

Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
– Chemie und Pharmazie –
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Hartmut Bruglachner
Regensburg 2004

Promotionsgesuch eingereicht am:

23. Februar 2004

Tag des Promotionskolloquiums:

25. März 2004

Die Arbeit wurde angeleitet von:

PD Dr. H. J. Gores

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Dr. h.c. J. Barthel, Vorsitzender,

PD Dr. H. J. Gores,

Prof. Dr. W. Kunz,

Prof. Dr. N. Korber.

für meine Eltern
und
Susanna

Vorwort

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2001 bis Februar 2004 am Lehrstuhl für Chemie VI – Physikalische Chemie (Solution Chemistry) – der naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg.

An erster Stelle gilt mein Dank

meinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn PD Dr. H. J. Gores

für die Bereitstellung des interessanten und praxisbezogenen Themas. Seine intensive Betreuung und Unterstützung bei allen theoretischen, praktischen wie auch privaten Fragestellungen und Problemen und sein unermüdlicher Einsatz für unser Drittmittelprojekt mit den Firmen *EPCOS AG* und *Merck KGaA* trugen erheblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Bei Herrn Prof. Dr. Werner Kunz und allen Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanke ich mich für die angenehme und konstruktive Zusammenarbeit.

Meinen Laborkollegen Herrn Dipl. Chem. Michael Multerer, Herrn Dipl. Chem. Hans-Georg Schweiger, Herrn Master of Chemistry John de Roche, Herrn Dipl. Chem. Johannes Lodermeier und Tobias Herzig danke ich für die gute und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe „Elektrochemie“ und ihre immerwährende Hilfsbereitschaft.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen „Doktorbrüdern“ Herrn Dr. Steffen Jordan, Herrn Dr. Michael Eberwein und Herrn Dipl. Chem. Christian Blattner für die gemeinsamen Unternehmungen, die anregenden Diskussionen im „Kaffee-Labor“ und die schöne Studienzeit bedanken.

Nicht vergessen möchte ich Herrn Dipl. Ing. Alfred Engelhardt, der mir die Konstruktionszeichnungen für verschiedenste Gerätschaften angefertigt hat.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr. Thomas Burgemeister und Herrn Fritz Kastner für die zuverlässige Aufnahme der Kernresonanzspektren und die Beratung bei deren Interpretation.

Den Mitarbeitern der Werkstätten für Feinmechanik, Elektronik und Glasbearbeitung danke ich für ihre Aufgeschlossenheit und Geduld bei der zügigen Bearbeitung der Aufträge.

Bei unseren Gästen Prof. M. D. Ingram, Prof. C. A. Angell, Prof. B. E. Conway und Dr. R. Kötz bedanke ich mich für ihre interessanten und hilfreichen Vorträge und Seminare. Nicht zuletzt danke ich den Firmen *EPCOS AG* und *Merck KGaA* für die Finanzierung des Projekts, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	1
1.1 Energiespeicher	2
1.2 Einsatzmöglichkeiten von EDLC	4
1.3 Marktpotentiale	6
1.4 Ausblick	7
2 DOPPELSCHICHTKONDENSATOREN.....	9
2.1 Grundlegende Aspekte und Definitionen	10
2.1.1 Kapazität	10
2.1.2 Energie	11
2.1.3 Leistung.....	12
2.2 Aufbau und Funktionsweise	13
2.3 Elektrodenmaterialien.....	16
2.4 Kondensatorelektrolyte	17
2.4.1 Optimierung des Spannungsfensters	17
2.4.2 Optimierung der Leitfähigkeit	18
3 ZIELSETZUNG DER ARBEIT	23
3.1 Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren.....	23
3.2 Neue Salze	25
3.3 Entwicklung von Messmethoden.....	25
4 APPARATIVE AUSSTATTUNG UND MESSMETHODEN.....	27
4.1 Allgemeine apparative Ausstattung	27
4.1.1 Handschuhkasten	27
4.1.2 Potentiostaten und Impedanzmessgeräte	28
4.1.2.1 Zahner IM6.....	28
4.1.2.2 Autolab PGSTAT30	28
4.1.3 Kondensatortestsystem.....	29
4.1.4 Lösungsmittel.....	29

4.2 Methoden zur Untersuchung von Elektrolyten	30
4.2.1 Leitfähigkeitsmessungen	30
4.2.1.1 Messprinzip.....	30
4.2.1.2 Die Thermostatanlage	30
4.2.1.3 Die Leitfähigkeitsmessbrücke	31
4.2.1.4 Die Leitfähigkeitszellen.....	32
4.2.1.5 Allgemeines zu Durchführung und Auswertung	33
4.2.2 Zyklovoltammetrie	34
4.2.2.1 Aufbau der Messzellen	35
4.2.2.2 Verwendete Elektrodenmaterialien	38
4.3 Methoden zur Untersuchung an Kondensatoren	39
4.3.1 Die Kondensatoren	39
4.3.2 Allgemeines zu Präparation und Messung	40
4.3.3 Spannungsabfallmessung	43
4.3.4 Messungen der Impedanz	43
4.3.5 Zyklisierungen.....	44
5 NEUENTWICKLUNG ELEKTROCHEMISCHER METHODEN.....	47
5.1 Stabilitätsbestimmung an realen Kondensatorelektroden nach Jow.....	47
5.1.1 Theoretische Grundlagen.....	48
5.1.2 Aufbau der Messzellen	51
5.1.3 Vorgehen und Messparameter	52
5.1.4 Stabilität des Standardelektrolyten nach Jow	53
5.2 Referenzelektroden in nichtwässrigen Systemen	57
5.2.1 Ag/Ag ⁺ -Referenzelektrode	60
5.2.1.1 Materialien und Präparation	61
5.2.1.2 Probleme der Referenzelektrode.....	62
5.2.2 Neue Ag/Ag ⁺ -Referenzelektrode mit Kryptand	62
5.2.2.1 Theoretische Grundlagen.....	63
5.2.2.2 Herstellung.....	66
5.2.2.3 Vergleich mit der herkömmlichen Silberreferenzelektrode	66
5.2.2.4 Überprüfung der Stabilität	67
5.3 Ruhepotentialmessungen	68
5.3.1 Messwerte.....	68
5.3.2 Versuch einer Bewertung	70

6 ALLGEMEINES ZU SYNTHESE UND ANALYTIK.....	71
6.1 Allgemeine Informationen	71
6.2 Kernresonanzspektroskopie	71
6.3 Massenspektroskopie.....	72
6.4 Elementaranalyse.....	73
6.5 Schmelzpunktbestimmung	73
6.6 Wassergehaltsbestimmung nach Karl-Fischer	73
7 CHARAKTERISIERUNG VON 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUMBIS[1,2- OXALATO(2-)-O,O']BORAT (EMIBOX).....	75
7.1 Motivation.....	75
7.2 Synthese	76
7.2.1 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIC)	76
7.2.1.1 Durchführung	76
7.2.1.2 Reinigung	77
7.2.1.3 Analyse	77
7.2.2 Synthese von EMIOH	78
7.2.2.1 Durchführung	78
7.2.2.2 Analyse	78
7.2.3 Synthese von EMIBOX	78
7.2.3.1 Durchführung	78
7.2.3.2 Reinigung	79
7.2.3.3 Analyse	79
7.3 Leitfähigkeitsmessungen von EMIBOX	82
7.3.1 Durchführung der Messungen.....	82
7.3.2 Leitfähigkeit von EMIBOX in AN	82
7.3.2.1 Messergebnisse.....	82
7.3.2.2 Auswertung	82
7.3.2.3 Vergleich mit dem Standardsalz.....	83
7.3.3 Leitfähigkeit EMIBOX in EA.....	84
7.3.4 Leitfähigkeit EMIBOX in PC/DIOX 1:6	85
7.3.4.1 Messergebnisse.....	85
7.3.4.2 Auswertung	86
7.3.4.3 Vergleich mit TEABOX.....	87
7.3.5 Leitfähigkeit EMIBOX in GBL/EA 1:4.....	87
7.3.5.1 Messergebnisse.....	87
7.3.5.2 Auswertung	88
7.3.6 Leitfähigkeit von EMIBOX in EC/EA 1:3	88
7.3.6.1 Messwerte.....	88
7.3.6.2 Auswertung	89
7.3.7 Leitfähigkeit von EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2	90
7.3.7.1 Messergebnisse.....	90
7.3.7.2 Auswertung	90

7.3.8 Zusammenfassung der Leitfähigkeitsmessungen	91
7.4 CV-Messungen.....	91
7.5 Kondensatormessungen	93
7.5.1 Herstellung und Vorgehensweise	93
7.5.2 Spannungsabfallmessungen.....	94
7.5.3 Impedanzmessungen.....	95
7.5.4 Zyklisierungsexperimente	97
7.6 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse	99
 8 CHARAKTERISIERUNG VON	
TETRAETHYLAMMONIUMHEXAFLUOROPHOSPHAT (TEAPF₆)	101
8.1 Motivation	101
8.2 Zyklovoltammetrische Untersuchungen	101
8.2.1 Präparation der Messzellen	101
8.2.2 CV an Platin	102
8.2.3 CV an glassy carbon (GC).....	103
8.2.4 CV an Aluminium	104
8.2.5 Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode von TEAPF ₆ in AN.....	106
8.2.5.1 Messergebnisse und Auswertung	106
8.2.5.2 Vergleich mit Standardelektrolyt.....	108
8.3 Kondensatormessungen	108
8.3.1 Spannungsabfallmessungen.....	109
8.3.2 Impedanzmessungen.....	110
8.3.3 Zyklisierungen.....	112
8.4 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse	114
 9 CHARAKTERISIERUNG VON 1-ETHYL-3-	
METHYLIMIDAZOLIUMTETRAFLUOROBORAT (EMIBF₄)	115
9.1 Motivation	115
9.2 Synthesewege	116
9.3 Analyse des gekauften EMIBF₄	117
9.4 Versuche zur Synthese von EMIBF₄	123
9.4.1 Synthese von EMIBF ₄ durch Umsalzung.....	123
9.4.1.1 Reinigung von 1,3-Ethylmethylimidazoliumchlorid (EMIC)	123
9.4.1.2 Synthese	123
9.4.1.3 Analysen	123
9.4.2 Versuch zur Synthese von EMIBF ₄ über das Hydroxid und HBF ₄	126
9.4.2.1 Synthese	126
9.4.2.2 Analysen	126
9.4.2.3 Bewertung.....	132

9.5 Leitfähigkeitsmessungen von EMIBF₄	132
9.5.1 Herstellung der Lösungen	132
9.5.2 Leitfähigkeitsbestimmung der ionischen Flüssigkeit	132
9.5.3 Leitfähigkeitsmessungen in AN	133
9.5.4 Leitfähigkeitsmessungen in EC/GBL/MA	135
9.5.4.1 EC/GBL/MA Verhältnis 1:1:3.22	136
9.5.4.2 EC/GBL/MA Verhältnis 2:1:4	137
9.5.4.3 Vergleich beider Mischungen	139
9.5.5 Zusammenfassung der Leitfähigkeitsmessungen	139
9.6 Zykovoltammetrische Messungen	140
9.6.1 Zykovoltammogramme an GC	140
9.6.2 Zykovoltammogramm an Al	141
9.6.3 Zykovoltammogramm an Pt	142
9.6.4 Stabilitätsbestimmung nach Jow	144
9.6.4.1 Messergebnisse und Auswertung	144
9.6.4.2 Vergleich mit dem Standardelektrolyten	146
9.7 Bewertung	147
10 CHARAKTERISIERUNG VON N,N-DIMETHYLPYRROLIDINIUMTRIFLAT (DMPT)	149
10.1 Motivation	149
10.2 Analytik des Salzes	149
10.3 Löslichkeit und Leitfähigkeit in LM-Mischungen	151
10.4 Leitfähigkeit von Salzmischungen von DMPT und TEABF ₄ in AN	152
10.5 Zykovoltammetrie und Chronoamperometrie	154
10.5.1 CV in EC/PC an Aluminium	154
10.5.2 CV in AN an Aluminium	157
10.5.3 CV-Messungen an Aluminium mit Zusatz von TEABF ₄	157
10.5.4 CV-Messung mit Zusatz von EMPBOX	161
10.5.5 Chronoamperometrie	163
10.5.5.1 Chronoamperometrie DMPT in AN an Aluminium	163
10.5.5.2 Chronoamperometrie DMPT in AN an Pulverelektrode	164
10.5.6 Fazit der CV- und chronoamperometrischen Messungen	165
10.6 Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode	165
10.6.1 Vorgehen	165
10.6.2 Messergebnisse und Auswertung	166
10.6.3 Vergleich mit dem Standardelektrolyten und Bewertung	168
10.7 Kondensatormessungen	169
10.7.1 Herstellung und Vorgehensweise	169
10.7.2 Spannungsabfallmessungen	170
10.7.3 Impedanzmessungen	172
10.7.4 Zyklisierungen	176
10.7.4.1 Zyklisierungen bei RT	176

10.7.4.2 Zyklisierungen bei 60°C	176
10.7.5 Bewertung der Kondensatormessungen	177
10.8 Bewertung	178
11 NEUE 2-1-ELEKTROLYTE	179
11.1 Stand der Technik	179
11.2 Überlegungen zu möglichen Diammoniumsalzen	180
11.3 Synthese von 1,4-Dimethyldiazoniabicylooctanbis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat (DMDACOBX)	181
11.3.1 Synthese von 1,4-Dimethyldiazoniabicylooctandibromid (DMDACOB _r) ...	181
11.3.1.1 Synthese	181
11.3.1.2 Reinigung	181
11.3.2 Synthese von 1,4-Dimethyldiazoniacylooctandihydroxid (DMDACOOH) ..	182
11.3.2.1 Synthese	182
11.3.2.2 Ausbeute	182
11.3.3 Synthese von DMDACOBX	182
11.3.3.1 Synthese	182
11.3.3.2 Löslichkeits- und Reinigungsversuche	183
11.3.3.3 Analyse	183
12 ZUSAMMENFASSUNG	187
13 ANHANG	193
13.1 Abkürzungen	193
13.2 Symbole und Naturkonstanten	195
13.2.1 Naturkonstanten	195
13.2.2 Symbole	195
13.3 Messprogramme <i>BaSyTec</i>	196
13.4 Abbildungsverzeichnis	197
13.5 Tabellenverzeichnis	200
14 LITERATURVERZEICHNIS	203

1 Einleitung

In unserer modernen, hochtechnisierten Gesellschaft nimmt der Bedarf an elektrischen, wiederaufladbaren Energiespeichern mit hohen Anforderungen an Energie- und Leistungsdichte immer mehr zu. Der Bereich der „Consumerelectronics“, wie beispielsweise Mobiltelefone, Laptops, PDAs oder Digitalkameras, boomt durch die Miniaturisierung der Mikroelektronik seit Beginn des vergangenen Jahrzehnts. Im Automobilbereich wird die Anhebung der Spannung von 12 V auf 42 V erwogen, da immer mehr Regel-, Sicherheits- und Komforttechnik in den Fahrzeugen implementiert wird und das Bordnetz belastet.

In den letzten Jahrzehnten hat das Umweltbewusstsein in Politik und Gesellschaft zugenommen. Es besteht die Einsicht, dass die Ressourcen an fossilen Energieträgern begrenzt sind und durch deren unkümmerte Nutzung der Kohlendioxidgehalt in der Atmosphäre ansteigt. Der derzeit viel diskutierte Treibhauseffekt, der wohl durch Kohlendioxid mitverursacht wird, soll durch eine Verringerung des Kohlendioxidausstoßes verhindert werden. Regenerative Energiequellen wie Wind- und Sonnenenergie, deren Leistung sehr inkonstant ist und die daher den Einsatz von Energiespeichern erfordern, sollen für die Stromerzeugung erschlossen werden. Um die Emissionen des Individualverkehrs zu verringern und den Brennstoffverbrauch von Motorfahrzeugen zu senken, wird seit vielen Jahren nach neuen, möglichst umweltfreundlichen Antrieben als Alternative zum Verbrennungsmotor gesucht. Aufgrund des hohen Wirkungsgrades von Elektromotoren bei der Umwandlung von elektrischer in mechanische Energie haben sich Elektrofahrzeuge als vielversprechendster Ansatz erwiesen. Alle Fahrzeuge benötigen hohe Leistungsdichte beim Beschleunigen, ob sie nun mit Elektromotoren in Kombination mit Batterien bzw. Brennstoffzellen oder mit einem Hybridantrieb betrieben werden, einer Kombination von Verbrennungs- und Elektroantrieb, wie

beispielsweise der bereits in Serienfertigung produzierte *Toyota Prius* [1]. Um die Reichweite dieser Fahrzeuge zu erhöhen und den Verbrauch zu senken, ist zudem eine Wiedergewinnung der Bremsenergie durch generatorisches Bremsen wichtig, was einen Energiespeicher erfordert, der hohe Leistungsdichten aufnehmen kann.

1.1 Energiespeicher

Die klassischen Speicher elektrischer Energie, Akkumulatoren (sekundäre Batterien), wie Blei-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid-, oder auch Lithiumionenbatterien, besitzen zwar eine hohe Energiedichte, jedoch nur eine begrenzte Leistungsdichte, mit der sie Energie abgeben können. Bei vielen Anwendungen werden jedoch kurze Leistungsspitzen benötigt. Diese können mit Batterien nur abgefangen werden, indem man die Batterien überdimensioniert. Zudem wird dann sehr viel Energie verschwendet und die Lebensdauer der Batterien verkürzt. Beim Laden ist die Leistungsaufnahme noch schlechter, so dass Batterien für den genannten Fall der Bremsenergiespeicherung, bei dem in kurzer Zeit viel Energie aufgenommen werden müsste, nur sehr bedingt geeignet sind.

Brennstoffzellen sind keine Batterien im eigentlichen Sinne, sie ermöglichen eine Umwandlung chemischer Energie eines Brennstoffs in elektrische Energie durch „kalte“ Verbrennung unter möglichst konstanten Bedingungen und können keine elektrische Energie speichern, so dass in Applikationen immer ein weiterer Energiespeicher kombiniert werden muss. Indirekt könnte man zwar den meist benutzten Wasserstoff, das Reduktionsmittel (Anodenmaterial) als den zur Brennstoffzelle gehörigen Energiespeicher ansehen, dieser ist kaum durch direkte reversible Prozesse wieder aufladbar.

Speicher für elektrische Energie mit hohen Leistungsdichten stellen die elektrochemischen Kondensatoren dar, die in der Industrie häufig als Superkondensatoren oder Ultrakondensatoren bezeichnet werden. Da die Begriffe „Superkondensator“ und „Ultrakondensator“ von verschiedenen Gruppen unterschiedlich verwendet werden und die Abgrenzung zu Batterien häufig nicht klar wird, sollte auf diese Begriffe nicht zurückgegriffen werden. Die Gruppe der elektrochemischen Kondensatoren lässt sich je nach der beteiligten Arten der Energiespeicherung in zwei Gruppen einteilen [2, S. 11ff.]:

1. Reine Doppelschichtkondensatoren (engl. electric **double-layer capacitors**, DLC oder EDLC), bei denen die Energiespeicherung nur elektrostatisch in der Doppelschicht an den Kondensatorelektroden stattfindet, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden und auf die sich deshalb die Ausführungen im Folgenden beziehen. Die hohe Energiedichte wird durch Verwendung von Aktivkohlenstoffen mit großer Oberfläche als Elektrodenmaterial realisiert.
2. Pseudokondensatoren, bei denen zusätzlich zur elektrostatischen Speicherung Faradaysche Prozesse zur Energiespeicherung beteiligt sind und sich daher den Eigenschaften von Batterien annähern.

Nicht zu verwechseln sind die elektrochemischen Kondensatoren mit den sog. Elektrolytkondensatoren.

In einer Auftragung der Leistungsdichte als Funktion der Energiedichte, einem sog. Ragone-Plot, vgl. Abbildung 1, schließen diese Kondensatoren die Lücke zwischen Batterien bzw. Brennstoffzellen und herkömmlichen Kondensatoren (Elektrolyt-, Filmkondensatoren).

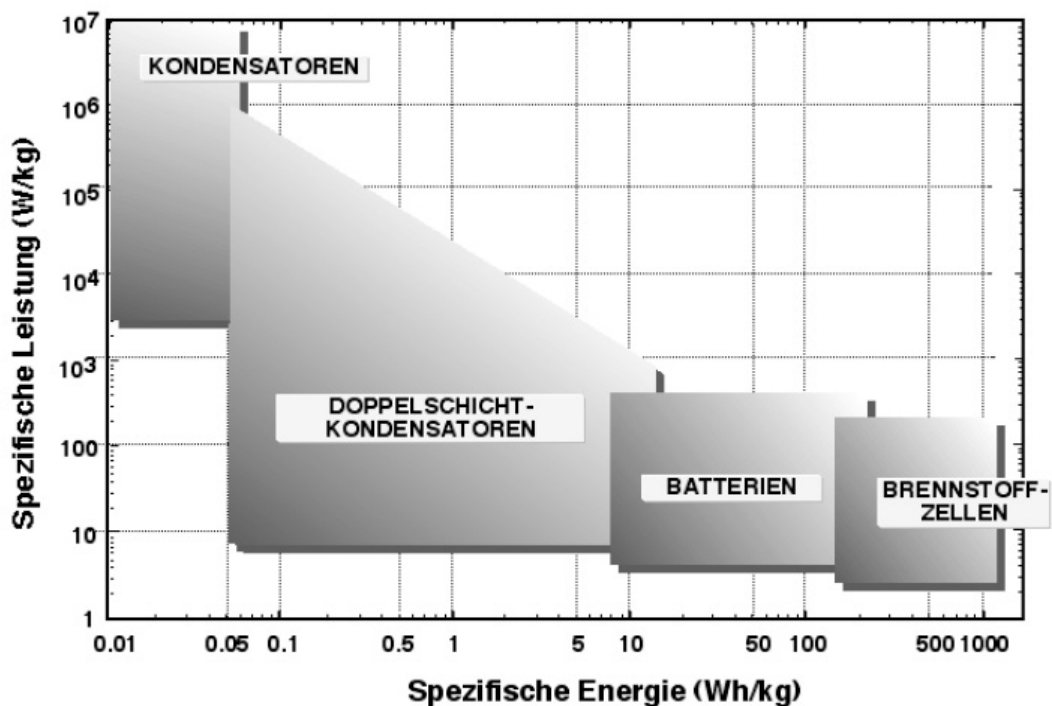


Abbildung 1: Relation zwischen spezifischer Leistung und spezifischer Energie verschiedener Speichersystemen (Ragone-Plot), aus [3].

EDLC besitzen eine sehr viel höhere Energiedichte als konventionelle Kondensatoren, können also im gleichen Volumen mehr Energie speichern. Auf der anderen Seite weisen sie eine höhere Leistung als Batterien auf und können so diese Energie viel schneller abgeben bzw. aufnehmen. Da in EDLC im Gegensatz zu Batterien die

Energiespeicherung nur durch nicht-Faradaysche, d.h. kapazitive, Prozesse stattfindet und im Idealfall keine Faradayschen Prozesse und damit auch keine irreversiblen Prozesse beteiligt sind, besitzen EDLC eine hohe Effizienz und eine um den Faktor 100 höhere Zyklenzahl als sekundäre Batterien [2]. Derartige Kondensatoren werden von Firmen unter Namen wie *UltraCap* (EPCOS), *BoostCap* (früher *Montena*, jetzt *Maxwell Technologies*), *GoldCap/UltraPower* (Panasonic), *NessCap*, oder auch *PowerStor* (Cooper Bussman) angeboten [4].

1.2 Einsatzmöglichkeiten von EDLC

Applikationen solcher Doppelschichtkondensatoren zielen aufgrund der Lage der EDLC im Ragone-Plot, d.h. hohe Leistungsdichte bei mittlerer Energiedichte im Vergleich zur Batterie bzw. Brennstoffzelle, überwiegend auf Leistungserhöhung zusammen mit Batterien oder Brennstoffzellen oder andererseits auf eine Erhöhung der Energie in Verbindung mit konventionellen Kondensatoren. Aber auch an Anwendungen mit vollständigem Batterieersatz ist gedacht.

Das „klassische“ Anwendungsgebiet der EDLC liegt in der Automobilindustrie im Bereich der Traktion von Hybrid- bzw. Elektrofahrzeugen, deren Anforderung, kurze Leistungsspitzen abfangen zu können, maßgeblich zur Entwicklung von Doppelschichtkondensatoren zu Beginn des letzten Jahrzehnts beigetragen hat. EDLC-Module können in Kombination mit Brennstoffzellen oder Batterien als Kurzzeitzwischenpeicher fungieren, der die Leistungsspitzen beim Beschleunigen und bei Bergfahrten abdeckt und zusätzlich beim Bremsen mithilfe von Generatoren ansonsten verloren gehende Energie wiedergewinnt. Dadurch wird einerseits die Batterie bzw. Brennstoffzelle von Leistungsspitzen entlastet, wodurch die Lebensdauer dieser Energiespeicher erhöht wird, und andererseits die Effizienz und damit die Reichweite derartiger Antriebssysteme vergrößert. Zudem kann das Batterie/Brennstoffzellenmodul dann kleiner und damit preiswerter dimensioniert werden. Ein Beispiel ist das kürzlich von *VW* und dem *Paul Scherrer Institut (PSI)*, Villigen (Schweiz), entwickelte Fahrzeugkonzept *HY.POWER* auf Basis eines *VW Bora*, dessen Elektroantrieb mithilfe von Wasserstoffbrennstoffzellen betrieben wird und bei dem die Kombination mit zwei Modulen aus 140 bzw. 142 1500 F-Doppelschichtkondensatoren durch geschicktes Energiemanagement eine Brennstoffersparnis von 15 % ermöglicht [5,6].

In Richtung Brennstoffersparnis und Reduzierung der Emissionen (Geräusche, CO₂) zielt auch die Kombination eines sogenannten dieselelektrischen Antriebes, wie er in

Lokomotiven seit langem eingesetzt wird, mit einer Bremsenergiespeicherung für Stadtbusse, beispielsweise durch die Firma *MAN Nutzfahrzeuge AG* in Zusammenarbeit mit *Siemens Transportation Systems* und *EPCOS* entwickelt [7]. Der Antrieb erfolgt über Elektromotoren, die durch einen Generator (mit Generator-Wechselrichter) gespeist werden, der vom Verbrennungsmotor angetrieben wird. Dadurch sind Motordrehzahl und Fahrgeschwindigkeit entkoppelt, so dass der Dieselmotor weitgehend unter optimalen, konstanten Bedingungen betrieben werden kann. Die Leistungsspitzen beim Beschleunigen liefern Doppelschichtkondensatoren, die durch generatorisches Bremsen und bei Teillast aufgeladen werden. Hier wird ebenfalls von einer 15%igen Brennstoffeinsparung berichtet. Das Konzept wird von *Siemens* als variables Modulsystem (*ELFA drive*) angeboten, bei dem mittelfristiges Ziel der Einsatz von Brennstoffzellen in Nahverkehrsbussen ist [8]. Energieeinsparung durch regeneratives Bremsen ist auch bei elektrisch betriebenen Eisenbahnen, Straßen- und U-Bahnen denkbar.

Kötz [3] sieht in naher Zukunft den voraussichtlich bevorzugten Einsatz der EDLC in neuen 42 V-Bordnetzsystemen im Automobilbereich als Booster der Batterie, um Leistungsspitzen abzufangen. Der zunehmende Bedarf von leistungsintensiven Zusatzaggregaten erfordert den Einsatz von Speichern mit hoher Leistungsdichte. Typische Kfz-Anwendungen mit hoher Kurzzeitleistung sind z.B. Servolenkung, die aktive Federung, elektromagnetische Ventilsteuerung, schnelle Heizsysteme, beispielsweise um die Betriebstemperatur von Abgaskatalysatoren möglichst schon beim Start des Motors zu erreichen, oder auch temperaturunempfindliche Startaggregate für Dieselmotoren [9].

Aber auch der Einsatz für unterbrechungsfreie Spannungsversorgungen zur Überbrückung kurzfristiger Ausfälle, vor allem für Industrie und Telekommunikation, wird vorgeschlagen.

Im Consumerbereich zielen die Anwendungen ähnlich wie für die Elektrotraktion auf eine Erhöhung der Leistungsdichte bei gleichzeitiger Schonung der Batterie. Viele Geräte benötigen jeweils kurzfristig hohe Leistungen, z.B. Handys mit kurzen Funkimpulsen oder der Blitz von Digitalkameras. Doppelschichtkondensatoren ermöglichen auch den Einsatz kleinerer bzw. preiswerterer Primärbatterien, da diese dann keine Leistungsspitzen erbringen müssen. Weitere mögliche Einsatzgebiete in diesem Bereich sind Laptops, PDAs, Haushaltsgeräte, kabellose Werkzeuge oder Spielzeuge [10].

Schließlich seien noch Einsatzmöglichkeiten im Bereich der regenerativen Energien genannt, etwa der Ausgleich von Leistungsschwankungen bei der Solarstromgewinnung [11] oder, gegenwärtig durch den Boom der Windenergieindustrie, der Flügelsteuerung von Windrädern [4].

1.3 Marktpotentiale

Damit sich Doppelschichtkondensatoren am Markt durchsetzen können, muss der Preis für Zellen bzw. Module bei mindestens gleichbleibender Qualität und Leistung in nächster Zeit gesenkt werden. EDLC stehen immer in Konkurrenz zu Batterien, bei denen vor allem Lithiumionenbatterien ebenfalls immer höhere Leistungsdichten bei hoher Energiedichte aufweisen [12]. Der angestrebte Preis für große EDLC mit ca. 2.5 kF mit einer Masse von ca. 500 g und einer Leistungsdichte von ca. 4 kW/kg liegt laut *Kötz* bei 30 US\$ oder 15 €/kW [3]. Eine Preisreduktion ist zunächst durch eine Verringerung der Produktionskosten möglich. Diese ist mit zunehmenden Produktionsmargen möglich, wenn dadurch die Kosten für die Elektroden sinken, deren Preis stark von der geordneten Menge abhängt [13]. Anzustreben sind nach *Kötz* Elektrodenkosten von 20 US\$/m² [3]. Ebenso sollte der Preis des Elektrolyten von 50 US\$/L halbiert werden. Zunehmende Produktionsautomatisierung wird den Preis ebenfalls senken. Niedrigere Produktionskosten und damit preiswertere Kondensatoren sind auch der Grund, warum *EPCOS* inzwischen zylindrische Kondensatoren in der preisgünstigeren, weil einfacher und besser automatisierbaren Wickeltechnik mit den damit leichter handhabbaren Pulverelektroden anbietet, obwohl eine zylindrische Bauform im Modul mehr Volumen pro Leistung und Energie benötigt als die prismatische [14]. Mit der Pulvertechnik gelang zugleich die Erhöhung der Nennspannung von 2.3 V auf 2.5 V.

Maxwell Technologies schätzt als stärksten wachsenden Markt für große Kondensatoren den Einsatz im Bereich der 42 V-Bordnetze im Automobilbereich mit einer Stückzahl von 10 Millionen im Jahr 2005 bei einem Marktanteil von 1 bis 1.5% [3].

Eine Preisreduktion ist indirekt auch dadurch möglich, dass kleinere und damit preiswertere Module bei gleicher Performance hergestellt werden können, wenn die Energiedichte bzw. Spannung der einzelnen Kondensatoren erhöht werden kann.

1.4 Ausblick

Da die Energiedichte eines Kondensators mit der Spannung quadratisch steigt, wird für die Realisierung kleinerer und somit preiswerterer Applikationsmodule eine Erhöhung der anlegbaren Spannung auf mindestens 3 V angestrebt. Die Anhebung der Energiedichte der EDLC durch eine höhere Spannung ist mit den momentan eingesetzten Elektrolyten jedoch nicht möglich. Elektrolyte, die bei guter Leitfähigkeit an den eingesetzten Elektrodenmaterialien ein möglichst großes Spannungsfenster, d.h. die angestrebten 3 V, aufweisen, sind Ziel gegenwärtiger Forschungsaktivitäten. Aber auch die Elektrodenmaterialien selbst bieten Verbesserungsmöglichkeiten, etwa Materialien mit zusätzlichen funktionellen Eigenschaften, vergrößerter Stabilität oder mit für einen Elektrolyten maßgeschneiderter Porenstruktur [3], vgl. hierzu Versuche von *Skeleton Technologies* [15,16].

Viele der derzeit käuflichen EDLC enthalten als Lösungsmittel Acetonitril (AN) [12], das aufgrund von Sicherheits- und Umweltaspekten ersetzt werden sollte, da im Brandfall oder bei Überhitzung giftige Gase wie HCN oder Stickstoffoxide freigesetzt werden können¹. Zellen mit auf AN basierenden Elektrolyten besitzen im Vergleich zu Zellen mit anderen bisher eingesetzten Elektrolyten aufgrund der niedrigen Viskosität und der daraus resultierenden hohen Leitfähigkeit auch bei tiefen Temperaturen niedrigere Widerstände [12] und höhere Energie- und Leistungsdichten. Einen AN-freien Kondensator bei mindestens gleich guter Performance oder mit nur kleinen Abstrichen anbieten zu können, wäre ein erheblicher Wettbewerbsvorteil. Ziel dieser Arbeit war unter anderem, einen AN-freien Elektrolyten mit hoher Spannungsstabilität, hoher Leitfähigkeit und ausreichender Löslichkeit des Salzes zu finden.

¹ Merck Sicherheitsdatenblatt, Stand 2002.

2 Doppelschichtkondensatoren

Gemeinsames Prinzip aller Typen von Kondensatoren ist die Speicherung elektrischer Energie durch Ladungstrennung. Die Möglichkeit der Speicherung elektrischer Energie wurde anhand der sog. Leydener Flasche in der Mitte des 18. Jahrhunderts entdeckt, als man versuchte, mit einem Generator erzeugte elektrische Energie in einem wassergefüllten Gefäß zu speichern und der Experimentator, der das Glas in der Hand hielt, einen Schlag bekam und bewusstlos wurde [17, S. 721 und 2, S. 1ff.]. Man entdeckte, dass man die Hand und den Elektrolyten durch eine beidseitige Beschichtung der Flasche mit einer Metallfolie ersetzen konnte. Dieser erste Kondensator, der zur Entwicklung der Plattenkondensatoren führte, war also mit einem Glasdielektrikum ausgestattet. Spätere Entwicklungen nutzten starre Metallplatten mit Luft als Dielektrikum oder isolierende Schichten aus Glimmer, Papier oder Polystyrol.

Das Prinzip, Energie in Form von Ladung in der Doppelschicht der Grenzfläche zwischen porösem Kohlenstoff und einem (wässrigem) Elektrolyten zu speichern, wurde erst sehr viel später, nämlich erstmals 1957 von *Becker* [18], aufgegriffen und patentiert [19]. Aus der Forschung an Elektrodenmaterialien aus hochporösen Kohlenstoffen für Brennstoffzellen zu Beginn der Sechziger hatte *SOHIO* (*Standard Oil Company*, Ohio) bereits die Idee für einen Energiespeicher für Elektrofahrzeuge mit derartigen Elektrodenmaterialien [20 bzw. 2, S. 184] und versuchte sie zu vermarkten [21,22]. Erst mit dem Interesse an Hybridfahrzeugen wurde die Idee der Doppelschichtkondensatoren zu Beginn des letzten Jahrzehnts wieder aufgegriffen und ein *DOE*-Entwicklungsprogramm mit kurz- und langfristigen Zielen bis 2003 initiiert [23].

2.1 Grundlegende Aspekte und Definitionen

2.1.1 Kapazität

Nach *Horowitz* und *Hill* [24] ist ein Kondensator ein Gerät mit zwei herausführenden Drähten, das der Gleichung (1)

$$Q = C \cdot U \quad (1)$$

gehört, d.h. die Ladung Q eines Kondensators ist proportional zur angelegten Spannung U . Der Proportionalitätsfaktor C wird als Kapazität des Kondensators bezeichnet und ist dementsprechend nach Gleichung (2) definiert.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (2)$$

Für die Ladung eines Kondensators gilt allgemein:

$$Q = \int I(t) dt . \quad (3)$$

Die Kapazität C eines Kondensators kann aus verschiedenen Experimenten bestimmt werden.

Aus der Lade- bzw. Entladekurve eines Kondensators kann für den galvanostatischen Fall, d.h. $I = \text{const}$ mit den Gleichungen (2) und (3) die Kapazität nach

$$C = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I dt}{U(t_2) - U(t_1)} = \frac{I \Delta t}{\Delta U} \quad (4)$$

erhalten werden.

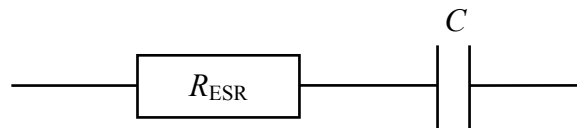


Abbildung 2: Einfaches Ersatzschaltbild, seriell RC -Element.

Für den Ladevorgang des einfachen Modells eines seriellen RC -Elements für einen Kondensator, vgl. Abbildung 2, gilt mit den Gleichungen (2) und (3) [2, S. 380]:

$$U = IR + \frac{1}{C} \int I dt , \quad (5)$$

$$UC = IRC + \int I dt . \quad (6)$$

Mit konstanter Spannung gilt:

$$\frac{d(UC)}{dt} = RC \frac{dI}{dt} + I = 0 . \quad (7)$$

Nach Variablentrennung und Integration ergibt sich

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \quad (8)$$

mit der Zeitkonstante $\tau = RC$.

Für die Entladekurve des Kondensators gilt:

$$U = U_0 \exp\left(\frac{-t}{RC}\right). \quad (9)$$

2.1.2 Energie

Führt man eine Laufzahl $0 < \lambda < 1$ ein, so gilt für U

$$U = \frac{\lambda Q}{C}, \quad (10)$$

und für die Energie G

$$dG = \frac{\lambda Q}{C} dQ, \quad (11)$$

$$\Delta G = \int_0^1 \frac{\lambda Q}{C} dQ = \int_0^1 \frac{\lambda Q}{C} Q d\lambda = \frac{Q^2}{C} \left[\frac{\lambda^2}{2} \right]_0^1, \quad (12)$$

$$\Delta G = \frac{Q^2}{2C}. \quad (13)$$

Mit $Q = C U$ ergibt sich also:

$$\Delta G = \frac{1}{2} C U^2. \quad (14)$$

Die im Kondensator speicherbare Energie ist also proportional zum Quadrat der angelegten Spannung. Da die Spannungsfenster von wässrigen Systemen bei 1.3 V bis 1.4 V [2, S. 347] liegen, muss auf nichtwässrige Elektrolytsysteme mit größeren Spannungsfenstern ausgewichen werden, wenn man hohe Energiedichten erreichen will. Mit passenden Elektrolyten, sprich Lösungsmitteln und Salzen, sollte man Spannungsfenster über 4 V hinaus erhalten können, siehe [2, S. 348] und [25].

Für die Praxis ist sehr häufig die auf die Masse bzw. auf das Volumen bezogene Energie eines Kondensators wichtig, die als massen- bzw. volumenbezogene Energiedichte angegeben wird. Entsprechendes gilt für die Leistung eines Kondensators.

2.1.3 Leistung

Die elektrische Leistung P ist allgemein definiert als das Produkt von Strom I und Spannung U . Da die Spannung eines Kondensators vom Ladungszustand abhängt, vgl. Gleichung (2), ändert sich bei gegebenem Widerstand beim Laden/Entladen die Spannung und damit auch der Strom [2, S. 436f.]:

$$P = I(t) U(t) \quad (15)$$

Die Leistung eines Kondensators hängt also vom Ladezustand ab.

Mit Gleichung (2) lässt sich die Leistung eines Kondensators auch folgendermaßen schreiben:

$$P = I(t) \frac{Q(t)}{C}. \quad (16)$$

Wegen

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C \frac{dU(t)}{dt} \quad (17)$$

erhält man eine Möglichkeit, die Leistung nur in Abhängigkeit von der Spannung anzugeben:

$$P = CU \frac{dU}{dt}. \quad (18)$$

Mit der Ladung

$$Q(t) = Q_i - \int_0^t I \, dt, \quad (19)$$

wobei Q_i die Anfangsladung zum Zeitpunkt $t = 0$ ist, erhält man für $U(t)$

$$U(t) = \frac{Q(t)}{C} = \frac{Q_i - \int_0^t I \, dt}{C}. \quad (20)$$

Die Leistung eines Kondensators bei galvanostatischer Entladung ergibt sich also durch Einsetzen in Gleichung (15) zu

$$P = I \frac{Q_i - \int_0^t I \, dt}{C}. \quad (21)$$

Für die maximale Leistung eines Kondensators kann mit dem Ersatzschaltbild von Abbildung 2 Gleichung (27) erhalten werden [2, S. 453], wobei die Anfangsspannung U_i durch den ESR gemindert wird:

$$U = U_i - IR_{ESR}. \quad (22)$$

Die zugehörige Leistung

$$P = IU_i - I^2 R_{ESR} \quad (23)$$

besitzt ein Maximum, wenn

$$\frac{dP}{dI} = 0 = U_i - 2IR_{ESR}, \quad (24)$$

d.h. für den Strom und die Spannung bei maximaler Leistung gilt

$$I_{\max P} = \frac{U_i}{2R_{ESR}} \text{ und damit } U_{\max P} = U_i - \frac{U_i}{2R_{ESR}} R_{ESR} = \frac{U_i}{2}, \quad (25), (26)$$

so dass sich mit $P = UI$ ergibt:

$$P_{\max} = \frac{U_i^2}{4R_{ESR}}. \quad (27)$$

2.2 Aufbau und Funktionsweise

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (EDLC) sind Energiespeicher, bei denen die Energie in Form von Ladung in der Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen porösen Elektroden und der Elektrolytlösung gespeichert wird, wenn man Gleichspannung anlegt. Bei der Doppelschicht wird der Ladungsüberschuss der elektronisch leitenden Elektrode durch einen Überschuss der entsprechenden Gegenionen kompensiert. Dieses Modell der Doppelschicht entspricht einem Plattenkondensator, solange keine Faradayschen Reaktionen auftreten.

Für Kapazität C eines Plattenkondensators gilt allgemein

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (28)$$

wobei ε die relative Dielektrizitätszahl des Dielektrikums, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, A die Fläche der Kondensatorelektroden und d der Abstand zwischen den Elektroden ist. Wie man sieht, ist die Kapazität indirekt proportional zu d und direkt proportional zur Elektrodenoberfläche A . Im Fall der Doppelschicht entspricht die Fläche A der zugänglichen Oberfläche der porösen Elektrode und d der Dicke der Doppelschicht. Je kleiner d , d.h. je dünner die Doppelschicht ist, desto höher ist die Kapazität der Elektrode. Bei konzentrierten Elektrolyten beträgt die Dicke der

Doppelschicht nur wenige Å. Dadurch erhält man beispielsweise für Graphit in wässriger Lösung Werte in der Größenordnung von $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [26], wobei ähnliche Werte für organische, aprotische Elektrolyte gefunden werden [27,28]. Diese Werte hängen jedoch stark von der Bestimmungsmethode ab, insbesondere in Zusammenhang mit der Bestimmung der Oberfläche der Materialien, vgl. Kapitel 2.3.

Der Schlüssel zu hohen Kapazitäten liegt in der Verwendung von Elektrodenmaterialien mit möglichst großen Oberflächen, die mit aktivierten, d.h. porösen Kohlenstoffen realisiert werden. Gängige Materialien weisen mit der BET-Methode bestimmte spezifische Oberflächen von 1000 bis $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ [19] auf.

Bei einer typischen spezifischen Kapazität von $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ergibt sich zusammen mit einer großen Oberfläche von beispielsweise 1000 m^2 eine massenbezogene Kapazität von 100 F/g für eine Elektrode [3].

EDLC bestehen jedoch stets aus einem Paar polarisierbarer Kohlenstoffelektroden, die naturgemäß in Serie geschaltet sind, so dass sich für einen Kondensator das in Abbildung 3 gezeigte differenzierte Ersatzschaltbild ergibt. Dieses lässt sich jedoch in das in Abbildung 2 gezeigte einfache Bild reduzieren, so dass das oben gesagte auch für EDLC gilt.

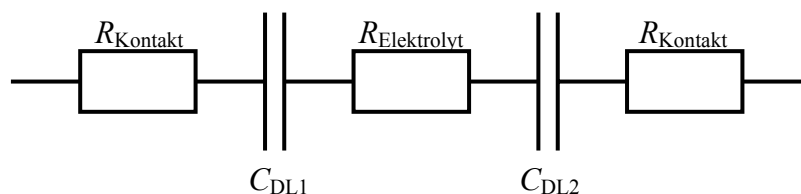


Abbildung 3: Ersatzschaltbild EDLC.

Für die Gesamtkapazität C von n in Serie geschalteten Kondensatoren gilt Gleichung (29).

$$\frac{1}{C} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \quad (29)$$

Daher ergibt sich bei zwei gleich großen Kondensatorelektroden unter Berücksichtigung der doppelten Masse für das Elektrodenmaterial eine spezifische Kapazität von nur $\frac{1}{4}$ der spezifischen Kapazität einer einzelnen Elektrode, im Beispiel also 25 F/g . Daher sollte bei spezifischen Kapazitätsangaben stets angegeben werden, ob sich die Spezifikationen auf eine einzelne Elektrode oder den Kondensator beziehen. Da die speicherbare Energie von der anlegbaren Spannung quadratisch abhängt, vgl. Gleichung (14), ist eine möglichst große elektrochemische Stabilität des Systems, d.h. des Elektrolyten an den Elektroden, besonders wichtig.

