der thermodynamischen Größen im vorherigen Abschnitt und der Schlussfolgerung, dass für die Natriumabscheidung mittels Mikrokalorimetrie lediglich reversible Wärmeeinträge detektiert werden konnten, kann es sich bei der nachgelagerten Reaktion aber auch nicht um die Natriumdifffusion handeln. Deren Wärmeeintrag müsste in Bezug auf die vorherige Herleitung in Form der irreversiblen Enthalpieänderung von Zustand B zu messen sein. Wie allerdings gezeigt wurde, muss der Beitrag von  $\Delta H_{m,B}$  aufgrund der zu beobachtenden Reversibilität der Transienten sehr klein sein. Somit kann eine Diffusionsreaktion, bei der es sich immer um eine irreversible Reaktion handelt, nicht für die Messung des nachgelagerten und reversibel ausgetauschten Wärmeeintrags verantwortlich sein.

Anhand der erläuterten Argumente kann basierend auf den Daten der mikrokalorimetrischen Messung der Transport der Natriumionen durch die SEI als mögliche Option für den langsameren, rein chemischen Reaktionsschritt ausgeschlossen werden.

Eine Reaktion, die hingegen die Kriterien für diesen Prozess erfüllen würde und somit eine Erklärung für den verzögerten Wärmeeintrag liefern könnte, wäre die reversible, partielle Desolvatation der Natriumionen beziehungsweise eine damit verbundene Freisetzung von in die SEI eingelagerten Lösungsmittelmolekülen. Dieser Reaktionsschritt soll im Zusammenhang mit einem möglichen Abscheidungsmechanismus nachfolgend am Beispiel der 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme erläutert werden.

Als Ausgangszustand beziehungsweise Gleichgewichtszustand wird eine mit einer SEI bedeckte Metallelektrode und der daran angrenzende Bulkelektrolyt angenommen, in welchem die Natriumionen vollständig solvatisiert in Form von  $[\text{Na}(\text{DG})_2]^+$ -Komplexen vorliegen. Wird nun ein negativer Potentialpuls angelegt, finden mehrere Reaktionsschritte gleichzeitig statt. Einer dieser Reaktionsschritte, der die Kriterien einer schnellen, reversiblen und elektrochemischen Reaktion erfüllt, ist die Natriumreduktion beziehungsweise der Ladungstransfer an der Grenzfläche der Elektrode und SEI. Damit aber auch die Bedingung der Ladungsneutralität erfüllt ist und sich durch die Reaktion kein Potentialgradient aufbaut,

könnte ein dazu simultaner Schritt die Einlagerung von teilweise desolvatisierten Natriumionen ( $[\text{Na}(\text{DG})]^+$ ) an der Grenzfläche SEI/Elektrolyt sein. Die an der Metallelektrode umgesetzte Ladung würde demnach direkt an der äußeren Grenzfläche zum Elektrolyten wieder in die SEI eingelagert werden. Beide dieser Reaktionen wären potentialgetrieben und würden nur für die Dauer des Potentialpulses ablaufen. Jeglicher mit dem Abscheidungsprozess verbundener Ladungstransfer würde also während des Potentialpulses stattfinden. Diese beiden Reaktionen wären im Einklang mit dem Kriterium, dass es sich bei den während dem Potentialpuls ablaufenden Schritten um einen schnellen, reversiblen sowie ladungsneutralen Prozess handeln muss und sich während der Reaktion kein Potentialgradient aufbauen darf. Ein weiterer Reaktionsschritt, der aus dem negativen Potentialpuls resultieren und parallel zu den beiden zuvor genannten Reaktionen ablaufen könnte, wäre die Freisetzung der Diglymemoleküle aus der SEI, die zusammen mit den Natriumionen als  $[\text{Na}(\text{DG})]^+$ -Komplex in diese Schicht eingelagert wurden. Dabei würde es sich um eine rein chemische Reaktion handeln, die keinen Elektronentransfer bewirkt und reversibel ablaufen könnte. Somit würde dieser Schritt die Kriterien für den gesuchten langsamen Prozess erfüllen und könnte eine Erklärung für den verzögerten und reversiblen Wärmeeintrag während der Natriumabscheidung beziehungsweise der Natriumauflösung sein.

Dieser Ansatz würde auch zu dem 2-Phasen/2-Mechanismen-Modell von Shi et al. passen [108]. Sie untersuchten den Lithiumtransport durch die SEI anhand Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) und DFT-Rechnungen. Auch sie nahmen ähnlich zu dem Modell von Peled an, dass die Ionen vor dem Elektronentransfer beziehungsweise der Metallabscheidung an der Elektrode zunächst ihre Solvathülle abstreifen müssen, um durch die SEI wandern zu können. Allerdings differenzierten sie den Transport anhand der verschiedenen Schichten der SEI. Sie nahmen an, dass der Ionentransport in deren äußeren, porösen Schicht über die Porendiffusion und in der inneren, dichteren Schicht über die „knock-off“-Diffusion verläuft. Dabei kommt es während der Wanderung durch die äußere Schicht zu einer schrittweisen Desolvatation der Ionen, sodass diese bei dem Transport durch die innere Schicht vollständig desolvatisiert vorliegen.

Des Weiteren würde dieser Mechanismus mit der Natriuminterkalation in Graphit korrelieren. Hierbei ist die Co-Interkalation von Natriumionen mit Diglymemolekülen das ausschlaggebende Kriterium, das die Verwendung von Graphit-Anoden für Natriumionenbatterien ermöglicht. So konnten Jache et al. zeigen, dass Natriumionen in Form von Lösungsmittelkomplexen unter Ausbildung ternärer Graphit-Interkalationsverbindungen (t-GIC) reversibel in die Graphit-Struktur interkalieren können [103]. Die Desolvatation der Alkaliionen während der Interkalation, wie es bei der Lithiuminterkalation in Graphit der Fall ist,

wäre für Natriumionen hingegen thermodynamisch ungünstig [94]. Yoon et al. konnten dieses Phänomen auf die hohen Bindungsenergien und die daraus resultierende starke Solvation der Natriumionen in etherhaltigen Lösungsmitteln zurückführen, die auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden konnten [109]. Zusätzlich legen die DFT-Rechnungen von Yoon et al. oder auch Jung et al. nahe, dass aufgrund der Unterschiede in den Bindungsenergien innerhalb eines  $[\text{Na}(\text{DG})_2]^+$ - und eines  $[\text{Na}(\text{DG})]^+$ -Komplexes die Natriumionen in Form von teilweise desolvatisierten Ionen in Graphit interkalieren könnten [110]. Dieser Mechanismus würde mit dem postulierten Mechanismus der Natriumabscheidung harmonisieren.

Die Annahme von teilweise desolvatisierten Natriumionen und die langsame Freisetzung der in die SEI eingelagerten Diglymemoleküle würde nicht nur im Einklang mit den Beobachtungen bei der Abscheidung auf einer frischen Natriumoberfläche stehen, sondern könnte auch die Ergebnisse der Natriumabscheidung bei einer gealterten Oberfläche und bei geänderter Oberflächenpräparation erklären (s. Kapitel 4.5.2 und Kapitel 4.5.3).

In Bezug auf die Natriumabscheidung auf einer gealterten Natriumoberfläche ging aus den mikrokalorimetrischen Experimenten hervor, dass der Anteil des verzögerten Wärmeeintrags auf solch einer Oberfläche zunimmt. Bei ausreichend langer Messzeit konnte allerdings der gleiche Wert der reversibel ausgetauschten Wärme für die Natriumabscheidung gemessen werden. Das bedeutet, dass sich lediglich die Anteile der Wärmebeiträge verschoben haben, die gesamte Prozesswärme aber unabhängig der Oberfläche gleich bleibt. Im Zusammenhang mit dem aufgestellten Mechanismus und der Annahme, dass die verzögerte Wärme aus der Freisetzung der Diglymemoleküle aus der SEI resultiert, könnten die Ergebnisse auf eine veränderte Struktur der SEI zurückzuführen sein. Eine Ursache hierfür könnten die mit den wiederholten Bulkabscheidungen verbundenen Volumenänderungen der Elektrode sein. Diese könnten dazu führen, dass die sich zu Beginn gebildete SEI bricht und rissig wird. Durch die Risse könnte der Elektrolyt erneut in Kontakt mit der Natriumelektrode kommen und zersetzt werden, was eine kontinuierlich dicker werdende SEI zur Folge hätte. In die dickere SEI könnten sich dann wiederum bei der Natriumabscheidung während des Anlegens eines negativen Potentialpulses mehr  $[\text{Na}(\text{DG})]^+$ -Komplexe einlagern, was eine höhere Anzahl an Diglymemolekülen in der SEI bedeuten würde. Dies könnte im Einklang mit dem aufgestellten Mechanismus die Zunahme des Anteils der nach dem Potentialpulse reversibel ausgetauschten Wärme bei einer gealterten Oberfläche erklären. Durch die höhere Anzahl an Lösungsmittelmolekülen in der SEI würde aus deren Übergang in den Bulkelektrolyten ein deutlicher Entropiegewinn resultieren, was in Form des verzögerten, aber reversiblen Wärmeeintrags gemessen werden kann. Des Weiteren würde die Annahme einer instabilen SEI auch die in Abbildung 4.29 zu beobachtenden Ausschläge auf dem Sensorsignal erklären.

Wie dort bereits angesprochen, deutet dieses Verhalten auf mechanische Verspannungen auf der Oberfläche hin. Demnach könnten die Ausschläge aus dem Aufbrechen der SEI resultieren.

Dass sich die Anteile der verschiedenen Wärmeeinträge bei den unterschiedlichen Oberflächen verlagern, die Gesamtwärme des Prozesses allerdings gleich bleibt, harmoniert mit der in Kapitel 4.5.4 aufgestellten Bilanzierung der Wärmebeiträge der einzelnen Reaktionsschritte. Daraus wurde deutlich, dass die reversibel ausgetauschte Wärme der Gesamtreaktion von Zustand A nach Zustand C lediglich aus der Differenz der partiellen molaren Entropien des Anfangs- und Endzustandes resultiert ( $dq_{AC} \approx \Delta_R S_{AC}^0$ ) und somit unabhängig von der Entropieänderung möglicher Zwischenzustände ist. Da auf der alten und der neuen Oberfläche nach einer Messdauer von 500 ms auf beiden Oberflächen der gleiche Wert für die reversibel ausgetauschte Wärme erhalten wird, muss auch  $\Delta_R S_{AC}^0$  für beide Oberflächen gleich sein. Dies bedeutet wiederum, dass die Energieniveaus von Zustand A und C unverändert bleiben und korreliert mit der Annahme, dass die Wärmeentwicklung nach Ende des Pulses auf Zustand B zurückzuführen ist, was den teilweise desolvatisierten Natriumionen in der SEI entsprechen würde. Dies bekräftigt die zuvor geschilderte Aussage, dass die Verschiebung der Wärmeanteile bei einer gealterten Natriumboberfläche auf eine Veränderung der SEI zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse bestätigen nicht nur die Beobachtungen aus der Literatur (s. beispielsweise [4] und [111]), sondern zeigen, dass auch anhand von mikrokalorimetrischen Messungen das fundamentale Problem der drastischen Volumenänderungen von Metallanoden während der Metallabscheidung und -auflösung erfasst werden kann. Dadurch ergibt sich ein weiterer experimenteller Zugang zur Untersuchung der damit einhergehenden instabilen Oberflächenbedingungen und der Konsequenzen für das elektrochemische System.

Neben einer Erklärung für die Ergebnisse der Natriumabscheidung bei einer gealterten Oberfläche bietet der postulierte Mechanismus auch einen Erklärungsansatz für den Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Wärmeentwicklung während der Natriumabscheidung. Durch eine Verringerung der kathodischen Potentialgrenze auf  $-0,2\text{ V}$  konnte in einer 1 M Lösung  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme eine Zunahme des verzögerten Wärmeeintrags beobachtet werden. Bei Verwendung einer 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat blieben die verschiedenen Wärmeanteile hingegen unverändert. Die Veränderungen in den Wärmetransienten in dem etherhaltigen Lösungsmittel wurde bereits in Kapitel 4.5.3 darauf zurückgeführt, dass es durch Potentiale unter 0 V zu der Zersetzung der Diglymemoleküle kommt. Bei der ursprünglichen Oberflächenpräparation würde hingegen lediglich das Salz zersetzt werden. Laut Literatur sollte die daraus resultierende SEI dünn und kompakt sein und hauptsächlich

aus den anorganischen Reduktionsprodukten des Salzes bestehen [9]. Wird durch einen negativen Potentialscan auch das Lösungsmittel zersetzt, kann angenommen werden, dass die daraus resultierende SEI nicht nur dicker ist, sondern auch eine andere strukturelle Zusammensetzung besitzt. Da es sich bei den Reduktionsprodukten von Diglyme vor allem um Alkoxide handelt, könnte durch die veränderte Oberflächenpräparation ein höherer Anteil organischer Komponenten in der SEI vorliegen. Laut Seh et al. sollten diese eine deutlich porösere Struktur als die anorganischen Komponenten besitzen und wären somit durchlässiger für den Elektrolyten [9]. Diese Aussage deckt sich mit der Zunahme des verzögerten Wärmeanteils, der in den Wärmetransienten der Natriumabscheidung in  $\text{NaPF}_6$  in Diglyme gemessen werden konnte. In die dickere und porösere SEI können im Vergleich zu der dünnen und kompakten SEI bei der Standardpräparation der Elektroden nun mehr Diglymemoleküle eingelagert werden. Das hat wiederum zur Folge, dass ein höherer Anteil der Wärme gemessen werden kann, die aus dem rein chemischen Reaktionsschritt, also der Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle aus der SEI, resultiert. Im Gegensatz dazu konnte in den Wärmetransienten der 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat durch eine negativere kathodische Potentialgrenze keine Veränderung in den Wärmetransienten der mikrokalorimetrischen Experimente festgestellt werden. Wie bereits in Kapitel 4.5.3 genauer dargelegt, sollte in diesem System bereits bei positiveren Potentialen sowohl das Salz, als auch das Lösungsmittel zersetzt werden. Demnach sollten negativere Potentiale keine, beziehungsweise nur geringfügige Veränderungen in der SEI bewirken. Diese ist unabhängig von der Elektrodenpräparation sowohl aus den anorganischen Reduktionsprodukten des Salzes, als auch den organischen Reduktionsprodukten des Lösungsmittels zusammengesetzt. Der Anteil der in der SEI eingelagerten Lösungsmittelmoleküle bleibt daher unverändert, weshalb die Änderung der Oberflächenpräparation keinen Einfluss auf die Wärmetransienten in der 1 M Lösung  $\text{NaClO}_4$  in Propylencarbonat hat.

#### **Zusammenfassung des Mechanismus der Natriumabscheidung**

Der auf den Messdaten der mikrokalorimetrischen Untersuchungen basierende postulierte Mechanismus der Natriumabscheidung bietet eine Erklärung für das zeitliche Verhalten der Wärmeentwicklung während dieser Reaktion auf einer frischen Natriumoberfläche und lässt sich in einen elektrochemischen und einen chemischen Reaktionsschritt unterteilen. Zudem steht dieser Ansatz auch im Einklang mit den Ergebnissen, die durch den Einfluss von Alterungseffekten und der Vorbehandlung der Elektrode erhalten werden.

#### 4.5. Diskussion des zeitlichen Verlaufs des Wärmeeintrags

---

Abschließend zu diesem Kapitel ist der in dieser Arbeit vorgeschlagene Mechanismus der Natriumabscheidung aus nichtwässrigen Lösungsmitteln auf eine Natriumoberfläche in der nachfolgenden Abbildung in vereinfachter Form zusammengefasst. Dieser Mechanismus besteht zum einen aus zwei schnellen elektrochemischen Reaktionsschritten, bei denen es sich um die Natriumreduktion (A.I) und die Einlagerung von teilweise desolvatisierten Natriumionen in die SEI (A.II) handeln könnte. Zusätzlich könnte es durch die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen aus der SEI zu einem rein chemischen Reaktionsschritt kommen (B.I), der anhand mikrokolorimetrischer Messungen in Form eines verzögerten, aber reversiblen Wärmeeintrags gemessen werden kann.

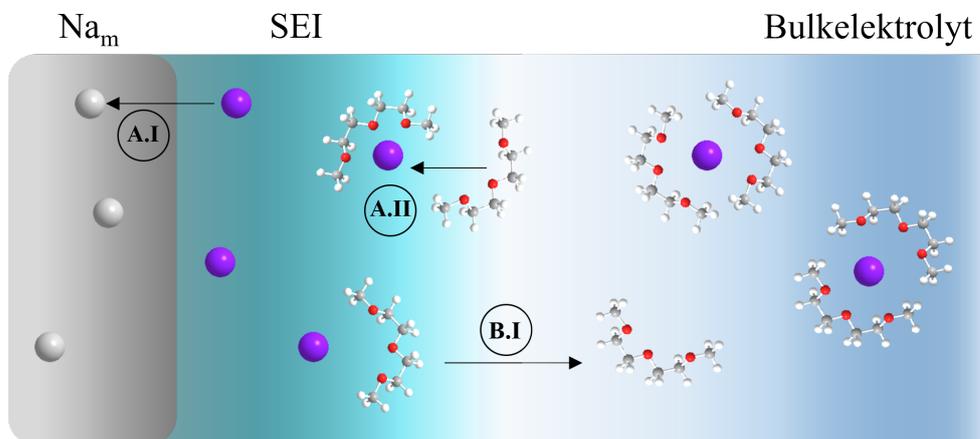


Abbildung 4.36.: Vereinfachte Darstellung der Natriumelektrode, der SEI und des Bulk-elektrolyten für den Abscheidungsprozess der Natriumionen (lila Kugeln) in Diglyme über die beiden elektrochemischen Reaktionsschritte A.I und A.II und den chemischen Reaktionsschritt B.I (Beschreibung s. Text).



## 5. Mikrokalorimetrische Untersuchungen der Magnesiumabscheidung

Die nachfolgenden Kapitel befassen sich mit der mikrokalorimetrischen Untersuchung der Magnesiumabscheidung sowie den möglichen Einflussfaktoren auf diese Reaktion. Dafür wird zunächst in einem einführenden Kapitel auf die relevanten Eigenschaften von Magnesium eingegangen und die damit verbundenen Problematiken und Herausforderungen bezüglich der Magnesiumabscheidung aufgeführt. Die Darstellung der experimentellen Ergebnisse erfolgt in einer separaten Schilderung der zykelvoltammetrischen und der mikrokalorimetrischen Messergebnisse. In der daran anschließenden Diskussion werden die erhaltenen Erkenntnisse beider Methoden zusammengeführt und ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Magnesiumabscheidung beschrieben.

### 5.1. Grundlegende Aspekte der Magnesiumabscheidung

Die elektrochemische Abscheidung von Magnesium unterscheidet sich in vielerlei Hinsicht von der zuvor geschilderten Natriumabscheidung. Die Ursache hierfür ist im Wesentlichen auf den divalenten Charakter der Magnesiumionen zurückzuführen. Die damit einhergehende hohe theoretische Kapazität von  $3832 \text{ mA h cm}^{-3}$  macht metallisches Magnesium attraktiv für die Verwendung als Anode in zukünftigen Batteriesystemen [13]. Zudem ist eine weitere entscheidende Eigenschaft, die Magnesium gegenüber Natrium hervorhebt, die geringere Tendenz der Dendritenbildung. Der Grund hierfür ist eine geringe Diffusionsbarriere von Magnesium auf Magnesiumoberflächen [112–114]. Dadurch sollte es möglich sein, Magnesium als homogenen Film abzuscheiden, was, zusammen mit der geringeren Reaktivität, eine höhere Sicherheit bei der Verwendung von metallischem Magnesium gewährleistet. Die geringere Reaktivität von Magnesium im Vergleich zu Natrium und Lithium ist auf die Ausbildung eines passivierenden Films auf der Magnesiumoberfläche zurückzuführen. Dies ermöglicht zwar die problemlose Handhabung von Magnesium an Luft, erweist sich allerdings für die Verwendung von Metallanoden in elektrochemischen Systemen als problematisch [115]. So können gängige Lösungsmittel und Salze, wie sie in Systemen mit

Lithium oder Natrium eingesetzt werden, nicht ohne weiteres für die Abscheidung von Magnesium verwendet werden [115, 116]. Die sich bildende passivierende Schicht verhindert den Transport der Magnesiumionen und unterbindet dadurch die Magnesiumabscheidung in den üblichen Elektrolytlösungen.

Eine weitere Herausforderung für eine effektive Magnesiumabscheidung besteht in den starken Coulomb-Wechselwirkungen der zweiwertigen Magnesiumionen mit den Anionen, aber auch mit den Lösungsmittelmolekülen einer Elektrolytlösung [14, 116]. Zu starke Wechselwirkungen mit den vorhandenen Anionen senken die ionische Leitfähigkeit der Lösung. Eine zu starke Solvataion setzt hingegen die Kinetik der Desolvatationsreaktion herab. Eine geeignete Kombination aus Salz und Lösungsmittel ist für die Magnesiumabscheidung somit von fundamentaler Bedeutung [14].

Die Entwicklung geeigneter Elektrolytlösung für die Magnesiumabscheidung bei Raumtemperatur geht auf Jolibois zurück [117]. Ihm gelang es in einer Lösung aus Diethylmagnesium ( $\text{Et}_2\text{Mg}$ ) und Magnesiumiodid ( $\text{MgI}_2$ ) in Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) Magnesium abzuscheiden. Die seither entwickelten Systeme lassen sich in 3 Generationen unterteilen [115, 116]:

1. Generation:  
auf Grignard-Verbindungen basierende Elektrolytlösung, z.B.:  $\text{EtMgCl}-\text{AlCl}_3$  in THF  
Nachteil: geringe oxidative Stabilität
2. Generation:  
Chloridhaltige Systeme, z.B.:  $\text{PhMgCl}-\text{AlCl}_3$  in THF  
höhere Reversibilität  
Nachteil: Chlorid korrosiv gegenüber metallischen Zellkomponenten
3. Generation:  
chloridfreie Systeme, z.B.:  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  in Triglyme  
hohe Reversibilität, hohe oxidative Stabilität und hohe ionische Leitfähigkeit  
Nachteil: conditioning-Prozess erforderlich

Zu der letztgenannten Kategorie zählen auch Lösungen aus  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme. Bei diesem System gehören die  $\text{B}(\text{hfp})_4^-$ -Ionen zu der Gruppe der schwach koordinierenden Anionen. Aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluorid-Ionen kann durch die verringerte Elektronendichte an den Magnesiumionen eine höhere Löslichkeit und somit eine hohe ionische Leitfähigkeit erzielt werden. Zudem ist Monoglyme als Lösungsmittel stabil gegenüber der Magnesiummetallanode und trägt durch seine Mehrzähigkeit ebenfalls zu einer hohen Löslichkeit der Magnesiumionen bei [13, 14, 116].

Trotz der bereits vorgestellten vorteilhaften Eigenschaften, die eine reversible Abscheidung und Auflösung von Magnesium ermöglichen, geht aus den Ergebnissen der Literatur hervor, dass in diesem System, so wie in vielen weiteren Elektrolytlösungen, ein sogenannter „conditioning“ Prozess erforderlich ist (im Folgenden „Aktivierungsprozess“ beziehungsweise „Oberflächenaktivierung“)[12, 36, 118]. Dabei handelt es sich um ein länger andauerndes Zyklieren der Zelle beziehungsweise um die wiederholten Abscheidung und Auflösung von Magnesium, um die maximale Kapazität des Systems zu erreichen [119]. Solch eine erforderliche Präparation der Elektrode erweist sich allerdings in der praktischen Anwendung von Magnesiummetallbatterien als unvorteilhaft. Ein vielversprechender Lösungsansatz für dieses Problem ist unter anderem die Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme. Dieses soll nicht nur die Dauer der nötigen Vorbehandlung verringern, sondern auch die reversible Magnesiumabscheidung und -auflösung auf einer Magnesiumoberfläche ermöglichen [36].

Auch wenn durch die Entwicklung geeigneter Elektrolytlösungen für die reversible Magnesiumabscheidung und -auflösung eine deutliche Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Magnesiummetallanoden erzielt werden konnte, sind viele Fragen nach wie vor offen. So ist beispielsweise die genaue Ursache, die die Aktivierung der Oberfläche erforderlich macht, nicht abschließend geklärt. Auch der Mechanismus, über den die Magnesiumabscheidung verläuft, und der Einfluss möglicher Oberflächenschichten auf diesen Prozess sind nicht im Detail bekannt [13]. Da es allerdings nur durch die Kenntnis der an der Grenzschicht ablaufenden Reaktionen möglich ist, die Stabilität der Grenzfläche und somit den sicheren Gebrauch von Magnesiummetallanoden zu gewährleisten, sind fundamentale Untersuchungen zu den ablaufenden Reaktionen erforderlich.

Daher soll im Folgenden die angesprochene Methode der Oberflächenaktivierung sowie die Verwendung eines Additivs als potentielle Optimierungsmethoden für die Magnesiumabscheidung und -auflösung anhand mikrokolorimetrischer Messungen genauer untersucht werden. Das Ziel dieser Messungen besteht darin, die Wärmeentwicklung beziehungsweise die Entropieänderung während der Magnesiumabscheidung zu bestimmen, um Informationen über den Mechanismus sowie über mögliche Einflussfaktoren auf den Abscheidungsprozess zu erhalten. Dafür werden zunächst im Rahmen der Oberflächenpräparation der Einfluss von Aktivierungszyklen und der Additivverwendung anhand zykovoltammetrischer Messungen gegenübergestellt. Darauf folgend werden die Ergebnisse der mikrokolorimetrischen Experimente für die Magnesiumabscheidung aus einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme auf einer frischen Magnesiumoberfläche, auf einer aktivierten Magnesiumoberfläche sowie

für die Magnesiumabscheidung bei Oberflächenaktivierung und Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv dargestellt. Zudem wird das zeitliche Verhalten der Wärmeentwicklung beziehungsweise der Wärmetransienten bei aktivierter Oberfläche sowie bei Additivverwendung genauer geschildert und diskutiert.

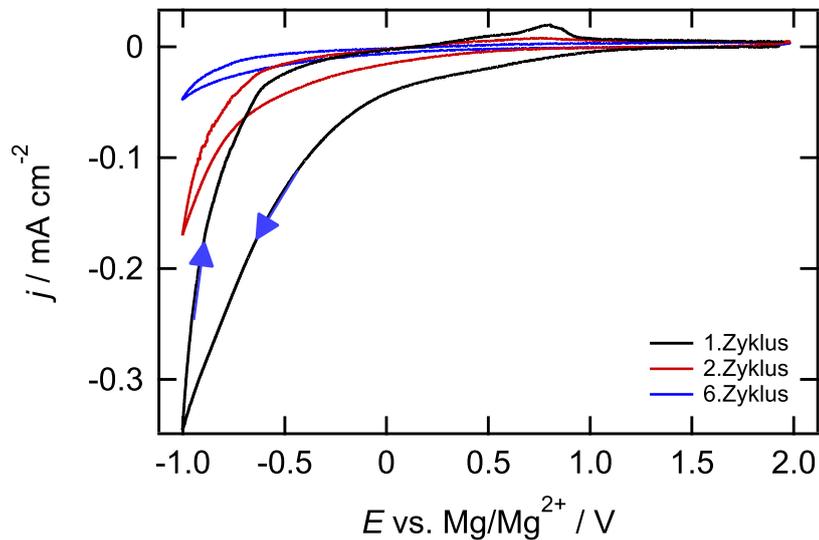
## 5.2. Präparation der Elektrodenoberfläche

### 5.2.1. Präparation der Platinfolie

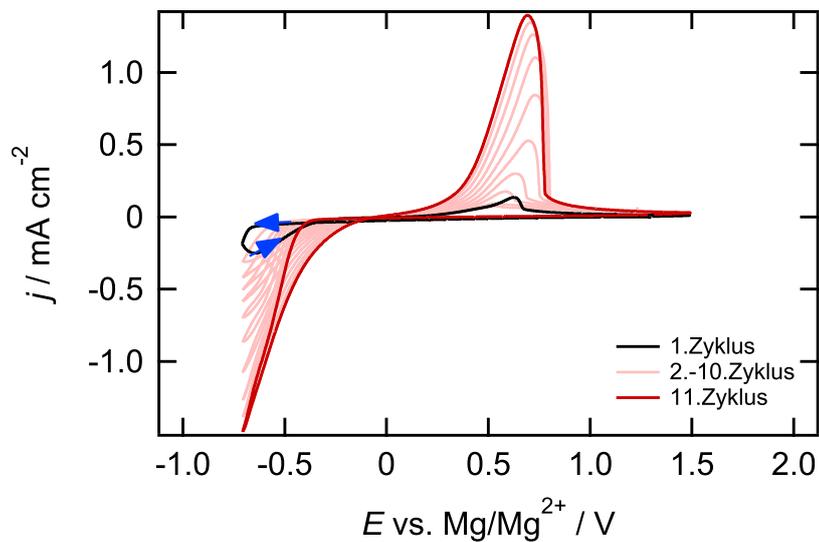
Analog der Oberflächenpräparation für die Natriumabscheidung ist auch für die Untersuchung der Magnesiumabscheidung eine Vorbehandlung der Elektrodenoberfläche erforderlich. Dafür wurden zunächst auf der als Substrat verwendeten Platinfolie Zyklovoltammogramme mit Potentialgrenzen von  $-1\text{ V}$  beziehungsweise  $-0,7\text{ V}$  und  $+2\text{ V}$  bei einer Scangeschwindigkeit von  $50\text{ mV s}^{-1}$  durchgeführt. Dieser Schritt wird in der Literatur als „conditioning“ der Oberfläche bezeichnet und wird im Folgenden gleichbedeutend mit dem Begriff der Oberflächenaktivierung beziehungsweise der Durchführung von Aktivierungszyklen genutzt [13, 36].

Bei Verwendung einer  $0,3\text{ M}$  Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme als Elektrolyt resultiert hieraus der in Abbildung 5.1a gezeigte Strom-Potential-Verlauf (vs.  $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}$ ). Im ersten Zyklus setzt ausgehend vom OCP in negative Richtung ab circa  $1\text{ V}$  ein reduktiver Strom ein, der bis zu der gewählten kathodischen Grenze kontinuierlich abnimmt und bei  $-1\text{ V}$  einen Maximalwert von ungefähr  $-0,34\text{ mA cm}^{-2}$  erreicht. Im daran anschließenden anodischen Zyklus bildet sich bei circa  $0,8\text{ V}$  ein Peak mit einer Stromdichte von  $0,02\text{ mA cm}^{-2}$ . Dieser könnte auf die Auflösung geringer Mengen Magnesium zurückzuführen sein, die im vorherigen kathodischen Zyklus abgeschieden wurden. In den weiteren Zyklen ist sowohl im kathodischen als auch im anodischen Strombereich nur noch eine stetige Abnahme des Stromflusses zu beobachten. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei Verwendung von  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme Magnesium auf einer Platinfolie bei einem Überpotential von  $-1\text{ V}$  nicht reversibel abgeschieden und aufgelöst werden kann.

Demgegenüber sind in Abbildung 5.1b die Ergebnisse bei Verwendung von  $0,3\text{ M}$   $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme +  $10\text{ mM}$   $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Elektrolyt zu sehen. Hierbei kann im ersten Zyklus ebenfalls ab  $1\text{ V}$  das Einsetzen eines reduktiven Stroms beobachtet werden. Dieser geht allerdings ab  $-0,6\text{ V}$  in die Magnesiumbulkabscheidung über, was an der charakteristischen Nukleationsschleife zu erkennen ist. Daraus resultiert im anodischen Strombereich bei  $0,6\text{ V}$  mit  $0,13\text{ mA cm}^{-2}$  ein breiter Auflösungspeak. Bis zur anodischen Potentialgrenze von  $1,5\text{ V}$



(a) 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme



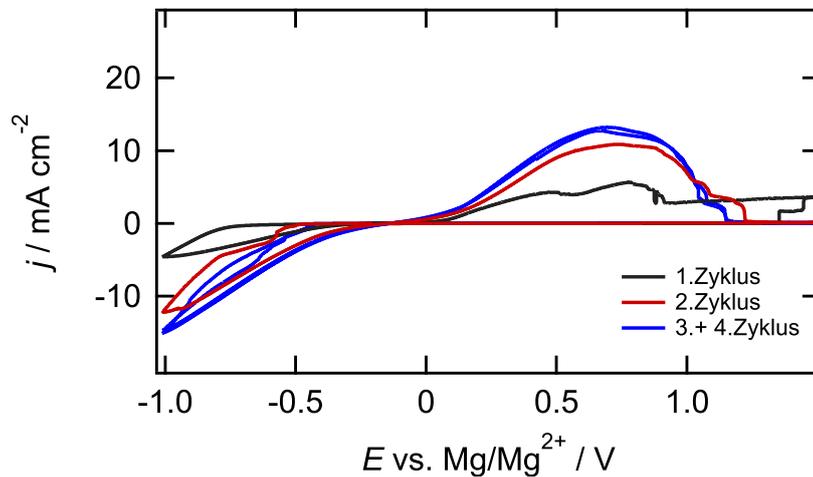
(b) 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 + \text{Mg}(\text{BH})_4$  in Monoglyme

Abbildung 5.1.: Zyklovoltammogramme auf einer Platinfolie in 0,3 M  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme (a) und 0,3 M  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 + \text{Mg}(\text{BH})_4$  in Monoglyme (b). Beide Aufzeichnungen erfolgten ausgehend vom OCP von ca. 2 V beziehungsweise 1,5 V in negative Potentialrichtung mit einer Scangeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Die blauen Pfeile verdeutlichen die Unterschiede im Stromverlauf zwischen beiden Systemen. Der Verlauf in Abbildung (b) entspricht einer für die Metallabscheidung typischen Nukleationsschleife.

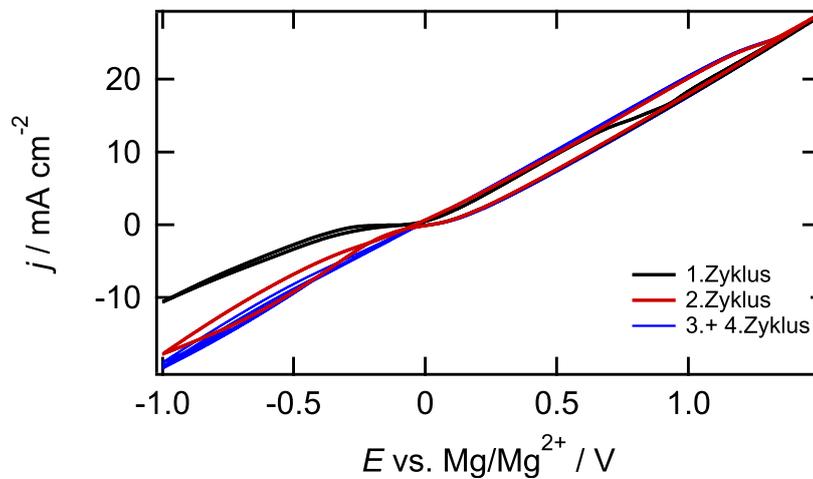
wird kein weiterer Stromfluss mehr gemessen. Mit zunehmender Zyklenzahl kommt es zu immensen Unterschieden im Vergleich zu der Messung ohne zusätzliches Additiv. Neben einer kontinuierlichen Abnahme des Überpotentials für die Magnesiumbulkabscheidung nimmt die Stromdichte bei der kathodischen Potentialgrenze von  $-0,7\text{ V}$  immer weiter zu. Nach 11 Zyklen ist deren Wert von  $-0,2\text{ mA cm}^{-2}$  auf  $-1,5\text{ mA cm}^{-2}$  angestiegen. Dies korreliert mit dem Verhalten, das in anodischer Richtung beobachtet wird. Auch hier ist eine Zunahme im Auflösungspeak von  $0,13\text{ mA cm}^{-2}$  auf  $1,4\text{ mA cm}^{-2}$  zu erkennen, wobei sich der Peak gleichzeitig in seiner Ausprägung ändert und mit zunehmender Zyklenzahl deutlich spitzer wird. Dies deutet auf einen schnelleren Ladungstransfer beziehungsweise schnelleren Reaktionsablauf hin. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve zeigt, dass durch Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv aufgrund der Verringerung des Überpotentials für die Magnesiumbulkabscheidung die reversible Magnesiumabscheidung und -auflösung in einem Potentialbereich zwischen  $-0,7\text{ V}$  und  $1,5\text{ V}$  stattfindet.

### 5.2.2. Präparation der Magnesiumoberfläche

Für die Durchführung mikrokalorimetrischer Experimente war es unabhängig des Elektrolyten erforderlich, zunächst eine stabile Magnesiumoberfläche zu erhalten, auf der die späteren Messungen durchgeführt werden konnten. Dafür wurden aus dem jeweiligen Elektrolyten 10 000 ML Magnesium elektrochemisch bei einer Stromdichte von ungefähr  $-1,5\text{ mA cm}^{-2}$  abgeschieden. Das hierfür erforderliche Überpotential betrug in  $0,3\text{ M Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$   $-0,9\text{ V}$ , nahm allerdings im Laufe des Abscheidungsprozesses kontinuierlich ab und lag nach circa 45 Minuten bei  $-0,6\text{ V}$ . Das hohe Überpotential sowie dessen kontinuierliche Abnahme könnte auf die Aktivierung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt durch die Entfernung einer Adsorptionsschicht beziehungsweise Oxidschicht zurückzuführen sein. Auf die verschiedenen Schichten auf einer Magnesiumoberfläche wird im späteren Verlauf genauer eingegangen [12, 36]. Des Weiteren wurden bei dem Elektrolyten ohne Additiv bei Potentialen unter  $0\text{ V}$ , ähnlich zu dem beschriebenen Verhalten bei Natrium, starke Sprünge und Fluktuationen im aufgezeichneten Stromverlauf gemessen. Solche Stromfluktuationen waren bei dem additivhaltigen Elektrolyten nicht zu beobachten. Das Überpotential lag während des gesamten Abscheidungsschrittes konstant bei  $-0,4\text{ V}$ . Nach der Abscheidung einer dicken und stabilen Magnesiumschicht wurde bei beiden Systemen die Magnesiumoberfläche nochmals aktiviert. Dieser Aktivierungsschritt ist in Abbildung 5.2a für die Magnesiumoberfläche in  $0,3\text{ M Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$  und in Abbildung 5.2b für die Magnesiumoberfläche in  $0,3\text{ M Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  gezeigt. Die Scangeschwindigkeit betrug jeweils  $50\text{ mV s}^{-1}$  und die Potentialgrenzen lagen bei



(a) 0,3 M Mg[B(hfip)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>/Monoglyme



(b) 0,3 M Mg[B(hfip)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> + Mg(BH)<sub>4</sub>/Monoglyme

Abbildung 5.2.: Zyklovoltammogramme auf einer abgeschiedenen Magnesiumoberfläche (auf Pt) in 0,3 M Mg[B(hfip)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in Monoglyme (a) und 0,3 M Mg[B(hfip)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> + Mg(BH)<sub>4</sub> in Monoglyme (b). Beide Aufzeichnungen erfolgten ausgehend vom OCP von ca. 0 V in negative Potentialrichtung mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup>. Die Durchführung der abgebildeten Zyklen entspricht der im Text beschriebenen Oberflächenaktivierung der abgeschiedenen Magnesiumoberfläche.