Da aber die deshalb bevorzugten Elektrolyte mit organischen Lösungsmitteln wesentlich niedrigere Leitfähigkeiten von maximal 50 mS/cm aufweisen als wässrige Elektrolyte, die Leitfähigkeiten bis zu 850 mS/cm zeigen [29], haben nichtwässrige Systeme einen höheren ESR, der nach Gleichung (27) die maximale Leistung herabsetzt. Die durch die höhere anlegbare Spannung gewonnene Energiedichte nichtwässriger Systeme wird also durch eine niedrigere maximale Leistungsdichte erkauft.

Die Leistungsdichte von gegenwärtigen Doppelschichtkondensatoren liegt bei 5 bis 15 kW/kg, die Energiedichte bei 8 bis 20 Wh/kg bezogen auf die Kondensatormasse, wobei diese Grenze nicht langzeitstabil erreicht wurde. Von der Automobilindustrie werden Energiedichten von 16 Wh/kg angestrebt. Mit diesem Wert ergäben sich bei einem Potential von 1 V und einer spezifischen Elektrodenfläche von 1000 m²/g eine Ladung von 54 F/g und eine Belegungsdichte von etwa 0.035 Elektronen pro Kohlenstoffatom [2, S. 439ff.].

Die technischen Aspekte der Doppelschichtkondensatoren, wie Aufbau und Herstellung, sind mit denen der Batterie, vor allem der Lithiumionenbatterie, vergleichbar. Eine Darstellung des Aufbaus eines EDLC zeigt das Schema in Abbildung 4. Neben Elektrolyt und Elektroden enthält ein Kondensator noch die Komponenten Gehäuse, Stromableiter für die Elektroden und Separator.

Der Stromableiter wird für die gleichmäßige Kontaktierung der Elektroden benötigt und dient für Pulvermaterialien als Träger. Neben guter Leitfähigkeit und Flexibilität muss das Material elektrochemisch inert sein. Aus Kosten- und Gewichtsgründen wird meist Aluminium für Leiter und Gehäuse eingesetzt. Bei der Wahl von Elektrolyten muss darauf geachtet werden, dass der Elektrolyt nicht zur Korrosion des Aluminiums führt. Da die schützende Oxidschicht nicht zerstört werden soll, muss ein potentieller Elektrolyt deshalb passivierende Eigenschaften besitzen.

Um Kurzschlüsse zwischen benachbarten Kondensatorelektroden zu vermeiden, muss ein Separator als Abstandshalter verwendet werden, wie er auch in Batterien eingesetzt wird. Der Separator sollte möglichst dünn und hochporös sein, um die ionische Leitung nicht zu behindern und den ESR niedrig zu halten. Übliche Materialien sind Papiere, Glasfasergewebe oder Kunststoffe.

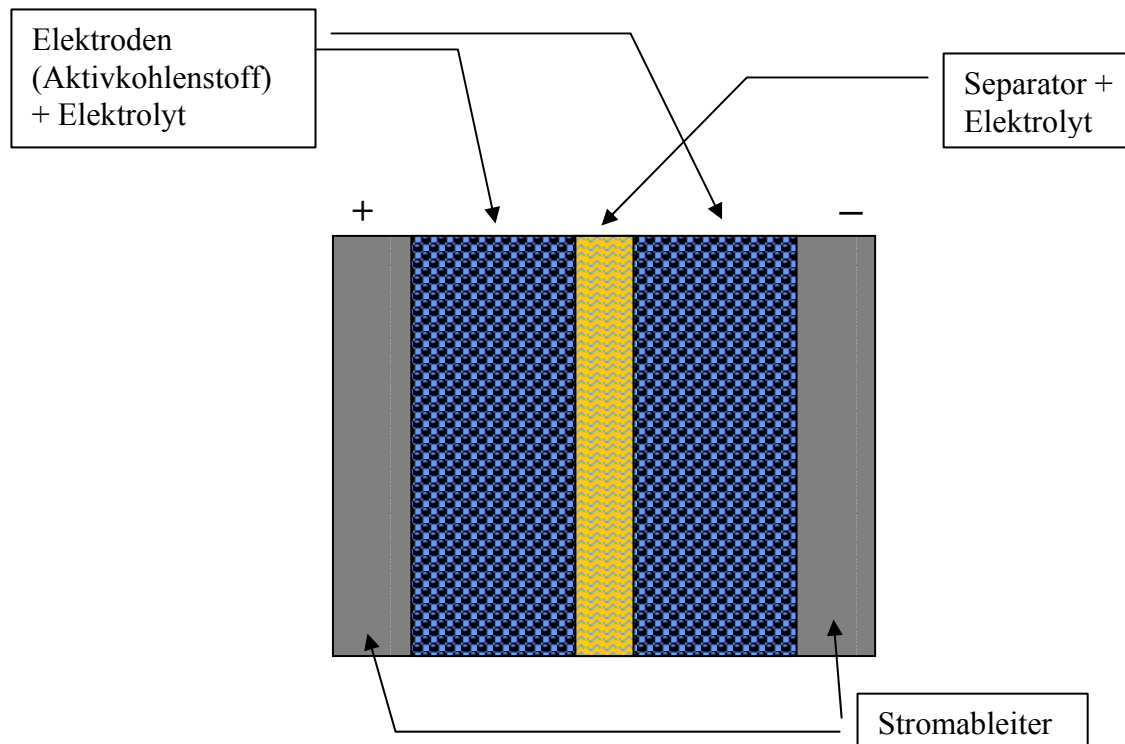


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines EDLC.

2.3 Elektrodenmaterialien

Als Elektrodenmaterial werden für EDLC aktivierte, poröse Kohlenstoffe mit großer Oberfläche eingesetzt. Kohlenstoffelektroden sind leicht polarisierbar, wenngleich ihre elektrische Leitfähigkeit stark von der Herstellungsweise abhängt. Der Vorteil der Aktivkohlenstoffe liegt darüber hinaus in der guten Zugänglichkeit, in der ausgereiften Herstellungstechnik, der im Vergleich zu anderen Materialien für elektrochemische Zellen niedrigen Herstellungskosten und ihrer Ungiftigkeit [30]. Sie sind in verschiedenen Formen erhältlich, als aktivierte Pulver, in Form von Kohlenstofffasern (engl. **activated carbon fiber**, ACF), die zu Filzen, Tüchern oder Papieren verarbeitet werden, als sog. Xerogele [31] oder Aerogele oder als neueste Entwicklung in Form sog. „nanotubes“ [32,33].

Die Materialien unterscheiden sich je nach Precursor und Herstellungsmethode in ihrer spezifischen, inneren Oberfläche, in Art und Konzentration der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, in der elektrischen Leitfähigkeit und in der Benetzbarkeit [34,35]. Die funktionellen Gruppen sind meist oxidisch, einige von ihnen, z.B. Chinon/Hydrochinon sind in der Lage, bis zu 10% Ladung in Form einer sog. „Pseudokapazität“ zu speichern.

Gegenwärtige Materialien sollen Oberflächen von $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ [32] bis $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ [36] aufweisen. Nach Gleichung (28) würde man erwarten, dass mit größerer Elektro-

denoberfläche automatisch eine größere massen- oder volumenbezogene Kapazität zu erreichen ist. Dies ist jedoch in der Praxis nicht der Fall und Kohlenstoffe mit einer gleich großen Oberfläche ergeben nicht unbedingt gleiche Kapazitäten. Erstens unterscheiden sich die Doppelschichtkapazitäten der Materialien je nach Herstellungsmethode des Materials und je nach verwendetem Elektrolyten und zweitens haben die durchschnittliche Porengröße und die Porengrößenverteilung des Materials eine entscheidende Bedeutung. Nach *IUPAC* werden die Poren nach ihrer Größe in Mikroporen (Porendurchmesser <2 nm), Mesoporen (2 bis 50 nm) und Makroporen (>50 nm) eingeteilt [37], die alle zur Oberfläche des Materials, die meist mit der BET-Methode bestimmt wird, beitragen, von denen jedoch nur ein Teil für den Elektrolyten zugänglich ist und damit die massenbezogene Kapazität des Materials mitbestimmt [38,39]. Wichtig für eine Optimierung der Porengrößen ist die Größenbetrachtung der (solvatisierten) Ionen. Da abgeschätzt wurde, dass N_2 -Moleküle eine ähnliche Größe besitzen wie hydratisierte OH^- oder K^+ -Ionen, wird geschlossen, dass für Stickstoff zugängliche Mikroporen bzw. Mesoporen ab einer Größe von 0.5 nm für die kleineren hydratisierten Ionen von wässrigen Elektrolyten zugänglich sind, während größere Ionen vornehmlich organischer Elektrolyte, beispielsweise NEt_4^+ mit 5 nm und BF_4^- mit 2 nm in PC, in die kleineren Poren nicht mehr eindringen können [30,38] und so das gleiche Material in organischen Elektrolyten niedrigere Kapazitäten aufweisen kann als in wässrigen Elektrolyten. Die Optimierung der Porengrößenverteilung für leichte Elektrolytzugänglichkeit ist ein wichtiges Thema der Forschung an neuen Elektrodenmaterialien [40-43]. Die Makroporen tragen nur sehr wenig zur Kapazität bei, sind jedoch für den Ionentransport innerhalb der porösen Struktur wichtig [27]. Die Existenz einer Porengrößenverteilung statt definierter, einheitlicher Poren führt zu einer Abweichung vom Transmissionline-Modell nach *de Levie* [44-46], näheres siehe [47,48].

2.4 Kondensatorelektrolyte

2.4.1 Optimierung des Spannungsfensters

Wie in Kapitel 2.1.2 gezeigt, muss für eine möglichst hohe Energiedichte des Kondensators die Spannung möglichst groß gewählt werden. Daher müssen hohe Anforderungen an die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten gestellt werden. Die Forschung auf dem Gebiet der Kondensatorelektrolyte orientiert sich im Wesentlichen an Erkenntnissen, die an den Elektrolyten für Lithiumionenbatterien gewonnen wurden.

Bei Vergrößerung des Spannungsfensters mit Lithiumsalzen kommt es zu Elektrointerkalationen, die bei Kondensatoren unerwünscht sind, so dass gegenwärtig Tetraethylammoniumsalze eingesetzt werden.

In Primär- und Sekundärlithiumbatterien werden seit langem anorganische Lithiumsalze verwendet. In den ersten Batterien wurden koordinativ gesättigte Molekülanionen benutzt, wie z.B. ClO_4^- . Bis heute werden BF_4^- , AsF_6^- und PF_6^- verwendet, d.h. Anionen aus Lewissäuren XF_n und der Lewisbase F^- . Die Salze besitzen große Spannungsfenster und werden deshalb auch als Tetraalkylammoniumsalze oder Lithiumsalze für elektrochemische Untersuchungen verwendet.

Im Bereich der Batterieforschung wurden in letzter Zeit viele Salze mit großen Anionen synthetisiert, die durch geeignete elektronenziehende Substituenten wie $-\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ und $-\text{CF}_3$ eine starke Ladungsdelokalisation aufweisen. Solche Salze zeigen niedrige Gitterenergien, kleine Ion-Ion-Wechselwirkungen und damit gute Löslichkeiten und relativ gute Leitfähigkeiten. Die meisten dieser Salze sind mit den Lösungsmitteln chemisch stabiler als die oben angeführten anorganischen Salze und besitzen im Allgemeinen eine sehr gute thermische Stabilität. Außerdem haben sie eine ausgezeichnete elektrochemische Stabilität [49]. Ein Beispiel ist das Lithium- bzw. das Tetraethylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [50]. Weitere Salze sind in [49] zusammengefasst. Unter diesen Salzen befinden sich auch die am Lehrstuhl entwickelten Chelatoborate [51-57].

2.4.2 Optimierung der Leitfähigkeit

Übersichtsartikel zu nichtwässrigen Elektrolyten finden sich in der Literatur [29,49,58-60]. Für die Leitfähigkeit κ und die molare Leitfähigkeit Λ gilt Gleichung (30)

$$\kappa = \Lambda n_e c, \quad (30)$$

wobei $n_e = \nu_+ z_+ = |\nu_- z_-|$ mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und den Ladungen der Ionen z_i ist.

Leitfähigkeits-Konzentrationskurven weisen stets ein Maximum auf, wenn die Löslichkeit des Salzes ausreichend groß ist [49, S.485]. Für Elektrolyte mit schwacher Assoziation kann das Maximum nach Molenat [61] ausgehend von Gleichung (30) folgendermaßen verstanden werden, wenn man Assoziationseffekte vernachlässigen kann:

$$d\kappa = n_e (\Lambda dc + c d\Lambda) = 0. \quad (31)$$

Leitfähigkeitsmaxima sind Ergebnis zweier gegenläufiger Effekte, nämlich einerseits der abnehmenden Beweglichkeit der Ionen bei Konzentrationszunahme des Salzes und andererseits der damit anwachsenden Ladungsdichte.

Da die Leitfähigkeit bzw. deren Maxima von den Ionenarten, dem Lösungsmittel, der Lösungsmittelzusammensetzung und der Temperatur abhängig sind, genügen auch Untersuchungen nicht, die nur an einem Konzentrationspunkt messen. Folglich müssen etwaige Leitfähigkeitsversuche mit aussichtsreichen Lösungsmittelgemischen nicht nur in der Lösungsmittelzusammensetzung, sondern auch mit unterschiedlichen Konzentrationen des Salzes bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, da sich die Maxima mit fallender Temperatur zu kleineren Werten verschieben [29,62].

Eine Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen und die erforderliche Datenreduktion gelingt besonders gut mit der Casteel-Amis-Gleichung [63]

$$\kappa = \kappa_{\max} \left(\frac{m}{\mu} \right)^a \exp \left[b(m - \mu)^2 - a \left(\frac{m}{\mu} - 1 \right) \right], \quad (32)$$

wobei m die Molalität, κ_{\max} die maximale Leitfähigkeit und μ die zu κ_{\max} gehörige Molalität darstellt, während a und b Konstanten ohne physikalische Bedeutung sind. Ausführlicher wird die Gleichung in den Literaturstellen [53,64,65], behandelt.

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten hängt von folgenden Parametern ab [49, S.487]:

- von der dynamischen Viskosität η und deren Temperaturabhängigkeit,
- den Ionenradien,
- bzw. den Radien der solvatisierten Ionen (Stokes-Radien),
- der Assoziationskonstante K_A des Salzes,
- der selektiven Solvation in Mischlösungsmitteln und
- der Konkurrenz von Solvation und Assoziation.

Allerdings beeinflussen sich diese Parameter in der Regel gegenseitig und können daher meist nicht unabhängig voneinander untersucht werden. Wenn man z. B. die Viskosität in binären Lösungsmittelgemischen durch die Änderung der Zusammensetzung beeinflusst, werden zugleich die Dielektrizitätszahl (DZ) und damit auch die Ion-Ion-Wechselwirkung und die Ionensolvatation verändert. Wenn dabei eines der Lösungsmittel eine stärkere Ionensolvatation aufweist, so werden auch die Stokes-Radien verändert.

Aus Untersuchungen des Einflusses von Viskosität, der Ionenradien und der Stokes-Radien von verschiedenen Salzen in PC [64] bzw. Methanol [29] kann geschlossen

werden, dass diese Elektrolyte *Stokes-Walden*-Verhalten zeigen, da Assoziationseffekte in diesen Lösungsmitteln eine zu geringe Rolle spielen. Die Auftragung von κ_{\max} gegen μ zeigt bei verschiedenen Temperaturen lineares Verhalten. κ_{\max} verschiebt sich mit abnehmender Temperatur ebenso wie mit abnehmender Viskosität des Lösungsmittels oder kleineren Stokes-Radien zu kleinerem μ .

Bei den in Frage kommenden Lösungsmitteln aus dem Anwendungsgebiet der Batterien gibt es zwei Typen von Lösungsmitteln: Lösungsmittel mit hoher DZ und hoher Viskosität und Lösungsmittel mit niedriger DZ und niedriger Viskosität. Mischen von derartigen Lösungsmitteln (engl.: *mixed solvent approach*) [64] stellt einen Kompromiss dar: Der Nachteil der hohen Viskosität von Lösungsmitteln wie PC oder EC wird durch die Zugabe von niedrig viskosen Lösungsmitteln wie DME oder DMC ausgeglichen. Demgegenüber steht die gleichzeitige Erniedrigung der Leitfähigkeit. Wenn man die Zusammensetzung so wählt, dass die Ionenassoziation vernachlässigbar bleibt, kann auf diese Weise eine Leitfähigkeitssteigerung von 100 % bei Raumtemperatur und bis zu 1000 % bei niedrigen Temperaturen erreicht werden [62].

Es gibt nach [49, S.490] drei Strategien zur Optimierung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten:

- „mixed solvent approach“,
- die Zugabe von Liganden, die Kationen oder Anionen partiell solvatisieren, vgl. Kapitel 7.3 in [49] über Assoziationseffekte in Lösungsmitteln, und
- die Veränderung der Anionen durch elektronenziehende Gruppen (-I-Effekt, z.B. F, CF₃) bzw. der Kationen durch elektronenschiebende Gruppen (+I-Effekt, z.B. Alkylreste), d.h. die Verschmierung der Ladung.

Acetonitril hat aufgrund seiner Eigenschaften, einer hinreichend hohen Dielektrizitätszahl (etwa 35.95 bei 25°C [29]) bei gleichzeitig niedriger Viskosität (0.342 cP bei 25°C [29]) für Elektrolyte besonders günstige Eigenschaften, ist jedoch aufgrund seiner Giftigkeit bedenklich. Sucht man einen Ersatz unter den Batterielösungsmitteln, muss man also unter Berücksichtigung des Gesagten Lösungsmittelgemische versuchen.

Um eine hohe Löslichkeit eines Salzes zu erhalten, muss dessen Gitterenergie erniedrigt und damit sein Schmelzpunkt gesenkt werden, was durch Verwendung größerer Ionen, Ladungsdelokalisation, d.h. Verschmierung der Ladung, und durch Störung des Gitters durch asymmetrische Ionen [66] erreicht werden kann. Wenn diese Effekte groß sind,

gelangt man zu den bei Raumtemperatur geschmolzenen Salzen, den „ionischen Flüssigkeiten“ [67].

Außer hoher Leitfähigkeit und großem Spannungsfenster sollte der Elektrolyt auch einen hohen Flüssigkeitsbereich und geringen Dampfdruck aufweisen und zudem ungiftig und preiswert sein. All diese Parameter können unterschiedlich gewichtet werden, so dass je nach Gewichtung der Optimierungsziele unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden, da sich die Parameter gegenseitig bedingen.

3 Zielsetzung der Arbeit

Damit sich Doppelschichtkondensatoren im breiten Einsatz durchsetzen können, ist es notwendig, die Kosten für derartige Module zu senken und ihre Effektivität (Qualität, Performance) zu steigern, siehe auch Kapitel 1.3 und 1.4. Eine Vergrößerung der anlegbaren Spannung würde durch eine erhöhte Energiedichte den Bau kleinerer und damit preiswerterer Module und zugleich eine Verbesserung der Performance ermöglichen.

In Zeiten eines gestiegenen Umweltbewusstseins und hinsichtlich des Einsatzes in Massenprodukten ist zunehmend auch die Ungiftigkeit eines solchen Elektrolyten ein wichtiges Kriterium, so dass aufgrund der Sicherheitsbedenken gegen das häufig eingesetzte Lösungsmittel AN [12] nach einem Ersatz dafür gesucht werden muss.

3.1 Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren

Im Rahmen des Projekts „Neuartige Elektrolyte für Energiespeicher, die auf dem Doppelschichteffekt basieren“, finanziert von den Firmen *EPCOS AG* und *Merck KGaA*, sollte ein neuer, möglichst patentfähiger und ungiftiger Elektrolyt für Doppelschichtkondensatoren entwickelt werden. Ein derartiger Kondensatorelektrolyt sollte nach Möglichkeit hinsichtlich seiner physikalischen (Leitfähigkeit der Lösung, Löslichkeit des Salzes) und elektrochemischen Eigenschaften im Kondensator (ESR-Verhalten, Kapazität, Verlustströme) nicht hinter dem derzeit von der Firma *EPCOS* verwendeten Elektrolyten zurückbleiben. Eine Erhöhung der Spannung in den Kondensatoren von *EPCOS* über 2.5 V über längere Zeit hinaus ist mit dem eingesetzten Elektrolyten, Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEABF_4) in AN (Standardelektrolyt), bisher nicht möglich.

An potentielle Elektrolytkandidaten wurden daher folgende Bedingungen gestellt:

- hohe Leitsalzkonzentration auch bei tiefen Temperaturen, d.h. hohe Löslichkeit und Stabilität von > 0.9 molaren Lösungen bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- Leitfähigkeit bei Raumtemperatur $\geq 25\text{ mS/cm}$,
- Spannungsfenster $> 2.5\text{ V}$,
- großer Flüssigkeitsbereich,
- niedriger Dampfdruck,
- gute Verträglichkeit mit den Kondensatordichtungen,
- niedriger Preis und
- Ungiftigkeit bzw. Umweltverträglichkeit.

Da AN als Lösungsmittel eine relativ hohe Dielektrizitätszahl bei gleichzeitig niedriger Viskosität aufweist, was für die Leitfähigkeit von Salzen erhebliche Vorteile bringt, ist ein Ersatz dafür unter den organischen Lösungsmitteln schwer zu finden. Daher kamen für die neu zu entwickelnden organischen Elektrolyte fast nur Lösungsmittelgemische, vgl. Kapitel 2.4.2, als Ersatz in Frage.

Als LM mit hoher DZ (aber auch hoher Viskosität) boten sich nach den Kenntnissen der Elektrolytentwicklung für Lithium-Batterien wegen ihres großen Spannungsfensters γ -Butyrolacton (GBL), Propylencarbonat (PC) und Ethylencarbonat (EC) an; als Lösungsmittel niedriger DZ gepaart mit geringerer Viskosität sollten Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylacetat (EA) und 1,3-Dioxolan (DIOX) benutzt werden.

Die ebenfalls ins Auge gefassten Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) und 1,4-Dioxan (DON) wurden während des Projektes bereits frühzeitig aufgrund ihrer problematischen elektrochemischen Eigenschaften ausgeschlossen.

In den Vorarbeiten [68,69] gelang es nicht, mit TEABF_4 und den gewählten Lösungsmitteln einen Elektrolyten mit ausreichender Löslichkeit herzustellen. Schlussfolgernd muss bei einem Ersatz von AN auch ein anderes Salz eingesetzt werden.

3.2 Neue Salze

Es sollten sowohl bereits bekannte als auch neue, möglichst patentfähige Salze hinsichtlich der Einsatzmöglichkeit in EDLCS untersucht und nach den obigen Kriterien bewertet werden. Um den Effekt der Assoziation auf die Leitfähigkeit möglichst gering zu halten, sollten die Salze hinreichend große Ionen, deren Ladung möglichst gut delokalisiert sein sollte, aufweisen. Dieser Aspekt ist wegen der Assoziation bei Lösungsmitteln niedriger DZ besonders wichtig. Allerdings führt ein großer Ionenradius wegen der Reibung zu niedrigen Beweglichkeiten. Bei der Optimierung müssen diese Ansätze gegeneinander abgewogen werden.

Um die elektrochemische Stabilität eines Salzes in Lösungsmitteln abschließend beurteilen zu können, ist eine hohe Reinheit des Salzes wie auch des Lösungsmittels notwendig. Ein wesentlicher Punkt bei der Suche nach neuen Salzen ist also auch die Suche nach effizienten Reinigungsmethoden bzw. Synthesewegen, die möglichst keine Verunreinigungen verschleppen. Angefügt sei, dass Reinheit im Sinne von „elektrochemisch-rein“ zu verstehen ist, was eine wesentlich höhere Anforderung ist als „NMR-rein“, da oft kleinste Verunreinigungen zu irreversiblen Prozessen, z. B. dem Verstopfen der Poren in den Elektroden, führen können. Reinigung von Elektrolytsalzen ist sehr zeitaufwändig und wird oft unterschätzt. So ist aus der Literatur, hauptsächlich aus Patenten, eine Vielzahl von Reinigungsverfahren für die Klassiker unter den Leitsalzen für Lithiumbatterien, LiPF_6 und LiBF_4 , bekannt. Es dauerte viele Jahre, bis „reine“ Salze erhältlich waren.

Als Kationen für die Salze, die in EDLCs eingesetzt werden sollten, kamen unverbrückte und zyklische Tetraalkylammoniumionen und zweifach substituierte N,N'-Alkylimidazoliumionen in Betracht. Da die Verwendung von N,N'-Diethyldiazoniabicyclo-octanbis(tetrafluoroborat) für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren veröffentlicht wurde, wurden auch einfach und mehrfach verbrückte Diammoniumionen ins Auge gefasst, so dass auch 2-1-Elektrolytsalze versucht werden sollten.

Als Anionen sollten zunächst Spiroborat- und Spirophosphationen eingesetzt werden, im Verlauf kamen auch Trifluoracetate und Triflate hinzu.

3.3 Entwicklung von Messmethoden

Eine der Aufgaben, die gelöst werden musste, ist die möglichst zuverlässige Bestimmung der Spannungsfenster der eingesetzten Salze bzw. Elektrolyte an realen Materialien für Kondensatorelektroden, d.h. Kohlenstoffmaterialien.

Bei der klassischen Methode zur Bestimmung des Spannungsfensters, der linearen bzw. zyklischen Voltammetrie, kommt es durch nicht definierte Standards, ab denen eine Zersetzung angenommen wird, zu nicht vergleichbaren Werten [49,66].

Selbst wenn dieses Problem gelöst wäre, sind die mit klassischen Testelektroden (GC, Pt) bestimmten Spannungsgrenzen nicht auf das reale System eines Kondensators mit Aktivkohlenstoffelektroden übertragbar, da sich die Materialien zu sehr voneinander unterscheiden und insbesondere unterschiedliche katalytische Eigenschaften haben. So ist z.B. bekannt, dass die Zersetzungsspannungen von Elektrolytlösungen vom Arbeitselektrodenmaterial abhängen.

Mit der herkömmlichen Voltammetrie ist zudem die Stabilitätsbestimmung an realen Kondensatormaterialien nicht möglich, da nicht-Faradaysche, kapazitive Ströme auftreten, die im Verhältnis zu den Faradayschen Strömen der Zersetzungsprozesse groß sind und diese überdecken.

Zum anderen sind die Stabilitätswerte von nichtwässrigen Systemen in der Literatur häufig nicht miteinander vergleichbar, da das Referenzpotential nicht gut definiert ist. Es besteht immer noch Bedarf an einer zuverlässigen Referenzelektrode für nichtwässrige Systeme. Häufig werden lediglich Pseudoreferenzelektroden, wässrige Referenzelektroden mit Salzbrücken, bei denen das Diffusionspotential leicht 200 mV betragen kann, oder Silberreferenzelektroden, deren Potential stark lösungsmittelabhängig ist, eingesetzt. Diffusionspotentiale, die schwer zu bestimmen sind, sollten nach Möglichkeit vermieden werden. Eine Referenzelektrode sollte Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln vergleichbar machen, dabei jedoch noch einfach und leicht zu konstruieren sein und zudem nicht durch Diffusion die Lösung verunreinigen können.

Für die anlegbare Spannung an den Kondensator ist nicht nur die Kenntnis des Spannungsfensters von Bedeutung, entscheidend ist auch die Lage des Ruhepotentials der Kondensatorelektroden im jeweiligen Elektrolyten. Hier zeigt sich die Bedeutung einer zuverlässigen Referenzelektrode.

4 Apparative Ausstattung und Messmethoden

In diesem Kapitel werden zum einen die Methoden und Apparaturen vorgestellt, die zur elektrochemischen Untersuchung der Salze und der damit hergestellten Elektrolyte eingesetzt wurden. Zum anderen werden Messmethoden und Apparaturen zur Charakterisierung von Kondensatoren diskutiert, die mit den neuen Elektrolyten befüllt werden. Bei den elektrochemischen Messmethoden handelt es sich um Leitfähigkeitsmessungen und zyklische Voltammetrie (CV). Neues bei den Messmethoden, d.h. die Stabilitätsbestimmung an realen Elektrodenmaterialien nach *Jow*, die eine modifizierte CV-Methode darstellt, die Referenzelektroden und die Betrachtung der Ruhepotentiale werden in Kapitel 5 wiedergegeben.

Die analytischen Methoden, die zur chemischen Charakterisierung der neuen Salze und Lösungsmittel eingesetzt wurden, wie NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F), Massenspektroskopie, Elementaranalyse und Wassergehaltsbestimmung, werden in Kapitel 6 vorgestellt.

4.1 Allgemeine apparative Ausstattung

4.1.1 Handschuhkasten

Für die Arbeiten mit den Salzen und Lösungsmitteln unter Inertgasatmosphäre stand ein Handschuhkasten der Firma *Mecaplex GB80* zur Verfügung, der mit Stickstoff (*Linde*, 5.0) betrieben wird. Mithilfe von Molsieb und BTS-Katalysator wird der Wassergehalt <2 ppm und der Sauerstoffgehalt <5 ppm gehalten. Der Wassergehalt wird kontinuierlich mit einem *Aquanal*-Gerät, Firma *Kurt Gerhard*, Blankenbach, der Sauerstoffgehalt mit einem O_2 -Analyzer von *MBraun* kontrolliert.

Für Arbeiten mit Lithiummetall wurde ein Handschuhkasten der Firma *MBraun* (Typ *MB150BG*) verwendet, mit dem Arbeiten unter Argon (*Linde*, *Ar 4.6*) durchgeführt

werden können. Das Argon kann zusätzlich zur Wasser- und Sauerstoffreinigung (Wassergehalt <1 ppm bzw. Sauerstoffgehalt <5 ppm) mithilfe eines 740°C heißen Titanschwammes von Stickstoffresten befreit werden, so dass Lithiumnitridbildung vermieden werden kann.

4.1.2 Potentiostaten und Impedanzmessgeräte

Für die elektrochemischen Messungen, wie Zyklovoltammetrie, Chronoamperometrie und Impedanzmessungen, gab es zwei Messplätze, zum einen ein *IM6* der Firma *Zahner Elektrik*, Kronach, zum anderen ein *Autolab PGSTAT30* der Firma *ECO Chemie BV*, Utrecht/Niederlande (Vertrieb in Deutschland durch *Deutsche Metrohm GmbH*, Filderstadt). Beide Geräte können sowohl als Potentiostat, als Galvanostat, sowie als Impedanzmessgerät eingesetzt werden.

4.1.2.1 Zahner IM6

Das Gerät besitzt einen integrierten, digital gesteuerten Potentiostaten und eine Impedanzmesseinheit. Die Gerätesteuerung erfolgt mit einem PC über eine *Flink*-Karte. Der Potentiostat besitzt einen Bereich von $\pm 4\text{ V}$ gegen die Referenzelektrode, mit einem Pufferverstärker sind $\pm 10\text{ V}$ realisierbar. Gegen die Gegenelektrode sind max. 12 V anlegbar. Mit der von *Zahner* entwickelten *Thales*-Software können die gängigen elektrochemischen Experimente wie zyklische Voltammetrie und Impedanzspektroskopie durchgeführt werden.

4.1.2.2 Autolab PGSTAT30

Mit dem *Autolab PGSTAT30* können unterschiedlichste voltammetrische, amperometrische und impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt werden. Zur Impedanzmessung ist ein *FRA2*-Modul implementiert; für automatisiertes Arbeiten ist ein *Multiplex*-Modul (*MUX*) mit vier Kanälen vorhanden, mit dem Messungen an verschiedenen Messzellen mithilfe von programmierbaren „projects“ nacheinander abgearbeitet werden können. Für Messungen mit großen Strömen bis zu 10 A ist zusätzlich ein Booster (*BSTR10A*) vorhanden. Allerdings darf der Booster nicht mit dem Multiplex-Modul zusammen betrieben werden. Die Bedienung erfolgt mit einem PC (Betriebssystem *Windows NT*) mit der *GPES*-Software bzw. der *FRA*-Software (für Impedanzmessungen) des Herstellers, beide in der Version 4.9, über eine ISA-Karte.

4.1.3 Kondensatortestsystem

Für die Messungen an realen Kondensatoren stand ein Batterietestsystem der Firma *BaSyTec GmbH* mit sechs Messkanälen zur Verfügung. Das Gerät besitzt einen modularen Aufbau mit einer zentralen Stromversorgung, zwei 32 Bit-Prozessorkarten und sechs Analogkarten, die die Messdatenerfassung und die Endstufen beinhalten. Da Messungen an Doppelschichtkondensatoren schnell sein müssen (siehe Kapitel 4.3.5) und die verfügbare Rechenleistung jeder CPU dynamisch auf die Messkanäle verteilt wird, werden in der vorhandenen Ausführung des Geräts pro Prozessorkarte nur drei Kanäle gesteuert. Die technischen Daten der Messkanäle sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die minimale Periodendauer ist bei Betrieb nur eines Messkanals mit $350\ \mu\text{s}$, der Eingangswiderstand der Spannungsmessung $>10^8\ \Omega$ angegeben.

Tabelle 1: Technische Daten der Messkanäle des *BaSyTec*.

	Spannungsbereich	Strombereich
Spannungsbereich	$\pm 5\ \text{V}$	10 A
Auflösung	0.2 mV	0.4 mA
Genauigkeit der Hardware	$\pm 0.05\ \% (\pm 2.5\ \text{mV})$	$\pm 0.05\ \% (\pm 5\ \text{mA})$

Die Bedienung des Geräts erfolgt vollständig mithilfe eines PCs, der die CPUs des Messgeräts wahlweise über eine V24-Schnittstelle (bis zu vier Controllerkarten) oder über Ethernet (10BaseT, beliebig viele Controllerkarten) ansprechen kann. Für die Messungen wurde die Steuerung über Ethernet realisiert.

Die Steuerung der Messungen wurde mit einem PC mit *Windows 2000* Betriebssystem über die jeweils aktuelle Version des datenbankbasierten Programms *BaSyTec Puls* (Version 1.9 bis Version 3.2.1.2) durchgeführt. Bei den Updates wurde eine verbesserte Spannungsregelung, die Berechnung von Widerständen (R_{AC} und R_{DC}) und die Berechnung der Kapazität von Prüflingen implementiert, näheres siehe Kapitel 4.3.5.

4.1.4 Lösungsmittel

Für alle elektrochemischen Untersuchungen wurden Lösungsmittel (LM) ausschließlich in der Qualität *Selectipur*[®] von *Merck* eingesetzt. Für alle Arbeiten sowie die Lagerung der LM wurde der Handschuhkasten verwendet. Der Wassergehalt wurde sicherheits halber mit der Methode nach Karl-Fischer, vgl. Kapitel 6.6, kontrolliert, obwohl die Lösungsmittel bereits firmenseitig kontrolliert wurden. Typische Wassergehaltswerte sind in Tabelle 2 aufgelistet. Anzumerken ist, dass Werte $<10\ \text{ppm}$ unter der Nachweisgrenze des Geräts liegen.

Tabelle 2: Wassergehalt der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Abk.	Wassergehalt / ppm
Acetonitril	AN	20
γ -Butyrolacton	GBL	44
Diethylcarbonat	DEC	13
Dioxolan	DIOX	40
Dimethylcarbonat	DMC	8
Ethylacetat	EA	8
Ethylmethylcarbonat	EMC	9
Methylacetat	MA	11
Propylencarbonat	PC	6

4.2 Methoden zur Untersuchung von Elektrolyten

4.2.1 Leitfähigkeitsmessungen

Die spezifische Leitfähigkeit von Elektrolyten ist ein bestimmender Parameter für die Qualität von Elektrolytlösungen für Doppelschichtkondensatoren, da sie nach der Literatur [2] im Wesentlichen die Zeitkonstante (vgl. Kapitel 2.2) und damit die mögliche Lade-/Entladegeschwindigkeit, also auch die Leistungsdichte, bestimmt. Die Leitfähigkeiten der untersuchten Systeme wurden in Abhängigkeit von Salzkonzentration und Temperatur untersucht.

4.2.1.1 Messprinzip

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird ermittelt, indem man den Widerstand der Lösung R bestimmt. Für Präzisionsmessungen wird der Widerstand bei Wechselstrom hierbei frequenzabhängig im Bereich von 920 Hz bis 10 kHz gemessen und auf unendliche Frequenz extrapoliert, um die Elektrodenpolarisation zu korrigieren. Über den Widerstand R wird die spezifische Leitfähigkeit κ gemäß

$$\kappa = B \frac{1}{R} \quad (33)$$

für jede Lösung bei jeder gemessenen Temperatur ermittelt. Hierzu ist die Kenntnis der Zellkonstanten B jeder Messzelle notwendig, vgl. Kapitel 4.2.1.4.

4.2.1.2 Die Thermostatenanlage

Die Messung der Leitfähigkeiten der Elektrolyte erfolgte in einer am Lehrstuhl konzipierten Anlagen [70]. Teil der Anlage ist ein Präzisionsthermostat, der eine Temperaturkonstanz von ± 5 mK liefert. Der Kern der Anlage besteht aus einem isolierten Thermostatenbad, das mit Silikonöl (*Baysilon M5*, Bayer AG) gefüllt ist. Der Temperatur-

bereich des Thermostaten liegt zwischen -50°C und $+50^{\circ}\text{C}$. Im Wesentlichen besteht die Regelung des Thermostaten aus einem Heizer, einem vorgeschalteten Kryostaten, dessen Kühlleistung mit einem Nadelventil konstant vorgegeben wird, und der Temperaturregelung. Diese wird realisiert durch ein Pt-Widerstandsthermometer, eine Wheatstone-Brücke, über die durch eine Widerstandsdekade ein der Temperatur entsprechender Widerstand voreingestellt wird, und mithilfe eines PID-Reglers, der den aus der Abweichung des Widerstandes des Thermometers vom Dekadenwiderstand (Solltemperatur) resultierenden Strom in ein Spannungssignal umsetzt. Dieses wird an den Heizer, einen Leistungsverstärker (*Oltronix Power Supply P60-10R*), gegeben, der die Leistung einer Heizspirale im Thermostatenbad steuert. Der mit Ethanol als Thermostatenflüssigkeit betriebene Kryostat wird 15°C unter der Solltemperatur eingestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Thermostatenanlage findet sich in [70]. Die Eichung des Thermometers, d.h. Festlegung der einzustellenden Widerstände für verschiedene Temperaturen, wurde mit einem *F250MkII Precision Thermometer* von *ASL (Automatic Systems Laboratories)* und einem kalibrierten Platinwiderstandsthermometer (*T100-250-D*) durchgeführt, das eine absolute Temperaturgenauigkeit von $\pm 25\text{ mK}$ aufweist. Zunächst wurde für die verschiedenen Messtemperaturen (25°C bis -35°C in 10 K -Schritten) der bei früheren Eichungen ermittelte Widerstand für jede Temperatur eingestellt. Dieser wurde dann korrigiert, bis die mit dem Präzisionsthermometer ermittelte Temperatur mit der Solltemperatur übereinstimmte.

4.2.1.3 Die Leitfähigkeitsmessbrücke

Die Leitfähigkeitsmessbrücke [70] besteht aus einer symmetrischen Wheatstone-Brücke mit Wagnerschem Hilfszweig, einem Sinusgenerator mit fest einstellbaren Frequenzen von 30 Hz bis 10 kHz und einer Widerstandsdekade, mit der Widerstände von $500\text{ }\Omega$ bis $100\text{ k}\Omega$ abgeglichen werden können. Die Impedanz wird über den Abgleich von Widerstand und Kapazität gemessen. Da der Ohmsche Widerstand eines Elektrolyten nicht direkt gemessen werden kann, wird die serielle Anordnung von Elektrolytwiderstand R_E und Kapazität C_{DL} in eine Parallelschaltung (R, C) transformiert. Die Abgleichbedingungen [70] lauten dann bei einer Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$:

$$R_E = \frac{R}{1 + (\omega R_E C_{DL})^{-2}}, \quad (34)$$

$$C = \frac{C_{DL}}{1 + (\omega R_E C_{DL})^{-2}}. \quad (35)$$

4.2.1.4 Die Leitfähigkeitszellen

Für die Leitfähigkeitsmessungen an den untersuchten, konzentrierten Elektrolyten wurden Kapillarmesszellen [71], vgl. Abbildung 5, verwendet. Die Leitfähigkeitszellen bestehen aus einem U-Rohr aus Glas, bei der die eigentliche Messzelle mit zwei eingeschmolzenen Platinringeletroden auf einer Seite des Rohres angeordnet ist. Die befüllten Zellen werden mit Schliffkappen verschlossen. Der Vorteil dieser Zellenkonstruktion ist das kleine Probenvolumen von etwa 2 bis 3 mL, so dass nur sehr wenig Salz zur Messung benötigt wird, was vor allem bei den selbst hergestellten Salzen von Bedeutung ist.

Zur Messung werden diese Messzellen in einen als Halterung fungierenden Plexiglasdeckel eingesetzt und in den Thermostaten eingebracht. In dieser Halterung können bis zu zehn dieser Messzellen zugleich untergebracht und über einen niederohmigen *Tettex*-Schalter angesteuert werden.

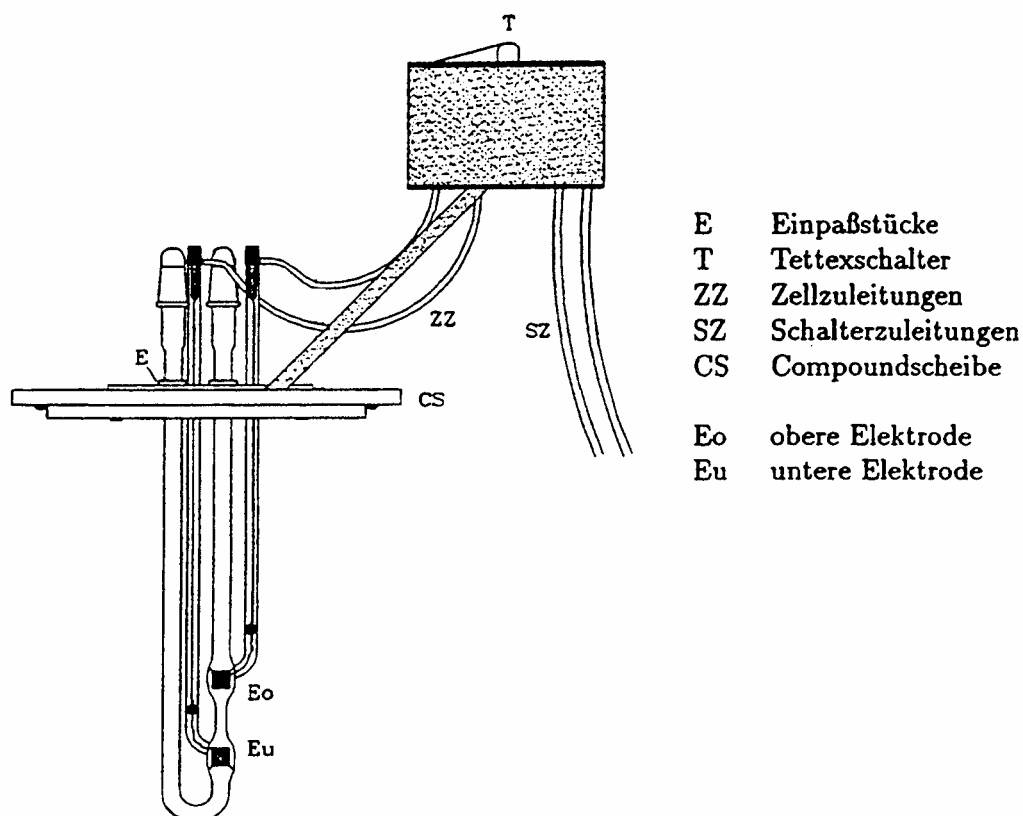


Abbildung 5: Skizze der Kapillarzellen mit Halterung, aus [72].

Sechs Messzellen (Messzellen 1 bis 6) waren zu Beginn bereits vorhanden, deren Zellkonstanten B von *Carl* [72] mithilfe der Methode der Kreuzzeichnung [73] durch Vergleich mit anderen Zellen mit ähnlichen, genau bekannten Zellkonstanten ermittelt worden waren. Bei einer Kreuzzeichnung werden die Zellen jeweils mit derselben Lösung

befüllt und die Widerstände gemessen. Da die Leitfähigkeit der Lösung in allen Zellen gleich ist, können die jeweiligen Zellkonstanten B der Zellen mithilfe der Zellkonstante einer Vergleichszelle B_{bekannt} , mit deren Widerstand R_{bekannt} und mit dem jeweils gemessenen Widerstand nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$B = R \frac{B_{\text{bekannt}}}{R_{\text{bekannt}}} \quad (36)$$

Die Zellkonstanten der sechs Zellen wurden gegeneinander durch zweimalige Kreuzzeichnung bei 25°C unter Verwendung von etwa 0.5 molaler Lösung von TEABF₄ in AN überprüft.

Es wurden weitere fünf Leitfähigkeitszellen in der Glasbläserwerkstatt angefertigt, so dass zehn Lösungen gleichzeitig vermessen werden können und zusätzlich eine Ersatzzelle vorhanden ist. Die Zellkonstanten der verwendeten Zellen wurden durch dreimalige Kreuzzeichnung mithilfe von etwa 0.9 molarer TEABF₄-Lösung in AN bei 25°C bestimmt. Die ermittelten Zellkonstanten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zellkonstanten der verwendeten Leitfähigkeitszellen.

Zelle	B / cm^{-1}	$\Delta B / \text{cm}^{-1}$	$\Delta B/B$ in %
1 ²	27.828	0.050	0.18
2	38.245	0.044	0.12
3	47.780	0.065	0.14
4	57.506	0.083	0.14
5	65.17	0.11	0.16
6 ²	89.62	0.15	0.16
7	47.402	0.076	0.16
8	52.300	0.084	0.16
9	50.816	0.081	0.16
10	50.983	0.080	0.16

4.2.1.5 Allgemeines zu Durchführung und Auswertung

Die Leitfähigkeitszellen wurden zunächst mehrfach mit destilliertem Wasser und Aceton p.a. gereinigt, im Vakuumtrockenschrank bei 60°C ausgeheizt und anschließend in den Handschuhkasten überführt.

² Zelle wurde beschädigt und repariert.

Alle Lösungen wurden im Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre mithilfe einer Oberschalenwaage (Wiegegenauigkeit ± 0.02 g) hergestellt. Für Untersuchungen mit Lösungsmittelmischungen wurden zunächst die Lösungsmittel in benötigter Menge in einer Laborglasflasche eingewogen. Alle angegebenen Verhältnisse der Lösungsmittelmischungen sind Stoffmengenverhältnisse. Für jede Lösung wurde die benötigte Masse an Salz und mithilfe einer *Hamilton*-Spritze Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch in ein Präparateglas mit Schraubverschluss eingewogen. Anschließend wurden die Leitfähigkeitszellen im Handschuhkasten mit einer *Hamilton*-Spritze befüllt, verschlossen und in den Thermostaten überführt. Entsprechend der Vorgehensweise sind alle Konzentrationen in Molalität angegeben.

Da die Leitfähigkeitsbestimmungen wegen der geringeren Anforderungen keine Präzisionsmessungen sein sollten und die Lösungen mit einer Oberschalenwaage hergestellt wurden, wurde die Frequenzabhängigkeit der Widerstände vernachlässigt und stets bei 6.5 kHz gemessen.

Die Leitfähigkeitswerte κ in Abhängigkeit von der Molalität m können mit der *Casteel-Amis*-Gleichung [63], vgl. Kapitel 2.4.2,

$$\kappa = \kappa_{\max} \left(\frac{m}{\mu} \right)^a \exp \left[b(m - \mu)^2 - a \left(\frac{m}{\mu} - 1 \right) \right] \quad (32)$$

zu Interpolationszwecken gefittet werden. Dabei steht von den vier Parametern κ_{\max} [mS/cm] für die maximale Leitfähigkeit und μ [mol/kg] für die zugehörige molale Konzentration am Maximum; zwei weitere Parameter, a und b , sind ohne physikalische Bedeutung. Die nichtlinearen Ausgleichsrechnungen wurden mit *Microcal Origin*® von *Microcal Software Inc.* durchgeführt. Die bei den Fitparametern der einzelnen Auswertungen angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.

4.2.2 Zykl voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie (CV), kurz Zykl voltammetrie, wird der Strom registriert, der aufgrund eines angelegten Dreieckpotentials an der Arbeitselektrode auftritt; die Methode hatte in Deutschland den sehr angemessenen Namen Dreiecksspannungsmethode [74, S. 251]. Die CV-Messungen wurden in Dreielektrodenanordnung, also mit Arbeitselektrode (WE), Referenzelektrode (RE) und Gegenelektrode (CE) durchgeführt.

Die Methode wurde zur Bestimmung des Stabilitätsbereiches, d.h. des Spannungsfensters der untersuchten Elektrolyten, verwendet. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit Platin als WE durchgeführt.

Ziel war jedoch auch die Kenntnis des Systemverhaltens, insbesondere des Elektrolyten, in realen Zellen. Die Simulation der Kohlenstoffelektroden wurde mit einer Glaskohlenstoff-Elektrode (engl. glassy carbon, GC) als Arbeitselektrode versucht. Wie sich jedoch herausstellte, sind die Ergebnisse mit den GC-Elektroden nur bedingt auf reale Zellen übertragbar, da sich die Struktur der realen Kondensatorelektrodenmaterialien von der Struktur von GC doch zu stark unterscheidet. Zu diesem Zweck wurden CV-Messungen an realen Kondensatormaterialien nach *Jow* durchgeführt, vgl. hierzu Kapitel 5.1.

Die Methode wurde außerdem auch zu Korrosionsuntersuchungen mit den Elektrolyten an Aluminium benutzt, da in den Kondensatoren Aluminium als Material für das Gehäuse wie auch als Trägermaterial bzw. Kontaktierungsmaterial für die Kohlenstoffelektroden eingesetzt wird.

Für die Arbeitselektrode wurden also die Materialien Platin (Pt), Glaskohlenstoff (GC) und Aluminium (Al) verwendet. Als Gegenelektrode wurde stets Platin eingesetzt. Die benutzten Referenzelektroden (Ag/Ag^+ , $\text{Ag}/\text{AgKrypt}^+$, Li) werden in Kapitel 5.2 gesondert beschrieben.

Die Zyklovoltammogramme wurden stets ausgehend vom Ruhepotential (OCP) in anodischer Richtung begonnen.

4.2.2.1 Aufbau der Messzellen

Für die zykvoltametrischen Messungen wurden zwei verschiedene Zelltypen verwendet. Zum einen handelt es sich um eine im Rahmen dieser Arbeit konstruierte ypsilonförmige, aus Glas konstruierte Messzelle aus *Quickfit*-Anschlüssen, in die die Arbeitselektrode von unten in die Messzelle hineinragt, vgl. Abbildung 6. Die Abdichtung der Zelle geschieht mit Sandwichdichtungen mit Teflonbeschichtung, durch die die Elektroden geschoben werden. Der Vorteil dieser Konstruktion ist, dass man mit sehr kleinen Probenvolumina auskommt (ca. 3 mL) und dass der Abstand zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode sehr klein gehalten werden kann. Ein Nachteil ist die mangelhafte Dichtigkeit der Sandwichdichtungen, so dass die Zelle nur im Handschuhkasten verwendet werden kann. Zudem können in dieser Zelle nur die Pt-

und GC-Elektroden der Firma *BAS* untergebracht werden. Als Gegenelektrode wurde hier stets eine Draht-Elektrode aus Pt verwendet.

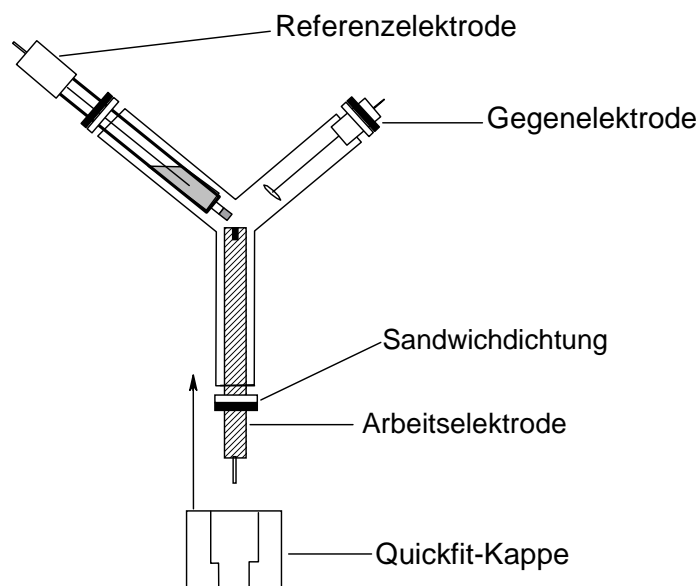


Abbildung 6: Y-Zelle für CV-Messungen.

Vom zweiten Zelltyp, vgl. Abbildung 7, wurden vier Exemplare in ähnlicher Ausführung zu zwei bereits vorhandenen Messzellen angefertigt. Dieser meist eingesetzte Zelltyp besitzt einen zylindrischen Glaszellkörper mit feuerpoliertem Planflansch, auf den ein speziell gefertigter Glasdeckel (Hersteller *Hellma*, Mühlheim) aufgesetzt und mit zwei Befestigungsringen (Messing) mit Tefloneinlagen montiert wird. Im Zellboden befindet sich eine Vertiefung mit reduziertem Querschnitt zur Aufnahme des Elektrolyten. Der Glasdeckel besitzt Bohrungen für die Elektrodendurchführungen und eine Nut für die Abdichtung mit einem O-Ring. Die vorhandenen Deckel besitzen entweder drei oder fünf Bohrlöcher, so dass bis zu fünf Elektroden in einer Zelle eingesetzt werden können. Während in den Deckeln der schon vorhandenen Zellen die Schrauben zur Aufnahme der Elektrodenhalter einzementiert sind und dementsprechend die Elektrodenhalter mit Innengewinden versehen sind, wurden für die neuen Zellen die Schrauben in die Halter eingepresst. Die neuen Halter wurden mit je einem O-Ring zu beiden Seiten in den Bohrungen des Deckels mit angefertigten Muttern befestigt, die mit Bananensteckerbuchsen für den Anschluss der Elektroden ans Messgerät ausgerüstet sind.

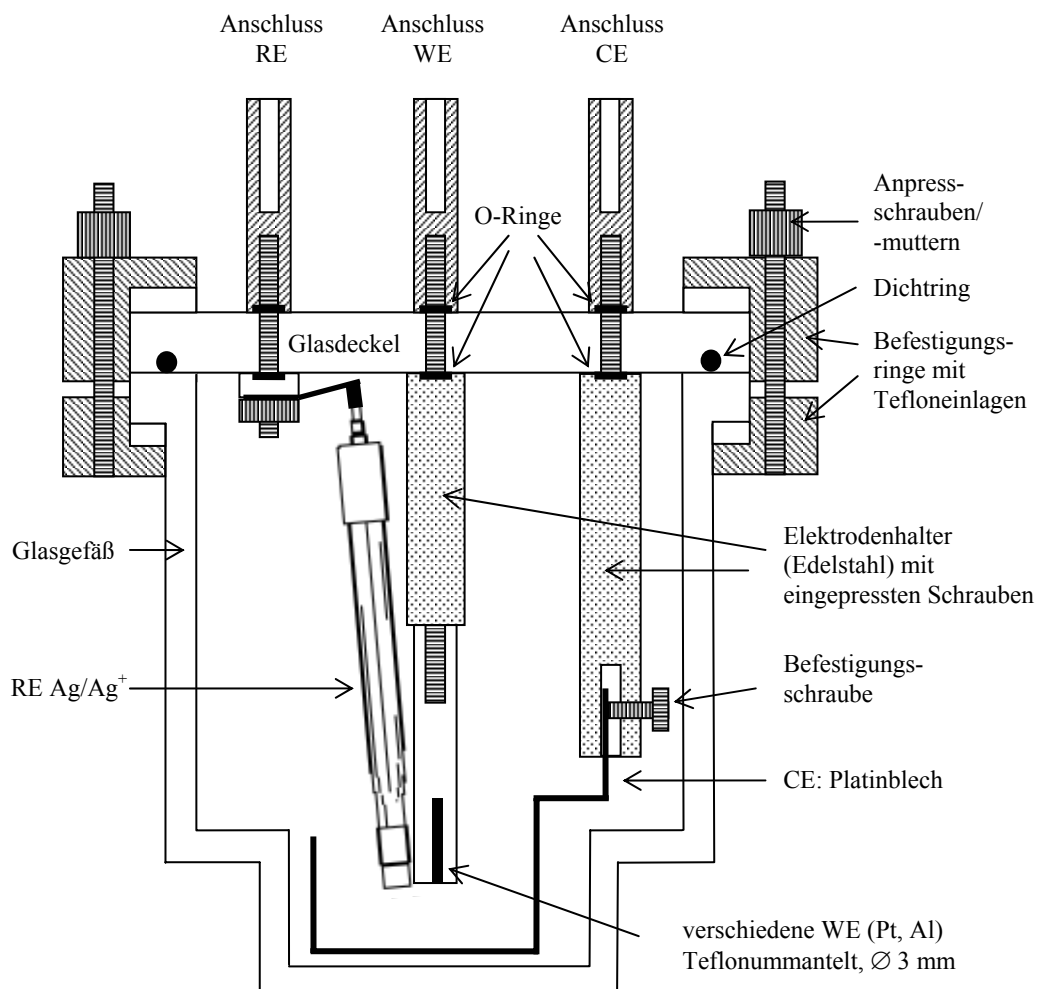


Abbildung 7: Aufbau der CV-Zelle (Standard).

Von Nachteil sind ein im Vergleich zur Y-Zelle relativ großes Probenvolumen von etwa 15 bis 20 mL und ein relativ großes Gasvolumen über der Lösung, das zu Konzentrationsänderungen in der Elektrolytlösung führen kann.

Der Vorteil dieser Zellkonstruktion ist, dass die Zelle sehr dicht verschlossen werden und daher zur Messung aus dem Handschuhkasten entnommen werden kann. Da sie außerdem genügend druckfest ist, kann sie im zusammengebauten Zustand auch wieder durch die zu evakuierende Schleuse in den Handschuhkasten transferiert werden. Zudem können bei dieser Zelle durch entsprechend konstruierte Elektrodenhalter viele verschiedene Elektroden verwendet werden.

Für die jeweils eingesetzten Elektrodenmaterialien in dieser Standardzelle, vgl. Kapitel 4.2.2.2, wurden die in Abbildung 8 gezeigten Halterungen aus VA-Stahl konstruiert.

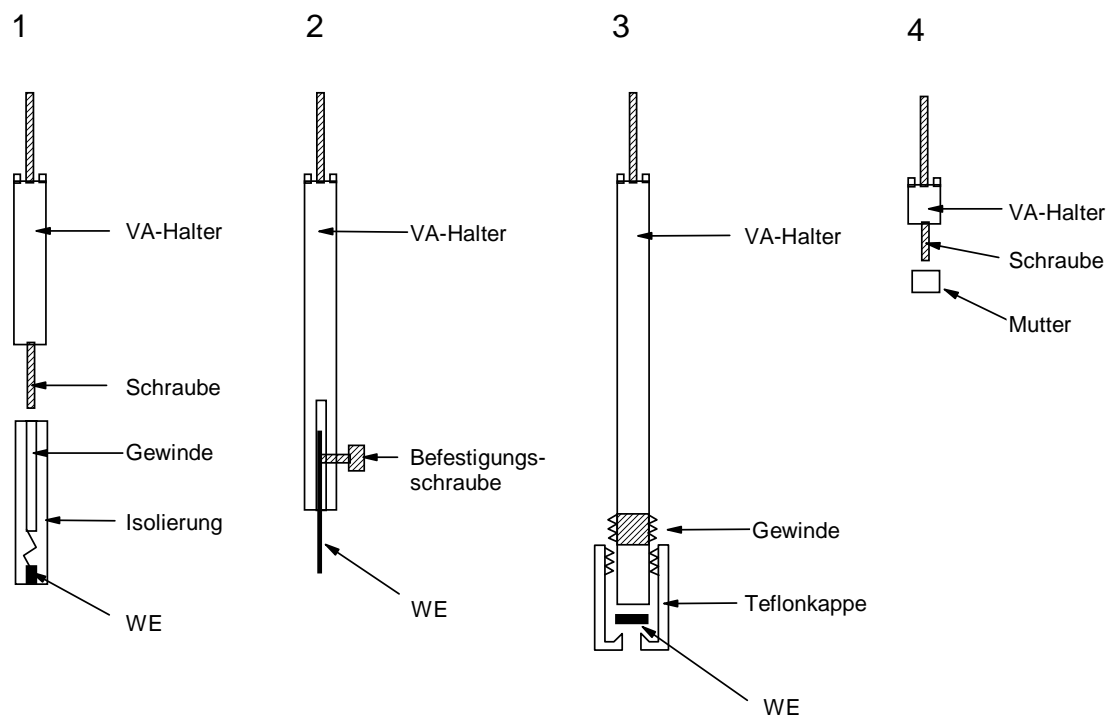


Abbildung 8: Verschiedene Elektrodenhalter für CV-Messungen.

4.2.2.2 Verwendete Elektrodenmaterialien

Als Platin- und Aluminiumelektroden wurden in der Standard-Zelle käufliche Elektroden der Firma *Metrohm* verwendet. Diese Arbeitselektroden sind in einen zylindrischen PTFE-Mantel eingebettet und können über ein Innengewinde mit dem in Abbildung 8 gezeigten Haltertyp 1 befestigt und kontaktiert werden. Der Durchmesser dieser Elektroden beträgt 3 mm, die Fläche also 0.0707 cm². Außerdem wurden mit dem Halter 1 am Lehrstuhl selbst hergestellte, zylindrische Aluminiumelektroden mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet, deren Elektrodenspitze mit einem straff sitzenden PTFE-Zylinder auf die Fläche von 0.503 cm² begrenzt wird.

Als GC-Elektroden wurden Elektroden der Firmen *BAS* und *Cypress Systems* eingesetzt, die beide mit Pin-Steckern kontaktiert werden. Sowohl die PTFE-umhüllte *BAS*-Elektrode wie auch die glasummantelte Elektrode von *Cypress Systems* weisen einen Durchmesser von 3.0 mm auf. Zur Kontaktierung und Befestigung diente der Haltertyp 4 mit verkürztem Stahlkörper und Außengewinde, auf den ein Adapter, eine Mutter mit aufgelöteter Pinbuchse, aufgeschraubt wurde.

Die Pt-, GC- und Al-Elektroden wurden vor Verwendung mit 1 µm Diamantsuspension (*Struers*) poliert, mit entionisiertem Wasser und Aceton p.a. gespült und im Vakuum-trockenschrank bei 60°C getrocknet.

Haltertyp 2 ist in zwei Ausführungen vorhanden. In der Ausführung mit Bohrung können Drähte mit bis zu 2.5 mm Stärke eingesetzt werden. Folien und Bleche können in einer zweiten Ausführung in einem Schlitz mit einer Schraube befestigt werden. Dieser Typ wurde vor allem zur Kontaktierung der Platinblech-Gegenelektrode, wie in Abbildung 7 gezeigt, bzw. für CV-Messungen nach *Jow* zur Kontaktierung der Gegenelektrode aus Streifen des realen Kondensatormaterials, d.h. beidseitig mit Kohlenstoff beschichteter Aluminiumfolie, eingesetzt. Auch für die Lithiumreferenzelektrode wurde dieser Typ verwendet.

Haltertyp 3 wurde für den Einsatz von realen Kondensatormaterialien als Arbeitselektrode zu Korrosionsuntersuchungen bzw. zur Stabilitätsbestimmung nach *Jow* konstruiert, näheres hierzu in Kapitel 5.1.2.

Die verwendeten Silberreferenzelektroden, die mit einem Bausatz von *BAS* hergestellt wurden, wurden wie die anderen *BAS*-Elektroden mit dem Haltertyp 4 mit einem Adapter eingesetzt, in diesem Fall mit einem dicken Kupferdraht mit Pinbuchse und Polschuh. Dieser Adapter erlaubte zugleich die Positionierung der Referenzelektrode möglichst nahe an der Arbeitselektrode.

4.3 Methoden zur Untersuchung an Kondensatoren

4.3.1 Die Kondensatoren

Für die Untersuchungen der Elektrolyte in realen Kondensatoren standen ungefüllte Rohlinge, d.h. Gehäuse mit Elektroden und Separator, der Firma *EPCOS* zur Verfügung. Zum Einsatz kamen hier prismatische 120 F-Kondensatoren in Tuchtechnologie (Nennspannung 2.3 V) und zylindrische 200 F-Kondensatorprototypen in Pulvertechnologie (2.5 V) [75,76].

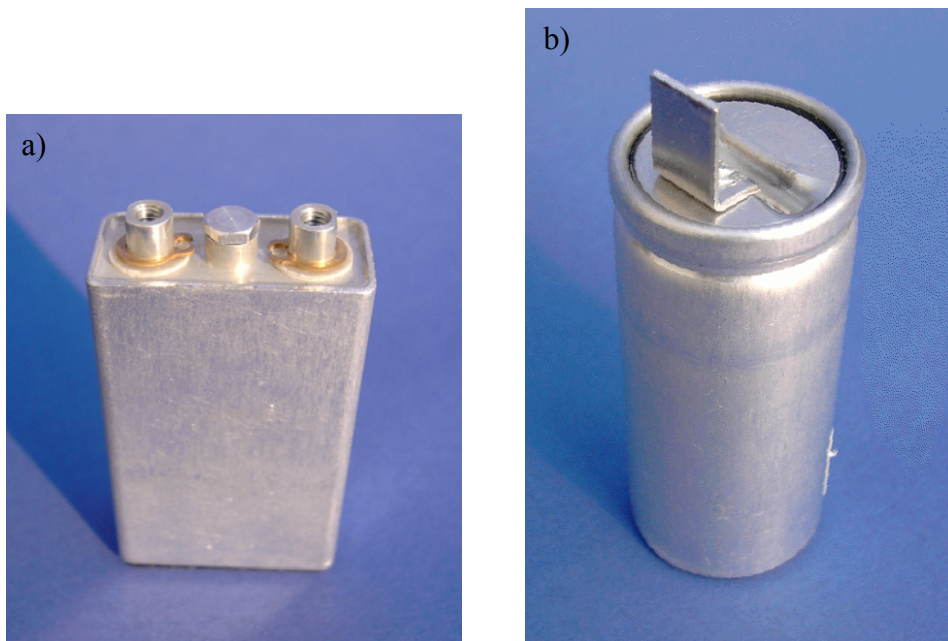


Abbildung 9: Verwendete Kondensatortypen.

a) prismatisch, 120 F; b) zylindrisch 200 F.

4.3.2 Allgemeines zu Präparation und Messung

Die Kondensatorrohlinge wurden zunächst bei 100°C im Hochvakuum ($<10^{-3}$ mbar) 48 h lang getrocknet. Hierzu diente ein eigens konstruierter Edelstahltopf, siehe Abbildung 10, mit verschraubbarem Planflanschdeckel und aufgesetztem Winkelbalgventil der Firma *Vacuubrand*, Wertheim. Es konnten jeweils 9 bis 10 Kondensatoren getrocknet werden. Die Thermostatisierung des Topfes wurde mittels Ölbad durch einen heizbaren Magnetrührer mit Fühler realisiert. Nach beendeter Trocknung wurde der Topf im evakuierten Zustand in den Handschuhkasten transferiert, wo die getrockneten Kondensatoren bis zur Verwendung gelagert wurden.

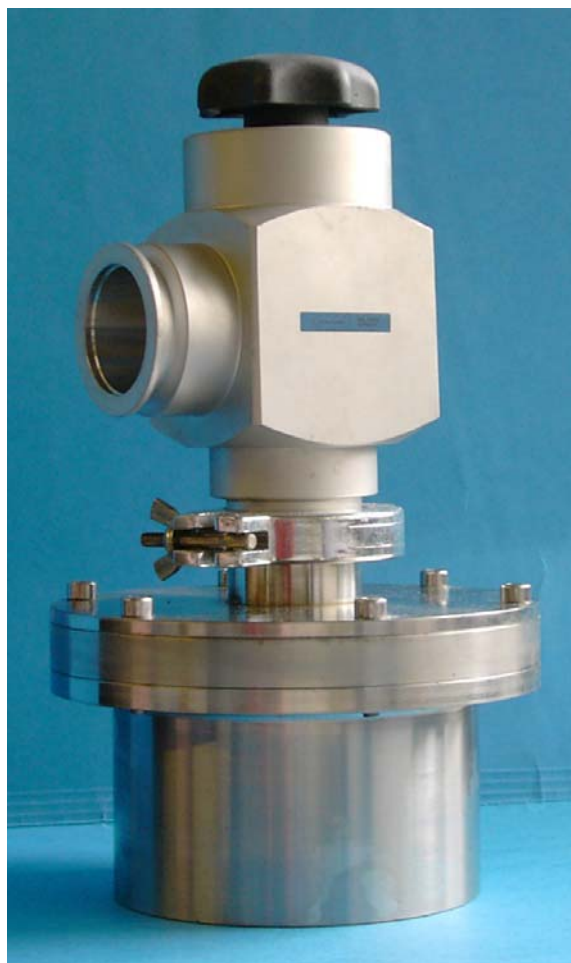


Abbildung 10: Topf zur Trocknung der Kondensatoren.

Der Elektrolyt wurde im Handschuhkasten in einem Präparateglas mit Schraubverschluss durch Einwiegen von Salz und Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelmischung auf der Oberschalenwaage bereitet.

Zur Befüllung („Imprägnierung“) wurde der Elektrolyt mit einer PTFE-Spritze in den Kondensator gepresst und freiwerdendes Gas, insbesondere beim prismatischen Typ, über ein kleines Luftloch im oberen Teil der Spritze abgelassen. Nach einer halben Stunde wurde die überstehende Lösung entfernt und der Kondensator verschlossen. Beim prismatischen Typ wird das Befüllungsloch zwischen den Kontakten, vgl. Abbildung 9 a), mit einer Schraube mit einem Drehmomentschlüssel verschraubt, beim zylindrischen Typ wird das Befüllungsloch am Boden des Kondensators (auf der Gegenseite der Kontaktflasche, in Abbildung 9 b) Standfläche) mit einem Blindniet verschlossen. Die eingefüllte Elektrolytmenge wurde jeweils durch Rückwiegen bestimmt.

Zur Kontaktierung der Kondensatoren wurden Elektrodenanschlüsse für Bananenstecker konstruiert. Zum einen konnte der Wechsel der Messgeräte schneller erfolgen, zum anderen wurde eine gute Kontaktierung gewährleistet. Für den prismatischen

Kondensatortyp wurde die Kontaktierung in eine Kondensatorhalterung integriert, so dass der Kondensator mit seinen beiden Elektrodenkontakten am Halter befestigt ist, siehe Abbildung 11 a). Beim zylindrischen Typ ist die Kontaktierung der beiden Elektroden über das Kondensatorgehäuse und über den davon isolierten Gehäusedeckel mit Kontaktflasche realisiert. Für den Anschluss des Gehäuses wurden daher passende Schellen mit einer angeschweißten Buchse für Bananenstecker und für die Kontaktierung des Deckels Bananenbuchsen mit Schlitz angefertigt, die dann an der Kontaktflasche festgeschraubt wurden, vgl. Abbildung 11 b). Diese Vorgehensweise ist erforderlich, da der Innenwiderstand der Kondensatoren sehr klein ist (prismatisch $10\text{ m}\Omega$, zylindrisch $1\text{ m}\Omega$), so dass der Kontaktwiderstand zwischen Messkabel und Kondensatorelektrode deutlich kleiner sein muss als der Innenwiderstand. Die gewählte Vierpolkontaktierung ermöglicht eine genaue Widerstandsmessung.

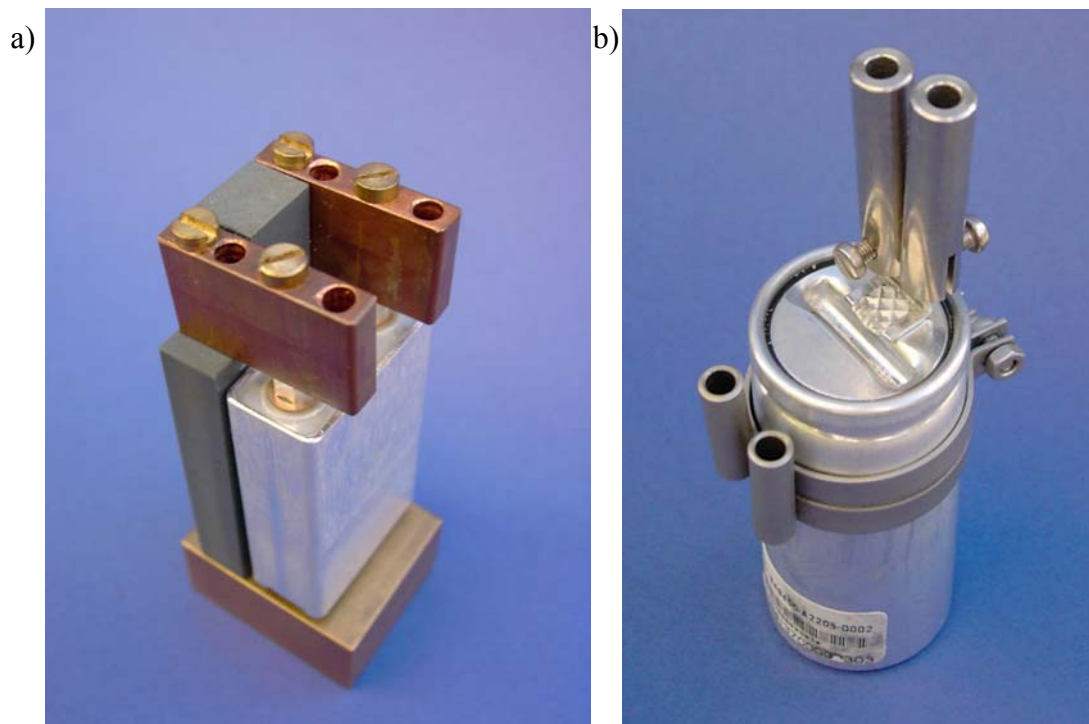


Abbildung 11: Kontaktierung der Kondensatoren.

Für Messungen bei höherer Temperatur (60°C) und bei Tieftemperatur (-30°C) wurden die Kondensatoren in einem mit Silikonöl gefüllten, mobilen Kryostaten (*Lauda RKS20-D*) mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.2\text{ K}$ in einer Gummihülle geschützt thermostatisiert.

4.3.3 Spannungsabfallmessung

Ein Kriterium für die Güte eines Kondensators ist der Spannungsabfall über einen gewissen Zeitraum; Spannungsabfallmessungen sind eine Standardmethode für die Charakterisierung der hergestellten Kondensatoren. Hierfür wurde der Kondensator nach der Imprägnierung mit dem *BaSyTec*-Gerät 6 Stunden auf die angestrebte Spannung geladen. Standard war eine Spannung von 2.3 V. Im Verlauf der folgenden 16 Stunden wurde die Spannungs-Zeit-Kurve des Kondensators aufgezeichnet. Im Normalfall wird eine kontinuierlich fallende, gegen Ende flacher verlaufende Kurve beobachtet. Der Spannungsabfall wird dann aus den Spannungswerten zu Beginn und am Ende der 16 Stunden berechnet:

$$\Delta U = U(t = 0) - U(t = 16 h) \quad (37)$$

Vorgegebenes Kriterium war, dass der Spannungsabfall bei einer Ladespannung von 2.3 V nicht über 200 mV liegen sollte. Das Messprogramm für die Spannungsabfallmessungen mit dem *Basytec*-Gerät ist im Anhang 13.3 dargestellt.

4.3.4 Messungen der Impedanz

Für die Impedanzmessungen wurde überwiegend das *Autolab*-Gerät *PGSTAT30* mit dem Booster *BSTR10A* verwendet, nur einige Messungen wurden mit dem *Zahner IM6* durchgeführt, da das *Autolab*-Gerät zur Reparatur eingesandt werden musste. Mit den Messungen wurden die Frequenzabhängigkeit von Kapazität und Widerstand der Kondensatoren bei Raumtemperatur, bei +60°C und bei -30°C bestimmt. Die gewonnenen Messwerte wurden zur Charakterisierung der Kondensatoren durch Kenndaten mittels festgelegter Kriterien herangezogen. Der überstrichene Frequenzbereich lag üblicherweise zwischen 1000 Hz und 10 mHz. Mit den erhaltenen Daten wurde die frequenzabhängige Kapazität $C(f)$ des Kondensators nach Gleichung (38) berechnet.

$$C(f) = \frac{-1}{\omega Z''} = \frac{-1}{2\pi f Z''} \quad (38)$$

Es wurden jeweils $-Z''$ gegen Z' (*Nyquist*-Plot), Z' gegen $\lg(f)$ und C gegen $\lg(f)$ bei Raumtemperatur aufgetragen und mit den Kurven eines Standardkondensators (TEABF_4 in AN) verglichen.

Als Kenndaten zur Beurteilung der Kondensatoren dienten die Werte für hohe Frequenzen bei 100 Hz und für niedrige Frequenzen bei 50 mHz. Hier sind der Widerstand Z' , der negative Imaginärteil der Impedanz $-Z''$ und die daraus nach Gleichung (38) berechnete Kapazität C aufgeführt. Wurden die Werte bei 50 mHz und 100 Hz zufällig

nicht genau gemessen, wurden die Daten interpoliert. Zusätzlich wurde die nach Gleichung (39) aus $R = Z'(50\text{mHz})$ und $C(50\text{mHz})$ berechnete Zeitkonstante τ notiert.

$$\tau = R \cdot C \quad (39)$$

4.3.5 Zyklisierungen

Zyklisierungsexperimente bestehen aus aneinandergereihten Lade-/Entladezyklen. Die Zyklisierungen der Kondensatoren mit bis zu 100 000 Zyklen wurden am *BaSyTec*-Gerät durchgeführt. In einem Zyklus wurde der Kondensator mit 10 A bis zur eingestellten Nennspannung geladen und mit der selben Stromstärke anschließend wieder entladen, wobei zwischen den Lade- und Entladevorgängen jeweils ein Pause von 15 s geschaltet wurde. Den zeitlichen Verlauf von Spannung und Strom von drei Zyklen zeigt Abbildung 12. Statt des Pausebefehls des Geräts wurde ein Ladevorgang mit $I=0\text{ A}$ verwendet, da ansonsten ein jeweils auftretendes Öffnen bzw. Schließen des OCV-Relais zu Messungenauigkeiten geführt hätte. Das Messprogramm für 100 000 Zyklen findet sich im Anhang 13.3.

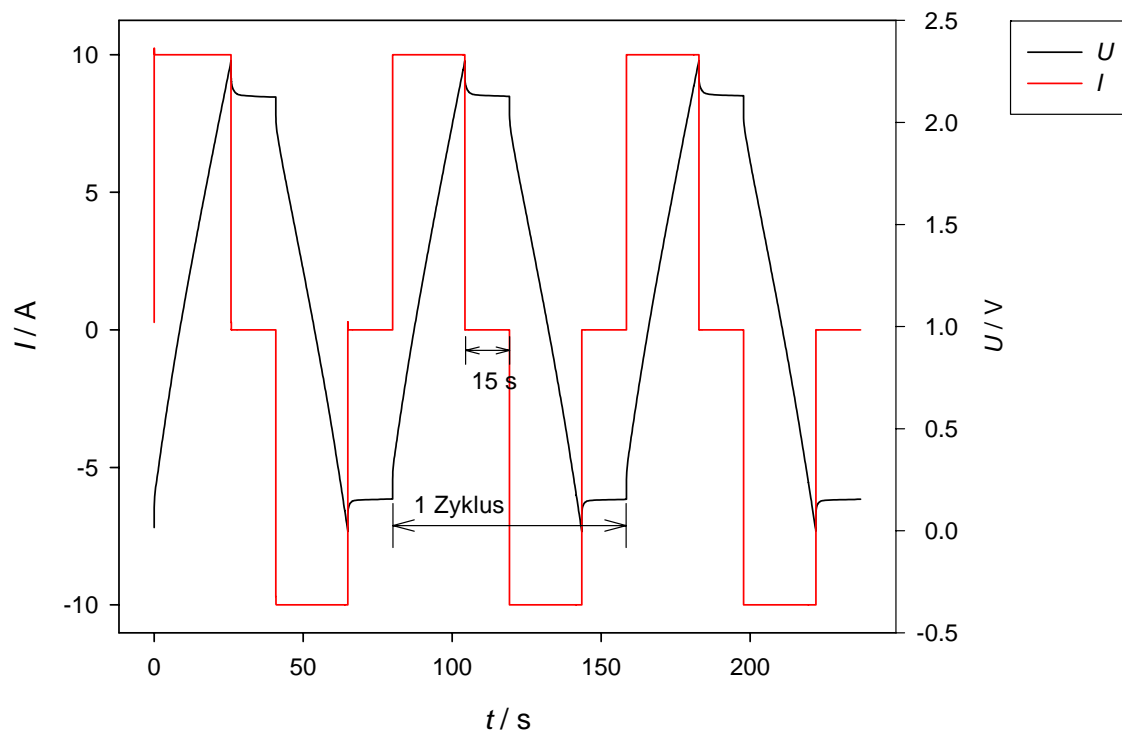


Abbildung 12: zeitlicher U und I -Verlauf bei der Kondensatorzyklisierung.

Die zur Auswertung notwendigen Messdaten, der Widerstand R_{AC} des Kondensators und ab Version 2.2 des Messprogramms auch die Kapazität C , wurden zusätzlich vom Messgerät aufgezeichnet. R_{AC} wird dabei aus der Spannungsänderung ΔU_{IR} bei gleichzeitiger Änderung des Stromes um ΔI nach

$$R_{AC} = \frac{\Delta U_{IR}}{\Delta I} = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} \quad (40)$$

berechnet, wobei U_2 der erste Spannungswert des aktuellen Messschrittes, U_1 der letzte Spannungswert des vorangegangenen Messschrittes und I_1, I_2 die zugehörigen Ströme darstellen. Zur Auswertung wurden die Werte beim Übergang von Pause ($I=0$ A) zum Entladen ($I=10$ A) herangezogen.

Die Kapazität des Kondensators wird nach

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta U} \quad (41)$$

berechnet, wobei bei ΔU der Anteil des durch den Innenwiderstand verursachten Spannungsabfalls durch geeignete Wahl der Messwerte aus den einzelnen Programmschritten herausgemittelt wird. Eine genauere Beschreibung der Bestimmung der Kapazität durch das *BaSyTec*-Gerät findet sich bei *Jordan* [47]. Auch hier wurde die aus dem Entladeschritt im Zyklus berechnete Kapazität verwendet. Bei Messungen, bei denen die Kapazitätsbestimmung noch nicht in der *BaSyTec*-Software implementiert war, wurde die Kapazitätsbestimmung nachträglich aus dem Entladeschritt mithilfe von Gleichung (41) berechnet, vgl. hierzu ebenso [47].

Wenn ein Kondensator einen erhöhten Innenwiderstand aufweist, kann im Verlauf der Zyklisierung ein erheblicher Temperaturanstieg im Kondensator auftreten. **Dies birgt die Gefahr, dass ein Kondensator durch den dadurch auftretenden Druckanstieg bersten kann.** Da die verwendeten Prototypen noch keine Sollbruchstelle aufwiesen, kann in diesen erheblicher Druck aufgebaut werden, was zu regelrechten Explosionen führen kann. Dies kann auch eintreten, wenn durch fehlerhafte Kommunikation zwischen Rechner und Messgerät plötzlich umgepolt wird. Zum Schutz wurde das Messgerät in einen wenig benutzten Raum verlegt und zusätzlich ein Splitterschutz für die Kondensatoren angefertigt, der in Abbildung 13 gezeigt ist.



Abbildung 13: Splitterschutz für Kondensatoren.

5 Neuentwicklung elektrochemischer Methoden

5.1 Stabilitätsbestimmung an realen Kondensatorelektroden nach Jow

Um die Stabilität des Elektrolyten, d.h. das Spannungsfenster, im realen Kondensator zu bestimmen, sind Messungen an den eingesetzten Kohlenstoffmaterialien notwendig. Da hier jedoch große kapazitive, nicht-Faradaysche Ströme auftreten, ist ein konventionelles CV nicht aussagekräftig. Zudem werden im realen Kondensator die jeweiligen Elektroden nur als negative oder positive Elektrode genutzt, d.h. der Kondensator wird nicht umgepolt. Eine Messmethode sollte diese Gegebenheiten berücksichtigen.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Stabilitätsbestimmung nach *Jow et al.* [66,77,78] werden daher kathodische und anodische Stabilität getrennt in zwei Messungen bestimmt, d.h. mit jeweils unbelasteten Elektroden in frisch hergestelltem Elektrolyten. Hierzu werden jeweils ausgehend vom Ruhepotential des Elektrodenmaterials im Elektrolyten Zyklovoltammogramme gemessen, wobei das Umkehrpotential schrittweise erhöht wird. In jedem Schritt werden dabei 10 Zyklen gefahren; im Originalverfahren wird aus dem letzten Zyklus jeweils das Faradaysche Verhältnis (engl. „faradaic fraction“) R berechnet und gegen das Umkehrpotential des Schrittes aufgetragen.

Zunächst soll auf die Grundlagen des Verfahrens eingegangen werden.

5.1.1 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt im Wesentlichen eine Zusammenfassung der Veröffentlichung von Jow *et al.* [77] dar.

Der beobachtbare Gesamtstrom I_T an einer Arbeitselektrode setzt sich aus dem nicht-Faradayschen, d.h. kapazitiven Anteil I_{nF} , der aus der Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht resultiert, und dem Faradayschen Anteil I_F , der aufgrund von Reaktionen von Verunreinigungen, Redoxprozessen oder der Zersetzung des Elektrolyten auftritt, zusammen:

$$I_T = I_{nF} + I_F. \quad (42)$$

Damit I_T die beginnende Zersetzung eines Elektrolyten in einem CV anzeigen kann, muss $I_{nF} \approx 0$ sein und I_F von der Elektrolytzersetzung dominiert sein.

Für unporöse Elektrodenmaterialien wie GC oder Pt können diese Bedingungen in einem potentiodynamischen Experiment erfüllt werden.

Es gilt:

$$I_{nF} = C \frac{dE}{dt} = c_A A_S \frac{dE}{dt}. \quad (43)$$

Die spezifische Kapazität c_A des Elektrodenmaterials hat typischerweise Werte von 10 bis 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Solange die Elektrodenfläche A_S ihrer makroskopischen Elektrodenfläche entspricht, erhält man bei typischen Vorschubgeschwindigkeiten wie z.B. $s = dE/dt = 10 \text{ mV/s}$ aus kapazitiven Prozessen resultierende Stromdichten von ca. 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, die also vernachlässigt werden können.

Bei inerten Elektroden wie GC oder Pt bleiben außer den Zersetzungsprozessen von den Faradayschen Prozessen nur Reaktionen von Verunreinigungen, die durch Trocknung und Reinigung des Elektrolyten klein gehalten werden können.

Anders liegt der Fall bei den Kondensatorelektrodenmaterialien. Wenn diese Materialien inerte Elektronenleiter sind, kann der Faradaysche Anteil zwar der Elektrolytzersetzung zugeordnet werden. Da diese Materialien jedoch spez. Flächen im Bereich von $10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, kann der nicht-Faradaysche Anteil am Gesamtstrom nicht mehr vernachlässigt werden, vgl. Gleichung (43). Zudem gilt, dass auch die Größe I_F von der Elektrodenoberfläche abhängig ist.

Der große kapazitive Anteil am Strom im Vergleich zum Faradayschen Anteil macht es also schwierig, die beginnende Zersetzung in einem herkömmlichen CV am Kondensatorelektrodenmaterial zu detektieren.

Des Weiteren entsteht bei der Zersetzung des Elektrolyten durch die Zersetzungsprodukte auf der Elektrodenfläche häufig eine Passivierungsschicht, die die zugängliche Elektrodenfläche durch Verschließen der Poren verkleinert, so dass bei der Zersetzung der beobachtbare Strom I_T ab- statt zunimmt.

Eine geeignete Messmethode muss also imstande sein, den nicht-Faradayschen, kapazitiven „background noise“ zu entfernen, so dass der Beginn der Zersetzung erkannt wird, sobald der Faradaysche Prozess einsetzt. Da der kapazitive Anteil durch reversible Ionenadsorption bzw. Desorption zustande kommt und die Elektrolytzerersetzung irreversible Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse beinhaltet, kann durch Analyse der in jedem Zyklus beteiligten Ladungen der irreversible Anteil des Zersetzungsprozesses bestimmt werden. Dieser Teil soll als Maß für die Reversibilität bei einem bestimmten Potential dienen. Mit aufeinanderfolgenden Zyklen mit schrittweise erhöhten Potentialgrenzen kann man einen Zusammenhang zwischen diesem Reversibilitätsfaktor und den angelegten Potentialgrenzen herstellen.

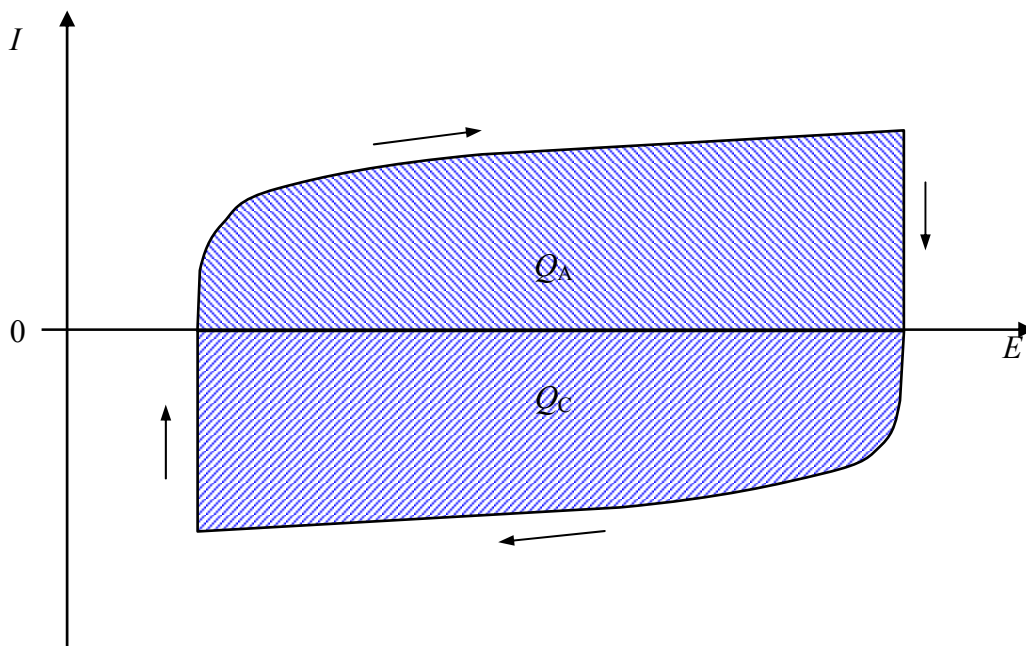


Abbildung 14: Schema eines Zyklus zur Stabilitätsbestimmung nach Jow.