$-1\text{ V}$  beziehungsweise  $+1,5\text{ V}$ . Die Ergebnisse aus Abbildung 5.2a deuten darauf hin, dass in dem System ohne Additiv nach Aktivierung eine reversible Abscheidungs- beziehungsweise Auflösungsreaktion stattfindet. Sowohl in kathodischer Richtung als auch in anodischer Richtung kommt es innerhalb der ersten 3 Zyklen noch zu einer Zunahme in der Stromdichte. Dies korreliert im kathodischen Strombereich mit der Abnahme des Überpotentials der Magnesiumbulkabscheidung von zunächst  $-0,7\text{ V}$  auf  $-0,4\text{ V}$ . Nach dem dritten Zyklus beträgt die Stromdichte bei der kathodischen Potentialgrenze  $-15\text{ mA cm}^{-2}$ . Im anodischen Strombereich kann die Ausbildung eines breiten (Auflösungs-)Peaks mit einem Maximalwert von circa  $5\text{ mA cm}^{-2}$  im ersten Zyklus und circa  $13\text{ mA cm}^{-2}$  ab dem dritten Zyklus beobachtet werden. Wird aus dem gezeigten Stromverlauf der Ladungsumsatz zwischen  $-0,15\text{ V}$  und  $1\text{ V}$  beziehungsweise  $-0,15\text{ V}$  und  $-1\text{ V}$  für den dritten Zyklus berechnet, werden dafür Werte von circa  $164\text{ mC cm}^{-2}$  beziehungsweise  $-84\text{ mC cm}^{-2}$  erhalten. Die deutlichen höheren anodischen Ladungsumsätze könnten dadurch zu erklären sein, dass zusätzlich zur Magnesiumabscheidung und -auflösung Nebenreaktionen stattfinden, welche diffusionslimitiert verlaufen und somit den Abfall im anodischen Strombereich bei circa  $0,75\text{ V}$  erklären könnten.

Im Gegensatz zum Strom-Potential-Verlauf des Elektrolyten ohne zusätzliches Additiv liegt bei dem additivhaltigen Elektrolyten bereits nach dem ersten Zyklus ein konstantes und reversibles Verhalten vor (s. Abbildung 5.2b). Innerhalb der Potentialgrenzen von  $-1\text{ V}$  und  $+1,5\text{ V}$  nimmt der Strom linear zu beziehungsweise ab und es finden keine diffusionslimitierten (Parallel-)Reaktionen statt. Die hohen Stromdichten von  $-19\text{ mA cm}^{-2}$  bei  $-1\text{ V}$  und  $28\text{ mA cm}^{-2}$  bei  $1,5\text{ V}$  reflektieren die hohe elektrochemische Aktivität der Oberfläche. Die Ladungsumsätze bei anodischem und kathodischem Stromfluss betragen für dieses System  $182\text{ mC cm}^{-2}$  und  $-180\text{ mC cm}^{-2}$ . Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung kann auf eine hohe Reversibilität der Magnesiumabscheidung und -auflösung geschlossen werden. Unter der Annahme, dass die Ladungsmenge für die Abscheidung einer Monolage an zweifach positiv geladenen Ionen  $-444\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$  beträgt [33], würden die berechneten Ladungen einem Umsatz von ungefähr  $400\text{ ML}$  entsprechen. Im Vergleich zu den zuvor abgeschiedenen  $10\,000\text{ ML}$  kann demnach trotz des Aktivierungsschrittes eine ausreichend dicke Magnesiumoberfläche angenommen werden.

Die geschilderten Ergebnisse aus den vorherigen Abschnitten deuten darauf hin, dass bei Verwendung einer  $0,3\text{ M}$  Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme während der Magnesiumbulkabscheidung bei Potentialen unter  $0\text{ V}$  nicht nur Magnesium abgeschieden wird, sondern ein Teil des Reduktionsstroms für Nebenreaktionen verbraucht wird, die die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt beeinflussen könnten. Bei den anschließenden zykl voltammetrischen

Messungen auf der Magnesiumoberfläche kann neben der Magnesiumabscheidung beziehungsweise -auflösung auch ein zusätzlicher anodischer Strom gemessen werden, der auf diese Nebenreaktionen zurückgeführt werden könnte. Im Gegensatz dazu legen die Ergebnisse bei Verwendung des Additivs nahe, dass in diesem System mögliche Nebenreaktionen bereits nach der Aktivierung der Platinoberfläche abgeschlossen sind oder nicht ablaufen und sich hier deutlich schneller eine stabile Grenzfläche ausbilden kann. Daher konnte während der Magnesiumbulkabscheidung eine dicke Schicht Magnesium abgeschieden werden, was sich in dem beschriebenen Verhalten in Abbildung 5.2b äußert.

Die Unterschiede in den zykovoltammetrischen Messungen der Magnesiumoberfläche in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  sowie  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  entsprechen den Ergebnissen aus der Literatur. Li et al. untersuchten ebenfalls den Einfluss von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  auf das elektrochemische Verhalten der Magnesiumabscheidung anhand zykovoltammetrischer Messungen in Elektrolytlösungen mit und ohne Additiv. Auch sie konnten in dem additivhaltigen Elektrolyten ein geringeres Überpotential sowie höhere Stromdichten für die Magnesiumabscheidung beziehungsweise -auflösung messen [36]. Des Weiteren beobachteten sie eine schnellere Stabilisierung des Systems, woraus sie schlussfolgerten, dass sich die Verwendung des Additivs positiv auf die Ausbildung der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt auswirkt. Die Übereinstimmung der Messergebnisse zeigt, dass es auch bei dem für die Mikrokalorimetrie erforderlichen experimentellen Aufbau möglich ist, die Magnesiumabscheidung und -auflösung zu untersuchen.

## 5.3. Mikrokalorimetrische Untersuchungen der Magnesiumabscheidung

Nachdem im vorherigen Kapitel der Einfluss der Aktivierungszyklen und des Additivs anhand einer rein elektrochemischen Messmethode charakterisiert wurde, soll nun auf die mikrokalorimetrischen Ergebnisse der Magnesiumabscheidung unter den drei nachfolgenden Messbedingungen eingegangen werden:

- in einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme **ohne** zusätzliche Aktivierung der Magnesiumoberfläche (System A)
- in einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme **mit** zusätzliche Aktivierung der Magnesiumoberfläche (System B)
- in einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme +10 mM  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  **mit** zusätzlicher Aktivierung der Magnesiumoberfläche (System C)

Für eine qualitative und quantitative Abschätzung werden zunächst die Ergebnisse der Magnesiumabscheidung auf einer frischen Magnesiumoberfläche ohne Aktivierung dargestellt. Darauf basierend wird durch eine direkte Gegenüberstellung der Messergebnisse der Einfluss der Oberflächenaktivierung und der Additivverwendung auf die Wärmeentwicklung während der Magnesiumabscheidung und -auflösung geschildert.

### 5.3.1. Mikrokalorimetrische Messungen der Magnesiumabscheidung auf einer frischen Magnesiumoberfläche

In Abbildung 5.3 sind die Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten der Magnesiumabscheidung und -auflösung zu sehen, die bei Anlegen von Potentialpulsen ( $|\eta| = 100 \text{ mV}$ ) ausgehend vom OCP von  $0,01 \text{ V}$  auf einer frisch abgeschiedenen Magnesiumoberfläche (ohne Aktivierung) erhalten werden. Hierbei können bereits im Verlauf der

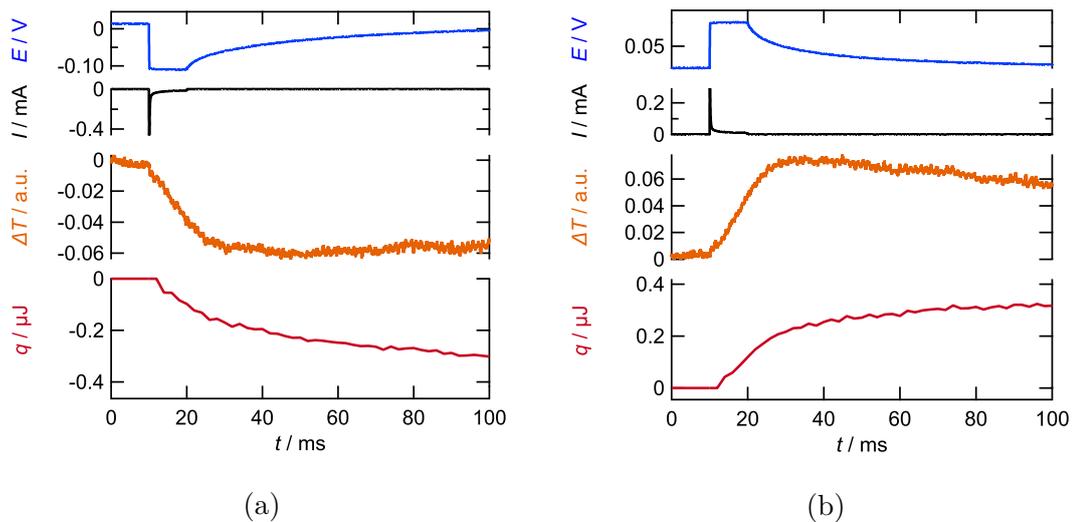


Abbildung 5.3.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ) mit Amplituden von  $-100 \text{ mV}$  (a) und  $+100 \text{ mV}$  (b) ausgehend vom OCP von ca.  $0 \text{ V}$  in  $0,3 \text{ M Mg[B(hfip)}_4]_2$  in Monoglyme auf einem frisch abgeschiedenem Magnesiumfilm (auf Pt) ohne Aktivierung der Magnesiumoberfläche.

Potentialtransienten Auffälligkeiten beobachtet werden. Nach Ende des Pulses nimmt das Potential nicht direkt seinen Ausgangswert von  $0,01 \text{ V}$  ein, sondern es kommt sowohl bei der negativen als auch bei der positiven Amplitude zu einer langsamen Potentialrelaxation, die bis circa  $t = 100 \text{ ms}$  andauert. Die jeweilige Stromtransiente zeichnet sich durch einen spitzen Peak direkt zu Beginn des Pulses aus, auf den für die restliche Dauer des Pulses

### 5.3. Mikrokalorimetrische Untersuchungen der Magnesiumabscheidung

nur noch ein geringer Ladungsumsatz folgt. Der unabhängig des Amplitudenvorzeichens zu messende Peak kann auf das Umladen der Doppelschicht zurückgeführt werden. Des Weiteren geht aus den Stromtransienten hervor, dass bei einer negativen Potentialamplitude während des Pulses mit  $1,7 \mu\text{C cm}^{-2}$  ein höherer Ladungsumsatz erfolgt als bei einer positiven Potentialamplitude ( $1,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). Die aus den Potentialpulsen resultierenden Temperaturänderungen zeigen, dass eine negative Polarisation eine Temperaturabnahme und eine positive Polarisation eine Temperaturzunahme bewirken. In den dargestellten 100 ms ist bei einer negativen Pulsamplitude kein und bei einer positiven Amplitude nur ein geringes Relaxationsverhalten zu beobachten, wobei die Temperaturänderung jeweils bei circa  $t = 30$  ms ihren Maximalwert erreicht. Diese langsame Temperaturrelaxation ist auch in den Wärmetransienten ersichtlich. Diese zeigen, dass es unabhängig des Vorzeichens der Amplitude auch nach Ende des Pulses zu einem Wärmeeintrag kommt, der bei  $t = 100$  ms noch nicht beendet ist. Aus den beschriebenen Ergebnissen lässt sich schließen, dass das System nach Pulsende nicht direkt in seinem Gleichgewichtszustand vorliegt und die Reaktion nicht komplett reversibel verläuft.

Um dennoch den Wert der bei dieser Reaktion reversibel ausgetauschten Wärme zu bestimmen, wurden Potentialpulse mit Amplituden zwischen 0,05 V und 0,3 V und wechselndem Vorzeichen angelegt. Die aus den Pulsen resultierenden molaren Wärmen bei  $t = 100$  ms wurden gegen die jeweiligen Überpotentiale entsprechend Abbildung 5.4 aufgetragen und auf  $\eta = 0$  V interpoliert. Daraus ergibt sich für die reversibel ausgetauschte Wärme der

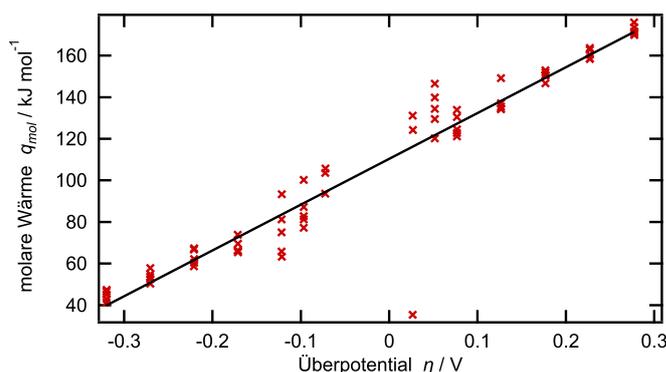


Abbildung 5.4.: Auftragung der molaren Wärme gegen das Überpotential für eine Messreihe aus Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,3$  V und  $+0,3$  V auf einer Magnesiumoberfläche (ohne Aktivierung) in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  (System A, s. Messreihe Abbildung 5.3).

Magnesiumabscheidung in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  ein Wert von circa  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Aufgrund des beschriebenen Verhaltens der Transienten in Abbildung 5.3 ist dieser Wert

ausschließlich als grobe Orientierung zu sehen, lässt aber die Aussage zu, dass auch die Magnesiumabscheidung mit einer Entropiezunahme einhergeht.

### 5.3.2. Mikrokalorimetrische Messungen der Magnesiumabscheidung nach Oberflächenaktivierung und bei Additivverwendung

Basierend auf den Ergebnissen der Magnesiumabscheidung auf einer Magnesiumoberfläche ohne Aktivierung und ohne Verwendung eines Additivs (System A) werden nun die Messergebnisse bei Oberflächenaktivierung (System B, s. Abbildung 5.5a) sowie bei Oberflächenaktivierung und zusätzlicher Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  geschildert (System C, s. Abbildung 5.5b). Die Aktivierung der Magnesiumoberfläche erfolgte dabei jeweils entsprechend dem Vorgehen aus Abschnitt 5.2.2.

In Abbildung 5.5b sind die Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten für die Systeme B und C beim Anlegen eines Potentialpulses ( $|\eta| = 100 \text{ mV}$ ) ausgehend vom OCP dargestellt. In beiden Systemen kann sowohl bei den Potentialtransienten mit negativer Amplitude als auch bei den Potentialtransienten mit positiver Amplitude nach Ende des Pulses eine schnelle Potentialrelaxation gemessen werden. So liegt in System B nach circa 60 ms und in System C nach circa 40 ms wieder das OCP der jeweiligen Reaktion vor. In allen Stromtransienten ist der Lade- beziehungsweise Entladepeak der Doppelschicht zu erkennen. In System B fällt der Strom daran anschließend geringfügig ab, verhält sich aber hinsichtlich des Ladungsumsatzes reversibel. Bei Verwendung des Additivs kann der Stromfluss während des Potentialpulses als konstant angesehen werden. In Bezug auf die gemessenen Temperatur- und Wärmetransienten werden zwischen beiden Systemen im dargestellten Messbereich von 100 ms vor allem im zeitlichen Verlauf der Transienten Unterschiede deutlich. Zwar bewirkt eine negative Potentialamplitude jeweils eine Abkühlung und eine positive Potentialamplitude eine Erwärmung der Elektrode, allerdings erfolgt in System B nach Ende des Potentialpulses eine deutlich langsamere Temperaturrelaxation als in dem additivhaltigen Elektrolyten. Zudem bildet sich in System B kein Temperaturminimum beziehungsweise -maximum aus, was zu einer annähernd linearen Zu- beziehungsweise Abnahme der Wärme führt. Dadurch kann in den hier dargestellten 100 ms für System B kein konstanter Wert für die Wärme erhalten werden. Zudem wird bei einer positiven Potentialamplitude ein höherer Wärmeeintrag gemessen, was nahe legt, dass die ablaufende Reaktion nicht komplett reversibel verläuft.

Auch in System C relaxiert die Temperaturtransiente nach Ende des Pulses nicht auf ihren Ausgangswert zurück, sondern verläuft nach ungefähr 50 ms konstant. Dies deutet auf einen

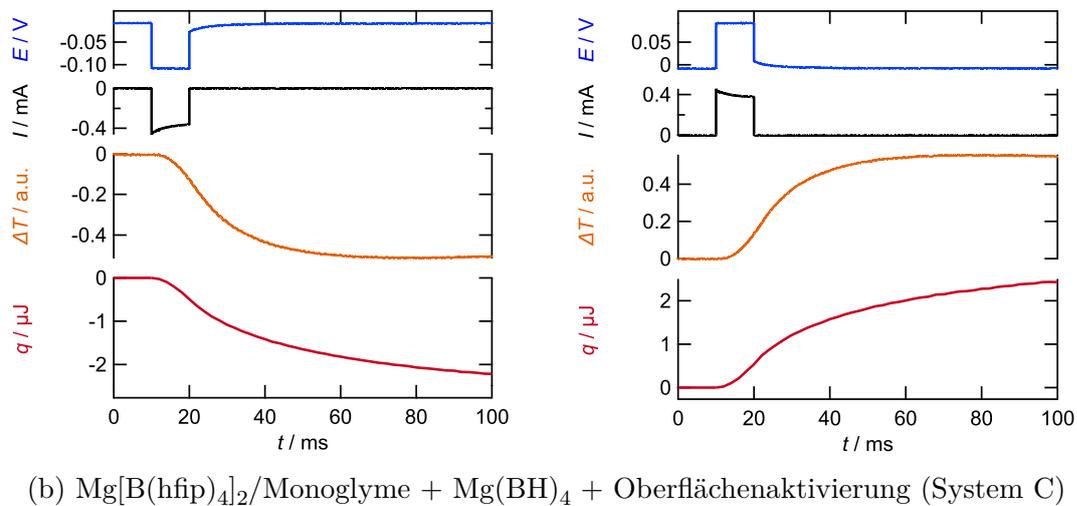
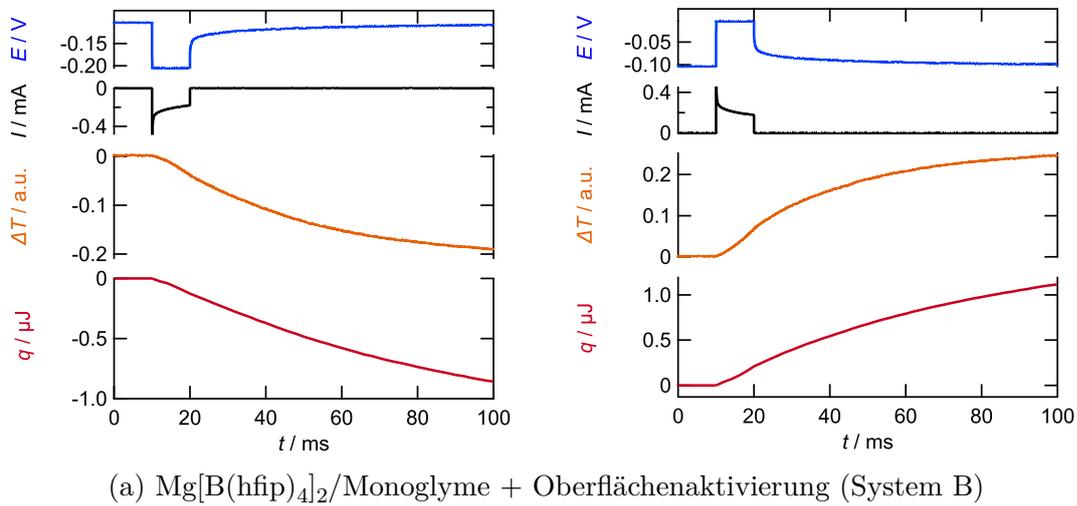


Abbildung 5.5.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (linke Spalte) und  $+100$  mV (rechte Spalte) in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  (a) und  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  (b) ausgehend vom OCP von  $-0,1$  V beziehungsweise  $0$  V auf einer aktivierten Magnesiumoberfläche.

stetigen Wärme- beziehungsweise Kälteeintrag hin. In Bezug auf die Wärmetransiente kann nun im Gegensatz zu System B qualitativ und quantitativ ein reversibles Verhalten gemessen werden. Des Weiteren ist sowohl bei einem negativen Potentialpuls als auch bei einem positiven Potentialpuls der Verlauf der Transienten durch einen deutlichen Wärmeeintrag nach Ende des Pulses gekennzeichnet. Deshalb nimmt die Wärme in dem dargestellten Messbereich noch kontinuierlich ab beziehungsweise zu.

Werden für die gezeigten Messreihen die Werte der molaren Wärme in Abhängigkeit des Überpotentials bei  $t = 100$  ms bestimmt, werden die nachfolgenden Kalibriergeraden erhalten. Aus diesen resultiert für die reversibel ausgetauschte Wärme für die Magnesium-

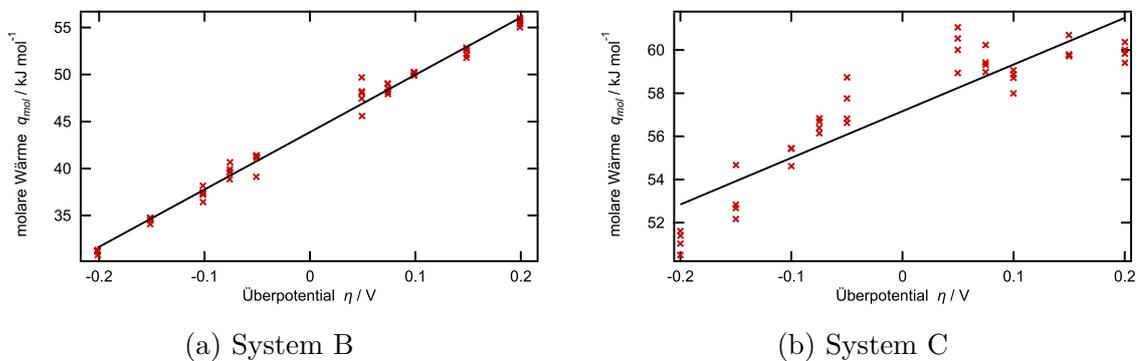


Abbildung 5.6.: Auftragung der molaren Wärmen gegen das Überpotential aus Messreihen bei Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,2$  V und  $+0,2$  V in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  (System B, (a)) und  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  (System C, (b)). Die Messung erfolgte jeweils auf einer aktivierten Magnesiumoberfläche (s. Messreihen Abbildung 5.5).

abscheidung in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme bei aktivierter Magnesiumoberfläche ein Wert von  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$  (s. Abbildung 5.6a). Bei zusätzlicher Verwendung von  $10 \text{ mM Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv liegt der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme bei  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  (s. Abbildung 5.6b). Da allerdings auch in diesen beiden Systemen, identisch zu System A, der Wert der Wärme bei  $t = 100$  ms noch nicht konstant verläuft, sind diese Werte nur als erste Näherung für einen Vergleich der drei Systeme zu betrachten. Die detaillierte Diskussion der Messergebnisse auf einer Zeitskala bis  $500$  ms erfolgt in Kapitel 5.4.2.

In Bezug auf die Messergebnisse der Magnesiumabscheidung in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme **ohne** Oberflächenaktivierung werden aus den beschriebenen Beobachtungen mehrere Aspekte ersichtlich. Aus einem Vergleich zwischen System A und System B geht hervor, dass die Aktivierung der Magnesiumoberfläche die Potential- und Stromtransienten beeinflusst. Konkret bedeutet dies, dass durch den Aktivierungsschritt nach Ende des Potentialpulses

eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtszustandes erfolgt und ein höherer Ladungsumsatz während des Potentialpulses gemessen werden kann. Das Verhalten deutet darauf hin, dass sich die Aktivierung der Magnesiumoberfläche auf den Ladungstransfer während der Reaktion auswirkt. In der Literatur wird diese Beobachtung auf die natürliche Oxidschicht des Magnesiums sowie auf die Ausbildung einer Adsorptionsschicht zurückgeführt, die beide während des Aktivierungsschrittes entfernt werden [5, 12, 36, 118]. Eine detaillierte Diskussion der verschiedenen Schichten auf der Magnesiumoberfläche erfolgt in Kapitel 5.5. Des Weiteren zeigt sich bei einem Vergleich von System A und System B, dass sich der Aktivierungsschritt zwar auf die Potential- und Stromtransienten, nicht aber auf die mit der Reaktion verbundene Temperaturänderung beziehungsweise deren Wärmeeintrag auswirkt. Demzufolge ist die Wärmeentwicklung auch durch die Aktivierung der Magnesiumoberfläche auf einer Zeitskala von 100 ms noch nicht abgeschlossen. Wird hingegen zusätzlich zu der Oberflächenaktivierung  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv verwendet, kann eine schnellere Wärmeentwicklung gemessen werden, die sich sowohl in ihrem Verlauf als auch in dem mit ihr verbundenen Wärmeeintrag reversibel verhält.

Die Unterschiede im zeitlichen Verhalten der Wärmeentwicklung zwischen den verschiedenen Systemen äußern sich auch in den Werten der reversibel ausgetauschten Wärme bei einem Messzeitpunkt von  $t = 100$  ms. Diese beträgt in den gezeigten Messreihen in System A  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$ , in System B  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$  und in System C  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese klaren quantitativen Unterschiede deuten zusammen mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen darauf hin, dass in den drei untersuchten Systemen durch das Anlegen der Potentialpulse unterschiedliche Reaktionen ablaufen.

Um eine Aussage hinsichtlich möglicher Ursachen treffen zu können und um den Einfluss potentieller Schichten auf der Magnesiumoberfläche genauer zu untersuchen, wird für System B und System C im nachfolgenden Kapitel auf das zeitliche Verhalten der Wärme beziehungsweise der Wärmetransienten der Magnesiumabscheidung eingegangen.

## 5.4. Der Einfluss des Oberflächenzustandes der Magnesiumelektrode auf die Wärmeentwicklung

Zu Beginn dieses Kapitels soll darauf hingewiesen werden, dass bei der nachfolgenden Schilderung des zeitlichen Verlaufs der reversibel ausgetauschten Wärme der Verlauf der Wärme während einer Messung zwischen  $t = 0 - 500$  ms gemeint ist. Die zeitliche Entwicklung der Wärmetransiente über den Zeitraum eines Experiments entspricht hingegen der Veränderung im Verhalten der gesamten Transiente während eines Messtages. Es folgt

zunächst die Schilderung der Messergebnisse im Laufe eines Experimentes. Anschließend wird die Entwicklung der reversibel ausgetauschten Wärme während einer Messung sowohl für System B, als auch System C beschrieben.

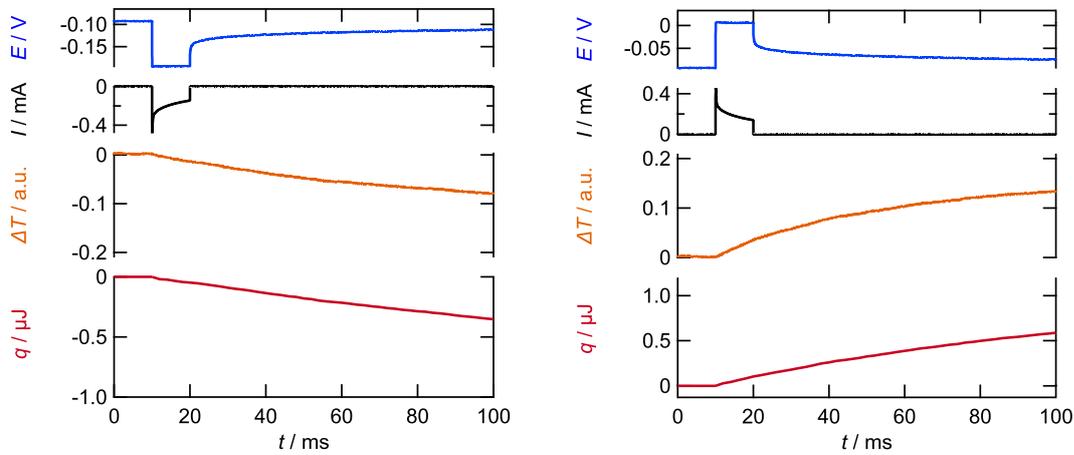
#### 5.4.1. Die Entwicklung der Wärmetransiente während eines Experiments

Neben den im vorherigen Kapitel geschilderten Unterschieden bei der Magnesiumabscheidung in System B ( $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  mit Oberflächenaktivierung) und System C ( $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  mit Oberflächenaktivierung +  $\text{Mg}(\text{BH})_4$ ) war eine Gemeinsamkeit beider Systeme, dass bei den in Abbildung 5.5 gezeigten Ergebnissen kein stabiler Zustand vorlag. Dies wird bei einem Vergleich mit den in Abbildung 5.7 dargestellten Transienten deutlich, die in einem Abstand von 20 min zu den zuvor gezeigten Messreihen aufgenommen wurden. Für einen besseren Vergleich wurden die Skalierungen der vorherigen Graphen beibehalten.

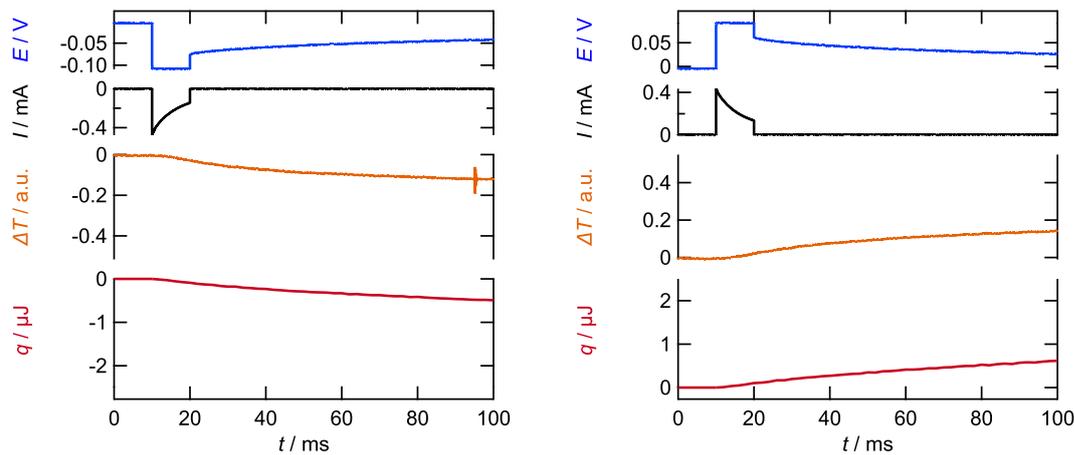
Bei Anlegen identischer Potentialpulse mit Amplituden von  $|\eta| = 100 \text{ mV}$  können deutliche Unterschiede zu den vorherigen Messungen beobachtet werden. In beiden Systemen erfolgt eine langsamere Potentialrelaxation nach Ende des Pulses. Innerhalb der dargestellten 100 ms wird nun nicht mehr das Gleichgewichtspotential erreicht. Darüber hinaus fällt vor allem in System C nach Laden beziehungsweise Entladen der Doppelschicht der Strom während des Pulses deutlich ab und es wird ein geringerer Ladungsumsatz gemessen. Hinsichtlich der Temperatur- und Wärmetransienten ist sowohl im zeitlichen Verlauf als auch im Betrag der Wärmetönung eine Abnahme zu erkennen. Innerhalb von 20 Minuten hat sich der Wärmeeintrag um mehr als die Hälfte verringert. Aufgrund der rapiden Abnahme im qualitativen und quantitativen Verlauf der Transienten wurde in beiden Systemen sowohl die Oberflächenaktivierung als auch die Magnesiumbulkabscheidung mehrfach wiederholt, um zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die bestmöglichen Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Messungen für die Magnesiumabscheidung und -auflösung erzielt werden können.

In Abbildung 5.8 sind die Transienten des Potentials, des Stroms, der Temperatur sowie der Wärme dargestellt, die erhalten wurden, nachdem insgesamt zweimal (System B) beziehungsweise dreimal (System C) je 10 000 ML Magnesium abgeschieden wurden. Unmittelbar nach der letzten Bulkabscheidung wurde die Oberfläche für 15 Minuten durch Zyklen zwischen  $-1 \text{ V}$  und  $1,5 \text{ V}$  aktiviert. In System B (s. Abbildung 5.8a) kann durch dieses Vorgehen sowohl das Verhalten der Potential- als auch das der Stromtransienten beeinflusst werden.

5.4. Der Einfluss des Oberflächenzustandes der Magnesiumelektrode auf die Wärmeentwicklung



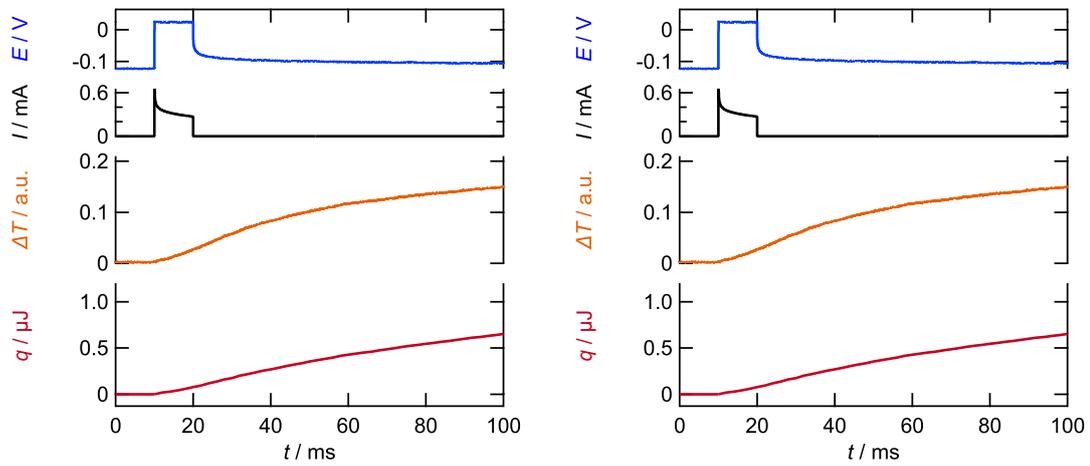
(a)  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$  + Oberflächenaktivierung (System B)



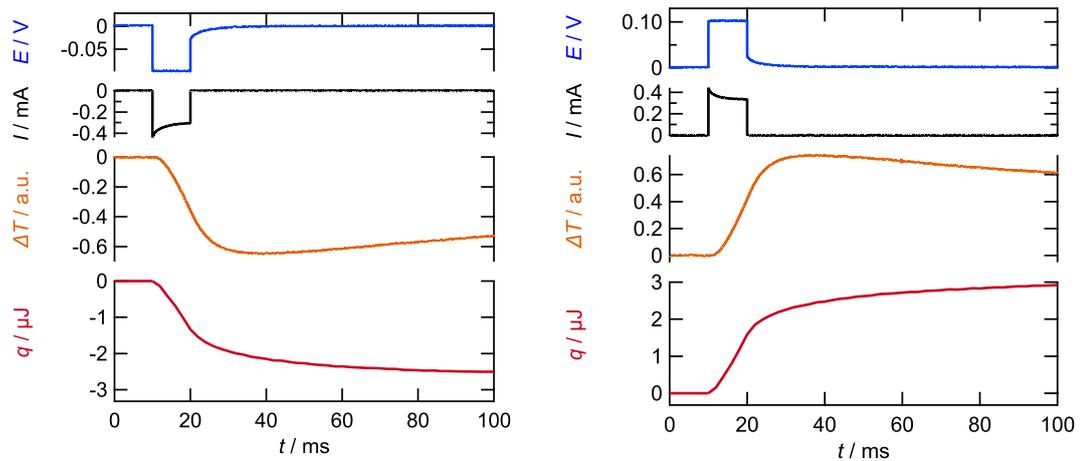
(b)  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$  +  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  + Oberflächenaktivierung (System C)

Abbildung 5.7.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10 \text{ ms}$ ) mit Amplituden von  $-100 \text{ mV}$  (linke Spalte) und  $+100 \text{ mV}$  (rechte Spalte) in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$  (a) und  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  (b) ausgehend vom OCP von ca.  $-0,1 \text{ V}$  beziehungsweise  $0 \text{ V}$  nach einer Pause von 20 Minuten.

Dies bedeutet im Vergleich zu Abbildung 5.7a eine schnellere Potentialrelaxation nach Ende des Pulses und ein höherer Ladungsumsatz während des Pulses. Beide Transienten entsprechen nun wieder dem Verlauf wie zu Beginn des Experimentes (s. Abbildung 5.5a). Für die Temperatur- und Wärmetransienten setzt sich hingegen der bereits zuvor beobachtete Trend fort, dass sowohl die Temperaturrelaxation als auch der Wert des Wärmeeintrags



(a)  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  + Oberflächenaktivierung (System B)



(b)  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  +  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  + Oberflächenaktivierung (System C)

Abbildung 5.8.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmetransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (linke Spalte) und  $+100$  mV (rechte Spalte) in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  (a) und  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  (b) ausgehend vom OCP von  $-0,12$  V beziehungsweise  $0$  V, nachdem zweimal beziehungsweise dreimal eine Magnesiumbulkschicht abgeschieden wurde. Nach der letzten Abscheidung wurde die Oberfläche direkt aktiviert.