Betrachtet wird nun ein Zyklus zur Bestimmung der anodischen Spannungsstabilität, d.h. im Bereich positiv vom Ruhepotential (OCP), vgl. Abbildung 14. Im anodischen Teilbereich ($I_A > 0$) des Zyklus gilt für den gesamten anodischen Strom

$$I_A = I_{nF} + I_F. \quad (44)$$

Für die gesamte geflossene anodische Ladung Q_A dieses anodischen Teilbereichs des Zyklus gilt entsprechend:

$$Q_A = \int I_A dt = \int I_{nF} dt + \int I_F dt = Q_{nF} + Q_F, \quad (45)$$

wobei die Ladung Q_{nF} aus reversiblen kapazitiven Prozessen und Q_F aus irreversibler Elektrolytzersetzung resultiert.

Im anschließenden kathodischen Teilbereich des Zyklus zurück zum Startpotential ergibt sich für die geflossene kathodische Ladung Q_C , wenn man annimmt, dass irreversible Faradaysche Prozesse im kathodischen Teilbereich des anodischen Zyklus verschwinden ($Q_F = 0$) und Faradaysche Prozesse im anodischen Teilbereich des Zyklus die Elektrodenoberfläche nicht durch Blockieren der Mikroporen beeinträchtigen:

$$Q_c = \int I_C dt = \int I_{nF} dt = Q_{nF}. \quad (46)$$

Diese Annahmen sind erfüllt, wenn die Schrittwerte zwischen aufeinanderfolgenden Potentialgrenzen klein genug gewählt werden.

Die Ladung Q_F der Faradayschen Prozesse kann unter diesen Bedingungen von den kapazitiven Ladungen separiert werden; aus Gleichung (45) und Gleichung (46) folgt

$$|Q_F| = |Q_A| - |Q_C|. \quad (47)$$

In der Praxis ist eine relative Größe des Zersetzungsprozesses bezogen auf kapazitive Prozesse das bessere Maß für die Stabilitätsbestimmung eines Elektrolyten. Man definiert daher ein dimensionsloses Faradaysches Verhältnis R (engl. „faradaic fraction“):

$$R = \frac{|Q_F|}{|Q_{nF}|}. \quad (48)$$

Im anodischen Bereich (positiv vom Ruhepotential) ergibt sich somit für R :

$$R = \frac{|Q_F|}{|Q_{nF}|} = \frac{|Q_A|}{|Q_C|} - 1. \quad (49)$$

Analog ergibt sich für R im kathodischen Bereich (negativ vom Ruhepotential):

$$R = \frac{|Q_F|}{|Q_{nF}|} = \frac{|Q_C|}{|Q_A|} - 1. \quad (50)$$

R ist 0, solange der Faradaysche Anteil vernachlässigbar klein ist. R wird sowohl im kathodischen als auch anodischen Bereich größer 0, wenn Faradaysche Ströme auftreten, wie Elektrolytzersetzung oder Reaktionen von Verunreinigungen an den Elektroden. Mit einer Reihe von aufeinanderfolgenden CVs mit in Schritten erhöhten

bzw. erniedrigten Potentialgrenzen kann ein Zusammenhang von R mit den Potentialgrenzen hergestellt werden. Eine elektrochemische Reaktion sollte dann durch ein Abweichen von R vom Idealwert 0 angezeigt werden.

Die Verwendung von R für die Stabilitätsbestimmung hat folgende Vorteile:

- Die Ladungsmengen, aus denen R berechnet wird, sind zeitintegriert und daher unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit.
- Q_F und Q_{nF} sind von der Elektrodenfläche abhängig, in R ist diese Abhängigkeit eliminiert, d.h. für Stabilitätsbestimmungen braucht die schwierig zu bestimmende (und oft modellabhängige) Elektrodenfläche des Aktivkohlenstoffmaterials nicht bekannt zu sein.
- Bei diesem Verfahren zeigt R allgemein einen elektrochemischen Prozess an der Kondensatorelektrode an, was näher am real eingesetzten Kondensator ist als die Bestimmung des Spannungsfensters mit nichtporösen Elektroden, bei der nur Elektrolytzersetzung bestimmt wird.

Das von Jow vorgeschlagene Stabilitätskriterium ist ein Faradaysches Verhältnis kleiner 10% beim zehnten Zyklus, also soll gelten $R \leq 0.1$.

5.1.2 Aufbau der Messzellen

Für die Messung wurden die bereits vorhandenen Messzellen für CV-Messungen verwendet und für das zu untersuchende Elektrodenmaterial, die Pulverelektrodenfolie, eine Halterung konstruiert. Hierzu wurde ein Edelstahlträger angefertigt, auf den mittels Gewinde eine Teflonkappe aufgeschraubt werden kann. Die Teflonkappe besitzt ein Loch ($\varnothing 5.1 \pm 0.05$ mm), das eine möglichst definierte Oberfläche des auf dem Träger befestigten Elektrodenmaterials freigibt. Die nominelle Elektrodenfläche beträgt damit 0.2 cm^2 . Zugleich verhindert die Teflonkappe den Kontakt des Edelstahlträgers mit der Lösung. Das Elektrodenmaterial für die WE wurde aus von EPCOS bezogenen Folien gestanzt, wobei eine Seite der Pulverbeschichtung vorher vorsichtig abgelöst wurde, um einen guten Kontakt zum Elektrodenhalter herstellen zu können. Da die Gegenelektrode ebenfalls sehr viel Oberfläche aufweisen muss, damit es nicht zu unerwünschten Zersetzungsreaktionen an ihr kommt und die Messbedingungen möglichst denen des realen Kondensators entsprechen, wurde als Gegenelektrode ebenfalls das Pulverelektrodenmaterial in Form 1 cm breiter Streifen benutzt, das in U-Form gebogen am Boden der Zelle eingesetzt wurde. Die Elektrodenmaterialien wurden im Vakuum ($<10^{-3}$ mbar) bei 120°C 3 d getrocknet und in den Handschuhkasten überführt. Alle Bauteile der Mess-

zelle wurden stets mit destilliertem Wasser und Aceton p.a. gereinigt, über Nacht bei 60°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und im Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre zusammengebaut. Als Referenzelektrode wurde die in Kapitel 5.2 beschriebene Ag/Ag⁺-Elektrode bzw. die verbesserte Ag/Ag⁺-Kryptand-Elektrode eingesetzt. Den fertigen Zellaufbau zeigt Abbildung 15.

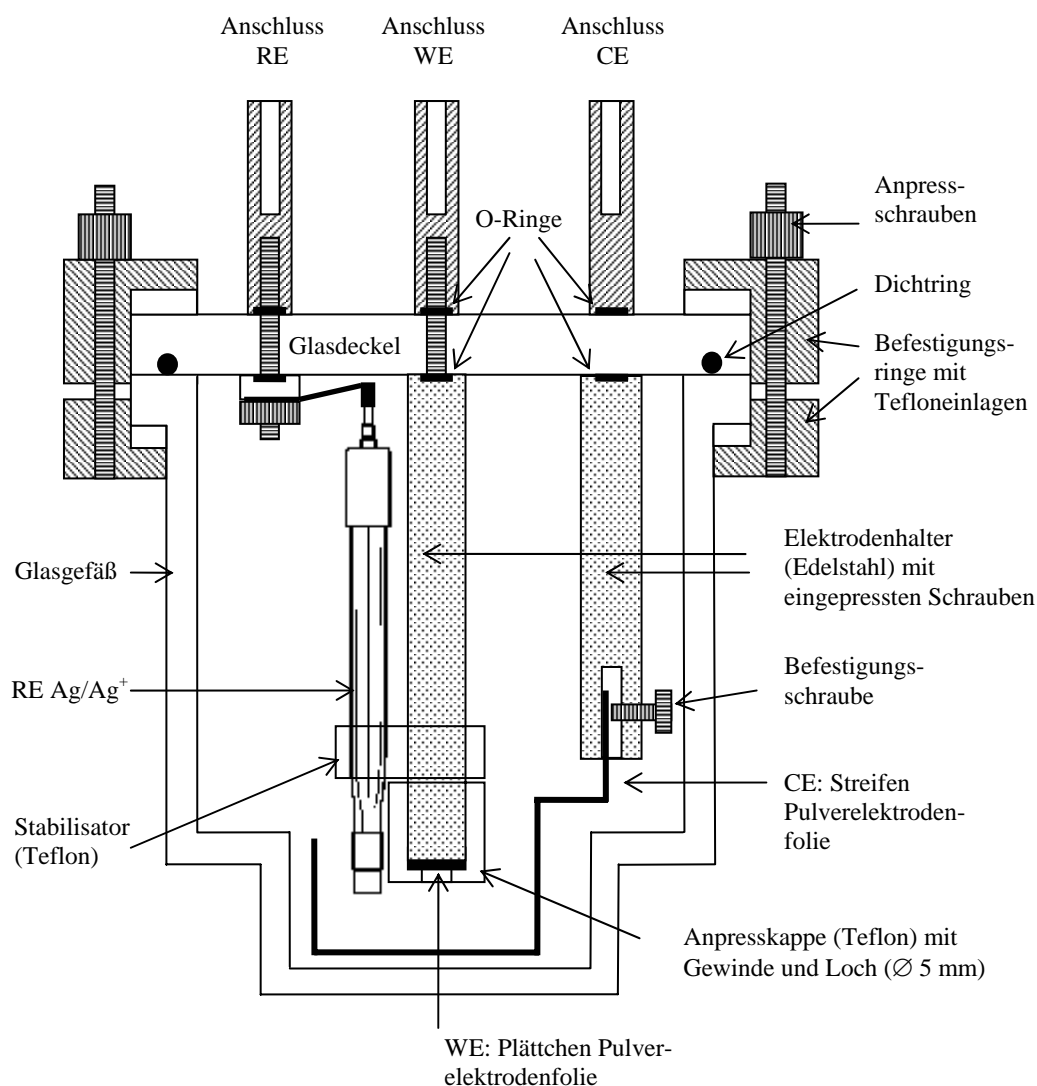


Abbildung 15: Zellaufbau für Stabilitätsuntersuchungen nach Jow an Pulverelektrodenmaterial.

5.1.3 Vorgehen und Messparameter

Die Messungen wurden am *Autolab*-Gerät (siehe Kapitel 4.1.2.2) durchgeführt, bei dem Messabfolgen in Form von sog. „Projekten“ programmiert werden können. Die einzelnen Zyklovoltammogramme mit je zehn Zyklen wurden für den anodischen (kathodischen) Bereich so festgelegt, dass das Startpotential bzw. untere (obere) Umkehrpotential am Ruhepotential der unbelasteten Elektrode lag und das obere (untere) Umkehrpotential schrittweise erhöht wurde. Zwischen den CVs wurde für 60 s

am ursprünglichen Ruhepotential equilibriert. Im Laufe der Messungen kristallisierte sich heraus, dass mit 0.5 V-Schritten die Stabilitätsgrenze in den Zersetzungsbereichen nur unzureichend bestimmt werden konnte. Daher wurde die Schrittweite auf 0.2 V herabgesetzt, um mehr Messpunkte zu erhalten. Um möglichst genaue Ergebnisse zu erzielen, wurde die Vorschubgeschwindigkeit s von 10 mV/s auf 5 mV/s herabgesetzt. Je höher s ist, umso mehr weicht die CV-Kurve von der Rechteckform [2, S. 58] ab. Der Grund liegt an einem genügend großen Widerstand, der zu einem IR-Abfall führt, so dass das angelegte Potential sich vom wirklichen, lokalen Potential der Elektrode unterscheidet. Dies führt dazu, dass sich die reale Vorschubgeschwindigkeit an der Elektrode und der real untersuchte Potentialbereich von denjenigen unterscheiden, die experimentell beabsichtigt waren. Die lokale Vorschubgeschwindigkeit an der Elektrode ist nicht mehr im Potentialbereich konstant, so dass die Strom-Spannungskurve nicht mehr der rechteckigen Form eines Kondensators entspricht [79,80]. Die Schlussfolgerung ist, dass die Vorschubgeschwindigkeit möglichst klein zu wählen ist. Die erhaltenen Kurven weichen aber auch mit 5 mV/s Vorschubgeschwindigkeit von der angestrebten Rechtecksform noch ab, vgl. Abbildung 17. Mit 5 mV/s dauert jedoch eine derartige Messung nach *Jow* mit Spannungsgrenzen von 0.4 V bis 1.4 V in 0.2 V-Schritten mit je 10 Zyklen bereits 6 h. Um vernünftige Messzeiten zu erhalten, konnte s also nicht beliebig verkleinert werden. Die gewählte Vorschubgeschwindigkeit stellt einen Kompromiss dar. Die Messungen wurden bis zur deutlichen Zersetzung der Elektrolyte bzw. Elektroden fortgesetzt.

5.1.4 Stabilität des Standardelektrolyten nach Jow

Als Beispiel sei die Bestimmung der Stabilität des Standardelektrolyten an der von *EPCOS* eingesetzten Pulverelektrode gezeigt.

Zunächst wurde an dem Kondensatorelektrodenmaterial mit normalem, herkömmlichem Vorgehen ein CV durchgeführt, in Abbildung 16 gezeigt. Sehr schön zu sehen ist dort, dass bei Messungen an Kondensatorelektrodenmaterialien der kapazitive Anteil am Strom sehr viel größer ist als der Faradaysche Anteil, so dass keine Stabilitätsaussage möglich ist. Als Gegenelektrode wurde dort Pt-Blech verwendet. Im Verlauf der Messung konnte an der Gegenelektrode Bläschenbildung und eine Gelbfärbung des Elektrolyten beobachtet werden. Aufgrund der extrem unterschiedlichen Größe der Oberfläche von Arbeits- und Gegenelektrode traten an der Gegenelektrode also extrem große Stromdichten auf, die zur Zersetzung des Elektrolyten führten. Infolgedessen

wurde zukünftig für die *Jow*-Messungen als Gegenelektrode ebenfalls reales Kondensatormaterial verwendet.

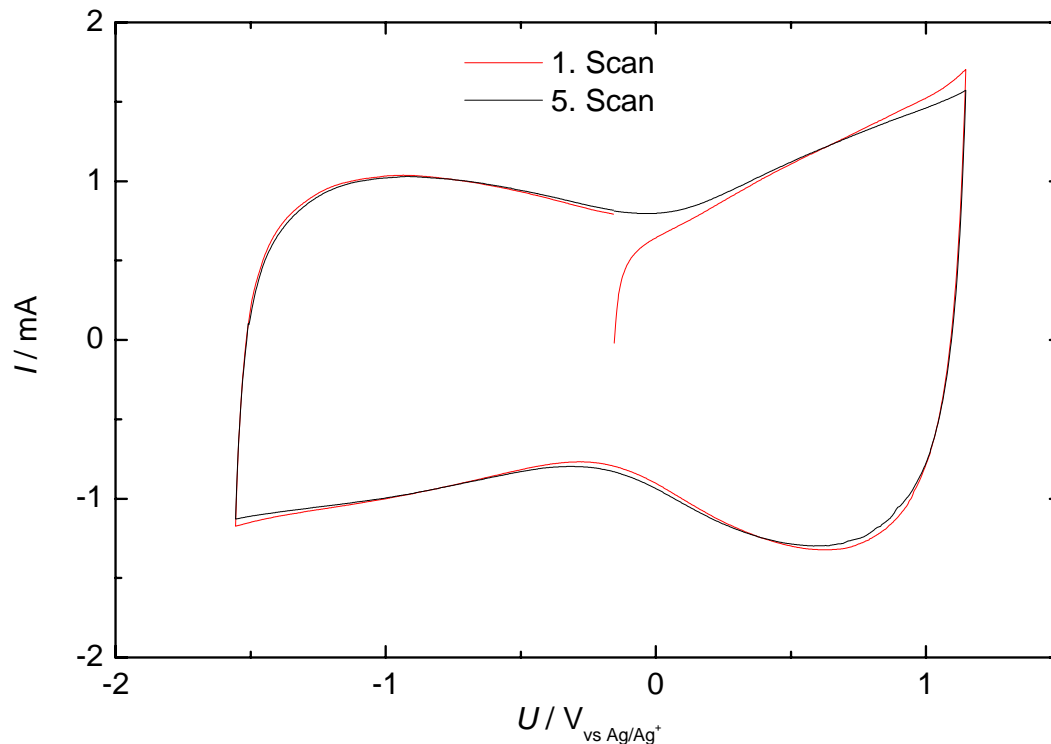


Abbildung 16: konventionelles CV von TEABF₄ in AN 0.9 M an Pulverelektrode.

CE: Pt, RE Ag/Ag⁺, OCP = -155 mV, $s = 5$ mV/s.

Das OCP betrug zu Beginn der *Jow*-Messungen -157 mV bzw. -155 mV gegen Ag/Ag⁺. In Abbildung 17 a) sind jeweils die 10. Zyklen jedes Spannungsbereichs und in Abbildung 17 b) die aus den 2., 5. bzw. 10. Zyklen berechneten *R*-Werte aufgetragen. Im positiven Bereich ist bis 1 V bereits im 2. Zyklus vollständige Reversibilität gegeben, im negativen ist dies bis -1.8 V gegen Ag/Ag⁺ erfüllt. Dies lässt auf eine hohe Reinheit des Elektrolyten schließen, d.h. in diesem Bereich sind keine Anzeichen auf elektrochemisch instabile Verunreinigungen zu erkennen. Dass derartige Verunreinigungen von der Methode detektiert werden, zeigen die Messungen an TEAPF₆ in AN, vgl. Kapitel 8.2.5, wo im Laufe der Zyklen zunächst *R*-Werte größer 0 beobachtet werden, die bis zum 10. Zyklus wieder auf 0 zurückgehen. Im weiteren Verlauf steigen die *R*-Werte bei jedem weiteren Schritt an, d.h. im positiven Bereich ab 1.2 V gegen Ag/Ag⁺, sie fallen jedoch in beiden Richtungen innerhalb eines Schrittes mit steigender Zyklenzahl. Im negativen Bereich fehlt zwar die Messung bei -2.0 V, der Potentialbereich ist dort jedoch schon bei -1.8 V gegen Ag/Ag⁺ mit ca. 1.65 V unter Berücksichtigung des OCP größer als der nutzbare Potentialbereich im Positiven, siehe unten, so dass die am Kondensator maximal anlegbare Spannung durch die anodische

Spannungsstabilität bestimmt wird. Der Anstieg bei -2.2 V zeigt auch die Problematik der von *Jow* vorgeschlagenen Stabilitätsgrenze von 10%, d.h. $R=0.1$, im 10. Zyklus. Wenn man dieses Kriterium anlegte, würde dieser Peak von der Methode nicht erfasst, da zwar im zweiten Zyklus das Kriterium überschritten, jedoch bereits im vierten Zyklus unterschritten wird. Vermutlich handelt es sich um eine Zerstörung des Elektrodenmaterials, vgl. auch Untersuchungen von TEAPF_6 in Kapitel 8.2.5. Zum anderen erhält man mit dem Kriterium $R \leq 0.1$ unter Berücksichtigung des OCP eine Spannungsstabilität von -3.0 V bis 1.7 V, so dass die am Kondensator anlegbare Spannung in etwa $2 \cdot (1.70 + 0.157) \text{ V} = 3.7 \text{ V}$ betragen würde, wobei eine vermutlich vorhandene, unsymmetrische Aufspaltung der Elektrodenpotentiale noch unberücksichtigt bleibt. Nach Untersuchungen von *Siemens* [81] wird bei einer Vergrößerung des Spannungsfensters der Potentialbereich von Kohlenstoffelektroden – untersucht wurden allerdings Tuchelektroden – in negativer Richtung stärker erweitert als in positiver Richtung. Dies würde das Spannungsfenster noch zusätzlich vergrößern. Da aber diese Spannungsstabilität in realen Kondensatoren mit Standardelektrolyt nicht erreicht wird, ist das von *Jow* vorgeschlagene Kriterium sicherlich zu hoch gewählt, zumal 10% Verlust durch Faradaysche Prozesse relativ viel ist. Hier wird stattdessen ein Stabilitätskriterium von 2 % vorgeschlagen, da man hierbei noch signifikant über der Messgenauigkeit liegt. Die Stabilität des Standardelektrolyten liegt also im anodischen Bereich bei etwa 1.40 V und im kathodischen Bereich bei etwa -2.0 V gegen Ag/Ag^+ , womit die anlegbare Spannung etwa $2 \cdot (1.4 + 0.157) \text{ V} = 3.1 \text{ V}$ betragen dürfte.

Für die Spannungsstabilität ist die anlegbare Spannung, d.h. das anlegbare Potential in Bezug auf das Ruhepotential der unbelasteten Elektrode (OCP), von Interesse. Um verschiedene Elektrolyte im Hinblick auf ein bestimmtes Elektrodenmaterial miteinander vergleichen zu können, müssen beim Vergleich von Elektrolyten die Umkehrpotentiale auf das jeweilige Ruhepotential der Elektrode im jeweiligen Elektrolyten bezogen werden, auch um Unsicherheiten bzgl. der Lage der verwendeten Referenzelektroden auszuschließen. Dies wurde bei Vergleichsauftragungen der untersuchten Elektrolyte mit dem Standardelektrolyten berücksichtigt.

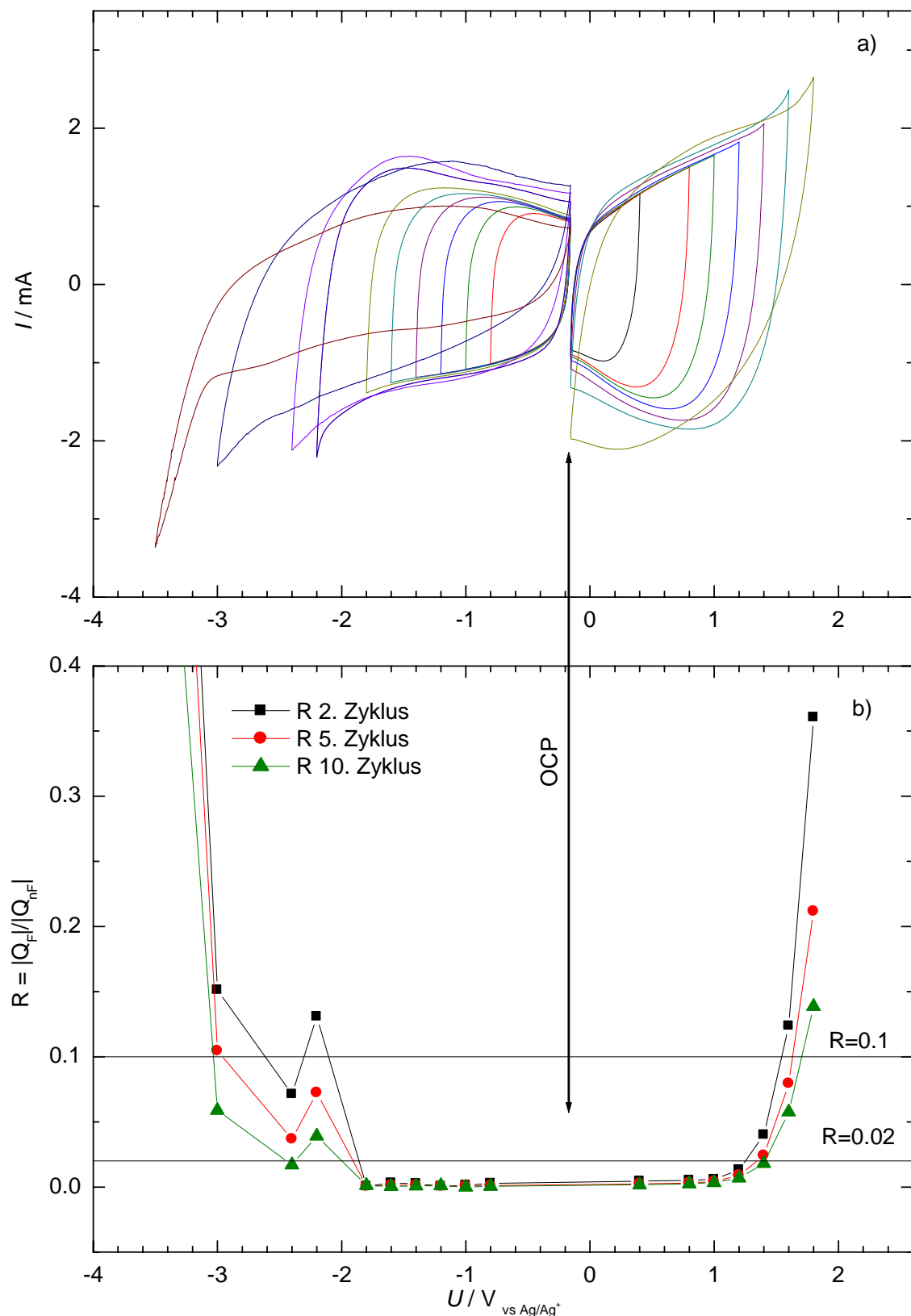


Abbildung 17: Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode von TEABF_4 in Acetonitril.

- a) Auftragung der 10. Zyklen der CVs und
 b) der R -Werte bei verschiedenen Zyklenzahlen gegen das Potential.

5.2 Referenzelektroden in nichtwässrigen Systemen

Eine Referenzelektrode (RE) sollte folgende Bedingungen erfüllen [82, S. 261]:

- Das Potential sollte stabil sein, d.h. der *Nernst*-Gleichung gehorchen und sich mit der Zeit nicht verändern, was wiederum chemische und elektrochemische Reversibilität bedeutet.
- Das Potential soll bei geringem Stromdurchfluss möglichst konstant bleiben und nach einer solchen Belastung zum Originalwert zurückkehren. Dies wird durch möglichst hohe Austauschstromdichten und damit geringe Polarisierbarkeit erreicht.
- Der thermische Koeffizient des Potentials sollte klein sein.

In wässrigen Lösungen ist die Messung von Elektrodenpotentialen ausgereift. Die Potentiale werden dort auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezogen, deren Potential gleich Null gesetzt wird. Für praktische Messungen werden in wässrigen Lösungen leicht benutzbare Referenzelektroden zweiter Art mit stabilem, konstantem Potential benutzt, wie z.B. die Ag/AgCl-RE oder die gesättigte Kalomelektrode (SCE).

In nichtwässrigen Lösungen dagegen ist die Messung von Elektrodenpotentialen nach wie vor problematisch, hier ist die Referenzelektrode das zentrale Problem. Izutsu [83, S. 167f.] teilt die in nichtwässrigen LM verwendeten Referenzelektroden in zwei Arten ein, in solche, die das LM des Systems verwenden und wässrige Referenzelektroden wie die oben genannten. Mit einer Salzbrücke als Verbindung zur Lösung lassen sich zwar wässrige Referenzelektroden verwenden, allerdings treten hierbei Diffusionspotentiale auf, die leicht 200 mV betragen können und die stark von den Elektrolytsalzen und LM der verwendeten Salzbrücke abhängen. Die Diffusionspotentiale könnten vermindert werden, wenn das Referenzsystem das LM enthielte, wobei weitere Probleme auftreten können. Beispielsweise ist bei der Kalomelektrode der Ersatz des Wassers durch AN nicht möglich, da Kalomel dort zur Disproportionierung neigt [74, S. 93]. Eine nichtwässrige Ag/AgCl-Elektrode kann lediglich mit protischen LM wie z.B. Methanol einfach hergestellt werden. In aprotischen LM hingegen geht bei hoher Cl⁻-Konzentration AgCl₂⁻ in Lösung, so dass der AgCl-Niederschlag aufgelöst wird. Um dies zu verhindern, kann ein kaum lösliches Chlorid zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Chlorid niedrig zu halten, z.B. Me₃EtNCl, vgl. [83, S. 44f. und S. 170] bzw. [84, S. 446] und dortige Zitate.

Wie in wässriger Lösung, so kann man auch in nichtwässrigen Elektrolyten elektrochemische Spannungsreihen aufstellen. Zur Klärung der Frage, wie dort die einzelnen Potentiale zu den Potentialen in wässriger Lösung bzw. in anderen Lösungsmitteln in Beziehung stehen, reichen einfache EMK-Messungen nicht aus, da hierbei meist unbekannte Diffusionspotentiale auftreten.

Wenn sich zwei Elektrolyte mit unterschiedlichen chemischen Potentialen berühren, tritt an der Phasengrenze ein Potentialsprung auf, der in die EMK der Zelle eingeht und als Diffusionspotential (engl.: liquid junction potential, LJP) bezeichnet wird.

Im einfachsten Fall handelt es sich bei den beiden Elektrolyten um Lösungen des gleichen Salzes in gleichem Lösungsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen. Dann tritt eine Diffusion der Ionen durch die Grenzfläche auf. Wenn dabei die Diffusionsgeschwindigkeit von Kation und Anion unterschiedlich ist, tritt an der Phasengrenze eine Ladungstrennung auf, aus der eine Potentialdifferenz entsteht. Diese Potentialdifferenz führt zu einer Verlangsamung des schnelleren Ions und zu einer Beschleunigung des langsameren Ions, so dass sich ein Gleichgewicht einstellt, das zu einem konstanten Diffusionspotential führt. Für diesen einfachen Fall kann das LJP berechnet werden.

Ebenso kann das Diffusionspotential unter Beteiligung mehrerer Elektrolyte unter Verwendung eines Lösungsmittels mit der Gleichung nach *Henderson* [85] abgeschätzt werden.

Komplizierter liegt der Fall mit Elektrolyten mit verschiedenen Lösungsmitteln. Das LJP besteht dort aus drei Bestandteilen [83, S. 195]:

1. Beitrag aufgrund unterschiedlicher Konzentration der Elektrolytsalze auf beiden Seiten der Phasengrenze und unterschiedliche Beweglichkeiten der Kationen und Anionen,
2. Beitrag aufgrund der Unterschiede in der Ionensolvatation auf beiden Seiten,
3. Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen an der Phasengrenze.

Die LJP können in diesem Falle ebenfalls nur abgeschätzt werden, eine Übersicht über derartige Versuche findet sich in [83, S. 195ff.].

Die Beziehung der Potentiale in verschiedenen LM zu kennen, wäre wichtig, um die Potentiale verschiedener Systeme miteinander vergleichen zu können. Eine Verknüpfung wäre möglich, wenn für eine reversible Elektrode die freie Überführungsenthalpie ΔG^f zwischen Wasser und dem jeweiligen LM bekannt wäre [74, S. 92f.]. Für die Berechnung von ΔG^f müssten dann die freien

Solvatationsenthalpien für Einzelionen bekannt sein, thermodynamisch sind jedoch nur die Werte für die Summe von Anion und Kation zugänglich.

Zur Lösung des Problems sind verschiedene Ansätze gemacht worden:

Einer davon ist, die freie Solvatationsenthalpie eines großen Ions, z.B. des Rubidiumions, als konstant anzusehen, so dass $\Delta G^l = 0$ gesetzt wird. Dieses Vorgehen wurde erstmals 1947 von *Pleskow* vorgeschlagen. *Hamann* [74, S. 92], *Gritzner* [86] und *Lewandoski* [87] zitieren die russische Originalliteratur [88]. Ein Nachteil dieses Vorgehens ist, dass die Wasserstoffüberspannung in nichtwässrigen Systemen am Quecksilber der Rubidiumamalgamelektrode meist geringer als in Wasser ist und durch Korrosionseffekte die Potentialmessung erschwert wird.

Nach einem anderen Vorschlag von *Strehlow* [89] ist anzunehmen, dass in einem Redoxsystem vom Wertigkeitstyp 0/+1 mit großen, nahezu kugelförmigen Teilchen die freie Überführungsenthalpie des Kations gleich der der ungeladenen reduzierten Komponente ist. Dann wären wiederum die Standardpotentiale in allen LM gleich. Gut erfüllt wird dies von großen Komplexen von Übergangsmetallen, z.B. Ferrocen/Ferrocinium (Fc/Fc^+) bzw. Cobaltocen/Cobaltocinium oder auch vom Redoxpaar von Bis(biphenyl)chrom (BCr/BCr^+). Das System wird dann als innerer Potentialstandard verwendet, wobei man sich jeweils auf das Halbstufenpotential des Redoxpaares bezieht. Von der *IUPAC* [86] wird daher das Fc/Fc^+ - bzw. BCr/BCr^+ -Redoxpaar als Referenzsystem in organischen Lösungsmitteln mit hohem Widerstand vorgeschlagen, je nach Lage der untersuchten Potentiale, von denen das Potential des Standard möglichst weit entfernt liegen sollte, vgl. hierzu auch [83, S. 171ff.] und dort zitierte Literatur. Eine Verbesserung stellt nach [90] die Verwendung von Decamethylferrocen dar, das hydrophober als unsubstituiertes Fc ist und dessen formales Potential weit weniger von den Lösungsmiteleigenschaften abhängt [82, S. 270f.].

Sehr häufig wird in nichtwässrigen Systemen als Referenz ein Platin- oder Silberdraht verwendet, der einfach in die Lösung getaucht wird. Mit einer derartigen Pseudoreferenzelektrode aus Silber lassen sich zwar einigermaßen stabile Potentiale erhalten, wenn das Lösungsmittel Silberionen solvatisiert, wie z.B. AN. Das Referenzpotential selbst ist jedoch unbekannt, von der Zusammensetzung der Lösung [91] und sicherlich erst recht von der Belastung der Elektrode abhängig.

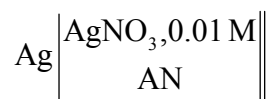
Die beliebteste Referenzelektrode in nichtwässrigen LM ist die Ag/Ag^+ -Elektrode, vgl. Kapitel 5.2.1, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Eine Verbesserung dieser

Elektrode stellt die in Kapitel 5.2.2 behandelte, ebenfalls verwendete Silber-Silberkryptat-Referenzelektrode von *Izutsu et al.* dar.

Häufig wird vor allem in Elektrolytuntersuchungen für Lithiumionenbatterien die Li/Li^+ -Referenzelektrode verwendet. Sie besteht aus einem Lithiummetallstreifen, der in den Carbonatlösungsmittel-Elektrolyten getaucht und möglichst nah an der Arbeitselektrode platziert wird. Für ein stabiles Potential wird Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz zugegeben. Diese Pseudo-Referenzelektrode besitzt ein recht stabiles Potential [92]. An der Metalloberfläche tritt hierbei eine Filmbildung auf [29, S. 72ff.]. Das Potential ist jedoch nicht sicher bestimmt, da die Konzentration der Lithiumionen im Film nicht konstant ist und die Dicke und der spezifische Widerstand des Films mit der Zusammensetzung des Elektrolyten variieren können, was zu unterschiedlicher Polarisierbarkeit der Elektrode führt [93].

5.2.1 Ag/Ag^+ -Referenzelektrode

Die Ag/Ag^+ -RE ist die bekannteste Referenzelektrode für nichtwässrige Systeme. Sie wurde erstmals von *Pleskow* [94], vgl. [84, S. 446], in AN nach folgendem Schema verwendet:



Eine von *Izutsu* verwendete RE dieser Art wird mit AgClO_4 der Konzentration 0.01 mol/L in 0.1 mol/L Tetraethylammoniumperchlorat hergestellt und benutzt zusätzlich eine Salzbrücke. Sie ist leicht herzustellen, in vielen LM einsetzbar und auf ± 5 mV reproduzierbar, solange sie frisch präpariert wird und sauberes LM und Elektrolytsalz verwendet werden [83, S. 169]. Die Stabilität ist jedoch vom verwendeten LM abhängig. In AN ist das Potential stabil, da Ag^+ stark solvatisiert wird. In Ag^+ schlecht solvatisierenden LM wie PC oder Nitromethan wird das Potential hingegen leicht durch Wasserspuren oder andere Verunreinigungen beeinflusst. Zusatz von 1 bis 2 Vol% AN kann hier die Stabilität des Potentials verbessern [95]. In DMF wird Ag^+ langsam zu elementarem Silber reduziert, so dass das Potential langsam ins Negative verschoben wird.

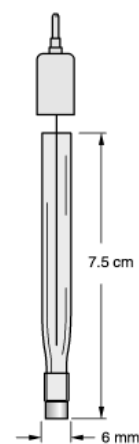
Die hier verwendete Silber/Silberionen-RE basiert ebenfalls auf diesem System, benutzt wie *Pleskow* Silbernitrat, jedoch in der Konzentration 0.001 mol/L statt 0.01 mol/L. Um Diffusionspotentiale zu reduzieren und die Präparation der Referenz möglichst einfach zu halten, wurde auf eine Salzbrücke verzichtet und als Bulkelektrolyt stets der

untersuchte Elektrolyt in gleicher Konzentration verwendet, vorausgesetzt, dass dieser mit den Silberionen keinen Niederschlag bildete. Dieses Vorgehen hatte jedoch den Nachteil, dass für jedes untersuchte Salz jeweils eine eigene Referenzelektrode hergestellt werden musste. Das angewandte Verfahren liefert zwar damit sichere und genaue Werte, ist aber sehr zeitaufwändig. Als LM wurde stets AN verwendet.

5.2.1.1 Materialien und Präparation

Die nichtwässrige Referenzelektrode wurde jeweils mit einem Bausatz der Firma *BAS (Bioanalytical Systems, Inc.)* hergestellt, nachfolgende Abbildung wurde aus der Firmenhomepage [96] entnommen. Der Zellkörper besteht aus einem Glasrohr mit nach unten verjüngter Öffnung (6 mm Außendurchmesser), an der mithilfe eines Teflonschrumpfschlauches eine zylindrische *Vycor*[®]-Spitze befestigt wird. Nach dem Aufschrumpfen überstehender Schrumpfschlauch wurde mit einem Cutter entfernt. *Vycor*[®] 7930 ist ein Handelsname der Firma *Corning Inc.* für ein offen- und hochporöses Glas, nach Herstellerangaben mit einer internen Oberfläche von 250 m²/g [97].

Mit einer aufsteckbaren Teflonkappe, in der der Silberdraht befestigt ist, kann die Zelle verschlossen werden. Die Kontaktierung geschieht durch einen vergoldeten Pin-Stecker. Der Silberdraht wurde jeweils vor der Herstellung der Referenzelektrode mit Sandpapier gerieben, so dass saubere, blanke Metalloberfläche vorhanden war. Der Deckel mit dem Draht und der Glaskörper ohne *Vycor* wurden jeweils mit destilliertem Wasser und Aceton p.a. gereinigt und im Trockenschrank ausgeheizt. Anschließend wurde eine neue *Vycor*-Spitze befestigt und lediglich mit dem restlichen Zellkörper im Vakuumtrockenschrank ausgeheizt, da das Material zugleich ein gutes Adsorbens darstellt und deshalb ungewollter Kontakt mit Reinigungslösungsmittel zu vermeiden ist. Die Befüllung des Zellkörpers wurde wie alle elektrochemischen Arbeiten im Handschuhkasten durchgeführt.



Vor Befüllung des Zellkörpers wurde die *Vycor*-Spitze mit Bulkelektrolyt getränkt, indem die Spitze des Zellkörpers ½ h in die Elektrolytlösung gestellt wurde.

Mit dem Elektrolyten wurde eine 0.001 molare AgNO₃-Lösung bereitet, indem 50 µL einer 0.1 molaren Stammlösung von AgNO₃ in AN zu 5 mL Elektrolyt gegeben wurden. Diese Lösung wurde als Zelllösung in den Glaskörper eingefüllt, auf etwaige Luftbläschen vor allem am *Vycor* kontrolliert und die Zelle mit dem Deckel verschlossen.

5.2.1.2 Probleme der Referenzelektrode

Auf diese Weise hergestellte Referenzelektroden wurden etwa 2 Wochen benutzt und anschließend durch frisch hergestellte ersetzt. Um die Stabilität der RE Ag/Ag^+ im jeweiligen Elektrolyten zu überprüfen, wurde bei den CV-Messungen eines Elektrolyten an verschiedenen Arbeitselektroden die benutzte RE mit einer frisch hergestellten RE an einem hochohmigen Voltmeter bzw. am *Autolab*-Gerät verglichen.

Tabelle 4: Stabilitätstests Ag/Ag^+ -RE.

System	Standzeit alte RE	$\Delta U_{\text{vs. neue RE}}$ in mV (alte RE)
Standardelektrolyt	10 Tage	-387
	4 Tage	+401
	< 1 Tag	-1
DMPTFAc in AN	1 Tag	-800
	3 Tage	+13
	1 Tag	-4
DMPT in AN	8 Tage	-4
	< 1 Tag	-12
	1 Tag	-7

Es schien Probleme mit der Dichtigkeit der *Vycor*-Spitze der RE zu geben, was möglicherweise auf einen an der Spitze angeschlagenen Glaszellkörper zurückzuführen war. Durch unvollständige Abdichtung der Referenzzelle mit Schrumpfschlauch trat hierdurch ein stark wanderndes Referenzpotential auf. Ein Hinweis darauf ist, dass die Messungen mit schlechten Stabilitätswerten mit aus der Reihe fallenden Ruhepotentialen korrelierten.

Trotzdem kann festgestellt werden, dass die erreichbare Stabilität vermutlich im Bereich von 10 bis 20 mV liegt.

5.2.2 Neue Ag/Ag^+ -Referenzelektrode mit Kryptand

Mit der Einführung einer Referenzelektrode unter Verwendung eines Komplexbildners analog zu *Izutsu et al.* [98] sollten folgende Ziele verfolgt werden:

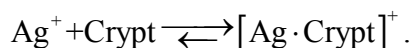
- Zum einen sollte eine höhere (Langzeit-)Stabilität und eine bessere Reproduzierbarkeit des Referenzpotentials erreicht werden.
- Ferner sollte eine geringere Unempfindlichkeit gegenüber Wasserspuren und etwaigen Verunreinigungen in LM, die Ag^+ schwach assoziieren wie z.B. PC, erzielt werden, da auch an elektrochemische Messungen mit Silberreferenz in anderen LM als AN gedacht war.

- Des Weiteren sollten Potentialwerte in verschiedenen Lösungsmittel(gemischen) vergleichbar werden, da das Standardpotential von Ag/Ag^+ vom Solvens abhängig und daher die Lage des Referenzelektrodenpotentials lösungsmittelabhängig ist.

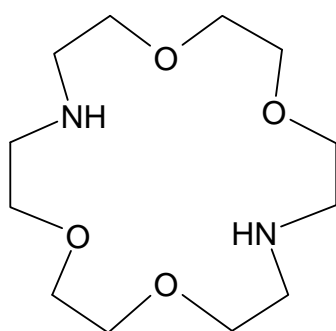
Die Idee hinter der Verwendung des Kryptanden ist, das Referenzion von Wechselwirkungen mit seiner Umgebung abzuschirmen [99, S. 158].

5.2.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Methode von *Izutsu et al.* zur Verbesserung der Silberreferenzelektrode [98] basiert auf der Verwendung eines Kryptanden (Crypt), mit dem das Silberion möglichst quantitativ einen Komplex bildet:

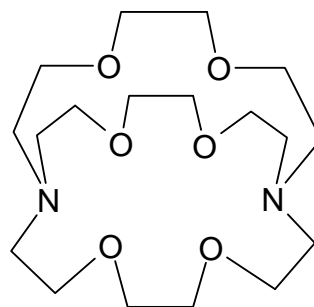


Izutsu verwendet als Komplexbildner den unten aufgeführten Kryptand(2,2). In ähnlicher Vorgehensweise verwenden *Lewandowski et al.* Kryptand(2,2,2) [87].



4-13-Diaza-18-Krone-6

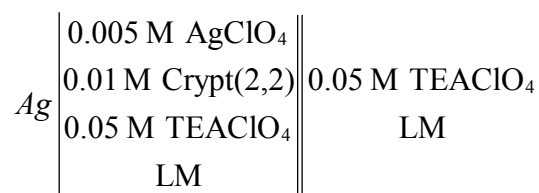
Kryptand(2,2)



4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan

Kryptand(2,2,2)

Die von *Izutsu* vorgeschlagene Referenzelektrode mit Salzbrücke und dem Bulkelektrolyten Tetraethylammoniumperchlorat (TEAClO_4) im jeweiligen LM sieht folgendermaßen aus:



Für die Komplexbildungskonstante K_f gilt näherungsweise:

$$K_f = \frac{c_{\text{AgCrypt}^+}}{c_{\text{Crypt}} c_{\text{Ag}^+}}. \quad (51)$$

Im genannten Artikel von *Izutsu* werden die mittels potentiometrischer Titration bestimmten, scheinbaren Bildungskonstanten von $[\text{Ag} \cdot \text{Crypt}(2,2)]^+$ in verschiedenen LM mit Literaturwerten verglichen. Die Anwesenheit von Bulkelektrolyt hat demnach keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage der Komplexbildung. Ebenfalls wurden kaum niedrigere Bildungskonstanten als mit Kryptand(2,2,2) beobachtet.

Aus Gleichung (51) ergibt sich die Konzentration an freien Silberionen zu

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{K_f} \frac{c_{\text{AgCrypt}^+}}{c_{\text{Crypt}}}. \quad (52)$$

Bei großer Komplexbildungskonstante, d.h. quantitativer Komplexbildung, ist die Konzentration der freien Silberionen, die das Elektrodenpotential bestimmen, also sehr klein.

Für das Potential der Elektrode gilt

$$E = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{AgCrypt}^+}}{c_{\text{Crypt}}} - \frac{RT}{F} \ln K_f \quad (53)$$

bzw.

$$E = E^0(\text{Ag}/\text{AgCrypt}^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{AgCrypt}^+}}{c_{\text{Crypt}}} \quad (54)$$

mit

$$E^0(\text{Ag}/\text{AgCrypt}^+) = E^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - \frac{RT}{F} \ln K_f. \quad (55)$$

Wählt man nun die Gesamtkonzentration des Kryptanden doppelt so groß wie die Gesamtkonzentration an Silbersalz, gilt auch

$$c_{\text{AgCrypt}^+} \cong c_{\text{Crypt}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{c_{\text{AgCrypt}^+}}{c_{\text{Crypt}}} = 1. \quad (56, 57)$$

Die freie Silberkonzentration beträgt dann also beispielsweise in AN mit $\lg K_f = 7.8$:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{K_f} = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}. \quad (52')$$

Weil die Lösung einen Puffer für Ag^+ darstellt, bleibt das Potential konstant, solange man den Quotienten $c_{\text{AgCrypt}^+}/c_{\text{Crypt}}$ konstant hält. Dann hat eine Änderung der

Gesamtkonzentration keinen Einfluss auf das Potential, was von *Izutsu* [98] überprüft wurde. Dieser Umstand bedingt, dass bei Verwendung einer hergestellten Stammlösung von Silbersalz und Kryptand das Potential von der zugegebenen Menge an Stammlösung zum Elektrolyten weitgehend unabhängig ist. Durch eine Veränderung des Quotienten wird die Konzentration von freien Silberionen verändert, was zu einer Potentialänderung führt. Um die Potentialänderung unter ± 0.5 mV zu halten, sollte das Verhältnis innerhalb von 2% konstant gehalten werden [98].

Nach Angaben dieser Veröffentlichung ist ein wesentlicher Vorteil dieser modifizierten Silberreferenzelektrode die kleinere Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen und Wasser in Lösungsmitteln, die Ag^+ schwach solvatisieren. So soll die Abweichung bei 0.1% Wasser in der Referenzlösung in PC durch den Zusatz von Kryptand(2,2) statt -9.2 mV (Ag/Ag^+) nur +1.4 mV (mit Kryptand) im Vergleich zur trockenen Referenz betragen. Allerdings sind in diesem Artikel keine Angaben über die Qualität der verwendeten LM angegeben, d.h. wie trocken die LM wirklich waren.

Zum anderen ist das Potential der Kryptand-Referenzelektrode vom LM sehr viel unabhängiger als das der normalen Silberreferenzelektrode, vgl. Tabelle 5. Die Potentiale sind auf das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ von Ferrocen/Ferrocinium bezogen, das als weitgehend lösungsmittelunabhängig betrachtet werden kann, siehe auch S. 59. Wie man sieht, liegen die Potentiale in AN und PC relativ gut beieinander.

Tabelle 5: Potentiallagen von Ag/Ag^+ und $\text{Ag}/\text{AgCrypt}^+$ in verschiedenen LM.

Werte in mV gegen $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$, aus [98].

LM	$E(\text{Ag}/\text{Ag}^+)^3$	Δ vs AN	$E(\text{Ag}/\text{AgCrypt})^4$	Δ vs AN
AN	-104	0	-422	0
PC	+381	485	-400	22
MeOH	+187	291	-253	169
DMF	-23	81	-466	-44
DMSO	-166	-62	-463	-41

Die Reproduzierbarkeit ist laut *Izutsu* [98] in allen genannten LM besser als ± 0.5 mV nach 24 h, die Stabilität liegt in der Größenordnung von 1.4 mV Abweichung nach 24 h.

³ Schema: $\text{Ag} \mid 0.01 \text{ M AgClO}_4, 0.05 \text{ M TEAClO}_4 (\text{LM}) \parallel 0.05 \text{ M TEAClO}_4 (\text{LM}) \parallel$

⁴ Schema siehe S. 63.

5.2.2.2 Herstellung

Das Verfahren wurde auf die in Regensburg bis dahin verwendete Ag/Ag⁺-RE angepasst, d.h. ebenso wie dort wurde zur Verringerung von Diffusionspotentialen keine Salzbrücke verwendet und als Leitelektrolyt wurde der untersuchte Elektrolyt verwendet. Statt Silberperchlorat wurde Silbernitrat verwendet.

Da Kryptand(2,2,2) sehr viel teurer ist als Kryptand(2,2), beide in den LM jedoch ähnlich große Bildungskonstanten besitzen, wurde als Kryptand analog zu *Izutsu* 4,13-Diaza-18-Krone-6 (*Merck Kryptofix*® 22, z.S.) verwendet.

Um die beste Pufferung der Referenz bei oxidativer wie reduktiver Belastung zu erhalten, wurde analog zu *Izutsu* das Verhältnis $c_{\text{AgCrypt}^+}/c_{\text{Crypt}}$ auf 1 eingestellt.

Die Ag/AgCrypt⁺-Referenzelektrode wurde wie die unverbesserte Referenzelektrode je mit einem Bausatz von *BAS* hergestellt. Zunächst wurde eine Stammlösung mit AgNO₃ und Kryptand in AN im Verhältnis 1:2 hergestellt. Hierzu wurden 174.1 mg (1 eq, 1.03 mmol) Silbernitrat und 537.8 mg (2 eq, 2.05 mmol) *Kryptofix* 22 an Luft auf einer Mikrowaage eingewogen und im Handschuhkasten mit AN (*Merck, Selectipur*) auf 5 mL aufgefüllt, so dass die Lösung 0.205 mol/L AgNO₃ und 0.410 mol/L Kryptand enthielt. Die Lösung wurde in ein lichtgeschütztes Gefäß überführt.

Zur Herstellung der Referenzelektrodenlösung wurden jeweils 75 µL dieser Stammlösung zu 3 mL Elektrolyt mit einer Hamilton-Spritze zugegeben, so dass in der Lösung die (Gesamt-)Konzentration der Silberionen 0.005 mol/L und die des Kryptanden 0.01 mol/L betrug. Die erhaltene Lösung wurde anstelle der Lösung der unverbesserten Referenzelektrode eingesetzt. Ansonsten entsprach die Vorgehensweise der dort beschriebenen, vgl. Kapitel 5.2.1.1.

5.2.2.3 Vergleich mit der herkömmlichen Silberreferenzelektrode

Um die mit der Ag/Ag⁺-Referenzelektrode gemessenen Potentialwerte mit Werten vergleichen zu können, die mit der neuen Ag/Ag-Kryptat-Elektrode gewonnen wurden, wurden mit 1.4 mol/kg_{LM} TEABF₄ in AN (Standardelektrolyt) als Leitelektrolyt nach den beschriebenen Vorgehensweisen zwei Referenzelektroden neuer und eine alter Bauart hergestellt und im Handschuhkasten mit dem *Autolab*-Gerät im Leitelektrolyten die Potentiale gegeneinander und zur Kontrolle gegen Pulverelektrodenmaterial (AC) vermessen, die Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt. Das Potential der Ag/Ag⁺-Elektrode beträgt also etwa 305 mV gegen Ag/AgCrypt⁺.

Tabelle 6: Vergleich Ag/Ag⁺-RE mit Ag/AgCrypt⁺-RE.

Standzeit	<i>E</i> (Ag/Ag ⁺) vs RE in mV		<i>E</i> (AC) vs RE in mV		
	RE 1 Ag/AgCrypt ⁺	RE 2 Ag/AgCrypt ⁺	Ag/Ag ⁺	RE 1 Ag/AgCrypt ⁺	RE 2 Ag/AgCrypt ⁺
< ½ h	+304	+305	-154	+149	+148
2 h	+303	+306	-156	+146	+148
3 d	+181	+182	-34 ⁵	+145 ⁵	+148 ⁵

Die herkömmliche Silberelektrode war nicht stabil, ihr Potential wanderte in 3 Tagen um ca. 120 mV ins Negative. Die Kryptand-Elektroden blieben während dieser Zeit stabil, die Abweichung der beiden Kryptand-Elektroden gegeneinander blieb ≤3 mV.

5.2.2.4 Überprüfung der Stabilität

Die Stabilität der Kryptand-Referenzelektroden wurde überprüft, indem zu Beginn der elektrochemischen Messungen der verschiedenen Salzen je zwei Referenzelektroden mit derselben Lösung befüllt wurden und die benutzte Referenzelektrode vor jeder Messung mit der unbenutzten im vermessenen Elektrolyten verglichen wurde.

Tabelle 7: Überprüfung der Stabilität der Ag/AgCrypt⁺-RE.

Leitelektrolyt / untersuchter Elektrolyt	Standzeit	ΔU (verw. RE) vs. Kontroll-RE in mV	Bemerkungen
TEABF ₄ in AN 1.4 mol/kg _{LM}	< ½ h	-3	vgl. Kapitel 5.2.2.3 keine Belastung der RE
	2 h	-2	
	3 d	-2	
EMIBF ₄ ⁶ in AN 1.2 mol/kg _{LM}	< ½ h	1	unbelastet
	1 d	-20	nach Jow-Messung, anodisch
	2 d	-3	nach CV an GC
	3 d	-2	nach CV an Al
	3 d	-1	nach Jow-Messung kathodisch
	7 d	+1	
	21 d	3	
DMPTFAc in AN 1.2 mol/kg _{LM}	< ½ h	3	unbelastet
TEAPF ₆ in AN 0.9 mol/kg _{LM}	5 d	-6	Kontroll-RE mit frisch hergestellter Stammlösung

⁵ Pulverelektrode wurde erneuert, um evtl. Drift auszuschließen.

⁶ EMIBF₄ von *Solvent Innovation*.

Wie man sieht, ist die Stabilität der Referenzelektrode recht gut, die Abweichung der Referenzelektrode von einer Kontroll-RE gleicher Bauart mit derselben Elektrolytlösung war meist kleiner als 3 mV. In einem Fall, mit EMIBF₄ als untersuchtem Elektrolyt, wurden zwar einmal 20 mV beobachtet, bei weiteren Messungen dieser Elektroden gegeneinander im Verlauf von drei Wochen lag die Abweichung jedoch wieder sehr niedrig.

5.3 Ruhepotentialmessungen

Im Doppelschichtkondensator wird je eine Elektrode in positiver und negativer Richtung ausgehend vom gemeinsamen Ruhepotential der Elektroden polarisiert. Die Lage des Ruhepotentials ist von großer Wichtigkeit für den nutzbaren Spannungsbereich eines Kondensators, da sie in Verbindung mit den Spannungsgrenzen der Elektrolyte an den Kondensatorelektroden die am Kondensator anlegbare Spannung bestimmt. Generell ist es so, dass das Ruhepotential an den Kohlenstoffelektroden keineswegs in der Mitte des nutzbaren Spannungsbereiches liegt, sondern deutlich in Richtung der anodischen Grenze verschoben ist, wie beispielsweise in Abbildung 17 auf S. 56 sehr gut zu sehen ist. Die Folge davon ist, dass man in Richtung der kathodischen Grenze den Spannungsbereich nicht ausnutzen kann.

Allerdings ist zu beachten, dass - zumindest bei Verwendung von Tuchelektroden in TEABF₄/AN - bei angelegter Spannung am Kondensator das Potential in negativer Richtung leicht stärker verändert wird als in positiver Richtung [81]. Zu erwarten ist, dass unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien in einem Elektrolyten in Abhängigkeit von vorhandenen funktionellen Gruppen an der aktiven Oberfläche unterschiedliche Potentiale aufweisen und dass auch das Elektrolytsalz bei gleichem Elektrodenmaterial einen Einfluss auf das Potential haben sollte. Die zweite Annahme wurde durch Messungen bestätigt.

5.3.1 Messwerte

Bei den elektrochemischen Messungen (CV, Chronoamperometrie) an realen Kondensatorenmaterialien wurden stets die Ruhepotentiale der Arbeitselektroden vor Beginn der Messungen bestimmt. In Tabelle 8 sind die im Projekt bei den elektrochemischen Messungen bestimmten Ruhepotentiale der beiden im Projekt untersuchten Kohlenstoffmaterialien, Tuchelektrode und Pulverelektrode in AN aufgeführt, einschließlich der von *Jordan* [47] durchgeführten Messungen.

Bei den von Jordan übernommenen Werten handelt es sich um Messungen mit den Salzen N-Ethyl-N-Methylpyrrolidiniumbisoxalatoborat (EMPBOX), N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat (DMPTFAc) und N,N-Dimethylpyrrolidiniumtetrakis(trifluoracetato)borat (DMPBTFAc).

Die Potentiale wurden an zwei verschiedenen Referenzelektrodenarten gemessen, entweder gegen die Ag/Ag⁺-Referenzelektrode oder gegen die Ag/AgCrypt⁺-RE, vgl. Kapitel 5.2.1 und 5.2.2. Ein Vergleich der Potentiale eines Elektrodenmaterials in den verschiedenen Elektrolyten ist dann möglich, wenn die Potentiale der bei den Messungen der einzelnen Elektrolyte verwendeten Referenzelektrodenart jeweils als gleich angenommen werden können. Diffusionspotentiale (siehe Kapitel 5.2) sollten aufgrund der Präparation der Referenzelektroden, d.h. der Verwendung des untersuchten Elektrolyten als Leitelektrolyt in der Referenzelektrode, vernachlässigbar sein. Der Vergleich der Ag/Ag⁺-Referenzelektroden untereinander unterliegt der Annahme, dass das Salz des Leitelektrolyten das Potential von Ag/Ag⁺ nicht beeinflusst. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass das Potential von Ag/Ag⁺ von Verunreinigungen ein wenig verändert werden kann. Dieses Problem sollte aber bei der Silberkryptand-Referenzelektrode nicht auftreten, da das Silberion durch die Komplexbildung mit dem Kryptanden von seiner Umgebung abgeschirmt wird. Die Potentiale der Silberkryptand-Referenzelektroden in den unterschiedlichen Elektrolytlösungen sollten also als gleich angenommen werden können.

Tabelle 8: Ruhepotentiale von realen Elektrodenmaterialien in AN-Elektrolyten.
(Durchschnittswerte bei n Messungen, Werte nach \pm bedeuten Streuung)

Elektrolyt		Tuch		Pulver			
Salz	$m /$ (mol/kg)	n	$E / \text{mV vs}$ Ag/Ag ⁺	n	$E / \text{mV vs}$ Ag/Ag ⁺	n	$E / \text{mV vs}$ Ag/AgCrypt ⁺
TEABF ₄ (Standard- elektrolyt)	1.4	1	-107	6	-154 \pm 3	2	+149 \pm 1
EMIBF ₄	1.2					2	+275 \pm 6
DMPTFAc ⁷	1.2			3	-66 \pm 15		
	0.9			2	-93 \pm 2		
DMPT	1.2	3	-154 \pm 16	4	-188 \pm 11		
TEAPF ₆	0.9					2	+139 \pm 3
EMPBOX ⁷	0.67					2	+86 \pm 4
TEABOX						1	+110
DMPBTFAc ⁷	1.0			1	-123	2	+137 \pm 7

⁷ aus [47].

5.3.2 Versuch einer Bewertung

Aus der Betrachtung der Ruhepotentiale lässt sich Folgendes entnehmen:

Im Standardelektrolyt bzw. in DMPT/AN liegt das Potential der Pulverelektrode im Vergleich zur Tuchelektrode etwas in kathodischer Richtung verschoben. Für den Standardelektrolyten beträgt dieser Unterschied etwa 50 mV, für DMPT in AN etwa 34 mV. Da die anlegbare Spannung von der positiven Spannungsgrenze begrenzt wird, liegt das Ruhepotential, wenn auch wenig, in den genannten Elektrolyten bei Pulvermaterial etwas günstiger. Dass dieser Effekt bei allen Elektrolyte so auftritt, ist zwar möglich, muss aber nicht so sein.

Zum anderen kann man eine Abhängigkeit der Lage der Ruhepotentiale der Elektrodenmaterialien von der Art des Elektrolyten beobachten.

Bei den im Rahmen des Projektes untersuchten Salzen lässt sich folgende Ordnung der Potentiale vom Negativen ins Positive aufstellen:

Tuch: DMPT < TEABF₄

Pulver: EMPBOX < TEABOX < DMPT < DMPBTFAc \approx TEAPF₆ < TEABF₄ < DMPTFAc < EMIBF₄.

Im Vergleich zum Standardelektrolyten TEABF₄ in AN liegen die Pulverelektrodenpotentiale in EMPBOX, TEABOX und DMPT also etwas in negativer Richtung verschoben. Während DMPBTFAc und TEAPF₆ zum Standard nahezu gleiche Elektrodenpotentiale aufweisen, scheinen EMIBF₄ und DMPTFAc ungünstig in positive Richtung verschoben zu sein.

Die Ursachen für die unterschiedlichen Potentiale können unterschiedlichster Natur sein, so dass ohne weitere Untersuchungen hierzu keine Aussagen möglich sind.

Wichtig ist die Erkenntnis, dass die Ruhepotentiallage der Kondensatorelektroden Einfluss auf die am Kondensator anlegbare Spannung hat. Wenn man das Elektrodenpotential durch Behandlung der Oberfläche, beispielsweise durch Behandlung in reduktiver Atmosphäre, in negativer Richtung verschieben könnte, könnte unter Umständen eine Spannungserhöhung im Kondensator möglich sein. Eine Modifikation der Kondensatorelektroden war jedoch nicht Ziel dieser Arbeit.

6 Allgemeines zu Synthese und Analytik

6.1 Allgemeine Informationen

Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Synthesen unter Schutzgas (Stickstoff 5.0) durchgeführt. Zur Entfernung von Verunreinigungen (Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid) wurde der Stickstoff in einer Kolonne aus BTS-Katalysator, CaO, Blaugel und Siccapent nachgereinigt.

Der Druckbereich von 10^{-2} mbar bis 10^{-3} mbar wird im Folgenden als Ölpumpenvakuum (ÖPV), der von 10^{-4} mbar bis 10^{-6} mbar als Hochvakuum (HV) bezeichnet.

6.2 Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden von der zentralen Analytik der Universität Regensburg durchgeführt⁸. Dabei kamen für die verschiedenen Kerne folgende Geräte zum Einsatz:

Zu Beginn dieser Dissertation waren zwei Großgeräte vorhanden, das *Bruker Analytik AC250F* (250 MHz) für Standardmessungen wie ^1H - und ^{13}C -NMR und das *Bruker Analytik ARX400*, mit dem besondere Messungen wie ^{11}B -NMR durchgeführt wurden. Die beiden genannten Geräte wurden im Laufe dieser Arbeit ersetzt, so dass die NMR-Messungen dann mit einem *Bruker AVANCE 300* (300.13 MHz) für ^1H -NMR und ^{13}C -NMR und mit einem *Bruker AVANCE 400* (400.13 MHz) für ^{11}B -NMR und ^{19}F -NMR, aber auch für ^1H - und ^{13}C -NMR fortgesetzt wurden. Das *Bruker AVANCE 300* ist mit einem Probenwechsler ausgestattet und für Standardspektren vorgesehen; Messungen an diesem Gerät konnten mit vorgefertigten Messroutinen selbst durchgeführt werden.

⁸ Mein besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. T. Burgemeister und Herrn F. Kastner für die Aufnahme der Spektren und die Unterstützung bei der Spektrenauswertung.

Das jeweilige Gerät, die Messfrequenz und das verwendete deuterierte Lösungsmittel werden bei den Spektren explizit angegeben.

Als externe Standards wurden für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren Tetramethylsilan (TMS), für ^{11}B -NMR wurde $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ und für ^{19}F -NMR wurde CFCI_3 verwendet.

Die Befüllung der NMR-Probenröhrchen mit Substanz und deuteriertem Lösungsmittel erfolgte im Handschuhkasten.

Alle Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, nach 1. Ordnung ausgewertet.

Zur Angabe der Peakmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

- s Singulett,
- d Dublett,
- t Triplett,
- q Quartett,
- m Multiplett.

Von ^{13}C -NMR-dept-Spektren sind positive Signale (CH_3 und CH) als dept+ und negative Signale (CH_2) als dept- bei den jeweiligen ^{13}C -NMR-Peaks vermerkt (dept = “distortionless enhancement by polarization transfer”), zur dept-Methode vgl. [100, S. 174].

6.3 Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden in der massenspektroskopischen Abteilung der zentralen Analytik durchgeführt⁹. Zur Untersuchung der hergestellten Salze wurde die Elektrospray-Ionisations-Methode (ESI) herangezogen. Eine Beschreibung dieser rein qualitativen Methode findet sich beispielsweise in [100, S. 259]. Die Intensitäten der Peaks werden relativ zum stärksten Signal angegeben, aus den Intensitäten kann jedoch nicht auf den Anteil der Spezies an der Probe geschlossen werden.

Als Matrix wurde Acetonitril verwendet, wenn nichts anderes vermerkt ist. Zur besseren Identifizierung wurden auch die Isotopenpeaks aufgeführt, da durch die beiden Borisotope ^{10}B (19.10-20.31 %) und ^{11}B [101, S. 180] charakteristische Intensitätsverhältnisse auftreten, die als Beweis für Boratpeaks gewertet werden können.

Zur Zuordnung der Peaks stehen $\text{K}^{\text{m}+}$ für das Kation und $\text{A}^{\text{n}-}$ für das Anion des jeweiligen Salzes.

⁹ Dem Leiter der Abteilung, Herrn Dr. K.K. Mayer, und den Mitarbeitern sei für die Aufnahme der Spektren gedankt.

6.4 Elementaranalyse

Die Analysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg durchgeführt. Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte durch Verbrennungsanalyse. Da fluorhaltige Substanzen ohne besondere Vorkehrungen das Gerät beschädigen, musste zeitweise auf diese Methode verzichtet werden.

6.5 Schmelzpunktbestimmung

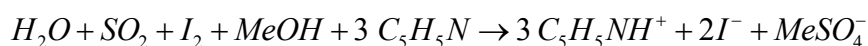
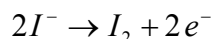
Schmelzpunkte von Salzen wurden mit einer *Büchi 510* Schmelzpunktsapparatur bestimmt.

6.6 Wassergehaltsbestimmung nach Karl-Fischer

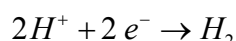
Die Wassergehaltsbestimmung von Lösungsmitteln und Elektrolyten erfolgte nach der *Karl-Fischer*-Methode [102].

Dabei wird die Probe in eine methanolische Anodenlösung eingebracht, die Iodid, SO₂ und eine Hilfsbase enthält, früher wurde giftiges Pyridin verwendet.

Der Wassergehalt wird coulometrisch ermittelt, indem das Wasser quantitativ mit elektrolytisch an der Anode erzeugtem Iod und Schwefeldioxid reagiert [103, S. 531]:



An der Kathode werden gleichzeitig die erzeugten Protonen zu Wasserstoff reduziert:



Der Äquivalenzpunkt kann potentiometrisch oder amperometrisch bestimmt werden, weil bei Erreichen dieses Punktes die Konzentration an freiem, nicht umgesetztem I₂ ansteigt. Über die geflossene Ladung kann dann über das Faradaysche Gesetz der absolute Wassergehalt der Probe ermittelt werden.

Die Bestimmung wurde mit einem *Mitsubishi Moisturemeter Model CA-20* durchgeführt (Genauigkeit ± 3 ppm im Bereich 10 ppm bis 1000 ppm H₂O).

Eine gasdichte Hamilton-Spritze wird mit H₂O und Aceton p.a. gereinigt und im Vakuumtrockenschrank bei 60°C ausgeheizt. Anschließend wird die Spritze in den Handschuhkasten eingeschleust und mit der Messlösung befüllt. Die Spitze der Nadel wird mit einem Gummistopfen verschlossen, die Spritze ausgeschleust und gewogen. Ca. 1 mL der Messlösung wird in den Anodenraum eingespritzt und durch Rückwiegen der Spritze die exakte Masse der eingespritzten Messlösung bestimmt. Die Angabe des

Wassergehaltes durch das Gerät in μg wird auf die Masse jeder Probe bezogen und in ppm ($\mu\text{g H}_2\text{O}$ pro 1 g Messlösung) umgerechnet. Die untersuchten Lösungen wurden dreimal vermessen und der Mittelwert errechnet.

Mit Lösungen, die Oxalat enthalten, ist diese Methode jedoch so nicht anwendbar, da Oxalat ebenfalls mit Iodid zu Iod reagiert.

7 Charakterisierung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat (EMIBOX)

7.1 Motivation

In der Literatur waren in letzter Zeit zahlreiche Salze mit Imidazoliumkationen Gegenstand elektrochemischer Untersuchungen, da sie als ionische Fluide wegen ihrer hohen elektrochemischen Stabilität und hohen Leitfähigkeiten, sowie wegen ihrer hohen Löslichkeiten für eine Vielzahl von Stoffen über eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten verfügen, die von der Elektroplattierung bis zum Einsatz in Doppelschichtkondensatoren reichen [67].

Vor kurzem wurde das Lithiumbis(oxalato)borat für den Einsatz in Lithiumionenbatterien von *Chemetall* patentiert [104-106]. Dieses Salz ist in letzter Zeit auch Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen [107-113]. Die Vorteile eines solchen Salzes liegen einerseits darin, dass es frei von Fluor ist und somit im Falle eines Batteriebrandes, respektive Kondensatorbrandes kein HF entweichen kann und andererseits die Edukte preiswert zu beschaffen sind.

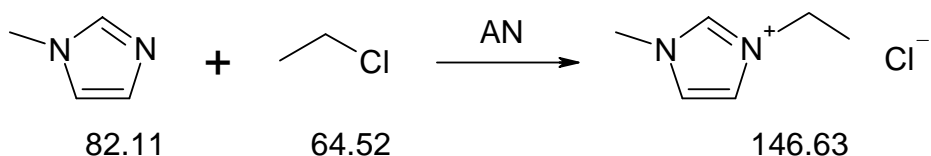
Dementsprechend sollte es möglich sein, für Kondensatorelektrolyte Salze mit möglichst stabilen Imidazoliumkationen einzusetzen. Da die Molmasse möglichst klein sein sollte, wurde das kleinstmögliche unsymmetrische aprotische Imidazoliumion gewählt.

7.2 Synthese

Da dieses Salz intensiv untersucht werden sollte, wurden mehrere Chargen hergestellt. Daher stellt die folgende Beschreibung der Synthese nur ein besonders erfolgreiches Synthesebeispiel dar.

Analog zur Synthese des bereits hergestellten Tetraethylammoniumbisoalatoborates (TEABOX) wurde das Salz aus dem wässrigen Hydroxid des Kations, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid (EMIOH), mit Borsäure und Oxalsäuredihydrat durch azeotropes Abdestillieren von Wasser hergestellt. Um das Hydroxid zu erhalten, musste zunächst das Chlorid hergestellt werden, das dann mithilfe eines stark basischen Ionenaustauschers in das Hydroxid überführt wurde.

7.2.1 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIC)



Die Reaktion wurde nach [114] in einer in [115, S. 98ff.] beschriebenen Spezialapparatur durchgeführt.

7.2.1.1 Durchführung

Zunächst wurde die Apparatur aus Dreihalskolben, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte und Dreiwegehahn ausgeheizt und 2 d mit Stickstoff gespült. 518.6 g 1-Methylimidazol (*Merck, p.a.*) wurden in ca. 0.2 L AN (*Merck, Selectipur*) im Dreihalskolben vorgelegt und im Ölbad auf 70°C erhitzt. Die Temperatur der Lösung wurde mithilfe eines Kontaktthermometers kontrolliert. Bei 65°C wurde begonnen, Ethylchlorid (*Fluka, purum*) in die Lösung einzuleiten. Überschüssiges Ethylchlorid wurde in einer alkalischen Isopropanollösung abgefangen. Nach 1 h schien die Reaktion anzuspringen, weil trotz leicht geöffneter Gaszufuhr kein Gas mehr die Apparatur verließ. Die Gaszufuhr wurde so kontrolliert, dass nur wenige Bläschen an die Oberfläche der Lösung stiegen. Die Reaktionsdauer betrug drei Tage. Während dieser Zeit nahmen das Volumen, die Viskosität und die gelbliche Farbe der Lösung zu. Anschließend wurde die Atmosphäre im Kolben durch Stickstoff ersetzt und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe einiger Impfkristalle (von *Groß* [115] hergestellt) wurden große, leicht gelbliche Kristalle erhalten. Die Kristallisation wurde

bei -30°C über Nacht vervollständigt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle bei ca. $2 \cdot 10^{-3}$ mbar für 5 d getrocknet.

Rohausbeute: 884.6 g (6.03 mol, 95% bezogen auf Methylimidazol).

7.2.1.2 Reinigung

Das Produkt wurde in 230 mL AN *Selectipur* umkristallisiert, wobei die Kristallisation bei -30°C vervollständigt wurde. Die Mutterlauge wurde abdekantiert, die Kristalle mit wenig AN *Selectipur* gewaschen und bei ca. $2 \cdot 10^{-3}$ mbar für 3 d getrocknet.

Ausbeute : 732.1 g (4.99 mol, 79%) leicht gelbliche Kristalle.

7.2.1.3 Analyse

Von dem Salz wurden Elementaranalyse und ^1H -NMR bestimmt, vgl. Tabelle 9 und Tabelle 10. Weil das Salz nur ein Edukt für die Synthese des EMIBOX war, wurde es direkt ohne weitere Reinigung eingesetzt obwohl die Elementaranalyse noch auf Verunreinigungen hinweist.

Im Gegensatz dazu wurde für die Synthese des EMIBF₄, vgl. Kapitel 9.4, das EMIC in zwei weiteren Schritten umkristallisiert, da die Reinigung von ionischen Flüssigkeiten extrem schwierig ist.

Tabelle 9: Elementaranalyse von EMIC.

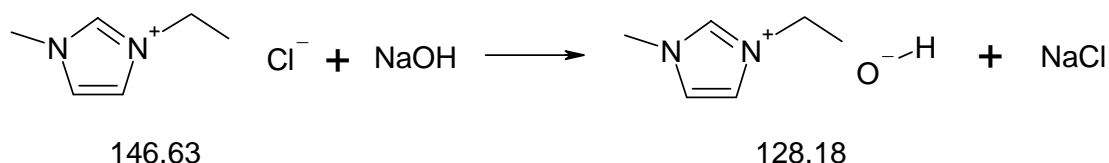
	% C	% H	% N
Berechnet	49.15	7.56	19.11
Gefunden	47.23	9.45	18.68

Tabelle 10: ^1H -NMR von EMIC.

Bruker AC 250, 250 MHz, 130 mg in 0.9 mL CD₃CN, ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
10.10	s	1	NC ² HN ⁺
7.77	pseudo-t, $J=1.8$ Hz	1	C ^{4/5} H
7.68	pseudo-t, $J=1.8$ Hz	1	C ^{4/5} H
4.24	q, $^3J=7.3$ Hz	2	CH ₃ CH ₂ N ⁺
3.89	s	3	CH ₃ -N ⁺
1.95-1.91	m	-	Solvens
1.40	t, $^3J=7.3$ Hz	3	CH ₃ CH ₂ N ⁺

7.2.2 Synthese von EMIOH



7.2.2.1 Durchführung

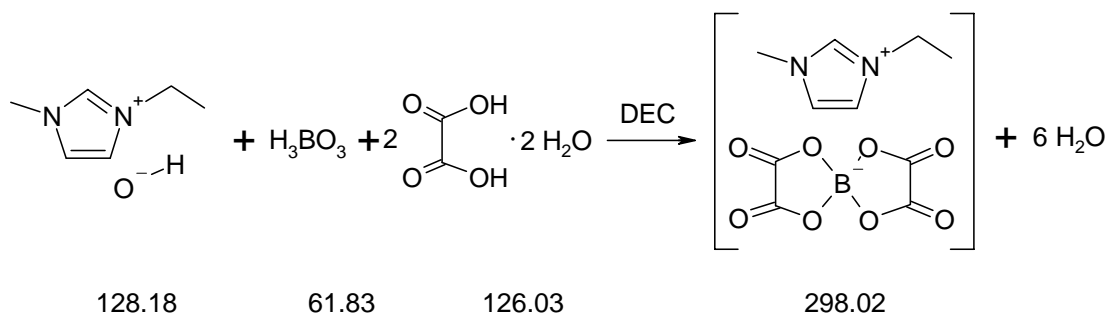
29.42 g (201 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid wurden in ca. 0.5 L Millipore-Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf eine Säule mit regeneriertem, zur Reinigung mit 1 ½ L Millipore-Wasser gespültem, stark basischem Ionenaustauscher (*Ionenaustauscher III p.a., Merck*) aufgebracht. Es wurde mit ca. 1 L Millipore-Wasser gespült, das Eluat am Rotationsverdampfer auf etwa 250 mL eingeeengt und mittels potentiometrischer Titration mit 1 N HCl der Gehalt bestimmt.

Ausbeute: 245 mL 0.772 M Lösung (189 mmol, 94%).

7.2.2.2 Analyse

Ein qualitativer Test auf Chlorid mit Silbernitrat im Sauren verlief negativ.

7.2.3 Synthese von EMIBOX



7.2.3.1 Durchführung

235 mL (181 mmol) der hergestellten 0.772 M 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid-lösung wurden mit 11.2 g Borsäure (Merck, p.a.) und 45.5 g Oxalsäuredihydrat (Merck, p.a.) versetzt. Nach vollständiger Lösung der Edukte wurde mit etwa 230 mL DEC das Wasser azeotrop abdestilliert. Es entstand ein flüssiges, klares, leicht gelbliches Produkt. Es wurde abdekantiert und über Nacht am Ölpumpenvakuum getrocknet, woraufhin das Produkt über Nacht fest wurde. Rohausbeute: 54.0 g (100%).

7.2.3.2 Reinigung

Die Reinigung des Produkts erfolgte durch zweimalige Umkristallisation aus EA p.a./2-Propanol p.a. (4:5) bei 50°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde abdekantiert und bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 38.2 g (128 mmol, 71%) farblose Kristallnadeln; Schmp. 56°C.

7.2.3.3 Analyse

Das gereinigte Salz wurde einer Elementaranalyse, Massenspektroskopie und NMR-Untersuchungen (^1H , ^{13}C und ^{11}B) unterzogen. Die Analysen, insbesondere die Elementaranalyse weisen auf eine hohe Reinheit des Salzes hin.

Tabelle 11: Elementaranalyse von EMIBOX.

	% C	% H	% N
Berechnet	40.30	3.72	9.40
Gefunden	40.28	3.67	9.43

Tabelle 12: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBOX.

m/z	$I/\%$	Zuordnung
83	11	
111	100	K^+
112	7	
408	0.5	$2 \text{K}^+ + \text{A}^-$
409	1.8	
410	0.4	
411	0.1	

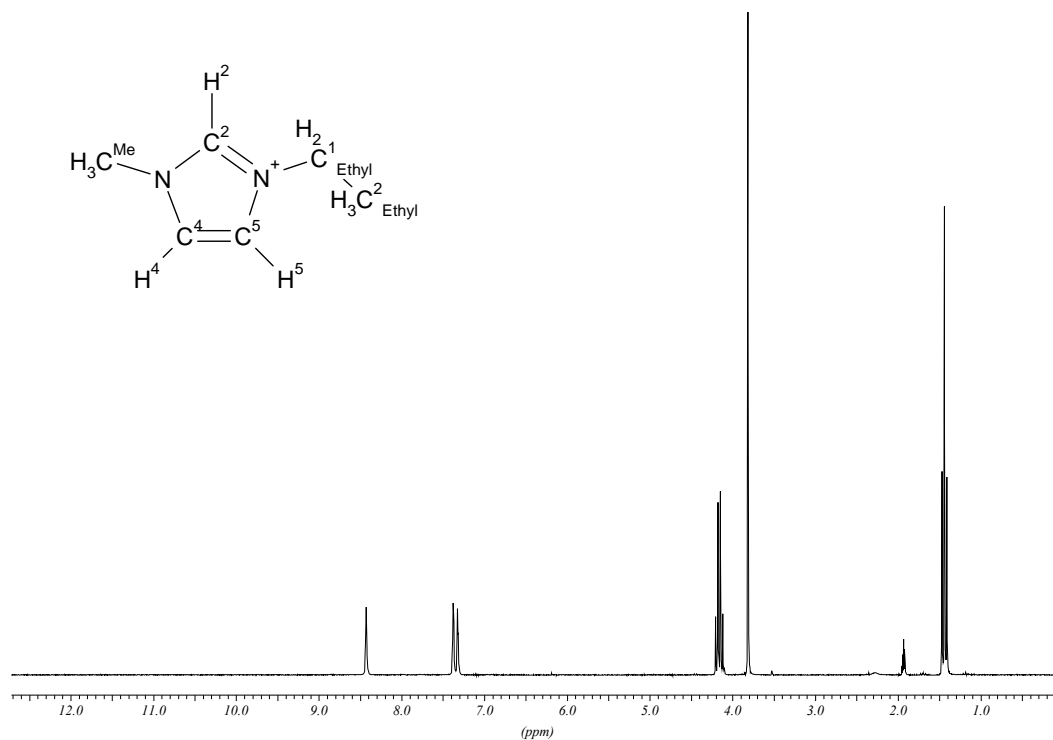
Tabelle 13: Massenspektroskopie –p-ESI von EMIBOX.

m/z	$I/\%$	Zuordnung
114	20	$\text{A}^- - \text{C}_2\text{O}_3$
115	100	
186	24	A^-
187	94	
188	6	
483	0.08	$\text{K}^+ + 2 \text{A}^-$
484	0.46	
485	1.1	
486	0.24	
487	0.08	

Tabelle 14: ^1H -NMR von EMIBOX.

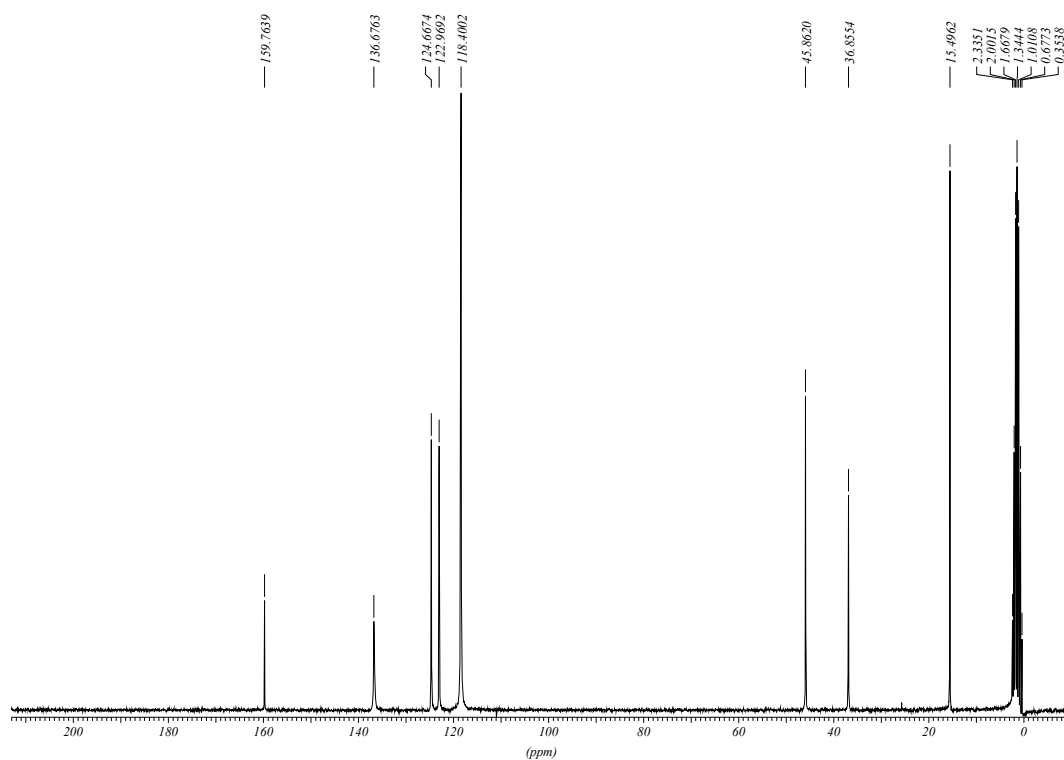
Bruker AC 250, 250 MHz, ~150 mg in 1 mL CD_3CN , ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
8.43	s	1	NCH^2N^+
7.38	pseudo-t, $J=1.8$ Hz	1	$\text{CH}^{4/5}$
7.32	pseudo-t, $J=1.8$ Hz	1	$\text{CH}^{4/5}$
4.16	q, $^3J=7.3$ Hz	2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+$
3.82	s	3	$\text{CH}_3\text{-N}^+$
1.95 – 1.91	m	-	Solvens
1.44	t, $^3J=7.3$ Hz	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+$

**Abbildung 18: ^1H -NMR von EMIBOX.****Tabelle 15: ^{13}C -NMR von EMIBOX.**

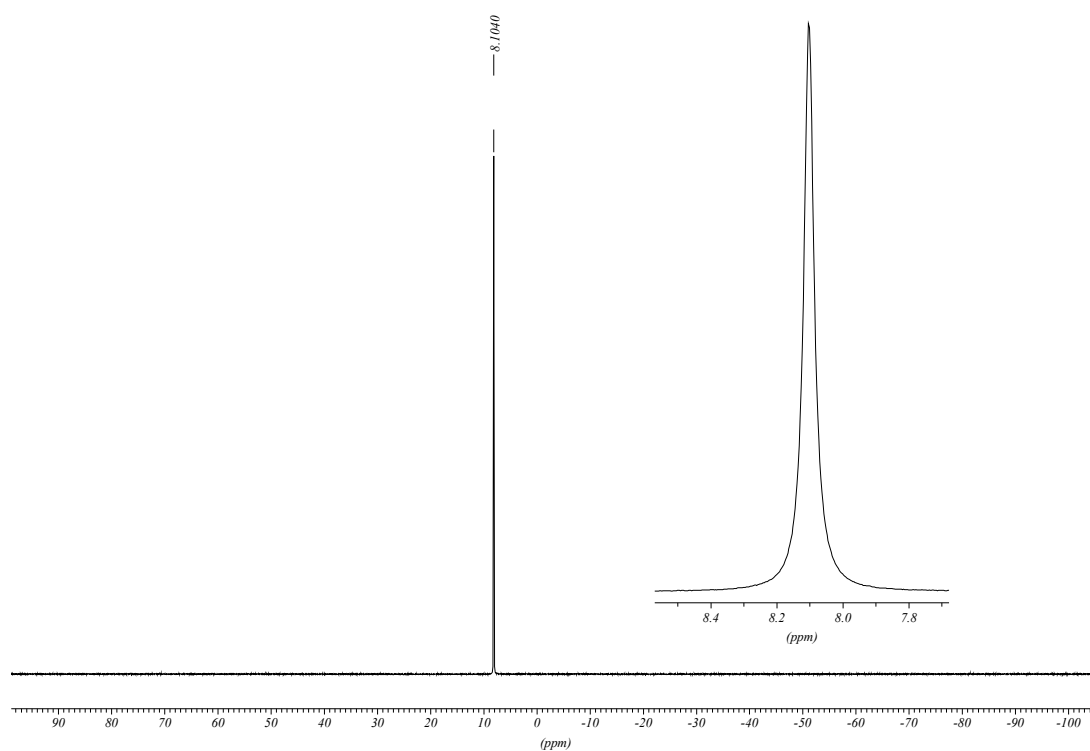
Bruker AC 250, 62.89 MHz, ~170 mg in 1 mL CD_3CN , ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	DEPT	Zuordnung
159.76	s	0	$(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}^-$
136.67	s	dept+	C^2
124.66	s	dept+	$\text{C}^{4/5}$
122.97	s	dept+	$\text{C}^{4/5}$
118.40	s	0	Solvens
45.86	s	dept-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$
36.85	s	dept+	$\text{CH}_3\text{-N}$
15.49	s	dept+	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$
2.33-0.35	m	0	Solvens

Abbildung 19: ^{13}C -NMR von EMIBOX.Tabelle 16: ^{11}B -NMR von EMIBOX.

Bruker ARX 400, 128.38 MHz, 170 mg in 0.8 mL CD_3CN , ref. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern.

δ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
8.10	s	vierfach koordiniertes Bor

Abbildung 20: ^{11}B -NMR von EMIBOX.

7.3 Leitfähigkeitsmessungen von EMIBOX

7.3.1 Durchführung der Messungen

Für die zur Verfügung stehenden sechs Messzellen wurden jeweils Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Die Lösungen wurden bei 25, 5, -15 und -35°C vermessen.

7.3.2 Leitfähigkeit von EMIBOX in AN

7.3.2.1 Messergebnisse

Die Messergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Leitfähigkeitswerte EMIBOX in AN.

$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa / (\text{mS cm}^{-1})$			
		25°C	5°C	-15°C	-35°C
0.30	0.01	18.70	15.23	11.80	8.52
0.58	0.03	27.92	22.37	16.93	11.82
1.03	0.03	36.27	28.33	20.69	13.70
1.40	0.03	40.07	30.55	21.55	13.53
2.00	0.03	41.52	30.71	20.72	12.14
2.42	0.04	41.35	29.92	19.53	10.84

7.3.2.2 Auswertung

Die Leitfähigkeitswerte des Systems konnten mit der Gleichung von Casteel-Amis [63] gefittet werden. Die Werte für die Parameter sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Eine Auftragung von κ gegen m mit den zugehörigen Fitkurven findet sich in Abbildung 21.