#### 5.4. Der Einfluss des Oberflächenzustandes der Magnesiumelektrode auf die Wärmeentwicklung

---

kontinuierlich abnehmen.

Auch in System C konnte für die Potential- und Stromtransienten wieder das identische Verhalten wie zu Beginn des Experimentes erzielt werden, was eine schnelle Potentialrelaxation nach dem Potentialpuls sowie einen annähernd konstanten Stromfluss während des Potentialpulses bedeutet. In Bezug auf die Temperatur- und Wärmetransienten konnte im Gegensatz zu System B durch die erneute Bulkabscheidung und die anschließende Oberflächenaktivierung nun sowohl der zeitliche als auch der quantitative Verlauf der Transienten optimiert werden. Dies äußerte sich darin, dass sich in den Temperaturtransienten ungefähr 10 ms nach Ende des Pulses, bei  $t = 30$  ms, ein Minimum beziehungsweise Maximum ausbildet. Dennoch verläuft die Temperaturrelaxation nach wie vor stark verzögert. Diese Verzögerung ist auch in den Wärmetransienten zu erkennen, da es unabhängig von der angelegten Potentialamplitude auch nach Ende des Pulses zu einem Wärmeeintrag kommt. Allerdings wurde nun bei  $t = 100$  ms sowohl für die Abscheidung als auch für die Auflösung ein relativ stabiler Wert für die Wärme erhalten, woraus sich schließen lässt, dass die mit der Reaktion verbundene Wärmeentwicklung innerhalb der ersten 100 ms weitgehend abgeschlossen ist. Wird für diese Messreihe der Wert der reversibel ausgetauschten Wärme für die Magnesiumabscheidung bestimmt, indem die Werte der molaren Wärme gegen das korrespondierende Überpotential aufgetragen und die in Abbildung 5.9 dargestellten Werte auf  $|\eta| = 0$  V interpoliert werden, resultiert ein Wert von  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Vergleich zu dem Wert

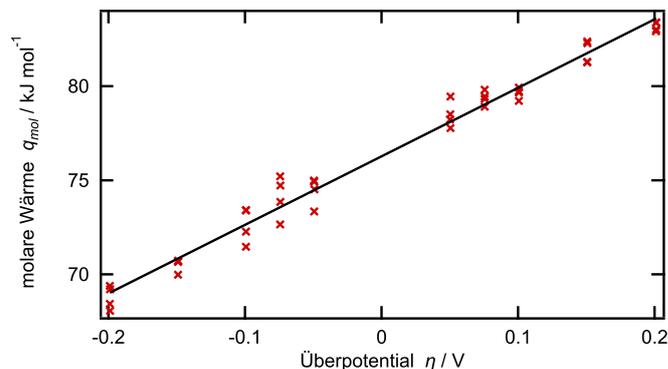


Abbildung 5.9.: Auftragung der molaren Wärme gegen das Überpotential für eine Messreihe aus Potentialpulsen mit Amplituden zwischen  $-0,2$  V und  $+0,2$  V in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  (System C, s. Messreihe Abbildung 5.8b).

der reversibel ausgetauschten Wärme zu Beginn des Experimentes ( $q_{rev} = 57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bewirkt die erneute Bulkabscheidung und die anschließende Oberflächenaktivierung in System C somit eine Zunahme des Wärmeeintrags um  $19 \text{ kJ mol}^{-1}$  (bei  $t = 100$  ms).

Anhand der Ergebnisse der letzten Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch die Aktivierung der Magnesiumoberfläche das elektrochemische Verhalten der untersuchten Systeme beeinflusst werden kann, sich aber zu Beginn eines Experimentes keines der Systeme in einem stabilen Zustand befand. Hinsichtlich des thermischen Verhaltens geht aus den mikrokalorimetrischen Messergebnissen hervor, dass durch die Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  eine schnellere Temperaturrelaxation erzielt werden kann, es allerdings die mehrfache Abscheidung einer Magnesiumbulkschicht und deren Aktivierung erfordert, um innerhalb der ersten 100 ms einer Messung einen konstanten Wert für den Wärmeeintrag zu erhalten. Ohne eine solche Behandlung der Oberfläche und ohne Verwendung des Additivs haben sich die Wärmetransienten bei einem Messzeitpunkt von  $t = 100$  ms hingegen noch nicht stabilisiert, weshalb es erforderlich ist, diese Messreihen auch bei längeren Messzeiten auszuwerten. Auf die Auswertung der Messdaten für  $t = 0 - 500$  ms sowie die Validierung des Wertes von  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die reversibel ausgetauschte Wärme der Magnesiumabscheidung in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  soll im nachfolgenden Abschnitt genauer eingegangen werden.

#### 5.4.2. Der zeitliche Verlauf der Wärme während einer Messung

Die im Nachfolgenden dargestellten Daten der reversibel ausgetauschten Wärme wurden analog zu der Auswertung der Wärmeentwicklung während der Natriumabscheidung erhalten. Daher wird an dieser Stelle für eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens auf Kapitel 4.5.2 verwiesen.

Abbildung 5.10 zeigt die Werte der reversibel ausgetauschten Wärme für die Magnesiumabscheidung in einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme + 10 mM  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  in Abhängigkeit des Messzeitpunktes während einer Messung für vier verschiedene Messreihen. Alle vier Messreihen gehören zu einem Experiment und reflektieren den Einfluss verschiedener Parameter, die die Magnesiumoberfläche und somit die mikrokalorimetrischen Messungen beeinflussen. In Schwarz sind die Werte der reversibel ausgetauschten Wärme der Messreihe dargestellt, die nach der ersten Magnesiumbulkabscheidung und Oberflächenaktivierung durchgeführt wurde und aus den in Abbildung 5.5b gezeigten Wärmetransienten resultieren. Der Verlauf der Werte bestätigt das bereits beschriebene Verhalten, dass es bei Messungen auf einer frisch abgeschiedenen und aktivierten Magnesiumoberfläche auch nach Ende des Pulses zu einem kontinuierlichen Wärmeeintrag kommt. Dieser hat sich innerhalb von 100 ms noch nicht stabilisiert und die Werte der reversibel ausgetauschten Wärme nehmen in den dargestellten 500 ms noch geringfügig zu. Die in Braun abgebildeten Werte wurden 20 Minuten nach der ersten Messreihe aufgenommen und verdeutlichen

#### 5.4. Der Einfluss des Oberflächenzustandes der Magnesiumelektrode auf die Wärmeentwicklung

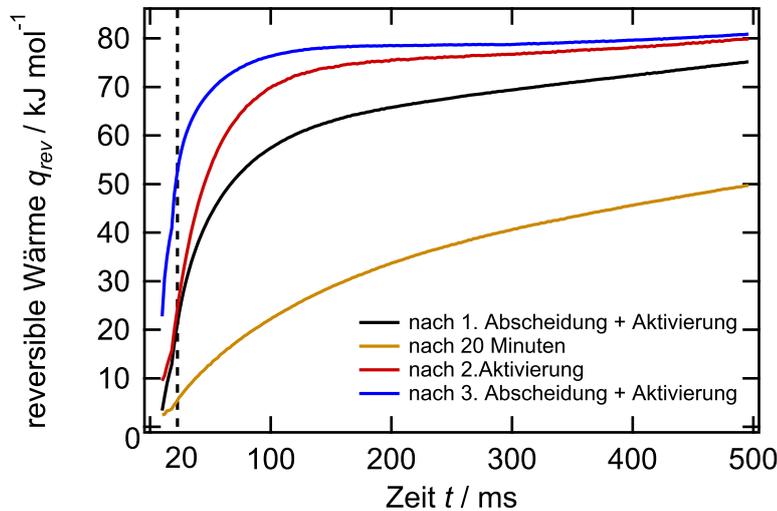


Abbildung 5.10.: Verlauf der Werte der reversiblen Wärme der Natriumabscheidung in einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme + 10 mM  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  (System C) in Abhängigkeit vom Messzeitpunkt und dem Oberflächenzustand. Die Markierung entspricht dem Ende des Potentialpulses bei  $t = 20$  ms und verdeutlicht die nach Pulsende andauernden Wärmeeinträge.

die bereits bei Abbildung 5.7b geschilderte rapide Abnahme des Wärmeeintrags, die mit einem verminderten Ladungstransfer einhergeht. Wie aus Abbildung 5.10 hervorgeht, haben sich innerhalb dieser kurzen Zeit die Werte der reversibel ausgetauschten Wärme ungefähr halbiert und verlaufen in dem dargestellten Messbereich zwischen 0 und 500 ms annähernd linear. Daraus wird ersichtlich, dass sich die Elektrodenoberfläche bei konstantem Potential über die Zeit stark verändert und sich das System nach der ersten Bulkabscheidung und Oberflächenaktivierung noch in keinem stabilen Zustand befindet. Wird daran anschließend die Oberfläche ein zweites Mal aktiviert (ohne vorherige Bulkabscheidung), resultieren die in rot dargestellten Werte. Diese zeichnen sich durch einen deutlich höheren und schnelleren Wärmeeintrag in den ersten 100 ms aus und verlaufen nach circa 200 ms annähernd konstant. Bei einem Vergleich mit dem Verlauf der Werte der ersten Messreihe fällt bereits auf, dass diese bei  $t = 500$  ms auf einen ähnlichen Wert relaxieren, was dafür spricht, dass der reversible Wärmeeintrag der Reaktion für lange Messzeiten identisch ist.

Dies bestätigt auch der Verlauf der blauen Kurve, die aus den Wärmetransienten aus Abbildung 5.8b resultiert. Diese Messung wurde auf einer Oberfläche durchgeführt, auf welcher dreimal eine Magnesiumbulkschicht abgeschieden wurde und die Magnesiumschicht im Anschluss direkt aktiviert wurde. Die Ergebnisse dieser Messreihe zeigen, dass durch ein derartiges Vorgehen der Wärmeeintrag innerhalb der ersten 100 ms nochmals gesteigert

werden konnte und ab circa 100 ms ein konstanter Wert für die reversibel ausgetauschte Wärme vorliegt. Deren Wert beträgt bei 500 ms  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$  und bestätigt die bereits angesprochene Beobachtung, dass bei ausreichend langer Messzeit trotz unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit der annähernd gleiche Wert für die reversibel ausgetauschte Wärme während der Magnesiumabscheidung aus  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  auf eine Magnesiumoberfläche erhalten wird.

Werden hingegen die mikrokalorimetrischen Messdaten für System B, bei dem kein zusätzliches  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  verwendet wurde, auf gleiche Weise ausgewertet wie bei System C, wird der nachfolgende Graph erhalten. Auch hier sind die Werte der reversiblen Wärme in

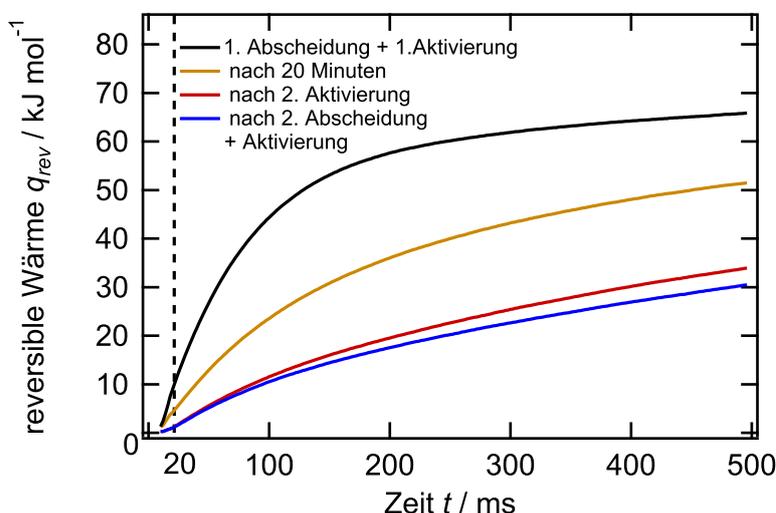


Abbildung 5.11.: Verlauf der Werte der reversiblen Wärme der Natriumabscheidung in einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme (System B) in Abhängigkeit des Messzeitpunktes und des Oberflächenzustandes. Die Markierung entspricht dem Ende des Potentialpulses bei  $t = 20 \text{ ms}$  und verdeutlicht die nach Pulsende andauernden Wärmeeinträge.

Abhängigkeit des Messzeitpunktes während einer Messung für vier Messreihen eines Experimentes dargestellt. Die Farbe der jeweiligen Transienten ist dabei identisch zu Abbildung 5.10. Somit entsprechen die in Schwarz dargestellten Werte der reversibel ausgetauschten Wärme auf der frisch abgeschiedenen und aktivierten Magnesiumbulkoberfläche zu Beginn des Experimentes (s. Abbildung 5.5a). In Braun sind die Werte dargestellt, die aus den Wärmetransienten in Abbildung 5.7a resultieren und in einem Abstand von 20 Minuten zur ersten Messreihe aufgenommen wurden. Wird daran anschließend die Oberfläche für ein zweites Mal aktiviert, ohne dass eine frische Bulkschicht Magnesium abgeschieden wurde, wird der in Rot abgebildete Verlauf der reversibel ausgetauschten Wärme erhalten. Die

blauen Werte resultieren aus den Transienten in Abbildung 5.8a und zeigen somit den Verlauf der reversiblen Wärme, nachdem ein zweites Mal eine Bulkschicht Magnesium abgeschieden und direkt aktiviert wurde.

Aus dieser Darstellung der Werte der reversibel ausgetauschten Wärme werden mehrere Aspekte deutlich. Zum einen, dass es in allen vier Messreihen zu einem deutlichen Wärmeeintrag nach Ende des Pulses kommt, was bereits bei der Diskussion der einzelnen Wärmetransienten in diesem System ersichtlich geworden ist. Zum anderen, dass bei keiner der Messreihen ein asymptotisches Verhalten beobachtet werden kann. Das bedeutet, dass auch bei einem Messzeitpunkt von 500 ms noch kein stabiler Wert für die reversibel ausgetauschte Wärme vorliegt und die Werte der Wärme innerhalb einer Messung ( $t = 0 - 500$  ms) stetig zunehmen.

Hinsichtlich des Verlaufs während eines Experimentes, also von der ersten zur letzten Messreihe, wird deutlich, dass die Werte der Wärme kontinuierlich abnehmen, unabhängig davon wie die Oberfläche präpariert wird. Werden unter diesem Aspekt die Ergebnisse mit denen in System C verglichen, geht hervor, dass zwar in beiden Systemen die Wärme während eines Experimentes zunächst abnimmt, die Verwendung des Additives es allerdings ermöglicht, den Wärmeeintrag während einer Messung zu beeinflussen. Dies bedeutet, dass in System C bereits die erneute Oberflächenaktivierung ausreicht, um den Wärmeeintrag innerhalb der ersten 500 ms zu steigern. In System B ist dies hingegen nicht möglich. Auch durch die wiederholte Abscheidung einer dicken Magnesiumschicht und deren Aktivierung kann der Verlauf der reversibel ausgetauschten Wärme in System B nicht beeinflusst werden. Allerdings kann in System C durch dieses Vorgehen der Wärmeeintrag nochmals verbessert werden, wodurch bereits bei 100 ms ein stabiler Wert für die reversibel ausgetauschte Wärme erhalten werden kann.

Nachfolgend soll genauer auf diese Unterschiede eingegangen und mögliche Erklärungsansätze für die beschriebenen Ergebnisse diskutiert werden.

## 5.5. Diskussion der Wärmeentwicklung während der Magnesiumabscheidung

Im vorherigen Kapitel wurden die Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Messungen der Magnesiumabscheidung beziehungsweise -auflösung aus einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme und einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$  in Monoglyme + 10 mM  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  beschrieben und die Unterschiede in den Ergebnissen beider Systeme geschildert. Neben dem Vergleich der Wärmeentwicklung in Abhängigkeit des Elektrolyten wurde anhand

wiederholter Aktivierungs- und Abscheidungsschritte zusätzlich untersucht, wie sich ein veränderter Oberflächenzustand der Elektrode auf die Wärmeentwicklung der Reaktion auswirkt.

Aus den erhaltenen Ergebnissen lassen sich die nachfolgenden Schlussfolgerungen ziehen, die in diesem Kapitel genauer diskutiert werden sollen:

1. in beiden Systemen ist die Aktivierung der Magnesiumoberfläche erforderlich, um einen ausreichend guten Ladungstransfer während der Reaktion zu erhalten;  
in dem System mit Additiv wirkt sich die Aktivierung zusätzlich auch auf den zeitlichen Verlauf der Wärme während einer Messung aus
2. die während der Magnesiumabscheidung und -auflösung reversibel ausgetauschte Wärme enthält immer einen Wärmeanteil, der nach Ende des Potentialpulses ausgetauscht wird;  
in dem System ohne Additiv nimmt dieser Anteil während der Durchführung eines Experimentes zu → der Wärmeeintrag wird langsamer;  
in dem System mit Additiv nimmt der Anteil während der Durchführung eines Experimentes ab → der Wärmeeintrag wird schneller
3. in einer 0,3 M Lösung  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$  in Monoglyme + 10 mM  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  beträgt die während der Magnesiumabscheidung reversibel ausgetauschte Wärme  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$

Laut Literatur könnten die unter Punkt 1 geschilderten Ergebnisse sowohl auf die natürliche Oxidschicht auf der Magnesiumgegenelektrode [13, 36], als auch auf eine ionenblockierende Adsorptionsschicht auf der Magnesiumoberfläche zurückzuführen sein [12, 36, 118]. Die Ausbildung einer solchen Adsorptionsschicht wird mehrfach in der Literatur beschrieben, wobei es sich bei dieser um ein charakteristisches Phänomen bei Magnesium-Metall-Anoden handelt.

Tutusaus et al. untersuchten anhand von Impedanzmessungen symmetrische Mg/Mg-Zellen mit verschiedenen Elektrolyten, wie zum Beispiel  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  in Monoglyme und  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  in Acetonitril [12]. Dabei konnten sie große Unterschiede im Ladungstransferwiderstand feststellen, abhängig davon, ob sich die Zelle im statischen Zustand (im OCP) oder im dynamischen Zustand (unter Stromfluss) befand. So nahm der Widerstand der Zelle mit zunehmender Zeit im OCP stetig zu, woraus sie auf die Ausbildung einer neuen Schicht auf der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt schlossen. Wurde hingegen eine Spannung angelegt, konnte mit zunehmender Zyklenzahl eine Abnahme im Widerstand gemessen werden. Des Weiteren zeigten sie anhand von SEM- und XPS-Messungen einer Magnesiummetall-Probe, die für 12 Stunden in den jeweiligen Elektrolyten getaucht wurde, dass es innerhalb dieser Zeit nur zu geringfügigen morphologischen Veränderungen auf der Magnesiumoberfläche kam. Aufgrund

dessen konnte die Zunahme des Ladungstransferwiderstandes unter statischen Bedingungen nicht aus einer festen passivierenden Schicht resultieren. Daher schlussfolgerten sie aus ihren Ergebnissen, dass sich auf der Magnesiumanode unter statischen Bedingungen elektrochemisch inaktive Verbindungen absetzen, die wiederum durch Anlegen einer Spannung löslich werden und in den Elektrolytlösung diffundieren.