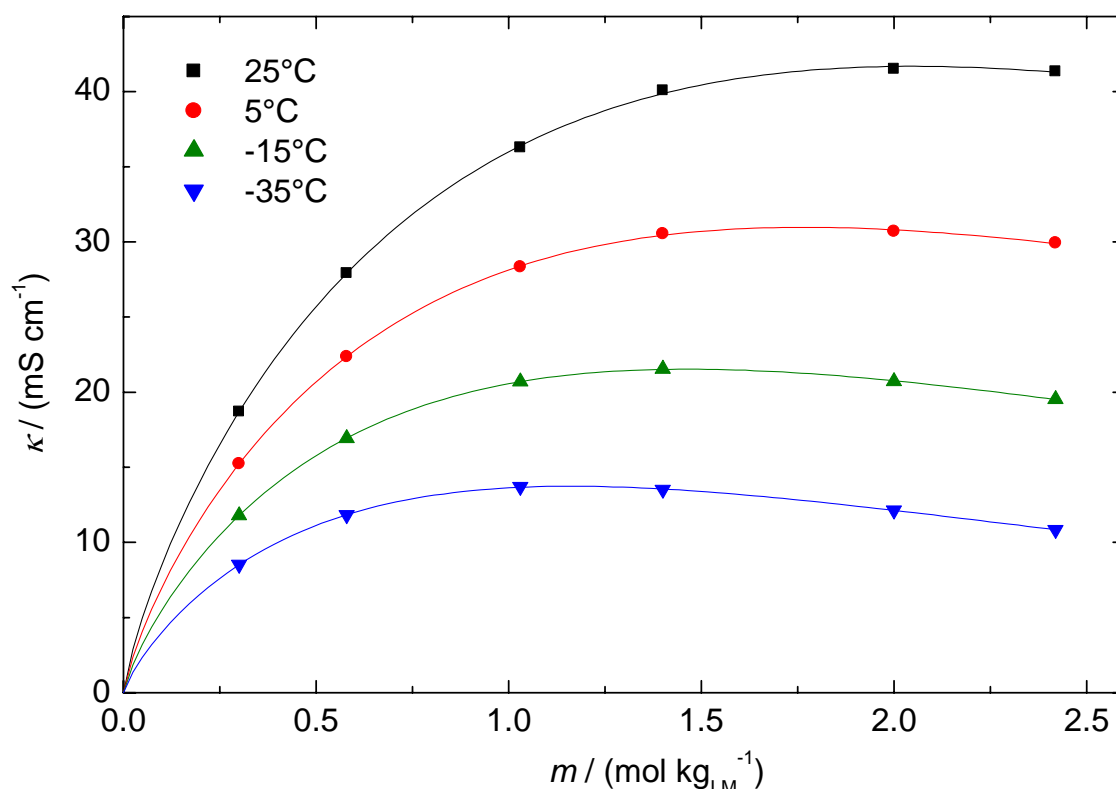


Abbildung 21: Leitfähigkeitswerte von EMIBOX in AN.

Tabelle 18: Fitparameter Casteel-Amis-Fit des Systems EMIBOX in AN.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\kappa_{\max} / (\text{mS cm}^{-1})$	$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	a	b
25	41.68619 ± 0.2	2.0496 ± 0.05	0.79479 ± 0.04	0.01514 ± 0.02
5	30.971 ± 0.08	1.76593 ± 0.02	0.01984 ± 0.01	0.79921 ± 0.03
-15	21.53179 ± 0.03	1.46279 ± 0.006	0.80618 ± 0.02	0.02528 ± 0.005
-35	13.73791 ± 0.02	1.16155 ± 0.007	0.81957 ± 0.02	0.03134 ± 0.007

Wie auch in anderen Fällen wurden die Parameter, mit mehr Stellen angegeben, als dies ihrer statistischen Relevanz zukäme um, eine hinreichend genaue Interpolation der Daten mithilfe der Gleichung und den angegebenen Parametern zu ermöglichen.

7.3.2.3 Vergleich mit dem Standardsalz

Die Leitfähigkeit von EMIBOX in AN ist im Vergleich zum Standardsalz in AN geringer. Abbildung 22 zeigt einen graphischen Vergleich bei 25°C und -35°C. Insbesondere die Tieftemperaturleitfähigkeit bei -35°C ist für eine Anwendung im Kondensator nicht hoch genug.

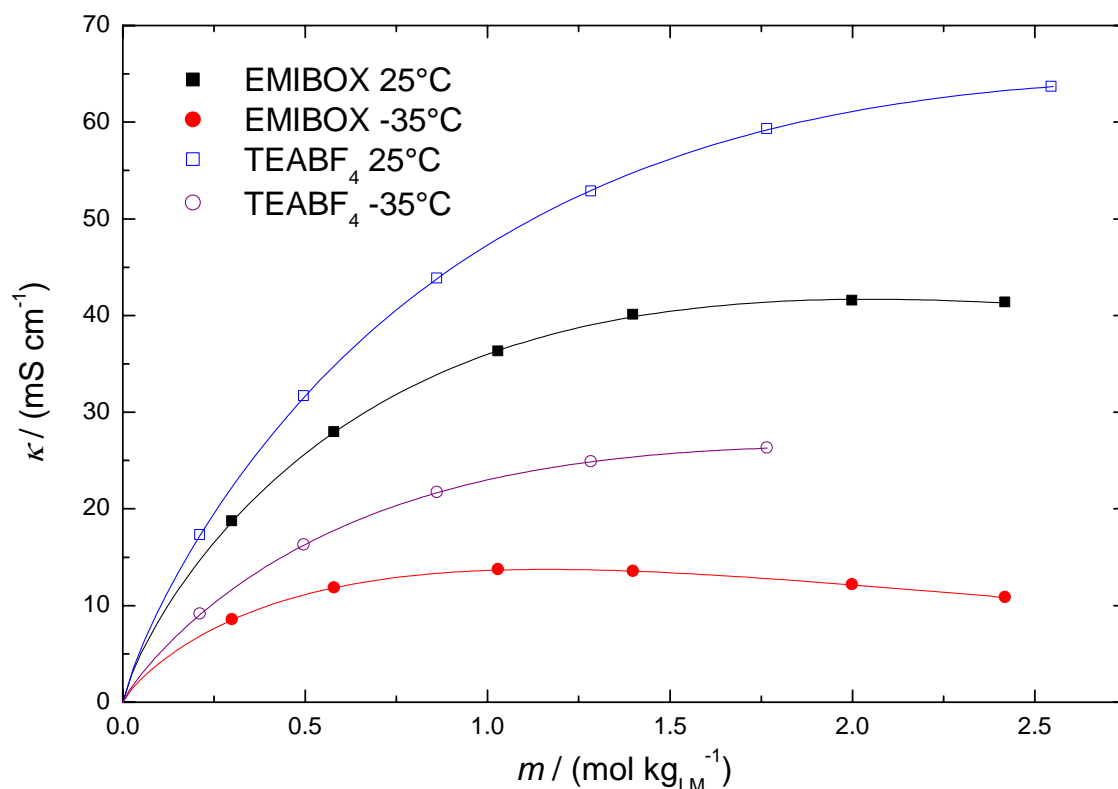


Abbildung 22: Vergleich Leitfähigkeit EMIBOX mit TEABF₄ in AN.

7.3.3 Leitfähigkeit EMIBOX in EA

Da beobachtet werden konnte, dass sich EMIBOX in EA recht gut löst, wurden von diesem System ebenfalls Leitfähigkeiten gemessen. Allerdings lassen sich nur 13 mS/cm erreichen und die Tieftemperaturlöslichkeit ist nicht ausreichend. So war bei -15°C bereits aus allen hergestellten Lösungen das Salz ausgefallen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst, eine graphische Auftragung findet sich in Abbildung 23.

Tabelle 19: Leitfähigkeiten von EMIBOX in EA.

$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa /$ (mS cm ⁻¹)	
		25°C	5°C
0.78	0.03	8.3	6.2
1.20	0.03	11.3	8.1
1.50	0.03	12.5	8.7
1.78	0.03	13.1	8.9
2.09	0.04	13.5	¹⁰
2.42	0.04	13.5	-

¹⁰ Salz war bei 5°C ausgefallen.

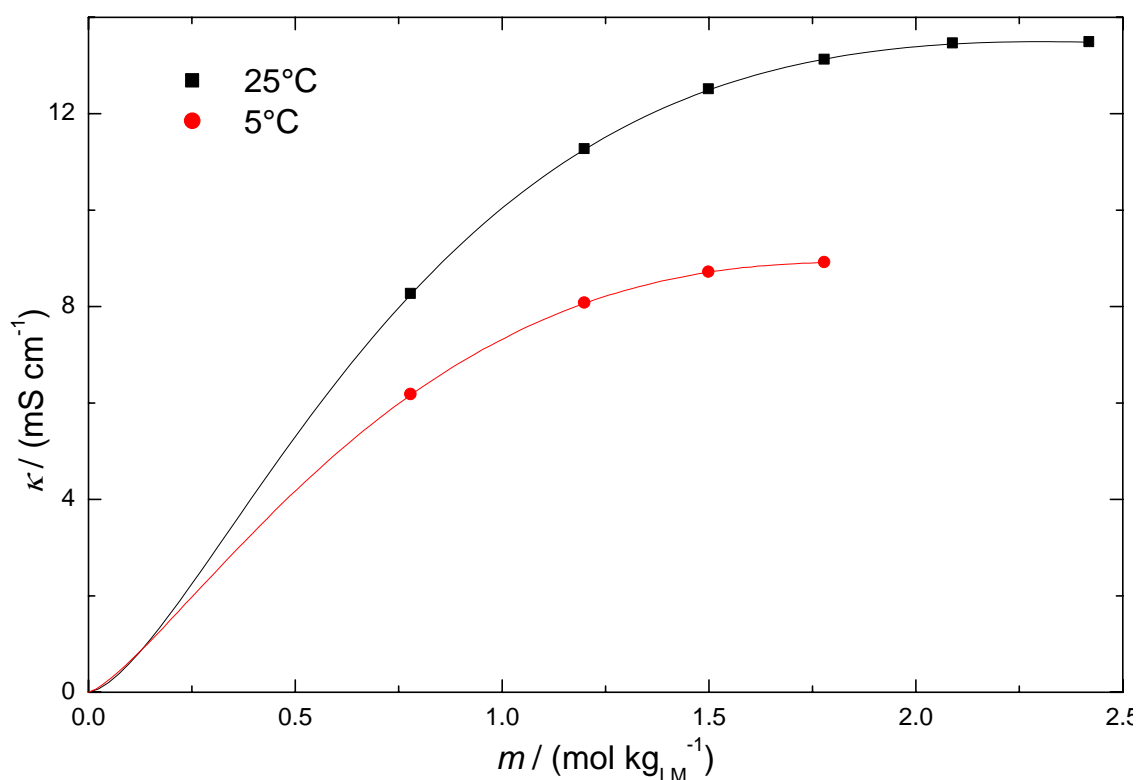


Abbildung 23: Leitfähigkeit von EMIBOX in EA bei 25°C und 5°C.

7.3.4 Leitfähigkeit EMIBOX in PC/DIOX 1:6

Dieses System wurde in diesem Verhältnis eingesetzt, da es sich im Rahmen der Diplomarbeit als bisher bestes System bezüglich der Leitfähigkeit für TEABOX herausgestellt hatte.

7.3.4.1 Messergebnisse

Die Messwerte sind in Tabelle 20 aufgeführt. Auch bei -45°C fiel aus keiner der Lösungen Salz aus.

Tabelle 20: Leitfähigkeiten von EMIBOX in PC/DIOX 1:6 (n/n).

$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa /$ (mS cm ⁻¹)				
		25°C	5°C	-15°C	-35°C	-45°C
0.60	0.02	12.3	9.2	6.3	3.8	2.8
0.89	0.02	15.1	10.9	7.2	4.0	2.8
1.20	0.02	16.6	11.6	7.3	3.8	2.5
1.50	0.004	17.3	11.7	6.9	3.3	2.1
1.81	0.03	17.1	11.2	6.3	2.8	1.6
2.10	0.03	16.8	10.7	5.7	2.3	1.3

7.3.4.2 Auswertung

Die Messwerte konnten nach Casteel-Amis [63] gefittet werden. Eine Auftragung der Leitfähigkeitswerte ist in Abbildung 24 zusammen mit den Fitkurven gezeigt. Die zugehörigen Fitwerte sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Mit 17 mS/cm maximaler Leitfähigkeit konnte das Ziel von 25 mS/cm noch nicht erreicht werden, die Leitfähigkeit liegt jedoch höher als die der meisten Elektrolyte mit Lösungsmittelmischungen. Da sich DIOX als nicht stabil genug erwies, wurde eine weitere Optimierung nicht mehr durchgeführt.

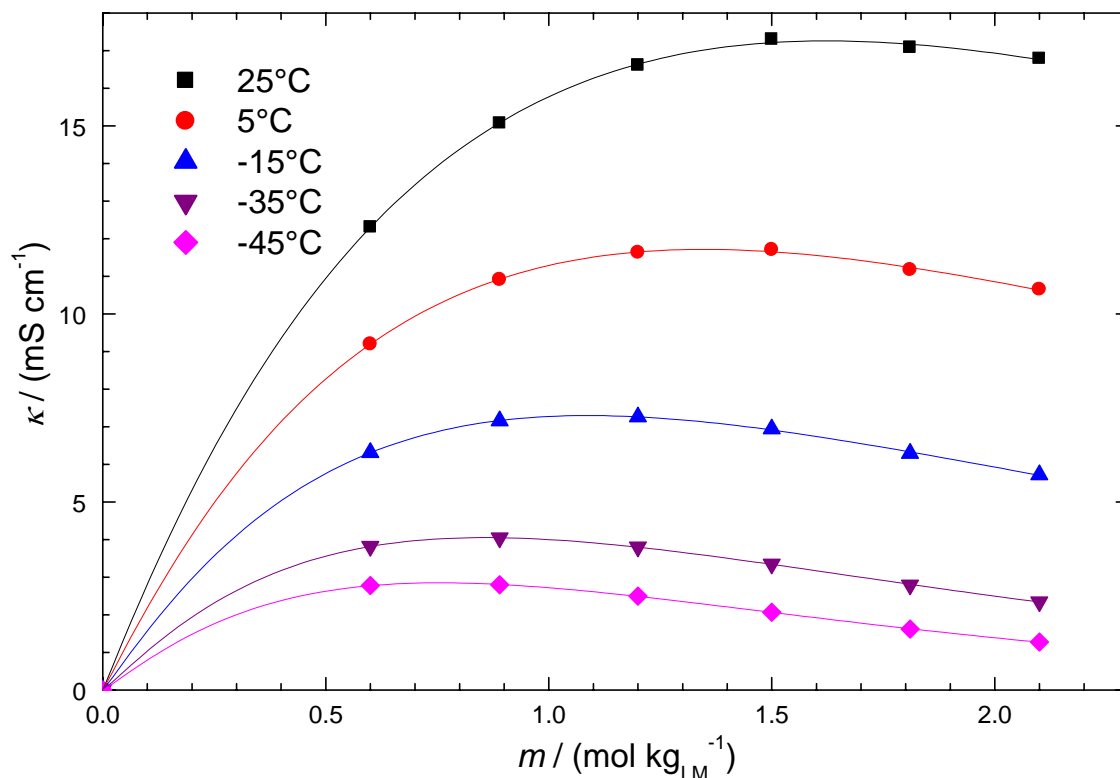


Abbildung 24: Leitfähigkeiten von EMIBOX in PC/DIOX 1:6 (n/n).

Tabelle 21: Parameter der Casteel-Amis-Fits von EMIBOX in PC/DIOX 1:6 (n/n).

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\kappa_{\text{max}} / (\text{mS cm}^{-1})$	$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	a	b
25	17.26 ± 0.03	1.6236 ± 0.02	1.02342 ± 0.08	0.03331 ± 0.03
5	11.72 ± 0.03	1.34702 ± 0.02	1.34702 ± 0.02	0.03911 ± 0.04
-15	7.3 ± 0.03	1.08704 ± 0.02	1.06905 ± 0.2	0.04547 ± 0.06
-35	4.05 ± 0.04	0.85738 ± 0.02	1.09399 ± 0.4	0.03556 ± 0.12
-45	2.85 ± 0.04	0.75521 ± 0.03	1.11185 ± 0.5	0.01976 ± 0.2

Ein Vergleich mit TEABF₄ in PC/DIOX ist nicht möglich, da es nicht gelang, TEABF₄ in PC/DIOX ausreichend zu lösen. So fielen im Rahmen von Voruntersuchungen vgl. [68] bereits aus 0.89 molaler Lösung von TEABF₄ in PC/DIOX 1:1 (V/V) bei -30°C Kristalle aus.

7.3.4.3 Vergleich mit TEABOX

Im Vergleich bezüglich ihrer Leitfähigkeit in PC/DIOX 1:6 zeigt EMIBOX gegenüber TEABOX geringfügig höhere Leitfähigkeitswerte, vgl. Abbildung 25.

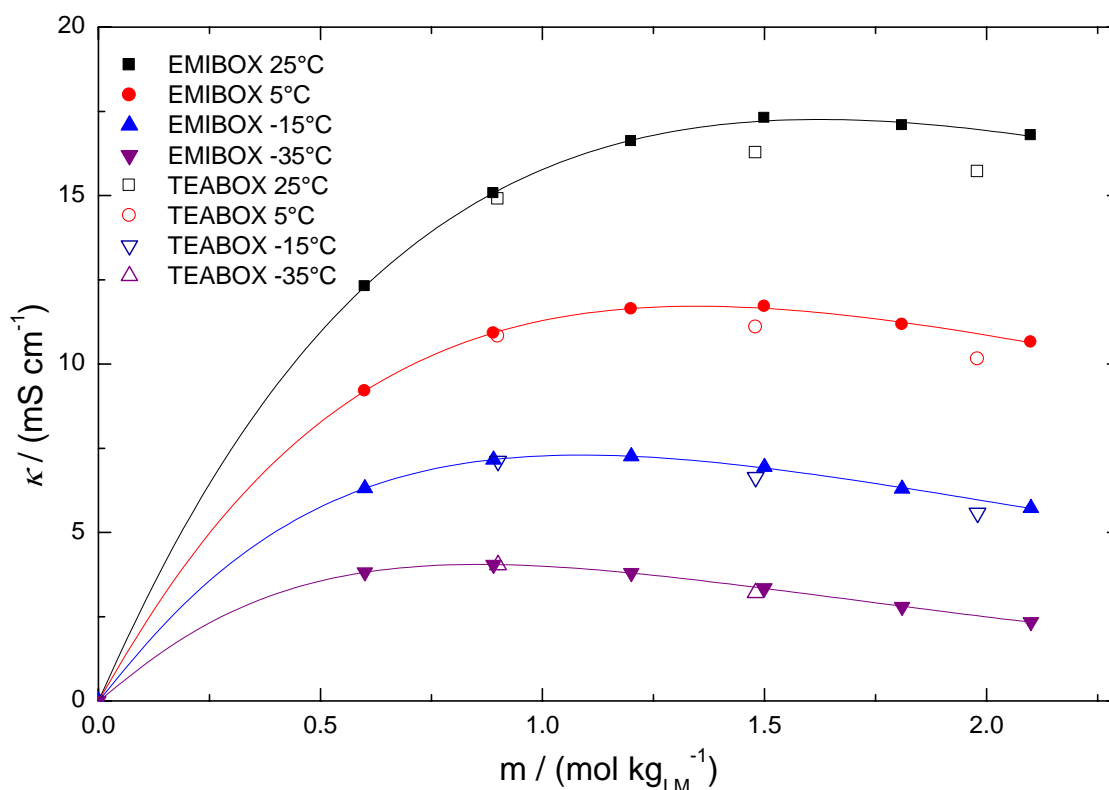


Abbildung 25: Vergleich Leitfähigkeit EMIBOX mit TEABOX in PC/DIOX 1:6.

7.3.5 Leitfähigkeit EMIBOX in GBL/EA 1:4

7.3.5.1 Messergebnisse

Die Messergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Leitfähigkeiten von EMIBOX in GBL/EA 1:4 (n/n).

$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa /$ (mS cm ⁻¹)			
		25°C	5°C	-15°C	-35°C
0.62	0.03	10.1	7.5	5.1	2.9
0.88	0.03	12.6	9.1	5.9	3.2
1.20	0.03	14.4	10.0	6.2	3.2
1.50	0.00	15.3	10.4	6.2	3.0
1.80	0.03	15.2	10.1	5.7	2.6
2.06	0.04	15.2	9.8	5.4	2.3

7.3.5.2 Auswertung

Es wurden mehr als 15 mS/cm erreicht. Die Daten sind in Abbildung 26 aufgetragen. Die Fit-Parameter nach Casteel-Amis sind in Tabelle 23 aufgeführt.

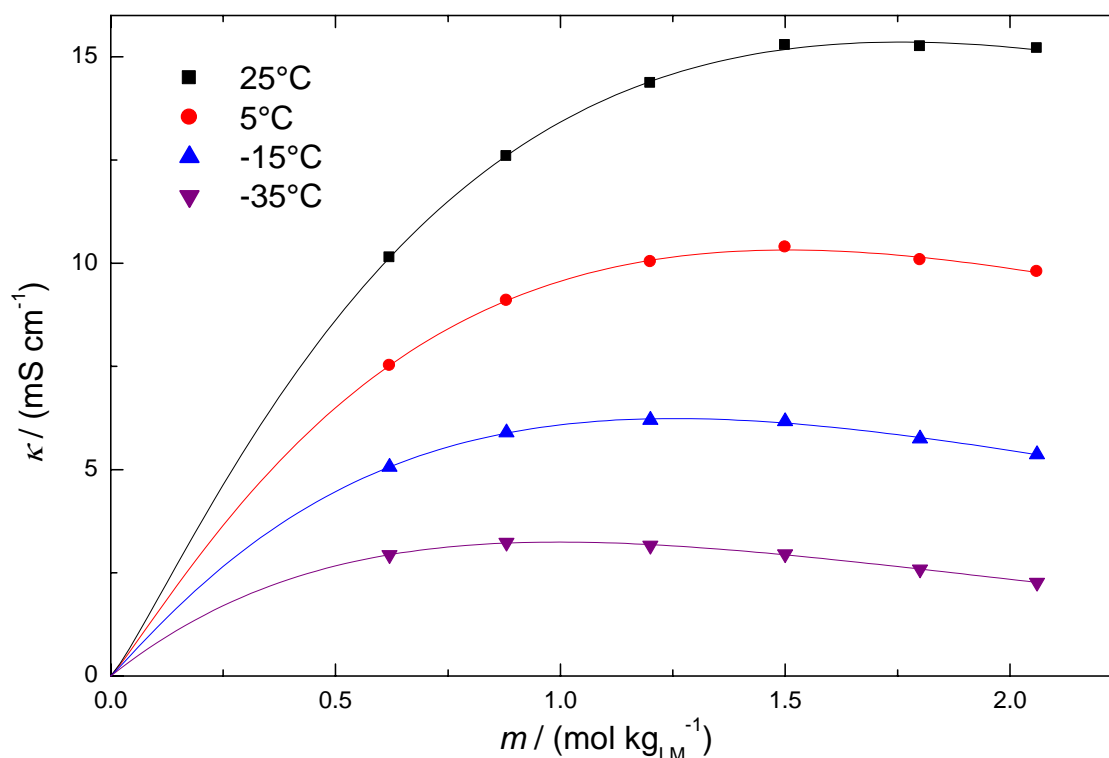


Abbildung 26: Leitfähigkeit EMIBOX in GBL/EA 1:4 (n/n).

Tabelle 23: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBOX in GBL/EA 1:4 (n/n).

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\kappa_{\text{max}} / (\text{mS cm}^{-1})$	$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	a	b
25	15.36 ± 0.2	1.75787 ± 0.09	1.17346 ± 0.4	0.03672 ± 0.2
5	10.32 ± 0.2	1.50484 ± 0.07	1.11956 ± 0.6	0.02322 ± 0.2
-15	6.24 ± 0.02	1.25351 ± 0.02	1.062 ± 0.2	0.00675 ± 0.06
-35	3.24 ± 0.02	0.99613 ± 0.02	1.00698 ± 0.2	-0.01327 ± 0.07

7.3.6 Leitfähigkeit von EMIBOX in EC/EA 1:3

Es wurde versucht, ein Gemisch mit höherer DZ zu verwenden und daher der Anteil des LM mit höherer DZ erhöht. Um dies zu erreichen, wurde EC verwendet, das von den zur Verfügung stehenden LM die höchste DZ aufweist.

7.3.6.1 Messwerte

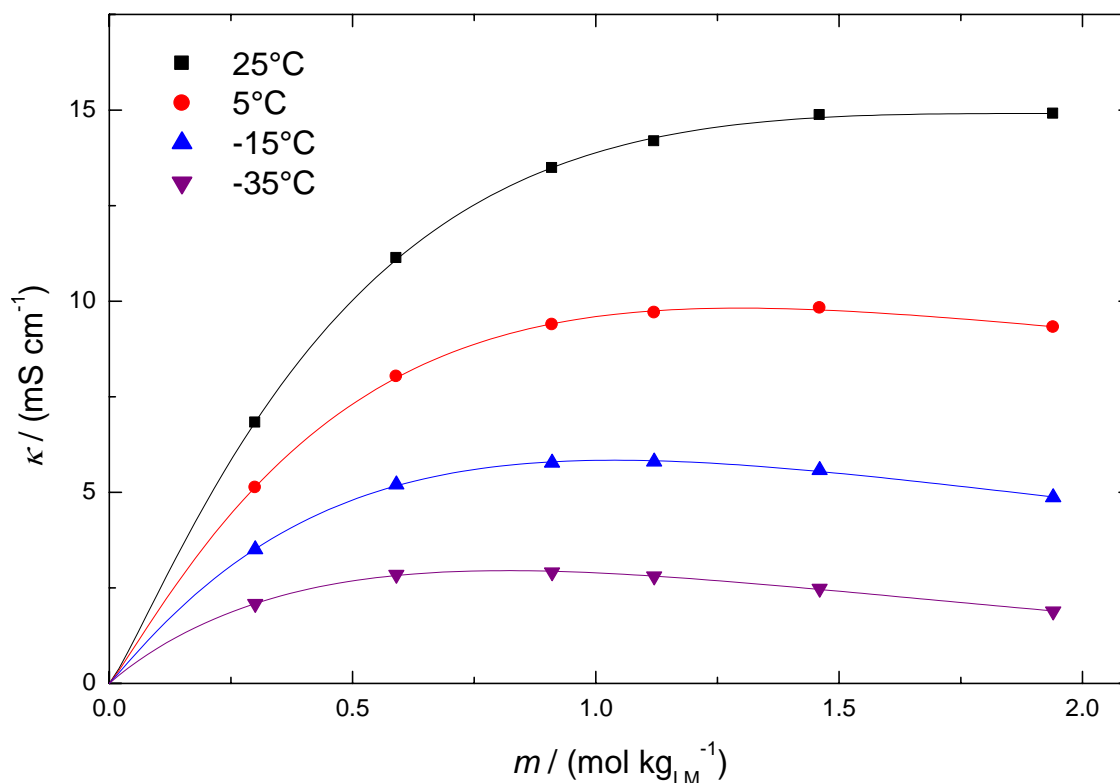
Die Messwerte sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Leitfähigkeiten von EMIBOX in EC/EA 1:3 (n/n).

$m /$ ($\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$)	$\Delta m /$ ($\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$)	κ (mS cm^{-1})			
		25°C	5°C	-15°C	-35°C
0.30	0.03	6.8	5.1	3.5	2.1
0.59	0.07	11.1	8.0	5.2	2.8
0.91	0.07	13.5	9.4	5.8	2.9
1.12	0.07	14.2	9.7	5.8	2.8
1.46	0.08	14.9	9.8	5.6	2.5
1.94	0.08	14.9	9.3	4.9	1.9

7.3.6.2 Auswertung

Die graphische Auftragung der Leitfähigkeiten in EC/EA 1:3 findet sich in Abbildung 27, die Fitparameter nach Casteel-Amis in Tabelle 25.

**Abbildung 27: Auftragung EMIBOX in EC/EA 1:3 (n/n).****Tabelle 25: Fitparameter Casteel-Amis-Fit des Systems EMIBOX in EC/EA 1:3.**

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\kappa_{\text{max}} / (\text{mS cm}^{-1})$	$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	a	b
25	14.91008 ± 0.07	1.93688 ± 29	1.17427 ± 0.06	0.15607 ± 0.03
5	8.36136 ± 0.7	3.3085 ± 0.6	1.11825 ± 0.06	0.13049 ± 0.03
-15	5.83968 ± 0.03	1.03852 ± 0.02	1.0519 ± 0.07	0.09349 ± 0.04
-35	2.9514 ± 0.02	0.81784 ± 0.02	0.9593 ± 0.09	0.03619 ± 0.05

7.3.7 Leitfähigkeit von EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2

Um den Effekt der negativen Exzessviskosität zu erhöhen, wurde ein System mit drei LM versucht, wobei zwei LM eine hohe DZ aufweisen sollten.

7.3.7.1 Messergebnisse

Die Leitfähigkeitswerte sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Leitfähigkeitswerte von EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.22 (n/n/n).

$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa /$ (mS cm ⁻¹)			
		25°C	5°C	-15°C	-35°C
0.31	0.01	10.5	7.9	5.5	3.3
0.62	0.03	15.7	11.4	7.5	4.2
0.94	0.03	18.3	12.9	8.1	4.2
1.26	0.03	19.5	13.3	7.9	3.8
1.59	0.03	19.7	13.0	7.4	3.3
2.05	0.04	19.2	12.1	6.4	2.5

7.3.7.2 Auswertung

Mit dem Lösungsmittelsystem EC/GBL/MA konnten nahezu 20 mS/cm Leitfähigkeit bei 25°C erreicht werden. Die Leitfähigkeitswerte sind in Abbildung 28 mit den Fitkurven nach Casteel-Amis aufgetragen, deren Parameter in Tabelle 27 zusammengefasst sind.

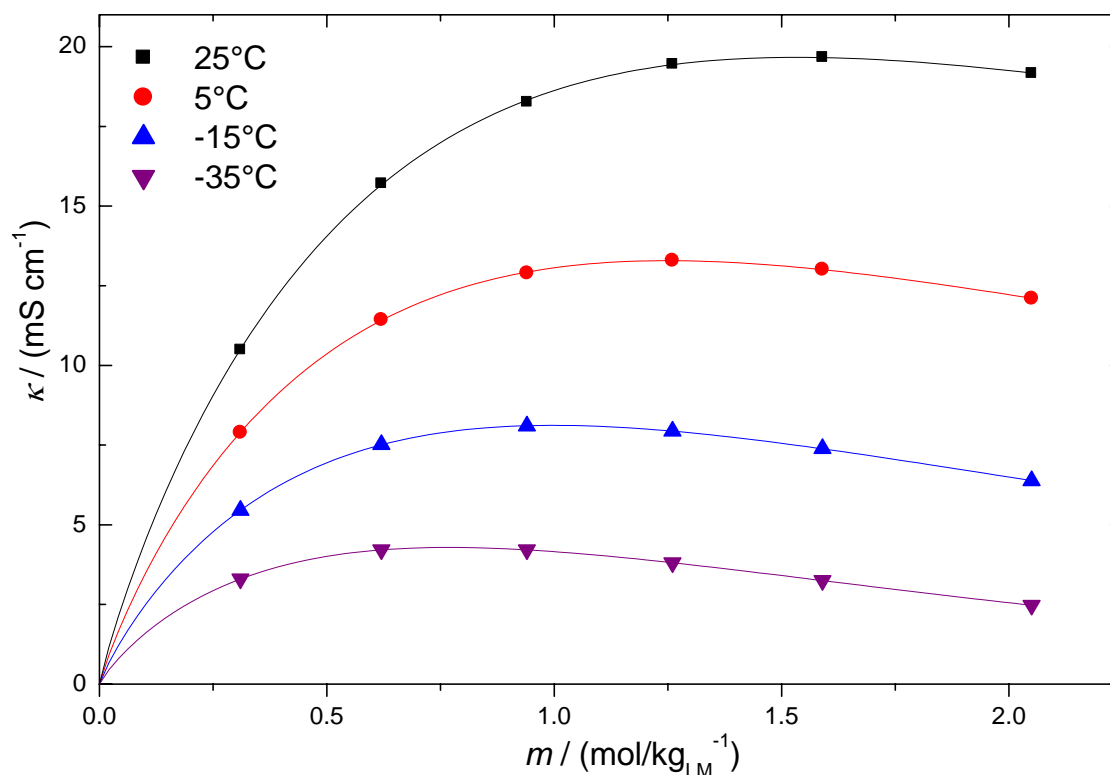


Abbildung 28: Leitfähigkeit von EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2 (n/n/n).

Tabelle 27: Fitparameter Casteel-Amis-Fit des Systems EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\kappa_{\text{max}} / (\text{mS cm}^{-1})$	$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	a	b
25	19.66594 ± 0.04	1.53524 ± 0.02	0.89436 ± 0.03	0.06007 ± 0.012
5	13.28575 ± 0.02	1.24901 ± 0.007	0.88776 ± 0.02	0.05714 ± 0.009
-15	8.12005 ± 0.006	0.99735 ± 0.004	0.8779 ± 0.01	0.04859 ± 0.006
-35	4.28879 ± 0.003	0.76868 ± 0.001	0.85954 ± 0.007	0.02417 ± 0.004

7.3.8 Zusammenfassung der Leitfähigkeitsmessungen

Mit den verwendeten LM-Systemen konnte das Ziel von 25 mS/cm bei 25°C in acetonitrilfreien Elektrolyten nicht erreicht werden. Allerdings ist anzufügen, dass keinerlei Optimierungsversuche durchgeführt wurden. Das aussichtsreichste System war das noch nicht optimierte Lösungsmittelgemisch EC/GBL/MA 1:1:3.2, mit dem nahezu 20 mS/cm erzielt wurden. Dieser Wert ist deutlich höher als Vergleichswerte aus der Literatur für AN-freie Systeme, die meist nur Werte im Bereich von 10 mS/cm zeigen.

7.4 CV-Messungen

Vom Salz wurden Zyklovoltammogramme (CV) an Glaskohlenstoff (GC) und Platin in einer 1 molaren Lösung des Standardsalzes in EC/PC 1:1 aufgenommen. Die Präparation der Messzellen erfolgte im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre. Zur Messung selbst wurde die Messzelle verschlossen aus dem Handschuhkasten entnommen. Die Konzentration betrug 0.13 mol/L. Als Referenzelektrode (RE) wurde jeweils Lithium verwendet, als Gegenelektrode (CE) diente Platin. Da das Ruhepotential des Kondensatorelektrodenmaterials je nach Elektrolyt im Bereich von 3.5 V gegen Li liegt und der Potentialbereich der Elektroden in die kathodische Richtung stärker erweitert wird als in die anodische Richtung, wurden die Umkehrpotentiale bei 4.9 und 1.6 V gewählt. Abbildung 29 zeigt das CV an GC, Abbildung 30 an Pt.

Zu beachten ist, dass jeweils nur sehr kleine Stromdichten im Bereich von 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ beobachtet wurden, weit unter den in der Literatur meist verwendeten, jedoch uneinheitlichen Stabilitätskriterien. Beispielsweise findet man Abbruchkriterien von 1.0 mA/cm² bei Ue et al. [50,116].

An GC sind oxidative Peaks bei 4.1 V gegen Li und am oberen Umkehrpotential bei 4.9 V und reduktive Peaks bei 4.0 V und am unteren Umkehrpotential bei 1.6 V zu beobachten. An Pt sind diese Peaks ebenfalls zu beobachten, jedoch noch zusätzlich ein oxidativer Peak bei ca. 2.5 V, ferner reduktive Peaks bei 2.1 V und 2.6 V.

Der Peak bei 4.9 V kann der Oxidation von PC zugeordnet werden [117,118].

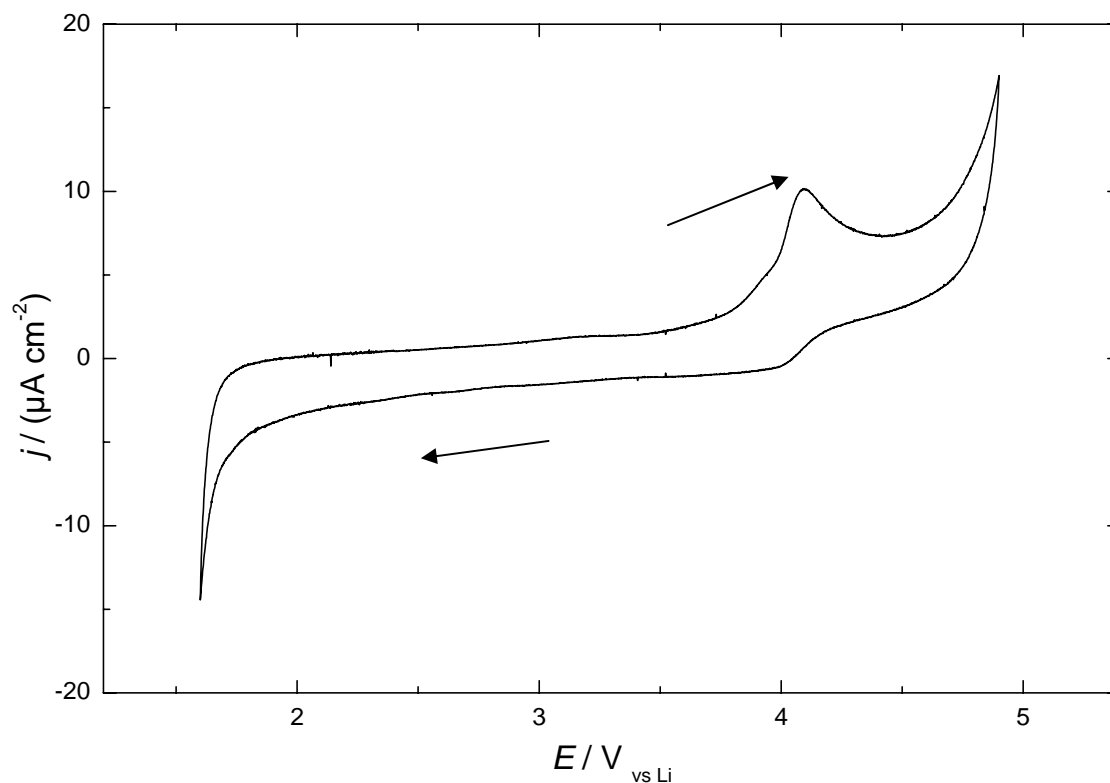


Abbildung 29: CV von EMIBOX 0.13 mol/L in 1 mol/L TEABF₄ in EC/PC 1:1.

3. Zyklus; WE GC, CE Pt, RE Li, OCP 2.4 V; $s = 10\text{mV/s}$.

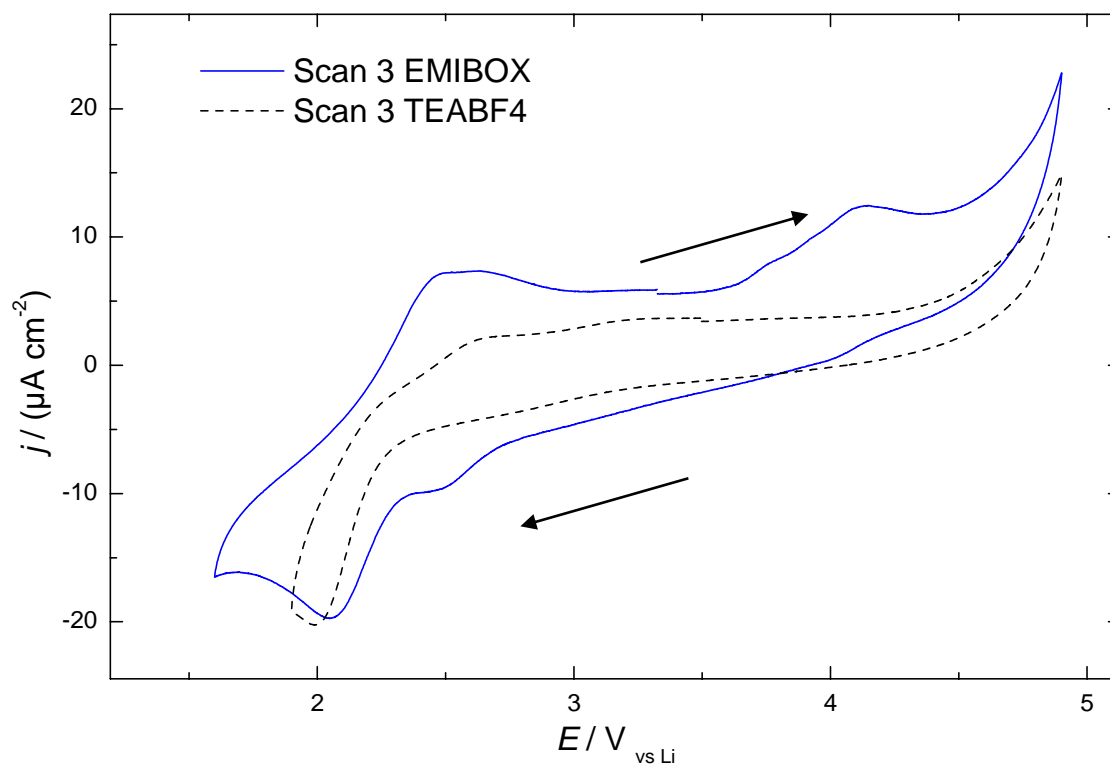


Abbildung 30: CV von EMIBOX 0.13 mol/L in 1 mol/L TEABF₄ in EC/PC 1:1.

3. Zyklus. WE Pt, CE Pt, RE Li, OCP 3.3 V; $s = 10\text{mV/s}$, durchgezogene Kurve;
Vergleich mit 1 mol/L TEABF₄ in EC/PC 1:1, gestrichelte Kurve.

Insgesamt zeigt das CV an Pt nur geringfügig höhere Stromdichten im Bereich von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ als das Vergleichs-CV vom Bulk-Elektrolyten mit dem Standardsalz. Es zeigte sich jedoch im Laufe des Projektes, dass die entscheidende Größe die Stabilität an realen Kondensatorelektroden ist und Stabilitätsuntersuchungen an Pt und GC nur begrenzte Bedeutung zukommt. Eine vernünftige Aussage bezüglich der Stabilität im Kondensator liefert eine Untersuchung nach *Jow* [77], die die kapazitiven Ströme von den parasitären Faradayschen Strömen, die auf Zersetzungsprozesse zurückzuführen sind, trennt.

7.5 Kondensatormessungen

7.5.1 Herstellung und Vorgehensweise

Für die Kondensatormessungen wurden die prismatischen Tuchkondensatoren verwendet. Tabelle 28 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Kondensatoren, wobei Bez. die Kondensatorlaufnummer bedeutet. Um mit dem Standardelektrolyten vergleichen zu können, wurden zunächst Kondensatoren mit AN-basiertem Elektrolyt befüllt. Weitere Kondensatoren wurden mit den aussichtsreichsten Lösungsmittelgemischen der Leitfähigkeiten hergestellt.

Tabelle 28: Übersicht über hergestellte EMIBOX-Kondensatoren.

Bez.	LM	$m / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$
K2	AN	1.6
K13		1.2
K17		1.2
K8	GBL/EA 1:4	1.5
K9	PC/EA 1:4	1.6
K16	EC/GBL/MA 1:1:3.2	1.2
K15	Mischung 1	1.1

Tabelle 29: Zusammensetzung der Lösungsmittelmischung 1 von K15.

LM	Masse /g	n / mol	x
EC	8.24	0.09	0.09
GBL	15.42	0.18	0.18
EMC	26.86	0.26	0.26
DMC	19.16	0.22	0.22
DEC	30.44	0.26	0.26

An den Kondensatoren wurden Spannungsabfallmessungen, Impedanzmessungen bei RT, -30°C und $+60^\circ\text{C}$ und bis zu 100 000 Zyklisierungen durchführt. Im Allgemeinen wurde dabei die in Tabelle 30 aufgeführte Reihenfolge der Messungen eingehalten. Die Kondensatoren K9 und K15 wurden nach der ersten Spannungsabfallmessung in weiteren Schritten mit 2.5 V und 2.7 V (je eine Spannungsabfallmessung) geladen. K8 wurde hier einer Reihe von Impedanzmessungen in 0.2 V-Schritten bis 2.7 V unterzogen.

Tabelle 30: Messmethodik EMIBOX-Kondensatoren.

Messung	Bedingungen
Spannungsabfall 1	6 h Laden, 16 h Pause
Impedanz	nach Nachladen, bei RT
Spannungsabfall 2	Entladen, 6 h Laden, 16 h Pause
Spannungsabfall 3	2 h Nachladen, 16 h Pause
Spannungsabfall 4	Entladen, 3 Zyklen, 6 h Laden 16 h Pause
Impedanz	nach Nachladen; bei RT, +60°C und -30°C
Spannungsabfall 5	3 Zyklen, 6 h Laden, 16 h Pause
Zyklisieren	100 000 Zyklen (Laden auf 2.3 V, 10 A)
Impedanz	nach Nachladen

7.5.2 Spannungsabfallmessungen

Die Spannungsstabilität ist ein wesentliches Kriterium für die Güte eines Kondensators.

Der Spannungsabfall sollte nach 6 h Laden nach 16 h nicht mehr als 200 mV betragen.

Eine Zusammenfassung der Spannungsabfallmessungen zeigt Tabelle 31.

Tabelle 31: Spannungsabfallmessungen EMIBOX-Kondensatoren.

Ladespannung 2.3 V.

Kondensator		Testreihe Spannungsabfälle ΔU / mV				
LM	Bez.	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Messung 5
AN	K2	329 ¹¹	-	-	-	-
AN	K13	272	170	117	131	77
AN	K17	250	164	104	130	-
EC/GBL/MA	K16	239	146	106	103	-
GBL/EA	K8	268	296 ¹²	247	203	-
Mischung 1	K15	245	288 ¹²	215	180	-
PC/EA	K9	339	362 ¹²	287	240	-
Standard		101	27	-	-	-

Tabelle 32: Weitere Spannungsabfallmessungen EMIBOX-Kondensatoren.

LM	Bez.	ΔU (2.5 V) / mV	ΔU (2.7 V) / mV
PC/EA	K9	316	667
Mischung 1	K15	252	562

¹¹ Kondensator wurde undicht.

¹² K8, K15 und K9: Vor Spannungsabfallmessung 2 wurde der Kondensator mit 2.5V und 2.7 V belastet.

Unter dem zulässigen Grenzwert lagen die AN-basierten Kondensatoren und der EC/GBL/MA-Kondensator, jedoch erst beim zweiten Durchgang. Die weiteren Kondensatoren wurden nach dem ersten Spannungsabfall bei 2.3 V 6 h auf 2.5 V, anschließend auf 2.7 V geladen, vgl. Tabelle 32. Eventuell lagen diese Kondensatoren bei den weiteren Untersuchungen bei 2.3 V daher stärker über dem Grenzwert. Bei allen Kondensatoren konnte jedoch beobachtet werden, dass bei mehrfachem Laden/Entladen die Spannungsabfälle kleiner wurden.

7.5.3 Impedanzmessungen

Die Impedanzen der Kondensatoren wurden zwischen 10 mHz und 1000 Hz gemessen. In Tabelle 33 sind die Kenndaten aller EMIBOX-Kondensatoren zusammengefasst. Aufgeführt sind die Kenndaten bei 50 mHz und 100 Hz. Bei den Raumtemperaturwerten handelt es sich um Werte aus der Impedanzmessung nach der ersten Spannungsabfallmessung.

Tabelle 33: Kenndaten der EMIBOX-Kondensatoren.

Kondensator				50 mHz				10 mHz	100 Hz		
Bez.	System	$\theta /$ °C	$U /$ V	$\tau /$ s	$Z' /$ m Ω	$-Z'' /$ m Ω	$C /$ F	$C /$ F	$Z' /$ m Ω	$-Z'' /$ m Ω	$C /$ F
K2	AN 1.6 mol/kg	RT	2.3	2.8	23	25	125	146	8.78	1.30	1.22
		-30	2.3	5.3	130	78	41	92	23.3	6.35	0.25
		60	2.0	1.9	15	26	121	134	6.38	0.53	3.02
K13	AN 1.2 mol/kg,	RT	2.3	3.1	24	25	129	146	10.0	1.53	1.04
		-30	2.3	4.0	290	232	14	47	24.7	6.78	0.23
		60	2.3	2.3	18	26	125	135	8.69	0.68	2.34
K17	AN 1.2 mol/kg	RT	2.3	3.1	25	26	122	140	9.79	1.49	1.07
K8	GBL/EA 1:4 1.5 mol/Kg	RT	2.3	8.3	93	36	89	138	23.8	6.68	0.24
		-30	2.3	1.0	787	2632	1	2	78.2	26.8	0.06
		60	2.3	4.0	36	28	112	150	15.2	2.72	0.58
		RT	2.5	9	408	140	23	79	33.3	8.2	0.19
K9	PC/EA 1:4 1.55 mol/kg	RT	2.3	8.2	124	48	66	129	23.3	6.00	0.27
		-30	2.3	1.1	919	2563	1	2	84.5	23.4	0.07
		60	1.9	3.5	34	31	103	128	14.0	1.65	0.96
		RT	2.5	5.0	631	403	8	43	24.8	7.97	0.20
K15	Mischung 1 1.1 mol/kg	RT	2.3	10.0	135	43	74	131	37.1	9.99	0.16
		-30	2.3	1.6	892	1795	2	2	82.4	22.1	0.07
		60	2.1	4.2	45	34	93	129	19.4	2.46	0.65
		RT	2.5	11.7	404	110	29	94	37.8	11.5	0.14
K16	EC/GBL/MA 1:1:3 1.2 mol/kg,	RT	2.3	6.7	62	30	107	142	18.9	5.42	0.29
		-30	2.3	1.9	466	790	4	7	50.0	14.8	0.11
		60	2.2	3.0	27	28	114	133	10.7	1.33	1.20
	Standard	RT	2.3	2.6	21	25	127	143	7.48	0.64	2.50
		-30	2.3	3.8	36	30	107	142	12.42	1.53	1.04
		60	2.1	2.0	15	24	130	146	5.40	0.43	3.74

Keiner der hergestellten EMIBOX zeigte ausreichende Kapazität bei tiefen Temperaturen, was auf die geringe Leitfähigkeit der Elektrolyten bei -30°C zurückzuführen ist. Die AN-basierten Kondensatoren besaßen bei RT und bei $+60^{\circ}\text{C}$ vergleichbare Werte wie der aufgeführte Standardkondensator. In Abbildung 31 sind $-Z''$ gegen Z' , Z' gegen f und C gegen f der AN-Kondensatoren bei RT und 2.3 V aufgetragen.

Die Kondensatoren mit LM-Gemischen waren allesamt schlechter als die AN-basierten Kondensatoren, was ebenfalls mit der geringeren Leitfähigkeit erklärt werden kann. In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der zugehörigen Impedanzmessungen aufgetragen.

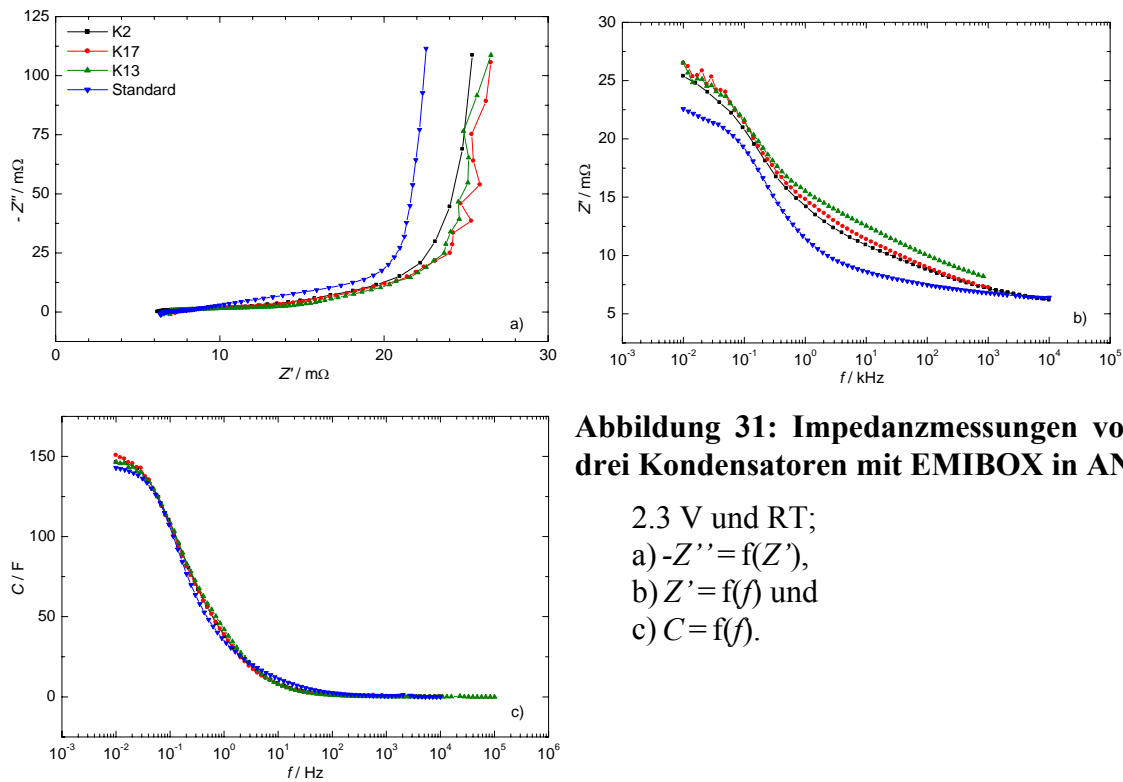


Abbildung 31: Impedanzmessungen von drei Kondensatoren mit EMIBOX in AN.

2.3 V und RT;
a) $-Z'' = f(Z')$,
b) $Z' = f(f)$ und
c) $C = f(f)$.

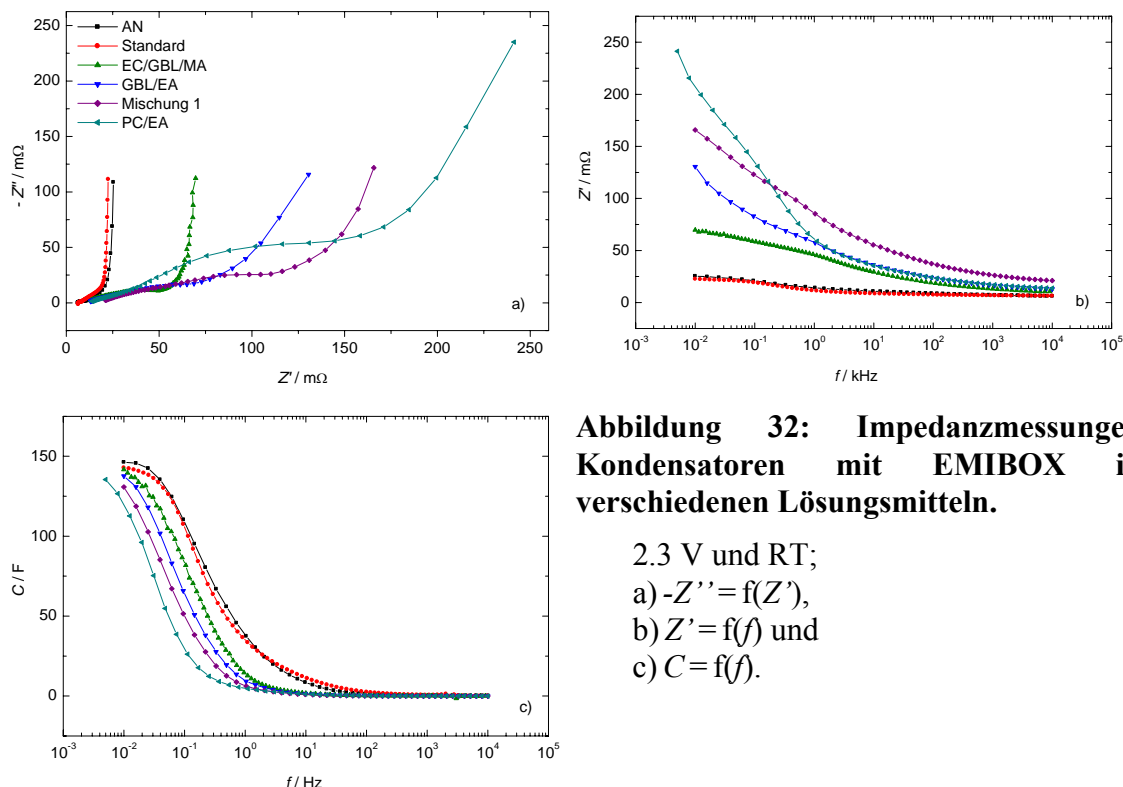


Abbildung 32: Impedanzmessungen von Kondensatoren mit EMIBOX in verschiedenen Lösungsmitteln.

2.3 V und RT;
a) $-Z'' = f(Z')$,
b) $Z' = f(f)$ und
c) $C = f(f)$.

7.5.4 Zyklisierungsexperimente

Mit den hergestellten Kondensatoren wurden Zyklisierungsversuche unternommen. Dabei wurden die Kondensatoren mit 10 A auf 2.3 V geladen und entladen, wobei jeweils eine Pause von 15 s zwischen den Schritten lag. Während der Messung wurden die Kondensatoren K16 und K17 zerstört, was vermutlich auf einen Gerätefehler zurückzuführen war und weshalb die Messung abgebrochen werden musste. In Abbildung 33 und Abbildung 34 sind der Verlauf des Widerstandes R_{AC} und der Kapazität C gegen die Zahl der Zyklisierungen aufgetragen.

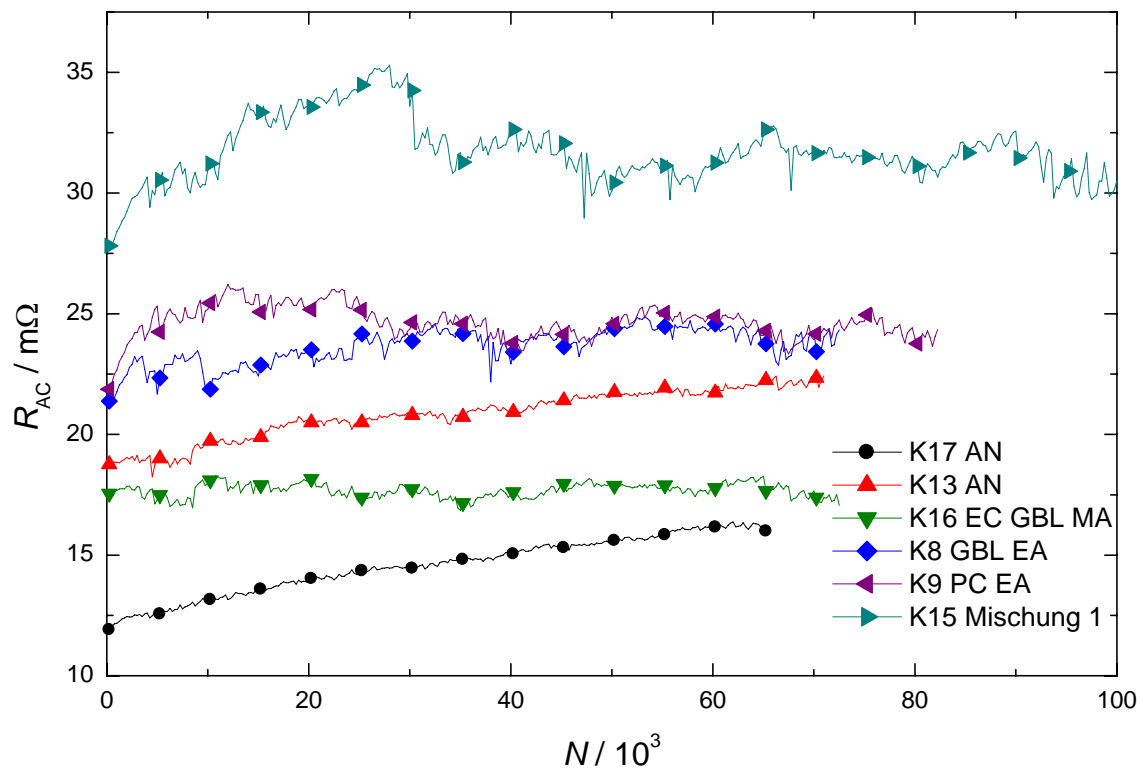


Abbildung 33: R_{AC} -Verlauf der Zyklisierung der EMIBOX-Kondensatoren.¹³

Man sieht an den AN-basierten Kondensatoren (K13, K17), dass die einzelnen Kondensatoren auch bei gleicher Elektrolytlösung nicht gleich sind. Beide Kondensatoren wiesen einen leichten Anstieg im Widerstand auf, während der Kondensator mit EC/GBL/MA-Elektrolyt (K16) einen vergleichbaren Widerstand aufwies, der jedoch konstant blieb. Die beiden Kondensatoren mit GBL/EA und PC/EA (K8, K9) waren etwas schlechter, weit abgeschlagen war der Kondensator der Mischung 1.

¹³ K17 und K16 wurden im Rahmen der Zyklisierungen aufgrund eines Gerätefehlers zum Platzen gebracht.

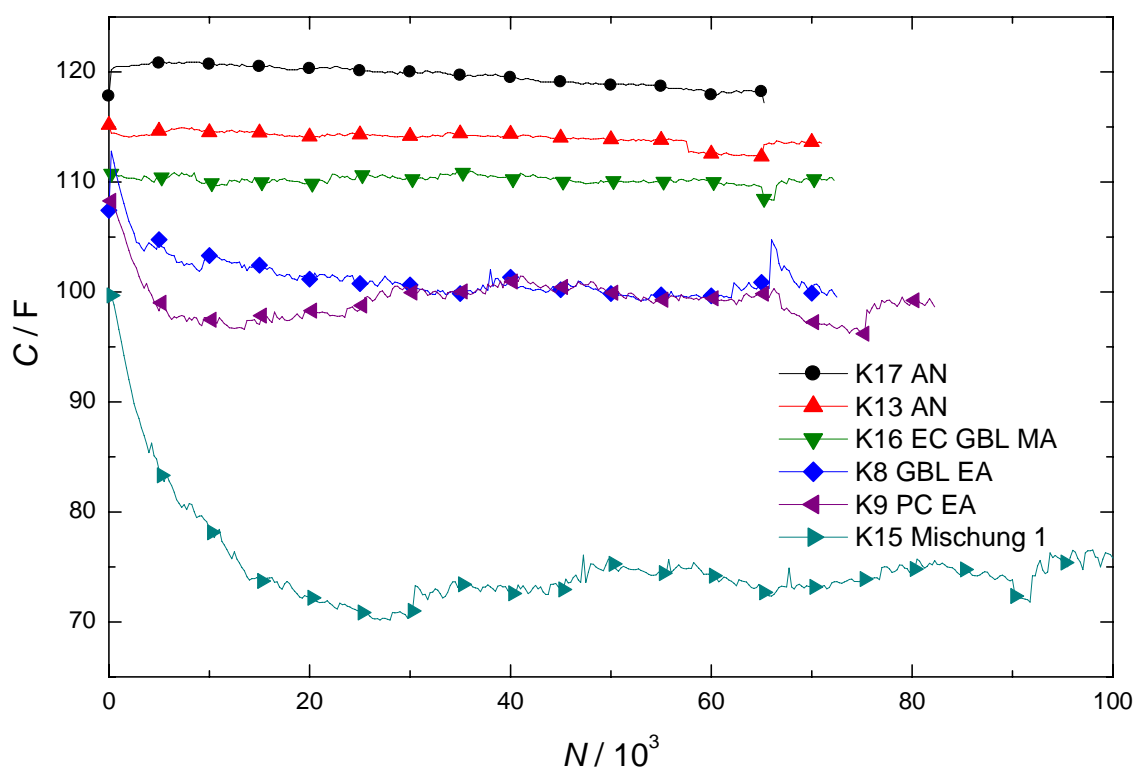


Abbildung 34: Kapazitätsverlauf der Zyklierung der EMIBOX-Kondensatoren.

Der Kapazitätsverlauf wurde nachträglich aus den Messwerten des Basytec-Geräts berechnet, da zum Zeitpunkt der Messung die automatische Berechnung noch nicht in der Messsoftware implementiert war.

7.6 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

EMIBOX wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Trotz verschmierter Ladung in Kation und Anion und Asymmetrie im Kation gelang es, das Salz durch Kristallisation zu reinigen. Mit einem Schmelzpunkt von nur 56°C zählt das Salz zu den „ionic liquids“, da der Begriff inzwischen auf alle Salze ausgedehnt wurde, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als 100°C haben [119].

Als aussichtsreichster Kandidat der LM-Mischungen bezüglich spezifischer Leitfähigkeit erwies sich das System EC/GBL/MA (1:1:3.2), mit dem nahezu 20 mS/cm erzielt wurden und mit dem ein 110 F Kondensator hergestellt werden konnte. In den weiteren gemessenen LM-Gemischen sind die Leitfähigkeiten zu gering, um im untersuchten Kondensatorsystem eingesetzt zu werden. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass keine Optimierungsversuche der Mischungen bezüglich der Leitfähigkeit unternommen wurden, mit denen noch erhebliche Verbesserungen erzielt werden könnten.

Die Zyklovoltammogramme zeigen im für die Anwendung interessanten Bereich von 1.6 V bis 4.9 V gegen Li nur kleine Ströme, was eine Anwendung im realen Kondensator ermöglicht, wenn man von einem Ruhepotential des Aktivkohlenstoffmaterials von etwa ± 0.1 V gegen Ag/Ag^+ ausgeht.

Sollte AN weiterhin in Kondensatoren verwendet werden können, da AN nun nicht mehr als giftig eingestuft wird, so ist das System EMIBOX in AN mit einer erreichbaren Leitfähigkeit von 42 mS/cm für den Einsatz in Kondensatoren geeignet und eine Alternative zu fluorhaltigen und dadurch unter Umweltgesichtspunkten nachteiligen Elektrolyten. Die nicht optimierte Tieftemperaturleitfähigkeit ist aber hier mit 14 mS/cm jedoch noch verbesserungswürdig, so dass ein Kondensator mit EMIBOX/AN derzeit nur bis zu mäßig tiefen Temperaturen von etwa -5°C , vgl. Abbildung 21, eingesetzt werden könnte.

Teile dieser Arbeiten wurden im Rahmen des Projektes in einer Nachanmeldung eines Patents von *Merck* [120] veröffentlicht. Das Salz wurde auch schon 1988 von Mitsubishi in einem Japanischen und in Japanisch geschriebenen Patent [121], dessen Anwendungsbeispiele sich nur auf das TEABOX beziehen, beansprucht. Es ist davon auszugehen, dass das Salz zuerst im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurde. Bei unserer Suche mit *Espacenet* fanden wir das Patent zwar, in der kurzen Übersetzung war das EMIBOX aber nicht angegeben.

8 Charakterisierung von Tetraethylammonium-hexafluorophosphat (TEAPF₆)

8.1 Motivation

Ziel dieser Untersuchungen von TEAPF₆ war herauszufinden, ob mit diesem Salz Kondensatoren mit höherer Spannungsstabilität hergestellt werden können als mit dem Standardelektrolyten. Als LM wurde für die Messungen wegen der Vergleichbarkeit AN verwendet.

8.2 Zykelvoltammetrische Untersuchungen

Für die Untersuchungen wurde das Salz TEAPF₆ wie erhalten eingesetzt (*Fluka, puriss. für elektrochemische Zwecke*).

8.2.1 Präparation der Messzellen

Für die CV-Messungen wurde eine 0.9 molale Lösung in AN Selectipur hergestellt. Die Referenzelektrode war jeweils die Ag/Ag⁺-Kryptand-Referenzelektrode, die mit *Kryptofix 22* analog der Methode von [83, S. 169f.] hergestellt wurde, jedoch mit dem vermessenen Elektrolyten TEAPF₆ als Leitsalz. Eine ausführlichere Beschreibung zur Herstellung der Referenzelektroden findet sich in Kapitel 5.2.2.

8.2.2 CV an Platin

Das Ruhepotential der unbelasteten Elektrode betrug +189 mV gegen die RE. Die Fläche der WE betrug 0.071 cm². Zu Beginn wurden – im für den Kondensatoreinsatz interessanten Bereich – Grundstrommessungen durchgeführt. Abbildung 35 zeigt jeweils den 3. Zyklus von aufeinanderfolgenden Messungen mit schrittweiser Vergrößerung des Messbereichs. Ab 0.9 V ist ein leichter Anstieg in oxidativer Richtung zu beobachten. Leichte reduktive Schultern sind bei ca. 0.8 V und -0.8 V zu beobachten. Dabei sind aber die sehr kleinen Grundstromdichten zu beachten.

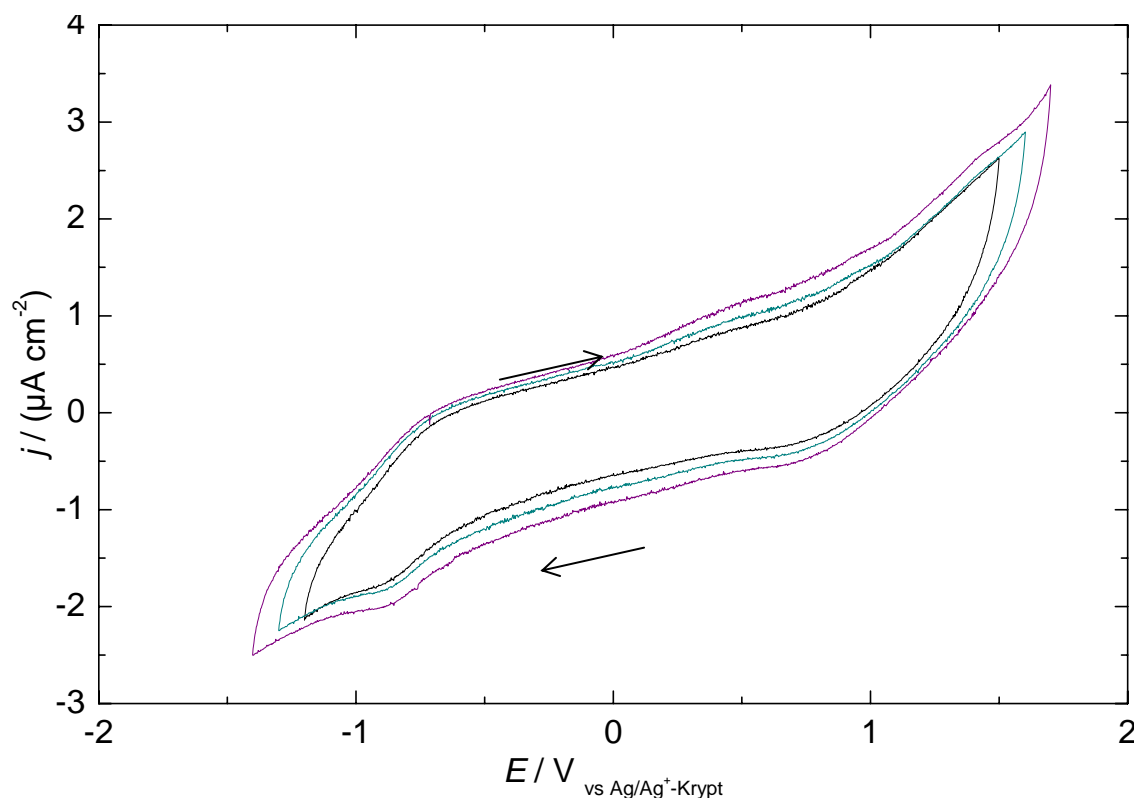


Abbildung 35: Grundstrom-CVs an Pt von TEAPF₆ in AN.

0.9 mol/kg_{LM}, jeweils 3. Zyklus, mit schrittweise vergrößertem Messbereich; $s = 5$ mV/s.

Zur Bestimmung der Spannungsstabilität an Pt wurde mit derselben Probe ein größerer Bereich von -1.8 V bis +2.5 V gemessen. Es sind weiterhin nur sehr kleine Stromdichten zu beobachten. Wie Abbildung 36 zeigt, weist das CV ein Spannungsfenster von -1.7 V bis +2.1 V auf. Die Spannungsstabilität wurde durch Extrapolation des Stromanstiegs auf die Grundlinie bestimmt und nicht, wie häufig in der Literatur beschrieben, durch ein willkürlich festgelegtes Stromabbruchkriterium. In der Literatur werden Abbruchkriterien von 0.01 bis 3 mA/cm² verwendet, vgl. [116] und die dort zitierte Literatur. Zudem sind die maximal gemessenen Stromdichten wesentlich geringer als die meist in

der Literatur verwendeten Abbruchkriterien, wie z.B. in [50] 1 mA/cm², was rund zwei Zehnerpotenzen höher ist, als die hier gemessenen Stromdichten.

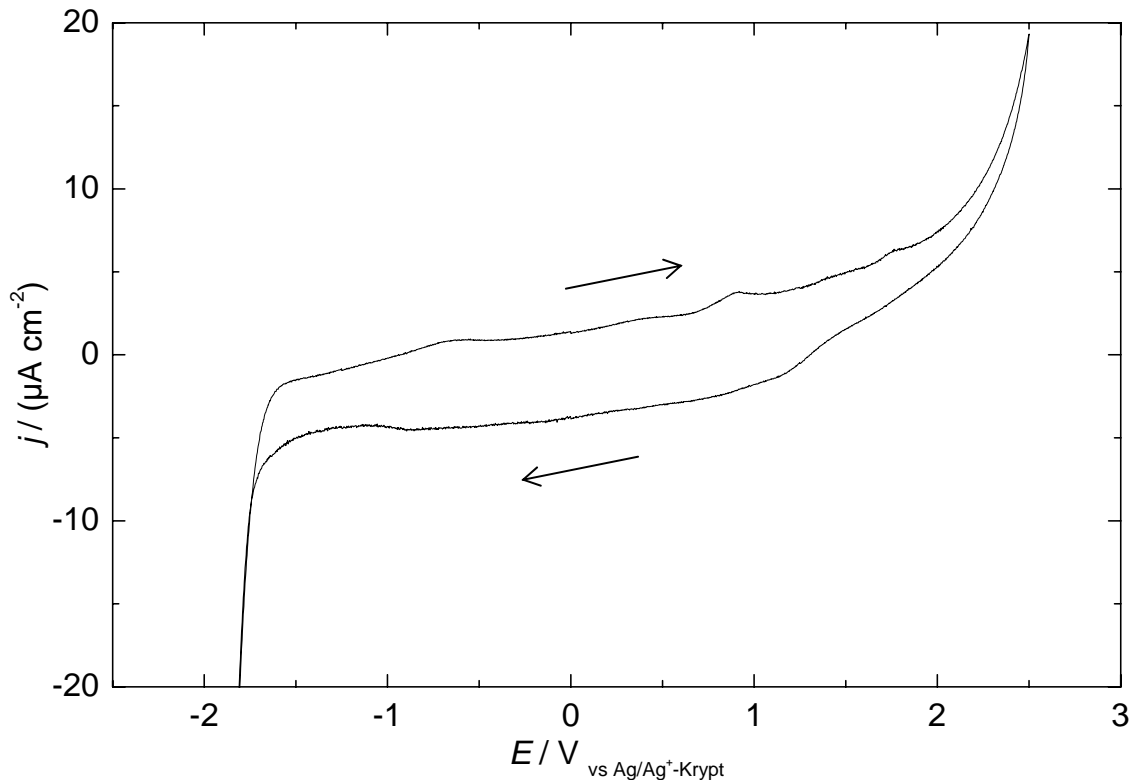


Abbildung 36: CV an Pt von TEAPF₆ in AN.

0.9 mol/kg_{LM}, 5. Zyklus von 5, CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Kryptand, $s = 5$ mV/s.

8.2.3 CV an glassy carbon (GC)

Für diese Messung wurde als Elektrodenmaterial eine glasummantelte GC-Elektrode von *Cypress Systems* mit einer Elektrodenfläche von 0.071 cm² verwendet. Das Ruhepotential der unbelasteten Elektrode betrug +68 mV. Das in Abbildung 37 gezeigte Voltammogramm ist nach zwei vorhergehenden Messungen mit je drei Zyklen mit schrittweiser Vergrößerung des Messbereichs gemessen. Zum Vergleich mit dem Standardelektrolyten wurde das entsprechende CV mit eingetragen. Die Referenzelektroden beider Messungen wurden nach dem gleichen Verfahren mit dem jeweils vermessenen Elektrolyten als Leitsalz hergestellt. Im Vergleich zu Platin sind größere kapazitive Ströme von 10 μA/cm² zu beobachten, im untersuchten Bereich ist jedoch keine Zersetzung zu erkennen. Bei den Umkehrpotentialen -1.6 V und +1.6 V ist jeweils der Beginn einer Reaktion zu beobachten. Die Messung an GC zeigt also die Stabilität im untersuchten Bereich an. Legt man jedoch sehr restriktive Kriterien an, so könnte der Peak am oberen Umkehrpotential als Zersetzungspeak interpretiert werden. Mit dem Ruhepotential der GC- bzw. der Pulver-Elektrode von rund +0.1 V, vgl. Kapitel 8.2.5.1,

würde die am Kondensator anlegbare Spannung auf etwa $2 \cdot (1.5 \text{ V} - 0.1 \text{ V}) = 2.8 \text{ V}$ beschränkt werden.

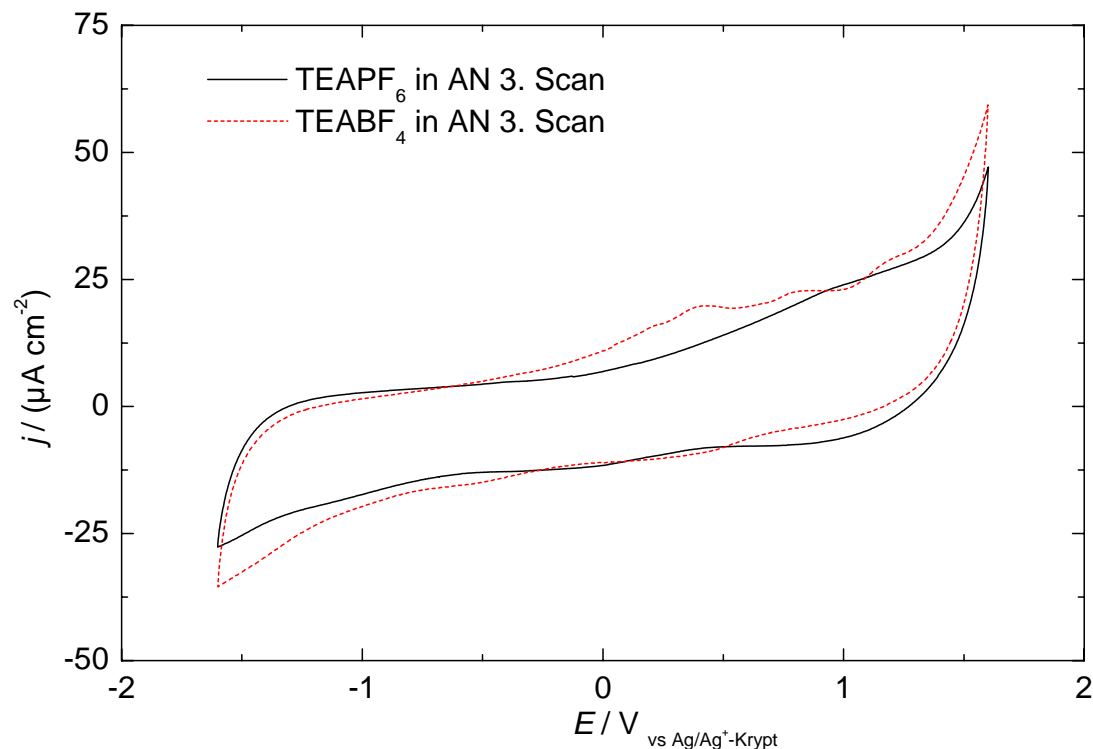


Abbildung 37: CV an GC von TEAPF₆ in AN.

0.9 mol/kg_{LM}, CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Kryptand; 3. Zyklus; Vergleich mit TEABF₄ in AN (gestrichelte Linie).

8.2.4 CV an Aluminium

Für die Messung von TEAPF₆ in AN an Aluminium wurde eine Elektrode mit einer Fläche von 0.51 cm² verwendet, die mit Diamant (1 μm Korngröße) poliert wurde. Das OCP war nicht stabil, das Startpotential lag bei -270 mV. Abbildung 38 a) zeigt den 1. und 5. Zyklus der Messung von -2 bis +1.8 V. Mit jedem Zyklus nehmen die Stromdichten im anodischen Bereich ab. Aluminium wird also wie im Standardelektrolyten (Startpotential bei -380 mV), vgl. Abbildung 38 b), passiviert.

Aus Korrosionsuntersuchungen von Aluminium in Elektrolyten für den Einsatz in Lithiumionenbatterien ist die Bildung einer passivierenden schwerlöslichen Deckschicht der Lithiumsalze der beiden anorganischen fluorhaltigen Anionen, LiBF₄ und LiPF₆, bekannt. So untersuchten Evans et al. [122] anhand von CVs mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) die Korrosion von Aluminium mit verletzter Al₂O₃-Deckschicht in verschiedenen PC-Elektrolyten. Mit beiden Salzen konnte im Gegensatz zu Lithium-imid, -methid, -triflat oder -perchlorat eine schwerlösliche und so schützende Deckschicht ausgebildet werden. Wang et al. [123,124] konnten durch

Zugabe von LiPF₆ die Korrosion von Aluminium in Lithiumimid-Elektrolyten mit verschiedenen LM unterdrücken. Morita et al. [125] bestätigten diese Ergebnisse mit EQCM-Untersuchungen von EC-DMC-Elektrolyten von Lithium-imid und -hexafluorophosphat und unterstützen mit XPS-Untersuchungen die Hinweise auf die Bildung einer AlF₃-reichen Deckschicht. Die beobachtete Passivierung von Aluminium in TEAPF₆ / AN entspricht also dem Korrosionsverhalten von LiPF₆-Elektrolyten.

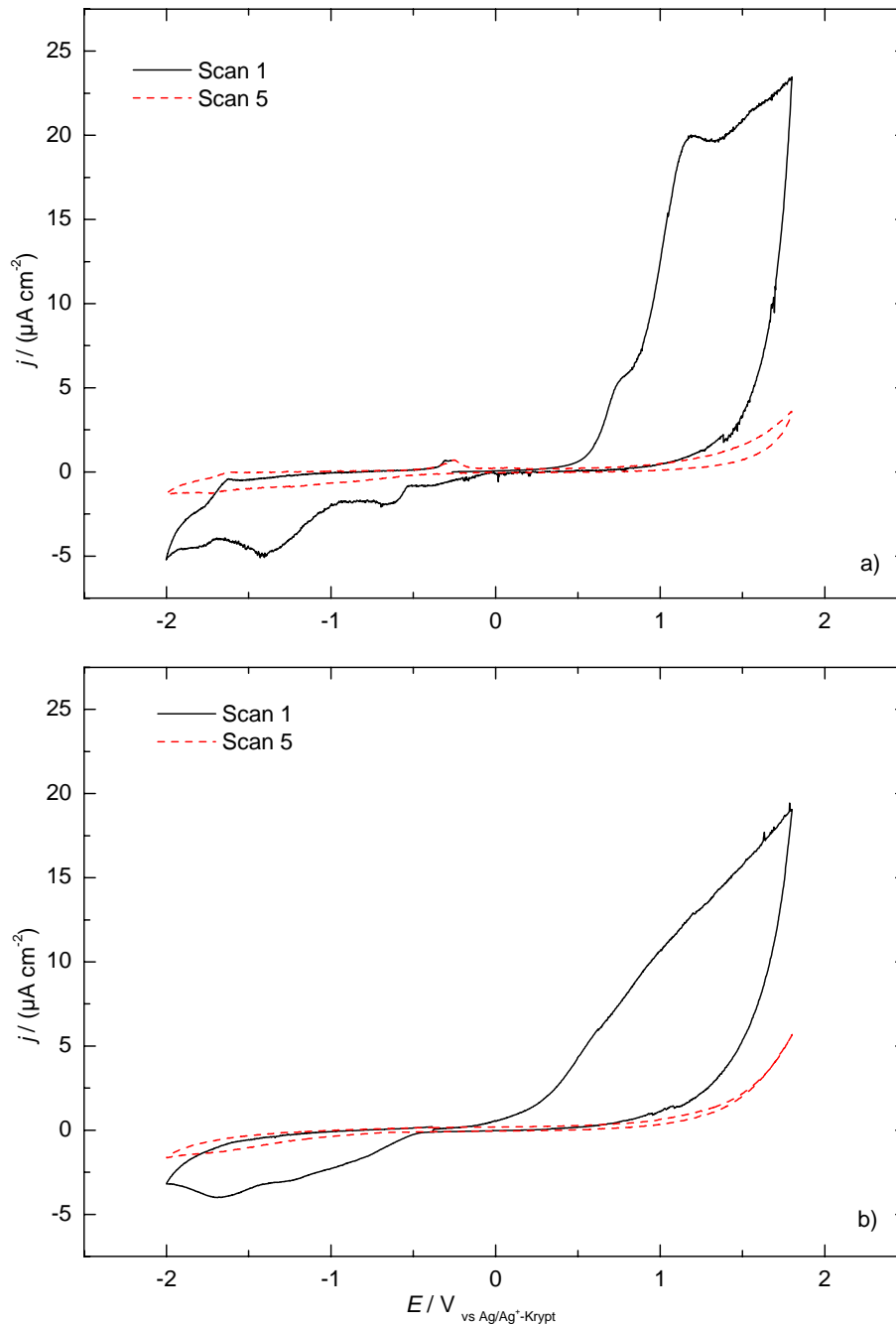


Abbildung 38: Vergleich CV an Al von TEAPF₆ und TEABF₄ in AN.

a) TEAPF₆ in AN, 0.9 mol/kg_{LM},

b) TEABF₄ in AN 1.4 mol/kg_{LM};

CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Kryptand; je 1. und 5. Zyklus, OCP nicht stabil.

8.2.5 Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode von TEAPF₆ in AN

8.2.5.1 Messergebnisse und Auswertung

Wie in Kapitel 5.1 näher beschrieben, werden bei der Stabilitätsbestimmung an realen Kondensatorelektrodenmaterialien anodische und kathodische Stabilität getrennt in zwei Messungen bestimmt. Das Startpotential lag am OCP mit +136 mV. Eine Auftragung der 10. Zyklen findet sich in Abbildung 39 a).

Die Faradayschen Anteile R wurden in Abbildung 39 b) nicht nur für den 10. Zyklus jedes Messbereichs gegen dessen Umkehrpotential aufgetragen, sondern auch für den 2., 3. und 5. Zyklus, um den Einfluss der gefahrenen Zyklenzahl abschätzen zu können. Zu erkennen ist, dass bis zum fünften Schritt sowohl in kathodischer als auch in anodischer Richtung die R -Werte in den ersten Zyklen größer als 0 sind und ab dem 5. Zyklus wieder Werte nahe 0 annehmen. Dieser Effekt wird bei jedem Schritt kleiner. Man kann dies als Reaktionen von Verunreinigungen des Elektrolyten betrachten, weil bei der analogen Untersuchung des Standardelektrolyten dieser Effekt nicht auftritt, so dass die Quelle dieser Reaktionen aus dem Elektrolytsalz oder aus AN und nicht aus dem Elektrodenmaterial stammen kann. Im Laufe der Messung tritt also eine elektrochemische Reinigung des Elektrolyten auf.

Gegen Ende der Messung im kathodischen Bereich bei -2.4 V gegen Ag/Ag⁺-Kryptand konnte beobachtet werden, dass Teile des Kohlenstoffpulvers von der Trägerfolie abgelöst wurden. Vermutlich wird bereits bei -2.0 V der Binder des Kohlenstoffpulvers reduziert, weshalb die Stabilität des Pulvers abnimmt, es schließlich abgelöst wird und die Kapazität abnimmt (sichtbar erst bei -2.4 V). Bei -2.2 V scheint sich die Reduktionsreaktion zu erschöpfen, weshalb R dort kleiner als der Wert bei -2.0 V ist. Diese Zersetzungsreaktionen im kathodischen Bereich wirken sich jedoch nicht auf die an den Kondensator anlegbare Spannung aus, da im anodischen Bereich bei 1.8 V gegen Ag/Ag⁺-Kryptand eine Zersetzung beginnt.

Mit der von Jow vorgeschlagenen Methode, als Kriterium für die Stabilität einen R -Wert von 0.1 zuzulassen, erhält man eine anlegbare Spannung von etwa $2 \cdot (1.8 - 0.136) \text{ V} = 3.3 \text{ V}$. Mit dem von Jow vorgeschlagenen Stabilitätskriterium ergeben sich sicherlich zu große Spannungsfenster, zumal 10 % Verlust durch Faradaysche Ströme viel zu viel ist und andererseits u. U. Peaks nicht berücksichtigt würden, vgl. das Verhalten beider Elektrolyte bei -2 V gegen OCP. Hier wird stattdessen ein Stabilitätskriterium von 2 % vorgeschlagen, da man hierbei noch signifikant über der

Messgenauigkeit liegt. Dieses Kriterium wurde in Abbildung 40 eingezeichnet. Realistischer dürfte daher eine anlegbare Spannung von 3.0 V sein.

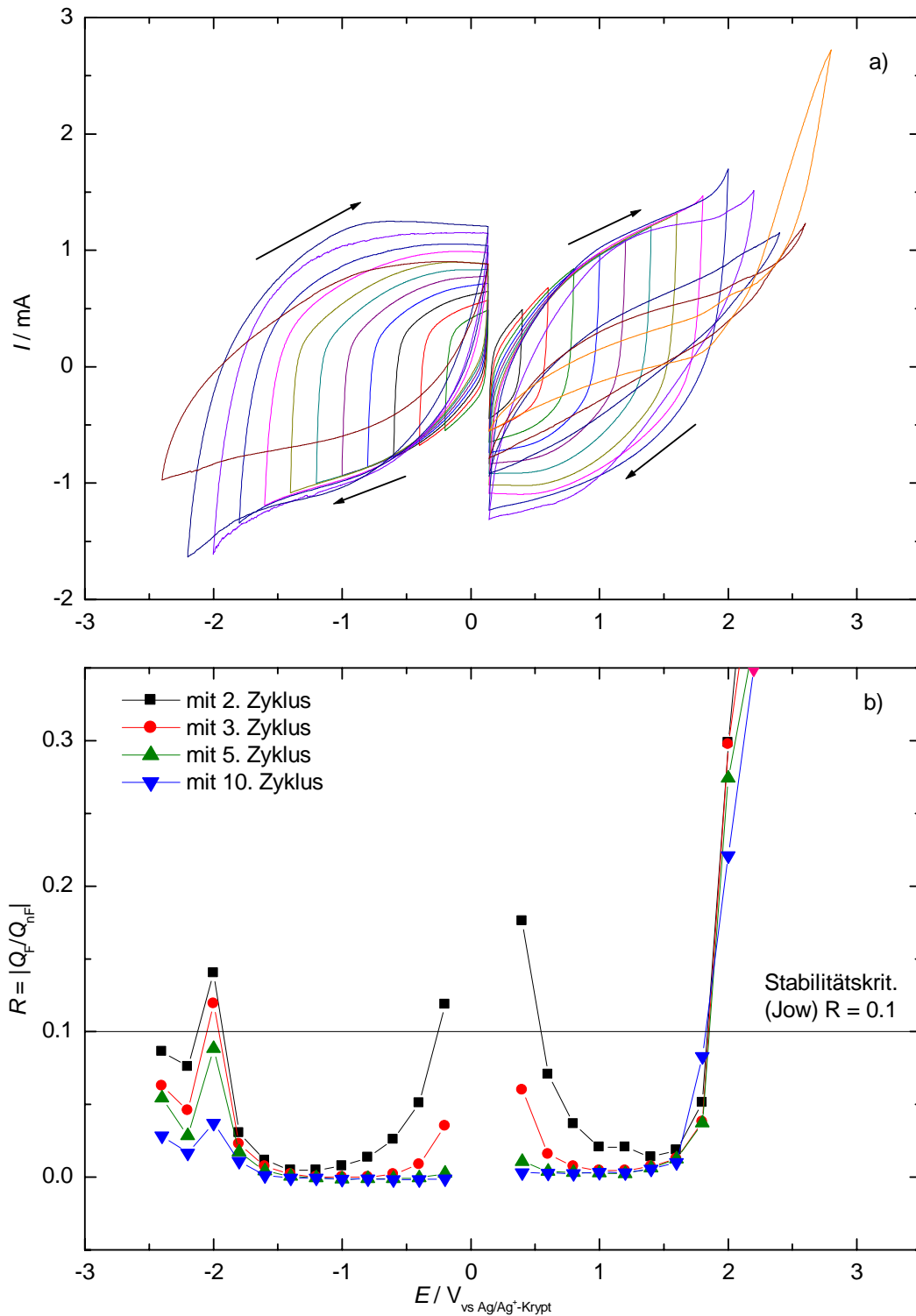


Abbildung 39: Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode von TEAPF₆ in Acetonitril.