Dass es bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen auch zu der Ausbildung einer solchen Adsorptionsschicht kommen könnte, würde erklären, dass nach der Aktivierung der Oberfläche eine schnellere Potentialrelaxation und ein höherer Stromfluss gemessen werden kann. Demnach könnte es während des Aktivierungsschrittes zu der Auflösung dieser Schicht kommen, was einen schnelleren Ladungstransfer bewirken könnte. Des Weiteren würde die Ausbildung solch einer Schicht unter statischen Bedingungen auch zu den beschriebenen Beobachtungen passen, dass sich die Potential- und Stromtransienten innerhalb von 20 min stark verändern. Die langsamere Gleichgewichtseinstellung und ein geringerer Stromfluss deuten hierbei auf einen verminderten Ladungstransfer hin (vgl. Abbildung 5.5 und Abbildung 5.7).

Dass dieser Aktivierungsschritt auch bei Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv zusätzlich erforderlich ist, stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen der Literatur überein. Li et al. verglichen mittels Impedanzmessungen die Eigenschaften der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt in 0,3 M  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  mit deren Eigenschaften bei Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen an  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv [36]. Dabei differenzierten sie den gesamten Ladungstransferwiderstand (im OCP) anhand unterschiedlicher Antworten auf die Frequenz des Anregungssignals in Beiträge aus der Oxidschicht und Beiträge aus der Adsorptionsschicht. Ihre Ergebnisse zeigten, dass der Ladungstransferwiderstand, der auf die Oxidschicht zurückzuführen ist, auch in den Systemen mit zusätzlichem Additiv gemessen werden konnte und lediglich in seinem Wert geringer ausfiel. Dies führten Li et al. darauf zurück, dass die reduktiven  $\text{BH}_4^-$ -Anionen bevorzugt an der Elektrodenoberfläche adsorbieren und somit die Entfernung der Oxidschicht erleichtern könnten. Der Wert des aus der Adsorptionsschicht resultierenden Widerstandes blieb hingegen bei Zugabe von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  unverändert, was zeigt, dass das Additiv die Ausbildung dieser Schicht nicht beeinflusst. Diese Beobachtung deckt sich mit dem vorherigen Kapitel beschriebenen Ergebnissen, dass eine Aktivierung der Oberfläche in dem System mit und ohne Additiv eine schnellere Potentialrelaxation nach Ende des Potentialpulses sowie einen höheren Stromfluss während des Pulses bewirkt.

Allerdings kann anhand der bisherigen Daten nicht erklärt werden, warum der mit der Reaktion verbundene Wärmeeintrag durch den Aktivierungsschritt in dem System mit

Additiv ebenfalls gesteigert werden konnte, in dem System ohne Additiv hingegen nicht (vgl. braune und rote Transienten Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11). In dem hier verwendeten Aufbau kann eine natürliche Oxidschicht lediglich auf der Gegen- beziehungsweise Referenzelektrode vorliegen. Wenn sich die Aktivierung jedoch nur auf die Entfernung der Oxidschicht auswirken sollte, würde sich dies nicht in der während der Reaktion ausgetauschten Wärme äußern, da diese durch den Sensor an der Unterseite der Arbeitselektrode gemessen wird. Da hierfür allerdings eine frisch abgeschiedene Magnesiumschicht verwendet wird, sollte auf dieser Oberfläche keine Oxidschicht vorhanden sein. Aus diesem Grund kann der nach der Durchführung eines Aktivierungsschrittes erhöhte Wärmeeintrag in dem System mit Additiv nicht auf die Oxid- oder Adsorptionsschicht zurückgeführt werden. Für eine Erklärung dieser Beobachtung bedarf es weiterer mikrokalorimetrische Messungen in diesem System.

Die unter Punkt 2 aufgeführten Ergebnisse, dass die bei der Magnesiumabscheidung reversibel ausgetauschte Wärme immer auch einen Wärmeanteil enthält, der nach Ende des Pulses ausgetauscht wird, könnten in Anlehnung an die Ergebnisse der Natriumabscheidung über die SEI erklärt werden. Über die genaue Zusammensetzung und Funktion der SEI auf Magnesiumelektroden ist bisher wenig bekannt [116]. Ergebnisse aus XPS-Messungen von Li et al. [36] sowie Roy et al. [118] und Parambath et al. [5] legen jedoch nahe, dass die Grenzfläche beziehungsweise SEI auf Magnesium-Anoden in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  im Wesentlichen aus  $\text{MgF}_2$  und  $\text{MgO}$  zusammengesetzt sein sollte. Allerdings besitzen beide dieser Verbindungen eine hohe Energiebarriere für die  $\text{Mg}^{2+}$ -Migration. Damit es trotz dieser hohen Energiebarrieren zu einem Transport der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen kommen kann, nahmen sie für die SEI eine poröse Struktur an.

Die Annahme, dass die SEI die Entwicklung der Wärmetransiente der Magnesiumabscheidung beeinflussen könnte, wäre im Einklang mit der in Kapitel 4.5.5 aufgestellten These, dass die während der Natriumabscheidung gemessene nachgelagerte reversible Wärme aus Lösungsmittelmolekülen resultieren könnte, die langsam aus der porösen Struktur der SEI freigesetzt werden. Würde auf einer Magnesiumoberfläche ebenfalls eine poröse SEI vorliegen, könnte diese einen Teil der Lösungsmittelmoleküle während des Abscheidungsprozesses einlagern. Durch deren Freisetzung nach Ende des Potentialpulses könnten die Lösungsmittelmoleküle auch hier zu einem nachgelagerten Wärmeeintrag führen.

Li et al. führten die angesprochenen XPS Messungen auch an Magnesium-Anoden in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  durch und konnten zeigen, dass sich die SEI in ihrer Zusammensetzung im Vergleich zu dem Elektrolyten ohne Additiv nicht unterscheidet [36]. Allerdings konnten sie in dem System mit Additiv einen erhöhten Anteil an  $\text{Mg}^{2+}$ -Spezies

feststellen, woraus sie schlussfolgerten, dass sich bei Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  eine dickere SEI ausbilden sollte. Darin sahen sie eine weitere Bestätigung ihrer Impedanzmessungen, die zeigten, dass der Widerstand, der aus der SEI resultierte, in dem additivhaltigen Elektrolyten innerhalb der ersten 10 Zyklen schneller abnahm als in dem Elektrolyten ohne Additiv. Anhand dieser Ergebnisse kamen sie zu dem Schluss, dass die Zugabe von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  nicht nur die Entfernung der Oxid- und Adsorptionsschicht erleichtern, sondern auch die Bildung der SEI beschleunigen sollte. Daher sollte sich in dem System mit Additiv eine dickere SEI bilden, die einen Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ermöglicht.

In Bezug auf die mikrokalorimetrischen Messungen könnte die Ausbildung einer porösen SEI zwar die in beidem Elektrolyten messbare nachgelagerte und reversibel ausgetauschte Wärme erklären, nicht aber die unterschiedlichen Anteile dieses Wärmebeitrags an der gesamten ausgetauschten Wärme. Wie aus den Abbildungen 5.10 und 5.11 hervorgeht, ist der Anteil der nachgelagerten Wärme bei den Messungen ohne Additiv deutlich höher als bei Messungen mit Additiv. Würde in dem additivhaltigen Elektrolyten eine dickere SEI vorliegen, würde vielmehr ein entgegengesetztes Verhalten in den beiden Systemen zu erwarten sein, da bei einer dickeren SEI mehr Lösungsmittel eingelagert werden können, die eine nach Pulsende andauernde Wärmeentwicklung bewirken könnten. Eine Erklärung der Unterschiede in beiden Systemen ist anhand der bisherigen Daten nicht möglich.

Dass es allerdings bei dem System mit  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  zu einer Zunahme der reversibel ausgetauschten Wärme während eines Experimentes kommt (vgl. schwarze Transiente und blaue Transiente Abbildung 5.10), könnte aus der Stabilisierung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt resultieren, was ein Vergleich mit den Impedanzmessungen von Li et al. nahelegt [36]. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, dass bei der Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  der Widerstand, der aus der SEI resultiert, in den ersten 10 Lade- und Entladezyklen rapide abnimmt und anschließend annähernd konstant verläuft. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass nach diesen 10 Zyklen eine stabile Grenzfläche vorliegen könnte. Da einer dieser Zyklen einer Dauer von einer Stunde entspricht und bei den hier durchgeführten Messungen zwischen der ersten und letzten Messreihe etwa 7 Stunden vergangen sind, könnte die Zunahme der reversibel ausgetauschten Wärme auf die allmähliche Stabilisierung der Grenzfläche zurückgeführt werden.

Auch wenn die dargelegten Erkenntnisse noch keine abschließende Erklärung der erhaltenen Messdaten ermöglichen, zeigen sie vor allem hinsichtlich der Daten in Abbildung 5.11, dass die Grenzflächenphänomene bei Magnesiummetallanoden durch eine Adsorptionsschicht allein nicht zu begründen sind. Somit kann durch die mikrokalorimetrischen Messungen ein wichtiger, ergänzender Beitrag zum Verständnis der Grenzschicht von Magnesium-

oberflächen in elektrochemischen Systemen geleistet werden.

Zudem bestätigen die aus Punkt 1 und Punkt 2 gezogenen Schlussfolgerungen, zusammen mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.10, die unter Punkt 3 getroffene Annahme, dass in dem System  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  die reversibel ausgetauschte Wärme der Magnesiumabscheidung  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Basierend auf diesem Wert soll nun analog zu dem Vorgehen in Kapitel 4.3.2 die Koordinationszahl der Magnesiumionen berechnet werden, um anschließend einen möglichen Mechanismus zu diskutieren, über den die Magnesiumabscheidung ablaufen könnte.

### 5.5.1. Die Berechnung der Koordinationszahl der Magnesiumionen

Die Berechnung der Koordinationszahl der Magnesiumionen erfolgt auf gleiche Weise wie die Berechnung der Koordinationszahl der Natriumionen (s. Seite 71 und Kapitel 4.3.2). Dies bedeutet, dass neben der auf den experimentellen Daten basierenden Reaktionsentropie der Magnesiumabscheidung ( $\Delta_R S$ ), die Immobilisierungsentropie der Magnesiumionen ( $\Delta_{Mg} S$ ), die Bornentropie ( $\Delta_{Born} S$ ) sowie die Immobilisierungsentropie der Lösungsmittelmoleküle in der Solvatschale der Magnesiumionen ( $\Delta_{immob} S$ ) berechnet werden müssen. Für die Bestimmung der Reaktionsentropie der Magnesiumabscheidung wird zunächst die Transportentropie  $\Delta_T S$  benötigt, um den Einfluss der Transportwärme der in der Lösung vorhandenen Ionen zu berücksichtigen. Deren Berechnung erfolgt über Gleichung 4.1. Die dafür benötigten Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben. Daraus ergibt sich für die

Tabelle 5.1.: Benötigte Werte für die Berechnung der Transportwärmern und der Bornentropien für  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ .

|                                      | $\text{Mg}^{2+}$          | $\text{B}(\text{hfip})_4^-$ | $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ |
|--------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\varepsilon_r$                      |                           |                             | 7,1 [86]                                                |
| $\frac{\delta\varepsilon}{\delta T}$ |                           |                             | -0,033 [86]                                             |
| $\eta / \text{mPa s}$                |                           |                             | 0,741 [14]                                              |
| $D_i / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$     | $1,0 \cdot 10^{-10}$ [14] | $3,76 \cdot 10^{-10}$       |                                                         |
| $r_s / \text{nm}$                    | 2,94                      | 0,783                       |                                                         |
| $t_i$                                | 0,21 [120]                | 0,79                        |                                                         |
| $r / \text{nm}$                      |                           |                             | 0,439 [14]                                              |

Transportwärme der  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen ein Wert von  $\hat{Q}_+ \approx 9,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für die  $\text{B}(\text{hfip})_4^-$ -Anionen  $\hat{Q}_- \approx 8,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was durch Verrechnung mit den jeweiligen Transportzahlen einer Gesamttransportwärme von  $Q^* \approx -4,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  und einer Transportentropie von  $\Delta_T S \approx -16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  entspricht. Hierbei ist zu erwähnen, dass für die Berechnung

von  $Q^*$  sowie aller nachfolgenden Werte zur Vereinfachung der Einfluss des Additivs vernachlässigt wurde. Nach Verrechnung der Transportentropie wird eine Entropieänderung von  $239 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhalten. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass der so bestimmte Wert auf die Umsetzung von einem Elektron bezogen ist. Für die vollständige Magnesiumreduktion, also die Übertragung von insgesamt zwei Elektronen, beträgt die Reaktionsentropie der Magnesiumabscheidung in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} (+\text{Mg}(\text{BH})_4)$  daher  $\Delta_R S \approx 478 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pro mol Magnesium.

Für die Entropieänderung, die aus dem Festsetzen der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen auf der Elektrodenoberfläche resultiert ( $\Delta_{Mg} S$ ), wird erneut die Erstarrungsentropie von Magnesium bei Raumtemperatur  $\Delta_{freez} S(RT)$  sowie die Entropieänderung durch die Volumenänderung zwischen einer 0,3 M idealen Lösung und einer flüssigen Magnesiumphase benötigt ( $\Delta_{vol} S$ ). Die Erstarrungsentropie  $\Delta_{freez} S(RT)$  wird wieder über die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten abgeschätzt [20, 91], was einen Wert von  $-1,89 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ergibt. Für  $\Delta_{vol} S$  resultiert aus Gleichung 4.5 mit  $V_1 = 14,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $V_2 = 300 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$   $-25,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Durch Summation von  $\Delta_{freez} S(RT)$  und  $\Delta_{vol} S$  wird für  $\Delta_{Mg} S$  ein Wert von  $-27,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhalten.

Die durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Ion und Lösungsmittelmolekülen außerhalb der ersten Solvatschale hervorgerufene Bornentropie ( $\Delta_{Born} S$ ), wird über Gleichung 4.6 berechnet. Die benötigten Werte der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ , deren Temperaturabhängigkeit  $\frac{\delta \epsilon_r}{\delta T}$  und des Radius des Magnesium-Lösungsmittel-Komplexes  $r$  sind in Tabelle 5.1 angegeben. Hierbei entspricht  $r$  dem hydrodynamischen Radius des vollständig solvatisierten  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions, der von Drews et al. mittels DFT-Rechnungen bestimmt wurde [120]. Unter Verwendung dieser Werte resultiert für  $\Delta_{Born} S \approx -414 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Durch Kenntnis der Werte für  $\Delta_R S$ ,  $\Delta_{Mg} S$  und  $\Delta_{Born} S$  kann nun die Entropieänderung bei der Festsetzung der Lösungsmittelmoleküle in der  $\text{Mg}^{2+}$ -Solvatschale über

$$\Delta_{immob} S = \Delta_{Mg} S - \Delta_{Born} S - \Delta_R S$$

berechnet werden. Daraus folgt  $\Delta_{immob} S \approx -91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Um über diesen Wert die Koordinationszahl der Magnesiumionen abzuschätzen, wird die Erstarrungsentropie von Monoglyme bei Raumtemperatur  $\Delta_{freez} S(RT)$  benötigt. Da für Monoglyme die Werte der Wärmekapazitäten in Abhängigkeit der Temperatur nicht bekannt sind, erfolgt die Berechnung von  $\Delta_{freez} S(RT)$  über Gleichung 4.8 mit  $\Delta_{freez} S(T_m) = -41,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $\Delta_{c_p} = 33,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $T_m = 204 \text{ K}$  [95]. Anhand dieser Näherung kann für  $\Delta_{freez} S(RT)$  ein Wert von  $-55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  abgeschätzt werden. Wird nun  $\Delta_{immob} S$  durch diesen Wert

geteilt, resultiert daraus für die Magnesiumionen in Monoglyme eine Koordinationszahl von 1,7. Dieses Ergebnis legt nahe, dass ein Magnesiumion über vier Sauerstoffatome an insgesamt zwei Monoglymemoleküle koordiniert ist und die Ionen in der Elektrolytlösung als  $\text{Mg}^{2+}(\text{DME})_2$ -Komplexe vorliegen könnten (DME: Monoglyme).

Für einen Vergleich mit der Literatur können beispielsweise DFT-Rechnungen von Drews et al. herangezogen werden [120]. Sie untersuchten, wie sich die Ausbildung von Magnesiumclustern in einem  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ /Monoglyme Elektrolyten auf die Thermodynamik und die Kinetik dieses Systems auswirkt. Durch ihre Rechnungen bestimmten sie für die Magnesiumionen eine Koordinationszahl von 3. Basierend auf diesem Modell wären die Magnesiumionen also über sechs Sauerstoffatome an insgesamt drei Monoglymemoleküle koordiniert und es könnten sich  $\text{Mg}^{2+}(\text{DME})_3$ -Komplexe bilden.

Ursachen für die Abweichung des hier berechneten Ergebnisses mit dem Wert aus der Literatur könnte neben dem systematischen Fehlers, der aus den für die Rechnungen verwendeten physikalischen Größen resultiert, die hohe Ladung der Magnesiumionen sein, wodurch das in dieser Arbeit verwendete Modell an seine Grenzen stößt. In Anbetracht dieser Einflussfaktoren stimmen die Werte dennoch gut überein. Daher soll nachfolgend basierend auf den Ergebnissen von Drews et al. sowie den in Abbildung 5.8b dargestellten Transienten des Potentials, des Stroms sowie der Temperatur- beziehungsweise Wärmeänderung während der Magnesiumabscheidung ein möglicher Mechanismus für die Magnesiumabscheidung diskutiert werden [14].

### 5.5.2. Diskussion des Mechanismus der Magnesiumabscheidung

Bei der Diskussion eines möglichen Mechanismus für die Magnesiumabscheidung ist ein wesentlicher Aspekt der divalente Charakter der Magnesiumionen. Die Notwendigkeit, dass während dieser Reaktion insgesamt 2 Elektronen übertragen werden müssen, legt bereits nahe, dass die Magnesiumabscheidung nicht über eine einstufige Reaktion ablaufen kann. Basierend auf dieser Annahme sowie eines  $\text{Mg}^{2+}(\text{DME})_3$ -Komplexes als Ausgangsstruktur, postulierten Drews et al., dass die Abscheidung der Magnesiumionen über einen Desolvationsprozess und einen Reduktionsprozess ablaufen könnte [14]. Anhand von DFT-Simulationen konnten sie zeigen, dass jeder dieser Prozesse nochmals in Einzelschritte unterteilt ist und die vollständige Magnesiumabscheidung somit aus einer mehrstufigen Abfolge von Desolvations- und Reduktionsreaktionen besteht. Basierend auf der Berechnung der freien Reaktionsenthalpien der jeweiligen Teilschritte könnte als erster Schritt des Abscheidungsprozesses die Desolvation einer Koordinationsstelle, also eines Sauerstoffatoms, stattfinden. Dieser Schritt ist mit  $\Delta_{desol}G = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$  gleichzeitig auch der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion, was die starken Wechselwirkungen der zweiwertigen Magnesiumionen mit den Lösungsmittelmolekülen reflektiert. Bei diesem ersten Desolvatationsschritt findet allerdings noch kein Ladungstransfer statt. Das bedeutet, dass die Ladung des teilweise solvatisierten Magnesiumions und des vollständig solvatisierten Ions gleich ist und sich lediglich die Anzahl der Bindungen (BZ) der Magnesiumionen von 6 Sauerstoffatomen auf 5 Sauerstoffatome verringert ( $BZ = 6 \rightarrow BZ = 5$ ). Allerdings ermöglicht eine freie Koordinationsstelle, dass sich der  $\text{Mg}^{2+}(\text{DME})_3$ -Komplex nun so weit der Elektrode annähern kann, dass der erste Reduktionsschritt stattfinden kann und die Kationen anschließend in Form von  $\text{Mg}^+(\text{DME})_3$ -Komplexen vorliegen ( $BZ = 5$ ). Die verringerte Ladung der Magnesiumionen bewirkt eine deutliche Abnahme der freien Enthalpie für die Lösung der zweiten Sauerstoffbindung ( $\Delta_{desol}G = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Dies erleichtert wiederum den zweiten Desolvatationsschritt und es kommt zur Abspaltung des ersten Monoglymemoleküls ( $BZ = 5 \rightarrow BZ = 4$ ). Durch den daran anschließenden zweiten Reduktionsschritt werden die Magnesiumionen als  $\text{Mg}^0(\text{DME})_2$  abgeschieden und es erfolgt die abschließende Desolvatation der verbleibenden Monoglymemoleküle von dem vollständig reduzierten  $\text{Mg}^0$ . An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Berechnungen für die (teilweise) solvatisierten Magnesiumionen im Bulkelektrolyten durchgeführt wurden. Für die jeweiligen Reduktionsschritte wurde den unterschiedlichen Strukturen jeweils ein Elektron hinzugefügt, die Struktur optimiert und der daraus resultierende Energieunterschied berechnet. Die Wechselwirkungen der Ionen mit der Elektrode beziehungsweise der SEI und der daraus resultierende energetische Einfluss auf die freie Reaktionsenthalpie wurden dabei vernachlässigt. Der beschriebene Mechanismus wäre dennoch ein erster Ansatz, um die aus den mikrokalorimetrischen Messungen erhaltenen Ergebnisse der Potential-, Strom-, Temperatur- und Wärmetransienten zu erklären. Diese sind nochmals in Abbildung 5.12 dargestellt.

Neben dem bereits geschilderten verzögerten, aber reversiblen Temperatur- beziehungsweise Wärmeeintrags fällt hierbei auch der Verlauf der Potentialtransienten auf. Nach Ende des Pulses ist diese nicht direkt konstant, sondern relaxiert erst in den nachfolgenden 20 ms auf das OCP des Systems zurück. Dieses Verhalten ist unabhängig vom Vorzeichen der angelegten Potentialamplitude zu beobachten und bedeutet, dass es nach Ende des Pulses noch zu einer Potentialänderung kommt. Des Weiteren zeigen die Daten aber auch, dass mit Pulsende die Stromtransiente direkt ihren Wert zu Beginn des Potentialpulses einnimmt und somit nach  $t = 20 \text{ ms}$  kein Ladungstransfer stattfindet. Basierend auf dem zuvor geschilderten Mechanismus könnte das Verhalten der Potentialtransienten auf den zweistufigen Elektronentransfer zurückgeführt werden, der bewirkt, dass die Einstellung

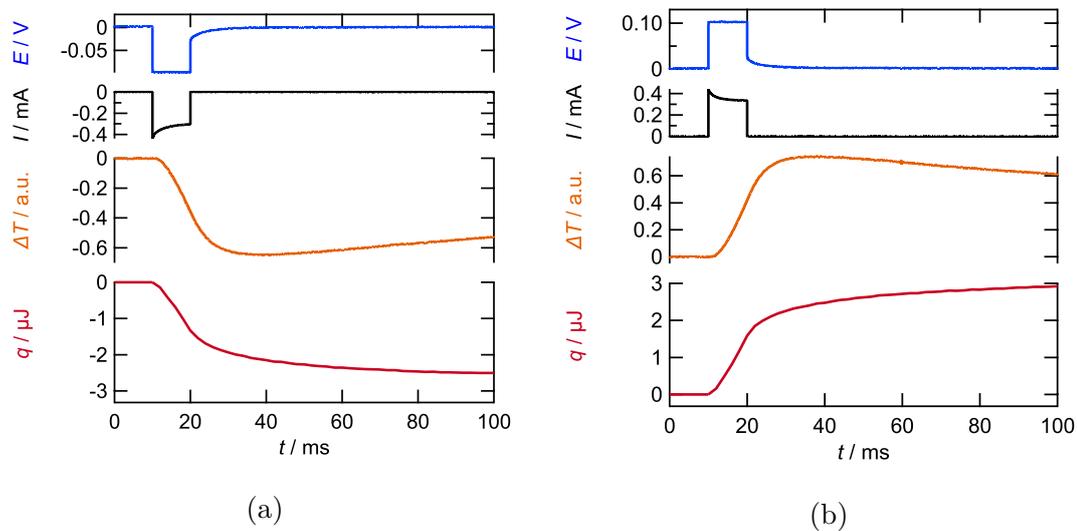


Abbildung 5.12.: Potential- (blau), Strom- (schwarz), Temperatur- (orange) und Wärmestransienten (rot) bei Potentialpulsen ( $\Delta t = 10$  ms) mit Amplituden von  $-100$  mV (a) und  $+100$  mV (b) in  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  (System C) ausgehend vom OCP von  $0$  V, nachdem dreimal eine Magnesiumbulkschicht abgeschieden und diese anschließend direkt aktiviert wurde.

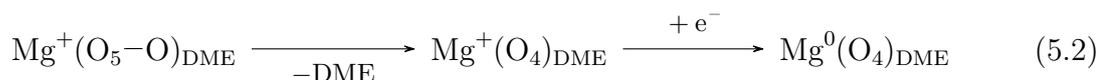
des Gleichgewichtspotentials verzögert abläuft.

Hinsichtlich des nach Pulsende reversibel messbaren Wärmeeintrags gilt analog zu den Kriterien für die Natriumabscheidung, dass es sich bei der hierfür verantwortlichen Reaktion um einen rein chemischen Reaktionsschritt handeln muss. In Bezug auf den von Drews et al. aufgestellten Mechanismus könnte der nach Pulsende andauernde Wärmeeintrag durch die Loslösung der Monoglymemoleküle von dem bereits vollständig reduziertem Magnesium erklärt werden. Ein weiterer Beitrag zu diesem Wärmeeintrag könnte aber auch aus der SEI resultieren, die bei dem zuvor beschriebenen Mechanismus vernachlässigt wurde. Deren Einfluss könnte, wie schon in Abschnitt 5.5 beschrieben, durch die verzögerte Freisetzung eingelagerter Lösungsmittelmoleküle ebenfalls zu einer verzögerten Wärmeentwicklung beitragen. Da bei Ablauf dieses Schrittes schon beide Elektronen übertragen wurden, findet hierbei kein Ladungstransfer mehr statt, was im Einklang mit dem Verhalten der Stromtransienten stehen würde. Der Wärmeeintrag würde daher ausschließlich aus der Entropieänderung resultieren, die durch die Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle hervorgerufen wird. Dies korreliert auch mit den jeweiligen Anteilen der Wärme, die während des Pulses beziehungsweise nach Ende des Pulses gemessen werden. Da der nachgelagerte Wärmeeintrag noch einen erheblichen Teil der Gesamtwärme ausmacht, scheint es plausibel,

## 5.5. Diskussion der Wärmeentwicklung

---

dass dieser aus der Entropieänderung der verbliebenen Monoglymemolekülen resultiert. Demnach könnten die Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Messungen der Magnesiumabscheidung über den nachfolgenden Mechanismus vereinfacht zusammengefasst werden, wobei abhängig vom konkreten Modell ein  $\text{Mg}^{2+}(\text{DME})_2$ - oder  $\text{Mg}^{2+}(\text{DME})_3$ -Komplex als Ausgangsstruktur angenommen werden kann:



Anhand der in diesem Kapitel ausgeführten Ergebnisse und deren Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Daten, konnte dargelegt werden, dass anhand mikrokalorimetrischer Experimente die Wärmeentwicklung beziehungsweise die Entropieänderung während der Magnesiumabscheidung ermittelt werden kann. Zudem konnten durch die erhaltenen Erkenntnisse Rückschlüsse auf einen möglichen Mechanismus der Magnesiumabscheidung gezogen werden. Somit erweist sich die Mikrokalorimetrie als geeignete Methode, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metallabscheidung auf Metallelektroden zu untersuchen.



## 6. Zusammenfassung

Thema der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung entropischer Effekte während elektrochemischer Prozesse an Metallelektroden mittels mikrokalorimetrischer Messungen. Die Methode der elektrochemischen Mikrokalorimetrie ermöglicht es, bereits geringe Temperaturänderungen an einer Arbeitselektrode zu erfassen und dadurch sowohl die Wärmeentwicklung als auch die Entropieänderung bei Grenzflächenreaktionen zu bestimmen.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der mikrokalorimetrischen Untersuchung der Natriumabscheidung aus drei batterierelevanten Systemen ( $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$ ,  $\text{NaPF}_6/\text{Tetraglyme}$ ,  $\text{NaClO}_4/\text{Propylencarbonat}$ ), die unter anderem bei der Entwicklung von sicheren und effizienten Natriummetallanoden von Bedeutung sind.

Anhand der durchgeführten Messungen konnten für die während der Natriumabscheidung reversibel ausgetauschten Wärme Werte von  $75,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{NaPF}_6/\text{Diglyme}$ ),  $64,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{NaPF}_6/\text{Tetraglyme}$ ) und  $25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4/\text{Propylencarbonat}$ ) erhalten werden. Die Werte entsprechen einer Zunahme der Entropie um  $252 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $217 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  während der Natriumabscheidung auf einer Natriumoberfläche. Grund für die stark positiven Werte der (Reaktions-)Entropie der Abscheidungsreaktion in allen drei Systemen ist die Desolvatation der Natriumionen beziehungsweise die Freisetzung der Lösungsmittelmoleküle aus der Solvatschale des Natriums. Die deutlich höheren Entropieänderungen während der Natriumabscheidung in etherhaltigen Systemen konnten auf die stark negativen Erstarrungsentropien der Lösungsmittel sowie deren geringen Dielektrizitätskonstanten zurückgeführt werden.

Eine direkte Konsequenz der hohen Reaktionsentropien ist die Verschiebung des Redoxpotentials der Natriumreduktion zu positiveren Potentialen. In etherhaltigen Elektrolytlösungen beträgt diese entropiebedingte Verschiebung bis zu  $+0,73 \text{ eV}$ , was die Stabilität der Natriumionen gegenüber der Reduktion verringert, die Stabilität der Lösungsmittelmoleküle hingegen erhöht. In Propylencarbonat wird das Reduktionspotential der Natriumionen lediglich um  $+0,23 \text{ eV}$  verschoben. Demnach fällt bei solchen Elektrolytlösungen die Stabilisierung des Lösungsmittels aufgrund des entropischen Beitrags im Vergleich zu den etherhaltigen Systemen geringer aus.

Die relativen Verschiebungen der Reduktionspotentiale der Natriumionen stehen im Ein-

klang mit der aus der Literatur bekannten Zusammensetzung der SEI in den verschiedenen Systemen. Somit können die dort beschriebenen Unterschiede in der SEI über die Entropieänderungen während der Natriumabscheidung erklärt werden. Demzufolge sind sowohl die Erstarrungsentropien, als auch die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel entscheidende Parameter, die die Reaktionsentropie und so letztlich die SEI-Bildung beeinflussen. Dieses Erkenntnis ist hinsichtlich der Wahl möglicher Elektrolytlösungen für zukünftige Batteriesysteme von hoher Relevanz.

Des Weiteren konnten aus den experimentell bestimmten Entropieänderungen die Koordinationszahlen der Natriumionen bestimmt werden. Diese betragen 1,7 in Diglyme, 1,3 in Tetraglyme und 2,3 in Propylencarbonat.

Über die Zeitabhängigkeit des Wärmeflusses war es anhand der mikrokalorimetrischen Messungen außerdem möglich, Rückschlüsse auf den Mechanismus der Natriumabscheidung zu ziehen. Anhand des nach Ende eines Potentialspulses andauernden reversiblen Wärmeeintrags, der ohne äußeren Ladungstransfer stattfindet, war eine Separation des Reaktionsmechanismus in elektrochemische und chemische Teilschritte möglich. Aufgrund der Voraussetzung, dass es sich bei dem chemischen Prozess um eine reversible Reaktion ohne Ladungsaustausch in der Nähe des Gleichgewichts handeln muss, könnte dieser Reaktionsschritt die langsame Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen aus der SEI sein.

Somit war durch die mikrokalorimetrischen Messungen eine Differenzierung der einzelnen Reaktionsschritte der Natriumabscheidung möglich, die anhand rein elektrochemischer Messmethoden nicht zugänglich gewesen wäre.

Durch analoge Messungen der Magnesiumabscheidung aus  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme}$  war ein Vergleich mit der Abscheidungsreaktion der zweiwertigen Magnesiumionen möglich. Hierbei wurde ein deutlich langsamerer Ladungs- und Wärmetransfer festgestellt. Dennoch konnte durch die Aktivierung der Magnesiumoberfläche sowie der Verwendung von  $\text{Mg}(\text{BH})_4$  als Additiv die reversible Magnesiumabscheidung und -auflösung mit einem ausreichend großen Ladungstransfer gemessen werden. Der zeitliche Verlauf der Potential-, Strom- und Wärmetransienten deutete auf die Ausbildung unterschiedlicher Oberflächenschichten auf der Magnesiumelektrode hin. Anhand der ermittelten Entropieänderung von  $478 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Magnesiumabscheidung aus  $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$  wurde für die Magnesiumionen eine Koordinationszahl von 1,7 berechnet. Erste Aussagen zum Mechanismus der Magnesiumabscheidung stehen im Einklang mit einem auf DFT-Simulationen beruhenden Mechanismus aus der Literatur. Somit können die experimentellen Daten der mikrokalorimetrischen Messungen als Anhaltspunkt für theoretischen Berechnungen zum Abscheidungsprozess herangezogen werden.

---

Für zukünftige mikrokalorimetrische Untersuchungen zu Prozessen an Metallelektroden in batterierelevanten Systemen könnten in Bezug auf die Natriumabscheidung Messungen in additivhaltigen Elektrolytlösungen durchgeführt werden. Hierbei wäre beispielsweise der Einfluss von FEC interessant, das die SEI-Bildung und deren Eigenschaften beeinflussen sollte. Dadurch könnten über den zeitlichen Verlauf der Wärmeentwicklung weitere Erkenntnisse zu den ablaufenden Grenzflächenreaktionen erhalten werden.

Für die Magnesiumabscheidung wären weiterführende Untersuchungen mit längeren Messzeiten relevant. Diese könnten eine präzisere Differenzierung der verschiedenen Schichten auf der Magnesiumoberfläche ermöglichen und Informationen zur langfristigen Entwicklung der SEI auf Magnesiumelektroden liefern.

Als Fazit geht aus dieser Arbeit hervor, dass die Entropie einen entscheidenden Einfluss auf die an einer Metallelektrode ablaufenden Prozesse hat. Durch ihren Beitrag zur (De-)Solvatation von Metallionen wirkt sie sich nicht nur auf deren Reduktionspotentiale, sondern auch auf die Ausbildung der SEI aus. Somit hat die Entropieänderung während einer Reaktion weitreichende Konsequenzen für ein elektrochemisches System, wird aber aufgrund ihrer begrenzten Zugänglichkeit dennoch häufig nicht berücksichtigt. Für die Entwicklung zukünftiger Batteriesysteme wäre es deshalb von immenser Bedeutung, nicht nur die einzelnen Komponenten basierend auf ihren physikalischen Eigenschaften zu optimieren, sondern auch die mit ihnen verbundenen Entropieänderungen in Hinblick auf das gesamte elektrochemische System zu berücksichtigen.



## Literatur

- [1] *Chemical Energy Storage*, 1. Aufl.; Schlögl, R., Hrsg.; De Gruyter: Berlin, Boston, 2013.
- [2] Medenbach, L.; Bender, C. L. et al. *Energy Technology* **2017**, *5*, 2265–2274.
- [3] Zhao-Karger, Z.; Liu, R. et al. *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 2005–2013.
- [4] Nishikawa, K.; Shinoda, K. *Journal of The Electrochemical Society* **2022**, *169*, 102507.
- [5] Bhaghavathi Parambath, V.; Zhao-Karger, Z. et al. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 22998–23010.
- [6] Wang, H.; Matios, E. et al. *Chemical Society reviews* **2020**, *49*, 3783–3805.
- [7] Wang, T.-S.; Liu, Y. et al. *Energy Storage Materials* **2018**, *15*, 274–281.
- [8] Yildirim, H.; Kinaci, A. et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 18985–18996.
- [9] Seh, Z. W.; Sun, J. et al. *ACS central science* **2015**, *1*, 449–455.
- [10] Le, P. M. L.; Vo, T. D. et al. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 2001151.
- [11] Bao, C.; Wang, B. et al. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30*, 2004891.
- [12] Tutusaus, O.; Mohtadi, R. et al. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 224–229.
- [13] Zhao-Karger, Z.; Gil Bardaji, M. E. et al. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 10815–10820.
- [14] Drews, J.; Jankowski, P. et al. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials* **2021**, *14*, 4820–4835.
- [15] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*, 2. edition; Wiley: New York und Weinheim, 2001.
- [16] Bouty, M. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1879**, *8*, 341–346.
- [17] Gottfried, J. M.; Schuster, R. in *Surface and interface science*, Wandelt, K., Hrsg.; Wiley: 2016; Bd. 13, S. 73–126.

- 
- [18] Agar, J. N. in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Delehay, P., Hrsg., 3. Aufl.; Interscience Publisher: London, 1963; Bd. 3, S. 31–121.
- [19] Rockwood, A. L. *Thermochimica Acta* **2009**, *490*, 82–84.
- [20] Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. **1984**, 1.
- [21] Ziebert, C.; Uhlmann, N. et al. Battery safety assessment using calorimetry, gas chromatography and mass spectrometry, Tysons Corner, USA, 2022.
- [22] Feng, X.; Ouyang, M. et al. *Energy Storage Materials* **2018**, *10*, 246–267.
- [23] Feinauer, M.; Uhlmann, N. et al. *Batteries* **2022**, *8*, 177.
- [24] Ozeki, T.; Ogawa, N. et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *145*, 53–65.
- [25] Boudeville, P.; Tallec, A. *Thermochimica Acta* **1988**, *126*, 221–234.
- [26] Etzel, K. D.; Bickel, K. R.; Schuster, R. *The Review of scientific instruments* **2010**, *81*, 034101.
- [27] Bickel, K. R.; Etzel, K. D. et al. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 801–812.
- [28] Frittmann, S.; Halka, V. et al. *The Review of scientific instruments* **2015**, *86*, 064102.
- [29] Schuster, R.; Rösch, R.; Timm, A. E. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, *221*, 1479–1491.
- [30] Schmid, M. J. Wärmeeffekte bei der Lithiumabscheidung und -interkalation, Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Reaktionsentropie in Lithium/Graphit-Halbzellen, Institut für Physikalische Chemie, Dissertation, Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [31] Whatmore, R. W. *Reports on Progress in Physics* **1986**, *49*, 1335–1386.
- [32] Wulfmeier, H.; Albrecht, D. et al. *Journal of Materials Science* **2013**, *48*, 6585–6596.
- [33] Frittmann, S. Der Einfluss der Anionen auf die elektrochemische Silber- und Kupfer-Abscheidung auf Au(111) : Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Identifikation ladungsneutraler Adsorptionsprozesse, Institut für Physikalische Chemie, Dissertation, Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
- [34] Lindner, J. Mikrokalorimetrische Untersuchung zur Umladung der Doppelschicht in ionischen Flüssigkeiten, Institut für Physikalische Chemie, Masterarbeit, Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2015.

- 
- [35] Lindner, J. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Untersuchung des zeit- und potentialabhängigen Doppelschichtverhaltens von Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111), Institut für Physikalische Chemie, Dissertation, Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
- [36] Li, Z.; Diemant, T. et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 33123–33132.
- [37] Girault, H. H., *Analytical and physical electrochemistry*, 1. ed.; Fundamental sciences Chemistry; EPFL Press: Lausanne, 2004.
- [38] *Electrochemical dictionary*, 1st ed.; Bard, A. J., Hrsg.; Springer: Berlin und Heidelberg, 2008.
- [39] Boudeville, P. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *226*, 69–78.
- [40] Etzel, K. D. Untersuchungen der Metall-Unterpotentialabscheidung und der Wasserstoffadsorption mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie, Institut für Physikalische Chemie, Dissertation, Karlsruhe: Universität Karlsruhe, 2012.
- [41] Frittmann, S.; Schuster, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 21522–21535.
- [42] Ponrouch, A.; Monti, D. et al. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 22–42.
- [43] Cohn, A. P.; Muralidharan, N. et al. *Nano letters* **2017**, *17*, 1296–1301.
- [44] Rudola, A.; Gajjela, S. R.; Balaya, P. *Electrochemistry Communications* **2018**, *86*, 157–160.
- [45] Tanwar, M.; Bezabh, H. K. et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 39746–39756.
- [46] Tian, Y.; An, Y. et al. *Nano Energy* **2020**, *78*, 105344–105367.
- [47] Ponrouch, A.; Marchante, E. et al. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8572–8583.
- [48] Song, J.; Xiao, B. et al. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1703082.
- [49] Balbuena, Perla B., Wang Yixuan, *Lithium-ion batteries, Solid-electrolyte interphase*; Imperial College Press: London, 2004.
- [50] Zhao, C.; Lu, Y. et al. *Journal of Energy Chemistry* **2018**, *27*, 1584–1596.
- [51] Peled, E. *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, *126*, 2047–2051.
- [52] Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ardel, G. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, L208–L210.

- 
- [53] Peled, E.; Menkin, S. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, A1703–A1719.
- [54] Aurbach, D. *Journal of Power Sources* **2000**, *89*, 206–218.
- [55] Xu, M.; Li, Y. et al. *Energy Storage Materials* **2022**, *44*, 477–486.
- [56] Wang, S.; Chen, Y. et al. *Small Methods* **2020**, *4*, 1900856.
- [57] Zhao, Y.; Goncharova, L. V. et al. *Advanced Materials* **2017**, *29*.
- [58] Liu, S.; Tang, S. et al. *Nano letters* **2017**, *17*, 5862–5868.
- [59] Susca, A.; Liu, J. et al. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 14757–14768.
- [60] Wu, J.; Zou, P. et al. *Small* **2020**, *16*, e2003815.
- [61] Wang, T.; Hua, Y. et al. *Small* **2022**, *18*, e2102250.
- [62] Zhao, Y.; Adair, K. R.; Sun, X. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 2673–2695.
- [63] Tang, S.; Zhao, H. *RSC Advances* **2014**, *4*, 11251–11287.
- [64] Ortiz Vitoriano, N.; Ruiz de Larramendi, I. et al. *Energy Storage Materials* **2020**, *29*, 235–245.
- [65] Morales, D.; Ruther, R. E. et al. *Electrochimica Acta* **2019**, *304*, 239–245.
- [66] Jorn, J.; Tobias, C. W. *Journal of Applied Electrochemistry* **1975**, *5*, 279–290.
- [67] Tian, Z.; Zou, Y. et al. *Advanced science* **2022**, *9*, e2201207.
- [68] Hu, X.; Joo, P. H. et al. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1807974–1807984.
- [69] Ma, L.; Cui, J. et al. *Energy Storage Materials* **2020**, *27*, 522–554.
- [70] Zhang, Y.; Shi, Q. et al. *Science China Chemistry* **2020**, *63*, 1557–1562.
- [71] Tang, S.; Qiu, Z. et al. *Nano Energy* **2018**, *48*, 101–106.
- [72] Schüdel, P. Sodium Metal Anodes for Energy Storage, Institut für Physikalische Chemie, Dissertation, Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [73] Moshkovich, M.; Gofer, Y.; Aurbach, D. *Journal of The Electrochemical Society* **2001**, *148*, E155–E167.
- [74] Aurbach, D.; Daroux, M. et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *297*, 225–244.
- [75] Sun, J.; Guo, C. et al. *Electrochimica Acta* **2019**, *309*, 18–24.

- 
- [76] Franck, U. F. *Angewandte Chemie* **1978**, *90*, 1–16.
- [77] Tang, S.; Zhang, Y.-Y. et al. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1807495–1807502.
- [78] Wang, L.; Zhang, K. et al. *Nano Research* **2014**, *7*, 199–208.
- [79] Karcher, F.; Uhl, M. et al. *Angewandte Chemie* **2023**, *62*, e202301253.
- [80] Hofmann, A.; Wang, Z. et al. *Electrochimica Acta* **2022**, *403*, 139670.
- [81] Lago, A.; Rivas, M. A. et al. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41*, 257–264.
- [82] Hofmann, A.; Wang, Z. et al. *Data in brief* **2022**, *40*, 107775.
- [83] Li, K.; Galle Kankanamge, S. R. et al. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 4747–4756.
- [84] Kamath, G.; Cutler, R. W. et al. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 13406–13416.
- [85] Westman, K.; Dugas, R. et al. *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 2671–2680.
- [86] Riadigos, C. F.; Iglesias, R. et al. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43*, 275–283.
- [87] Simeral, L.; Amey, R. L. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 1443–1446.
- [88] H. Ulich *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1930**, *36*, 497–564.
- [89] Marcus, Y. *Journal of Solution Chemistry* **1986**, *15*, 291–306.
- [90] Schmid, M. J.; Bickel, K. R. et al. *Angewandte Chemie* **2013**, *125*, 13475–13479.
- [91] Chase, M., *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th Edition; American Institute of Physics: 1998.
- [92] Marcus, Y., *Ion solvation*; A Wiley-Interscience publication; Wiley: Chichester, 1985.
- [93] *CRC Handbook of chemistry and physics*, 84. Aufl.; Lide, D. R., Hrsg.; CRC Press: Boston, 2003.
- [94] Goktas, M.; Bolli, C. et al. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1702724–1702735.
- [95] Black, J. J.; Dolan, A. et al. *Physical chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 16558–16567.
- [96] Beaumont, R. H.; Clegg, B. et al. *Polymer* **1966**, *7*, 401–417.

- 
- [97] Fujimori, H.; Oguni, M. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1994**, *26*, 367–378.
- [98] Jensen, A. C. S.; Au, H. et al. *Batteries & Supercaps* **2020**, *3*, 1306–1310.
- [99] Liu, M.; Xing, L. et al. *Energy Storage Materials* **2020**, *26*, 32–39.
- [100] Shakourian-Fard, M.; Kamath, G. et al. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 22747–22759.
- [101] Wedler, G.; Freund, H.-J., *Lehr- und Arbeitsbuch physikalische Chemie*, 7. Aufl.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2018.
- [102] Lutz, L.; Yin, W. et al. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 20068–20076.
- [103] Jache, B.; Binder, J. O. et al. *Physical chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 14299–14316.
- [104] Xu, Z.-L.; Yoon, G. et al. *Nature communications* **2019**, *10*, 2598.
- [105] Xu, X.; Liu, Y. et al. *Energy Storage Materials* **2021**, *40*, 189–196.
- [106] Schuster, R. Reversible, irreversible and delayed heat, Karlsruhe, 2022.
- [107] Lee, B.; Paek, E. et al. *Chemical reviews* **2019**, *119*, 5416–5460.
- [108] Shi, S.; Lu, P. et al. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15476–15487.
- [109] Yoon, G.; Kim, H. et al. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1601519.
- [110] Jung, S. C.; Kang, Y.-J.; Han, Y.-K. *Nano Energy* **2017**, *34*, 456–462.
- [111] Steiger, J.; Kramer, D.; Mönig, R. *Journal of Power Sources* **2014**, *261*, 112–119.
- [112] Ren, W.; Cheng, M. et al. *Batteries & Supercaps* **2022**, *5*.
- [113] Jäckle, M.; Groß, A. *The Journal of chemical physics* **2014**, *141*, 174710.
- [114] Jäckle, M.; Helmbrecht, K. et al. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 3400–3407.
- [115] Fichtner, M., *Magnesium batteries, Research and applications*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2019; 352 S.
- [116] Mohtadi, R.; Tutusaus, O. et al. *Joule* **2021**, *5*, 581–617.
- [117] Jolibois, M. P. *Comptes Rendus* **1912**, *155*, 353–355.
- [118] Roy, A.; Bhagavathi Parambath, V. et al. *Batteries & Supercaps* **2022**, *5*, e202100305.

- 
- [119] Dlugatch, B.; Mohankumar, M. et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 54894–54905.
- [120] Drews, J.; Danner, T. et al. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials* **2020**, *13*, 3599–3604.



# Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1. Vergleich kalorimetrischer Messmethoden. . . . .                                                                                             | 17  |
| 4.1. Werte für die Berechnung der Transportwärmern und Bornentropien . . . . .                                                                    | 72  |
| 4.2. Werte der Messergebnisse in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme, NaPF <sub>6</sub> /Tetraglyme und NaClO <sub>4</sub> /<br>Propylencarbonat . . . . . | 73  |
| 4.3. Werte für die Berechnung der Erstarrungsentropien . . . . .                                                                                  | 77  |
| 4.4. Übersicht der thermodynamischen Größen und Wärmeeinträge . . . . .                                                                           | 109 |
| 5.1. Benötigte Werte für die Berechnung der Transportwärmern und der Bornentropien für Mg[B(hfip) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> /Monoglyme. . . . . | 146 |



# Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Schematische Darstellung der Transportprozesse an einer Metallelektrode . . . . .                                             | 10 |
| 3.1. Schematische Abbildung des Mikrokalorimeters. . . . .                                                                         | 19 |
| 3.2. Schematische Darstellung der Spritzenhalterung . . . . .                                                                      | 22 |
| 3.3. Schematische Darstellung des Deckels der Natriumzelle . . . . .                                                               | 23 |
| 3.4. Schematische Darstellung des Deckels der Magnesiumzelle . . . . .                                                             | 24 |
| 3.5. Zykelvoltammogramm einer 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung auf Au                                                   | 26 |
| 3.6. Exemplarische Potential-, Strom- und Temperaturtransienten einer 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung auf Au . . . . . | 27 |
| 3.7. Exemplarische Messtransienten einer 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung auf Au . . . . .                              | 30 |
| 3.8. Auftragung der molaren Wärme einer 0,1 M $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung auf Au . . . . .                               | 33 |
| 4.1. Strukturformeln der verwendeten Lösungsmittel . . . . .                                                                       | 41 |
| 4.2. Zykelvoltammogramme auf Kupfer und Gold in $NaPF_6/Diglyme$ . . . . .                                                         | 44 |
| 4.3. Messtransienten in $NaPF_6/Diglyme$ auf abgeschiedenem Natrium auf Gold                                                       | 45 |
| 4.4. REM-Aufnahmen der glatten Kupferfolie . . . . .                                                                               | 47 |
| 4.5. Stromverlauf bei $-1 V$ in $NaPF_6/Diglyme$ auf einer glatten Kupferfolie . . . . .                                           | 48 |
| 4.6. Stromverlauf zwischen 0 und $-0,13 V$ in $NaPF_6/Diglyme$ auf Kupfer . . . . .                                                | 49 |
| 4.7. Zykelvoltammogramm nach mehrmaliger Natriumabscheidung auf Gold in $NaPF_6/Diglyme$ . . . . .                                 | 50 |
| 4.8. Zykelvoltammogramm bis $-0,15 V$ nach mehrmaliger Natriumabscheidung auf Gold in $NaPF_6/Diglyme$ . . . . .                   | 51 |
| 4.9. Messtransienten in $NaPF_6/Diglyme$ auf gezykelter Natriumoberfläche . . . . .                                                | 53 |
| 4.10. REM-Aufnahme der dendritischen Kupferfolie . . . . .                                                                         | 54 |
| 4.11. Zykelvoltammogramm einer dendritischen Kupferfolie in $NaPF_6/Diglyme$ . . . . .                                             | 55 |
| 4.12. Messtransienten in $NaPF_6/Diglyme$ auf abgeschiedenem Natrium auf einer dendritischen Kupferfolie . . . . .                 | 56 |
| 4.13. Molare Wärmen in $NaPF_6/Diglyme$ auf Natrium . . . . .                                                                      | 58 |

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.14. Zykelvoltammogramm und molare Wärmen auf dendritischer Kupferfolie in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme . . . . .                                                              | 60  |
| 4.15. Messtransienten in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme bei 0,6 V auf dendritischem Kupfer . .                                                                                    | 61  |
| 4.16. EQCM-Messungen in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme auf Kupfer . . . . .                                                                                                       | 63  |
| 4.17. Messtransienten in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme bei 1,6 V auf dendritischem Kupfer . .                                                                                    | 64  |
| 4.18. Molare Wärmen in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme bei 1,6 V auf dendritischem Kupfer . .                                                                                      | 64  |
| 4.19. Zykelvoltammogramme auf dendritischem Kupfer bei unterschiedlichen Potentialgrenzen . . . . .                                                                           | 66  |
| 4.20. Messtransienten in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme, NaPF <sub>6</sub> /Tetraglyme und NaClO <sub>4</sub> / Propylencarbonat auf einer frischen Natriumoberfläche . . . . .   | 68  |
| 4.21. Molare Wärmen in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme, NaPF <sub>6</sub> /Tetraglyme und NaClO <sub>4</sub> / Propylencarbonat auf einer frischen Natriumoberfläche . . . . .     | 70  |
| 4.22. Entropieschema zur Solvatation der Natriumionen. . . . .                                                                                                                | 79  |
| 4.23. Zykelvoltammogramme auf dendritischem Kupfer in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme und NaClO <sub>4</sub> /Propylencarbonat . . . . .                                           | 87  |
| 4.24. Zykelvoltammogramme auf dendritischem Kupfer nach mehrmaliger Natriumabscheidung in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme und NaClO <sub>4</sub> / Propylencarbonat . . . . .      | 89  |
| 4.25. Messergebnisse in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme auf einer frischen Natriumoberfläche . .                                                                                   | 92  |
| 4.26. Messergebnisse in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme auf einer frischen Natriumoberfläche bis 500 ms . . . . .                                                                  | 93  |
| 4.27. Messergebnisse in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme auf einer gealterten Natriumoberfläche .                                                                                   | 94  |
| 4.28. Molare Wärmen in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme auf einer gealterten Natriumoberfläche                                                                                      | 95  |
| 4.29. Messergebnisse in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme bis 1 s . . . . .                                                                                                          | 96  |
| 4.30. Messergebnisse in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme bis 20 ms . . . . .                                                                                                        | 97  |
| 4.31. Verlauf der reversiblen Wärme in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme . . . . .                                                                                                   | 98  |
| 4.32. Zykelvoltammogramme bis -0,2 V auf dendritischem Kupfer in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme und NaClO <sub>4</sub> /Propylencarbonat . . . . .                                | 100 |
| 4.33. Messergebnisse in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme und NaClO <sub>4</sub> /Propylencarbonat auf einer frischen Natriumoberfläche bei geänderter Substratpräparation . . . . . | 102 |
| 4.34. Molare Wärmen in NaPF <sub>6</sub> /Diglyme und NaClO <sub>4</sub> /Propylencarbonat auf einer frischen Natriumoberfläche bei geänderter Substratpräparation . . . . .  | 104 |
| 4.35. Diagramm der freien Enthalpie . . . . .                                                                                                                                 | 106 |
| 4.36. Schematische Darstellung des Mechanismus der Natriumabscheidung . . .                                                                                                   | 117 |
| 5.1. Zykelvoltammogramm auf Pt in Mg[B(hfip) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> /Monoglyme und Mg[B(hfip) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> /Monoglyme + Mg(BH) <sub>4</sub> . . . . .     | 123 |

|                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2. Zykelvoltageammogramme auf Magnesium in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ und $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ . . . . .                                             | 125 |
| 5.3. Messtransienten der Magnesiumabscheidung aus $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ auf Magnesium (ohne Aktivierung) . . . . .                                                                                            | 128 |
| 5.4. Auftragung der molaren Wärme in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ auf Magnesium (ohne Aktivierung) . . . . .                                                                                                         | 129 |
| 5.5. Messtransienten in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ und $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ auf Magnesium (mit Aktivierung) . . . . .                                  | 131 |
| 5.6. Molare Wärmen in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ und $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ auf Magnesium (mit Aktivierung) . . . . .                                    | 132 |
| 5.7. Messtransienten in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ und $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ auf Magnesium nach 20 Minuten . . . . .                                    | 135 |
| 5.8. Messtransienten in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ und $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ nach mehrmaliger Magnesiumabscheidung und Oberflächenaktivierung . . . . . | 136 |
| 5.9. Molare Wärmen in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ nach mehrmaliger Magnesiumabscheidung und Oberflächenaktivierung . . . . .                                                               | 137 |
| 5.10. Verlauf der reversiblen Wärme in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ .                                                                                                                       | 139 |
| 5.11. Verlauf der reversiblen Wärme in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme}$ . . . . .                                                                                                                                        | 140 |
| 5.12. Messtransienten in $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{Monoglyme} + \text{Mg}(\text{BH})_4$ auf Magnesium .                                                                                                                       | 150 |



# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich während meines gesamten Studiums unterstützt und auf dem langen Weg bis zur Promotion begleitet haben.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Schuster bedanken. Nicht nur für die Herausforderung mich mit dem Thema der Metallabscheidung auseinanderzusetzen, sondern vor allem für die verlässliche Unterstützung und die angenehme und unkomplizierte Arbeitsweise, von der ich viel lernen konnte.

Prof. Dr. Ehrenberg möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats danken.

Bei meinen Kollegen Marcel, Marco, Lisa, Katarina, Laurin, Katrin, Jens, Janet und Detlef möchte ich mich für die entspannte und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die (wissenschaftlichen) Diskussionen bedanken, die einen nach einem langen Labortag auf andere Gedanken gebracht haben. Ein besonderer Dank an Jens für die zuverlässige Versorgung mit Duplo während der gesamten Zeit meiner Promotion.

Dieter Waltz, Torsten Franzke und allen Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt danke ich für die Arbeit zur Umsetzung des experimentellen Aufbaus.

Für die Bereitstellung der verschiedenen Elektrolytlösungen möchte ich mich bei den Gruppen von Reiner Mönig, Christine Kranz und Zhirong Zhao-Karger bedanken. Matthias Uhl und Prof. Dr. Timo Jacob danke ich für die Kupferproben und die erfolgreiche Zusammenarbeit am gemeinsamen Paper.

Der größte Dank gilt meinen Eltern und meinen Geschwistern. Danke für die Fürsorge, die aufbauenden Worte und eure Unterstützung, egal in welcher Situation. Danke für alles!