- a) Auftragung der 10. Zyklen der CVs und
 b) der R -Werte bei verschiedenen Zyklenzahlen gegen das Potential.

8.2.5.2 Vergleich mit Standardelektrolyt

Da beim Standardelektrolyt die nicht verbesserte Silber-RE ohne Kryptand verwendet wurde und die Ruhepotentiale des Elektrodenmaterials in den Elektrolyten unterschiedlich sind, sind für den Vergleich von TEAPF₆ in AN mit dem Standardelektrolyt in Abbildung 40 die Spannungswerte auf das OCP jeder Messung bezogen dargestellt. Wie an der Auftragung zu erkennen ist, weisen TEAPF₆ und TEABF₄ miteinander vergleichbare Stabilitäten von 3.0 V bzw. 3.1 V auf, d.h. die Spannungsstabilität an der Pulverelektrode von TEAPF₆ in AN ist nicht größer als die des Standardelektrolyten.

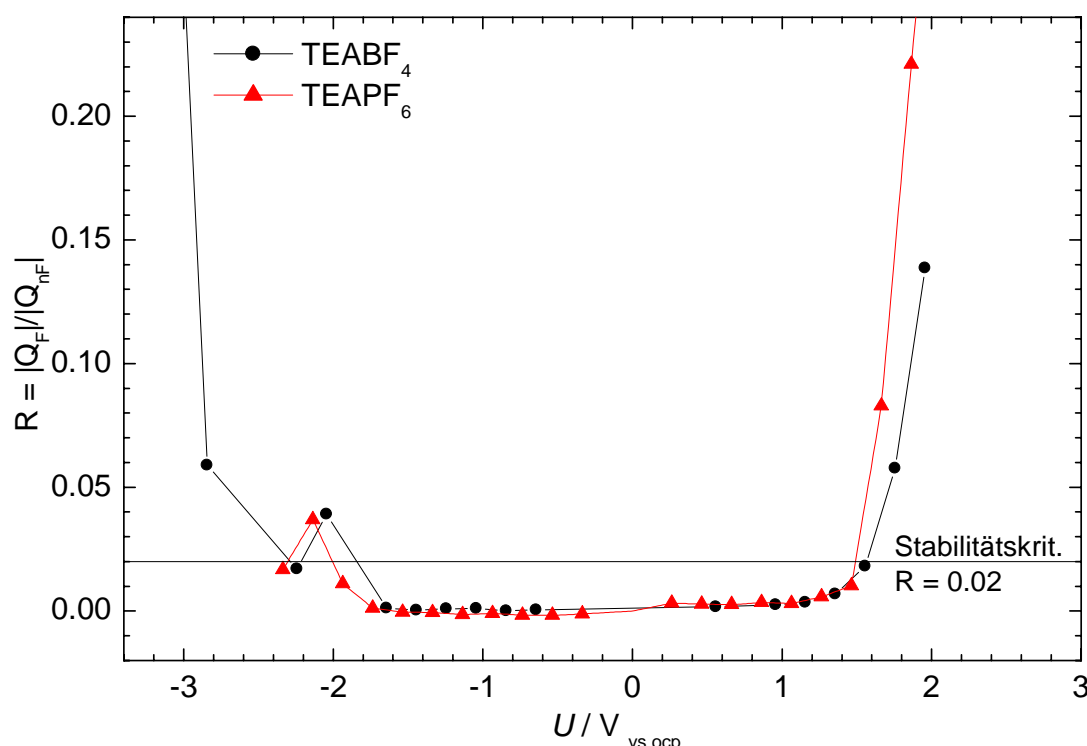


Abbildung 40: Vergleich der Spannungsstabilitätsbestimmungen nach Jow von TEAPF₆ und TEABF₄ in AN.

Auftragung der R-Werte der 10. Zyklen gegen das Umkehrpotential bezogen auf das jeweilige Ruhepotential der unbelasteten Elektrode.

8.3 Kondensatormessungen

Es wurden ein Kondensator prismatischer (Bez. K36) und zwei zylindrischer (Bez. S18, S19) Bauart mit 1.0 molaler Lösung TEAPF₆ in AN befüllt. Mit den Kondensatoren K36 und S18 wurde in Reihe ein Spannungsabfall (2.3 V, 6 h Laden, 16 h), je eine Impedanzmessung bei 2.3 V und RT vor und nach den Zyklisierexperimenten (10 000 Zyklen), ein weiterer Spannungsabfall und Impedanzmessungen bei -30°C und +60°C bei 2.3 V gemessen. Mit dem Kondensator S19 wurden Spannungsabfallmessungen

und, unter vorherigem Nachladen, Impedanzmessungen bei 2.3 V, 2.5 V und 2.7 V durchgeführt.

8.3.1 Spannungsabfallmessungen

Die Spannungsabfallmessungen an den TEAPF₆-Kondensatoren sind mit den Vorbedingungen in ihrer Reihenfolge in Tabelle 34 mit Vergleichskondensatoren des Standardelektrolyten aufgeführt.

Tabelle 34: Spannungsabfallmessungen TEAPF₆.

Typ	Bez.	Bedingungen	U / V	ΔU (16 h) / mV
prismatisch				
TEAPF ₆ in AN 1.0 mol/kg (Tuch)	K36	6 h L, 16 h P	2.3	84
		10 k Zykl, 6 h L, 16 h P	2.3	8
		2 h Nachl., 16 h P	2.3	7
Vergl.: Standard (Tuch)	Spez. C	6 h L, 16 h P	2.3	81
		Entl., 6 h L, 16 h P	2.3	73
zylindrisch				
TEAPF ₆ in AN 1.0 mol/kg (Pulver)	S18	6 h L, 16 h P	2.3	113
		10k Zykl, 6 h L, 16 h P	2.3	11
	S19	6 h L, 16 h P	2.3	120
		2 h Nachl., 16 h P	2.3	63
		Imp, 6 h L, 16 h P	2.5	66
		Imp, 6 h L, 16 h P	2.7	108
Vergleich: Standard (Pulver)	S10	6 h L, 16 h P	2.3	128
		6 h L, 16 h P	2.3	63
		6 h L, 16 h P	2.5	30
		6 h L, 16 h P	2.7	61
Vergleich: Standard (Pulver)	S15	6 h L, 16 h P	2.3	128
		6 h L, 16 h P	2.3	67
		6 h L, 16 h P	2.3	48
		10k Zykl, 6 h L, 16 h P	2.3	62

Abkürzungen: L = Laden, P = Pause.

Die erhaltenen Werte der ersten Spannungsabfallmessungen über 16 h stimmen im Wesentlichen mit denen der Standardkondensatoren überein. Es ließ sich jedoch beobachten, dass sich mit den TEAPF₆-Kondensatoren nach Zyklisierung der Kondensatoren bei 2.3 V wesentlich niedrigere Spannungsabfallwerte von nur 8 bzw. 11 mV als mit den Standardkondensatoren erzielen ließen. Dies lässt die Vermutung zu, dass durch die Zyklisierung der Elektrolyt elektrochemisch gereinigt wurde.

Der zylindrische Kondensator, der mit 2.3, 2.5 und 2.7 V belastet wurde, wies zwar über 2.3 V etwas höhere Spannungsabfälle auf als der Vergleichskondensator, diese blieben aber dennoch in annehmbarer Größe.

8.3.2 Impedanzmessungen

Die Impedanzen der Kondensatoren wurden am *Autolab*-Gerät (Kapitel 4.1.2.2) zwischen 10 mHz und 1000 Hz (prismatische Zellen) bzw. 100 Hz (zylindrische Zellen) gemessen. In Tabelle 35 sind die Kenndaten der TEAPF₆-Kondensatoren und der Vergleichsstandardkondensatoren zusammengefasst. Aufgeführt sind die Kenndaten τ , Z' , $-Z'$ und C bei 50 mHz, C bei 10 mHz und Z' , $-Z'$ und C bei 100 Hz. Wurden die Werte bei 50 mHz und 100 Hz zufällig nicht genau gemessen, wurden die Daten linear interpoliert.

Tabelle 35: Kenndaten TEAPF₆-Kondensatoren.

Kondensator				50 mHz				10 mHz	100 Hz		
Bez.	System	θ / °C	U / V	τ / s	Z' / mΩ	$-Z''$ / mΩ	C / F	C / F	Z' / mΩ	$-Z''$ / mΩ	C / F
Prismatisch											
K36 ¹⁴	AN 1.0 mol/kg _{LM}	RT	2.3	2.5	19.1	24.7	129	144	6.90	0.65	2.44
		60	2.3	2.0	15.2	24.2	131	-	5.98	0.44	3.63
		-30	2.3	3.8	36.0	29.9	106	138	12.4	1.79	0.89
Standard (Tuch)		RT	2.3	2.6	20.8	25.1	127	143	7.48	0.64	2.50
		60	2.1	2.0	15.5	24.4	130	190	5.40	0.43	3.74
		-30	2.3	3.8	35.6	29.7	107	142	12.4	1.53	1.04
Zylindrisch											
S18 ¹⁴	AN 1.0 mol/kg _{LM}	RT	2.3	0.79	3.56	14.4	221	227	1.34	0.15	10.9
		60	2.3	0.55	2.55	14.6	217	220	1.08	0.12	13.5
		-30	2.2	1.22	5.75	15.1	211	219	1.87	0.27	5.9
S19	AN 1.0 mol/kg _{LM}	RT	2.3	0.67	2.97	14.1	226	231	1.11	0.15	11.0
		RT	2.5	0.70	3.06	13.9	229	234	1.15	0.15	11.0
		RT	2.7	0.74	3.19	13.8	231	236	1.20	0.15	10.6
SR1	Standard (Pulver)	RT	2.3	0.66	2.86	13.8	231	234	1.09	0.12	13.0
		-30	2.3	1.25	5.55	14.1	226	232	1.67	0.24	6.5
		60	2.3	0.49	2.15	13.9	229	232	0.95	0.09	17.0

Auch hier liefern die TEAPF₆-Kondensatoren mit den TEABF₄-Kondensatoren vergleichbare Werte. Auftragungen der Impedanzmessungen bei RT und 2.3 V finden sich in Abbildung 41 für den prismatischen Kondensator und in Abbildung 42 für die zylindrischen Kondensatoren. Während der prismatische Tuchkondensator leicht bessere Werte, d.h. niedrigere τ und Z' und höhere Kapazitäten aufweist als der Vergleichskondensator, sind die zylindrischen Pulverkondensatoren etwas schlechter als ihr Vergleichskondensator, die Unterschiede sind jedoch marginal. Die Kondensatoren liefern auch bei -30°C und 60°C gute Kennwerte.

¹⁴ Werte wurden nach 10k Zyklen gemessen.

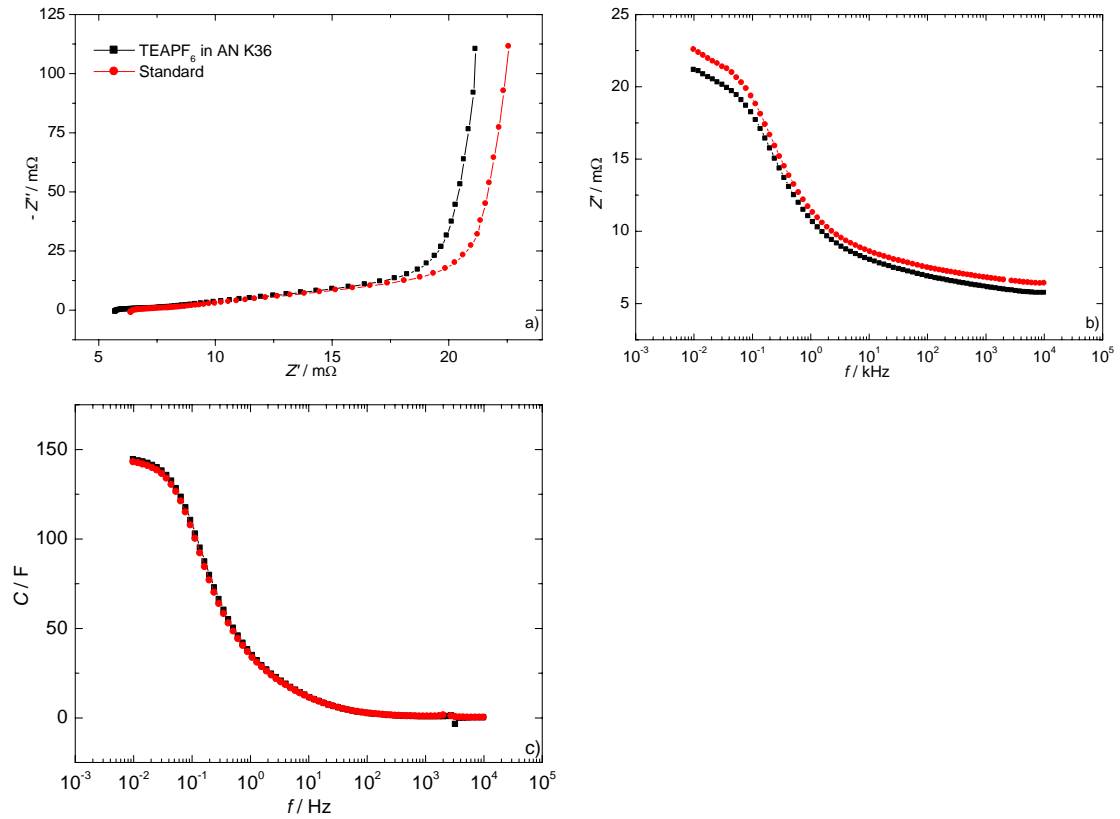


Abbildung 41: Impedanzmessungen des Tuchkondensators mit TEAPF₆ in AN.

2.3 V und Raumtemperatur; a) $-Z'' = f(Z')$, b) $Z = f(f)$ und c) $C = f(f)$.

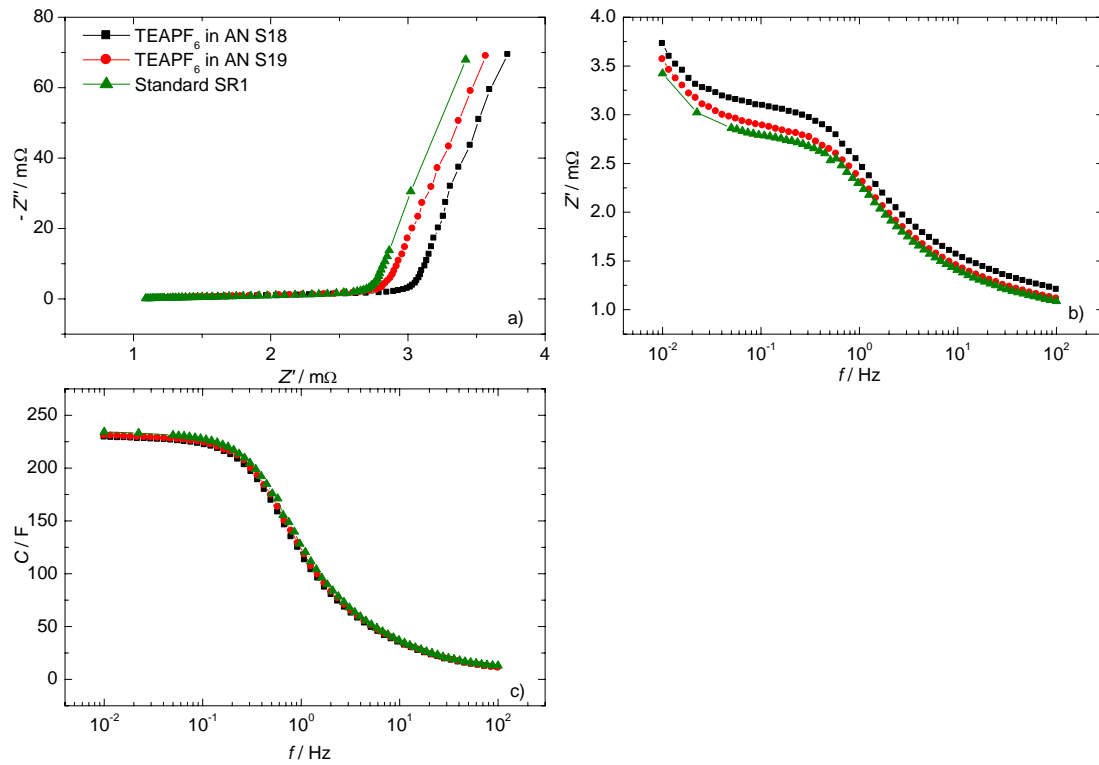


Abbildung 42: Impedanzmessungen der Pulverkondensatoren mit TEAPF₆ in AN.

2.3 V und Raumtemperatur; a) $-Z'' = f(Z')$, b) $Z = f(f)$ und c) $C = f(f)$.

In Abbildung 43 sind die Impedanzmessungen bei RT für 2.3 V, 2.5 V und 2.7 V eines zylindrischen TEAPF₆-Kondensators dargestellt. Der Kondensator zeigte keine Verschlechterung, es konnte lediglich ein minimaler Anstieg des Innenwiderstandes beobachtet werden.

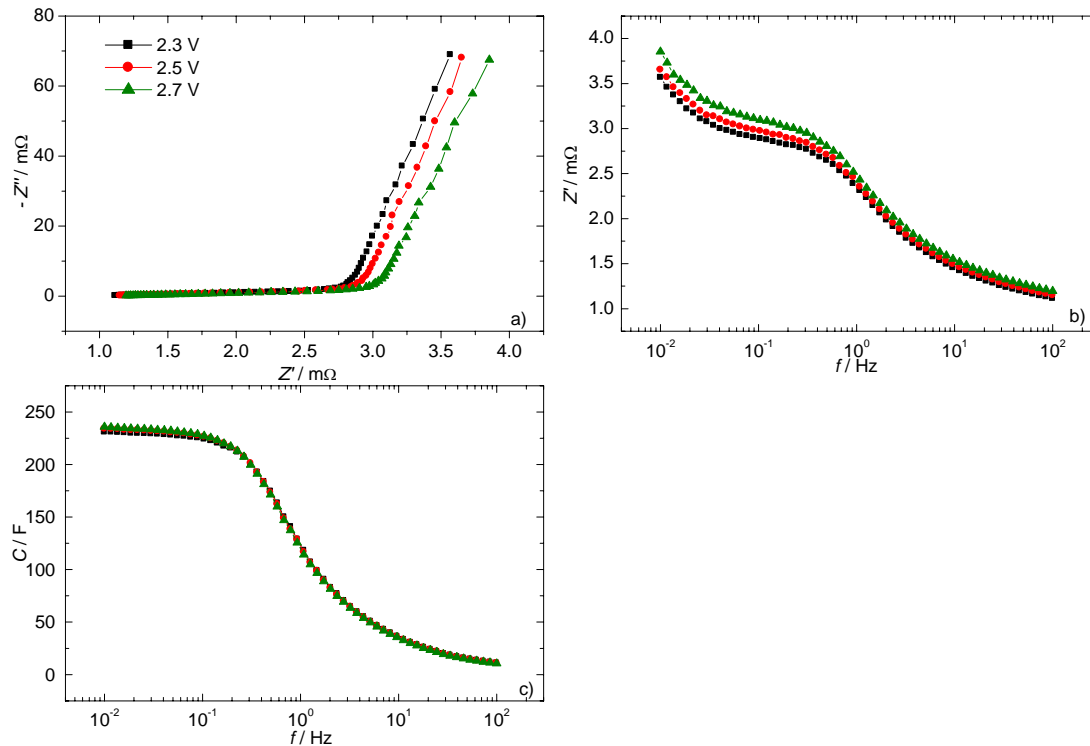


Abbildung 43: Impedanzmessungen des Pulverkondensators S19 mit TEAPF₆ in AN.

Bei 2.3 V, 2.5 V und 2.7 V und Raumtemperatur; a) $-Z'' = f(Z')$, b) $Z' = f(f)$ und c) $C = f(f)$.

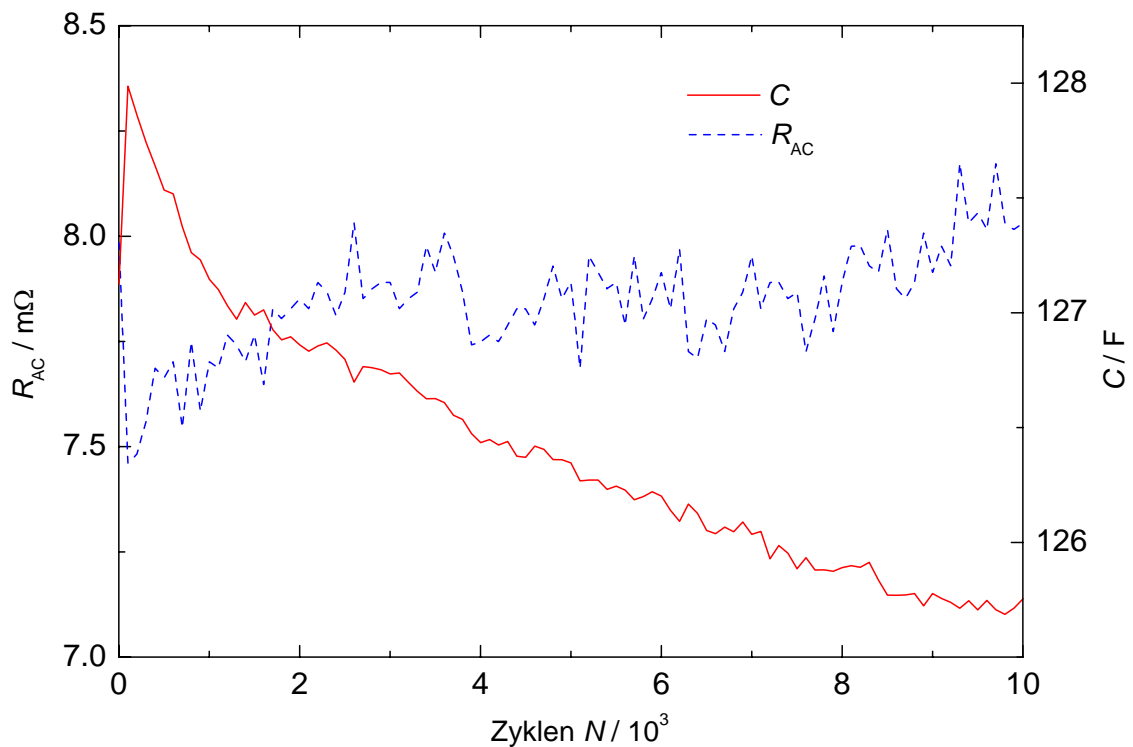
8.3.3 Zyklisierungen

Mit dem prismatischen TEAPF₆-Kondensator K36 und dem zylindrischen Kondensator S18 wurden Zyklisierexperimente bei 2.3 V und 10 000 Zyklen unternommen. Zum Vergleich wurde ein zylindrischer Kondensator mit Standardelektrolyt (S15) in gleicher Weise behandelt. In Abbildung 44 (prismatischer Typ) und Abbildung 45 (zylindrischer Typ) sind jeweils der Verlauf von R_{AC} und C im Entladeschritt jedes 250sten Zyklus gegen die Zyklenzahl aufgetragen, wie sie von der Software des *Basytec*-Gerätes (Kapitel 4.1.3) berechnet wurden. In Tabelle 36 sind die aus Impedanzmessungen gewonnenen Kenndaten der Kondensatoren vor und nach den Zyklisierungen aufgelistet.

Tabelle 36: Kenndaten TEAPF₆-Kondensatoren vor und nach 10k Zyklen.

Kondensator				50 mHz				10 mHz	100 Hz		
Bez.	System	Zyklen	U / V	τ / s	$Z' / m\Omega$	$-Z'' / m\Omega$	C / F	C / F	$Z' / m\Omega$	$-Z'' / m\Omega$	C / F
K36	AN 1.0 mol/kg _{LM}	0	2.3	2.5	19.5	24.7	129	144	6.88	0.66	2.42
		10k	2.3	2.5	19.1	24.7	129	144	6.90	0.65	2.44
S18	AN 1.0 mol/kg _{LM}	0	2.3	0.71	3.17	14.1	225	229	1.21	0.14	11.2
		10k	2.3	0.79	3.56	14.4	221	227	1.34	0.15	10.9

Zu beobachten war, dass sich die Kennwerte nach 10 000 Zyklen nicht wesentlich verändert hatten. So nahm während der Messung der Widerstand des prismatischen Kondensators nur um 0.5 mΩ zu und die Kapazität um 2 F ab.

**Abbildung 44: R_{AC} und C gegen Zyklenzahl des prismatischen Kondensators K36 mit TEAPF₆ in AN.**

Der zyklisierte zylindrische Kondensator verlor im Vergleich zum zyklisierten Standardelektrolyten gleicher Bauart weniger an Kapazität, bei beiden blieb der Widerstand R_{AC} während der Messung konstant. Der TEAPF₆-AN-Kondensator war also etwas besser als der Standardkondensator.

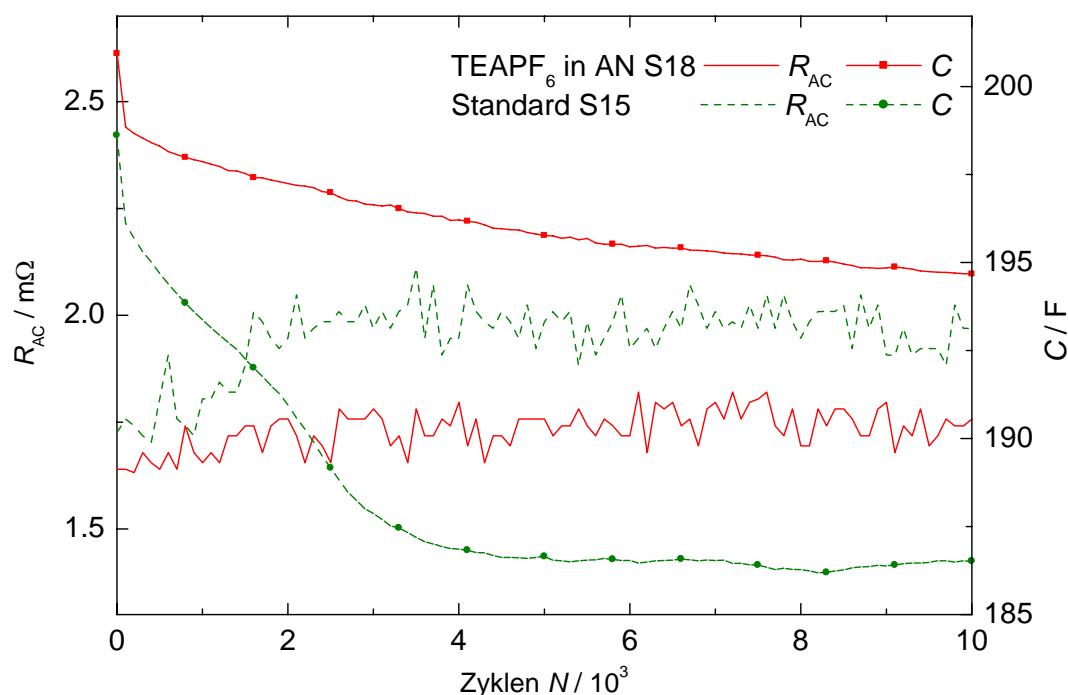


Abbildung 45: R_{AC} und C gegen Zyklenzahl Kondensator mit TEAPF₆ in AN (S18) im Vergleich zu einem Standardkondensator (S15).

8.4 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

TEAPF₆ ist für den Einsatz in den von EPCOS verwendeten Kondensatorentypen geeignet. In AN wies TEAPF₆ an Pt ein Spannungsfenster von -1.7 V bis 2.1 V gegen Ag/Ag⁺ auf. An GC konnte im Bereich von -1.6 V bis +1.6 V keine Zersetzung beobachtet werden. Erwartungsgemäß wird Aluminium von dem Elektrolyten passiviert. Die Messungen an realem Kohlenstoffmaterial zeigen jedoch, dass Pt und GC keine geeigneten Modellmaterialien für die Kondensatorelektroden darstellen. Geht man von einem Ruhepotential des Kohlenstoffmaterials von +0.1 V gegen Ag/Ag⁺ aus, so ergibt sich aus der Stabilitätsbestimmung nach Jow ein Spannungsfenster von etwa 3 V, die Stabilität entspricht der des Standardelektrolyten. Es gelang, mit AN Kondensatoren mit genügender Tief- und Hochtemperaturstabilität herzustellen. Bei Spannungsabfallmessungen konnte beobachtet werden, dass durch Zyklisieren der Kondensatoren ein elektrochemischer Reinigungseffekt eintritt und Spannungsabfälle bei 2.3 V von unter 10 mV über 16 h erreicht wurden. Da die Stabilität in AN nicht über der des Standardelektrolyten lag, wurden keine weiteren Versuche bezüglich des Ersatzes von AN durch andere LM durchgeführt und die Arbeiten eingestellt. Wegen der zu erwartenden höheren Löslichkeiten in stabilen Lösungsmittelgemischen auf der Basis der organischen Carbonate sollte das aber nachgeholt werden.

9 Charakterisierung von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (EMIBF₄)

9.1 Motivation

EMIBF₄ ist ein Salz mit einem sehr stabilen Anion und einem asymmetrischen Kation, dessen delokalisierte Ladung und Größe zu niedriger Gitterenergie und zusammen mit der fehlenden Symmetrie des Kations zu niedrigem Schmelzpunkt und guter Löslichkeit führt. EMIBF₄ gehört zu den bei Raumtemperatur geschmolzenen Salzen, auch “ionic liquids” genannt. Der niedrige Schmelzpunkt und die gute Löslichkeit in den meisten Solventien stellt zugleich ein experimentelles Problem dar, da das Produkt nicht durch Umkristallisation gereinigt werden kann. Die Synthese von reinem, von Verunreinigungen, etwa Chlorid oder Edukt, freiem Produkt ist schwierig.

Es sollte untersucht werden, ob das Salz für die Anwendung in den von *EPCOS* verwendeten Doppelschichtkondensatoren geeignet ist. Die Anwendung des Salzes in elektrochemischen Zellen, insbesondere in Doppelschichtkondensatoren, wurde zusammen mit anderen ionischen Flüssigkeiten von *McEwen et al.* bereits diskutiert [118,126]. So sollen sich mit EMIBF₄ bzw. EMIPF₆ in EC/DMC (1:1 v/v) 10% höhere Doppelschichtkapazitäten, nämlich 135 F/g bzw. 130 F/g, erreichen lassen als mit TEA-BF₄. In dieser Lösungsmittelmischung wurden für EMIBF₄ auch 26 mS/cm bei 2 molarer Lösung und 25°C berichtet [126].

Es besteht auch die Idee, ionische Flüssigkeiten direkt ohne weiteres Lösungsmittel in Doppelschichtkondensatoren einzusetzen [127], die Leitfähigkeit von EMIBF₄ mit etwa 15 mS/cm, vgl. S. 132, reicht für *EPCOS*-Doppelschichtkondensatoren aber nicht aus.

Es wurde zunächst das von der Firma *Solvent Innovation* bezogene EMIBF₄ untersucht, das sich allerdings für den Einsatz in Kondensatoren als nicht rein genug erwies.

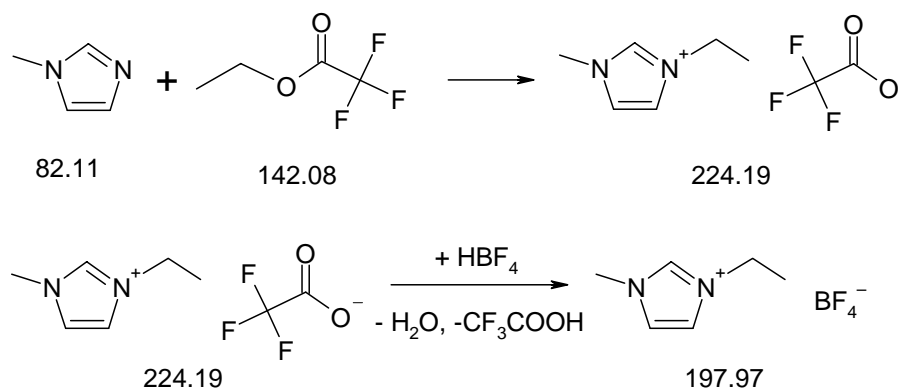
Auch eigene Syntheseveruche auf zwei verschiedenen Reaktionswegen, vgl. Kapitel 9.4, führten nicht zu hinreichend reinem Produkt.

9.2 Synthesewege

Im Allgemeinen werden 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate durch eine Metathesereaktion der 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogenide mit Silber- Natrium- oder Kaliumtetrafluoroboraten [126,128-130] oder, wie in AN in dieser Arbeit (Kapitel 9.4.1) versucht, mit LiBF_4 hergestellt. Eine Variante ist die Reaktion von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und Ammoniumtetrafluoroborat in Aceton, bei dem unlösliches Ammoniumchlorid ausfällt [131]. In einer neueren Veröffentlichung soll die Synthese durch Reaktion des Imidazoliumhalogenids mit Tetrafluoroborsäure unter destillativer Entfernung von Halogenwasserstoff gelingen [132]. Die Synthese einer elektrochemisch reinen ionischen Flüssigkeit auf all diesen Weg ist jedoch schwierig, da die jeweiligen Nebenprodukte im Produkt sehr gut löslich sind und das Produkt eben nicht durch Kristallisation gereinigt werden kann. Außerdem ist eine Synthese unter Verwendung von Silbersalzen stets teuer [132].

Deshalb sollte eine möglichst preiswerte Synthese unter weitgehender Vermeidung von Halogeniden im Produkt versucht werden. Eine Möglichkeit ist hier die Synthese in einer Neutralisationsreaktion von Tetrafluoroborsäure mit dem Dialkylimidazoliumhydroxid, das über einen basischen Ionenaustauscher aus dem Chlorid hergestellt werden kann.

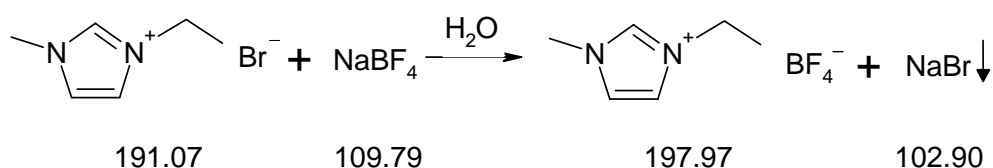
Einen interessanten Vorschlag zur chloridfreien Synthese von Dialkylimidazoliumsalzen präsentieren *Seddon et al.* in einem 2001 veröffentlichten Patent [133]. N-Alkylimidazol wird dabei mit Trifluoressigsäurealkylester zum Dialkylimidazoliumtrifluoracetat umgesetzt. Anionen, deren Säuren höher siedend als Trifluoressigsäure, sollen dann durch Umsetzen des Trifluoracetats mit dieser Säure und Abdestillieren von Wasser und Trifluoressigsäure zugänglich sein. Als Beispiel wird EMIBF_4 genannt. Zunächst wird 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat (EMITFAc) aus Methylimidazol (MI) und Trifluoressigsäureethylester dargestellt, das dann mit wässriger HBF_4 unter Abdestillieren von Wasser und der niedrig siedenden Trifluoressigsäure in EMIBF_4 überführt wird. Das kostbare Nebenprodukt Trifluoressigsäure könnte im technischen Prozess zurückgeführt werden, was eine preiswerte Synthese ermöglichen würde.



Bei der Synthese von EMITFAc handelt es sich jedoch um eine Reaktion unter autogenem Druck. Eine Synthese im Kolben unter Normaldruck mit vierfachem Überschuss von Trifluoressigsäure unter einwöchigem Kochen am Rückfluss wurde versucht, jedoch führte die Reaktion nur teilweise zum EMITFAc. Da es sich bei letzterem ebenfalls um eine ionische Flüssigkeit handelt, war eine Aufreinigung des Edukt-Produkt-Gemisches nicht möglich. Aufgrund von fehlenden experimentellen Möglichkeiten zur Synthese unter Druck von größeren Ansätzen unterblieben weitere Versuche.

9.3 Analyse des gekauften EMIBF₄

Das Salz wurde von der Firma *Solvent Innovation* bezogen, die "ionic liquids" vornehmlich als neue LM verkauft. Laut Herstellerangaben wurde das EMIBF₄ in einer Metathesereaktion aus wässriger Lösung über das Bromid und NaBF₄ hergestellt, wobei keine Angaben über die Reinigung gemacht wurden.



Angaben des Herstellers *Solvent Innovation* zufolge wurde das EMIBF₄ einem Halogentest unterzogen und sollte elektrochemisch keine Probleme verursachen. Ein selbst durchgeführter qualitativer Test mit Silbernitrat im Sauren verlief jedoch deutlich positiv, wobei bei dem gleichen Test mit TEABF₄ (*Selectipur*, *Merck*) kein Niederschlag zu beobachten war. Das Produkt war außerdem dunkelbraun, was auf organische Verunreinigungen hindeutete. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration zu 711 ppm bestimmt. Das Produkt wurde zusätzlich mittels Elementaranalyse, Massenspektroskopie, ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR analysiert.

Die Werte der Elementaranalyse liegen im Rahmen der Genauigkeit (0.3 %), so dass etwaige Verunreinigungen unter der Messgenauigkeit der Methode liegen.

Tabelle 37: Elementaranalyse von EMIBF₄ (Solvent Innovation).

	% C	% H	% N
Berechnet	36.40	5.60	14.15
Gefunden	36.17	5.74	14.10

Ein Massenspektrogramm (+p-ESI), vgl. Tabelle 38, weist neben den Peaks des Kations K⁺ und des Tripels 2K⁺+A⁻ noch kleinere Peaks auf, von denen einer möglicherweise auf protoniertes Methylimidazol (Edukt) hinweist. Allerdings kann auch eine Fragmentierung nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 38: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBF₄ (Solvent Innovation).

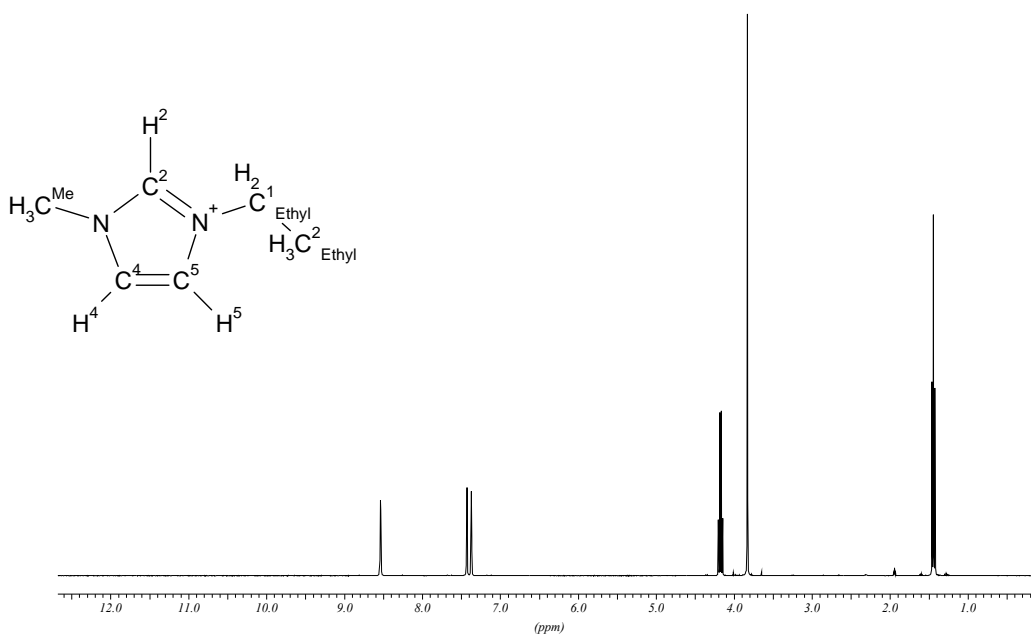
<i>m / z</i>	<i>I / %</i>	Zuordnung
79	< 1	?
83	4	protoniertes MI ?
96	< 1	?
111	100	K ⁺
112	8	
308	3	2 K ⁺ + A ⁻
309	12	
310	2	

Im ¹H-NMR, vgl. Abbildungen 46 und 47, lassen sich einige Verunreinigungen erkennen. Identifiziert werden konnte Wasser (2.3 ppm, breiter Peak).

Anzumerken ist, dass die chemische Verschiebung der Ringprotonen in Dialkylimidazoliumsalzen konzentrationsabhängig ist, insbesondere H², was mit der Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen des Anions zu diesem Proton erklärt wird [128] bzw. mit Stapelung der Ringe [134], wobei beide Effekte gegenläufig sein sollen. Allerdings werden nur C-H...O-Wasserstoffbrücken genannt. Andererseits wurde in [135] die Existenz von C-H...F-Wasserstoffbrückenbindungen behauptet, was in [136] wiederum verneint wird.

Tabelle 39: ¹H-NMR von EMIBF₄ (Solvent Innovation).Bruker Avance 400, 400 MHz, ~270 mg in 1 mL CD₃CN, ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
8.54	s	1	NCH ² N ⁺
7.43	t, $J=1.8$ Hz	1	CH ^{4/5}
7.37	t, $J=1.7$ Hz	1	CH ^{4/5}
4.17	q, $^3J=7.3$ Hz	2	CH ₃ CH ₂ N ⁺
3.83	s	3	CH ₃ -N ⁺
2.31	s	0.04	Wasser
1.95-1.93	m	-	Solvens
1.44	t, $^3J=7.3$ Hz	3	CH ₃ CH ₂ N ⁺

EMI-BF₄ Solvent Innovation (270mg/1ml CD₃CN) Ref.: TMS ext.**Abbildung 46: ¹H-NMR von EMIBF₄ von Solvent Innovation.**

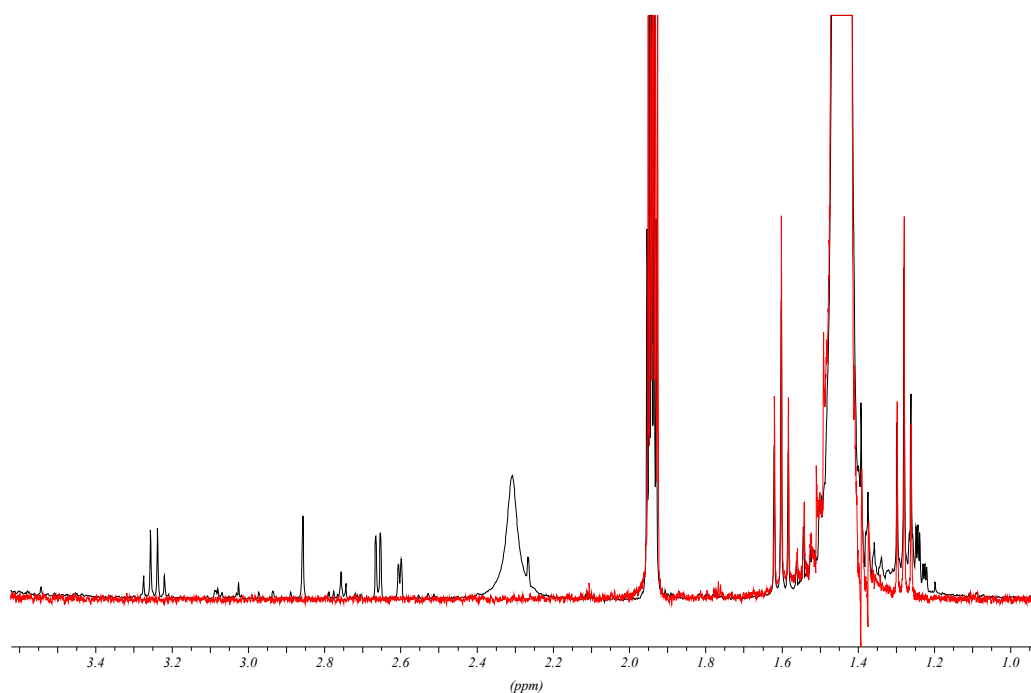


Abbildung 47: ¹H-NMR-Vergleich zweier EMIBF₄-Produkte.

Vergleich EMIBF₄ von *Solvent Innovation* (schwarze Kurve) mit dem selbst durch Umsalzung hergestellten EMIBF₄ (rote Kurve), stark vergrößerte Amplitude.

In den ¹³C-, ¹¹B-, und ¹⁹F-NMR-Spektren waren keine Verunreinigungen erkennen.

Tabelle 40: ¹³C-NMR von EMIBF₄ (Solvent Innovation);

Bruker Avance 400, 100.61 MHz, ~270 mg in 1 mL CD₃CN, ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	DEPT	Zuordnung
137.00	s	dept+	C ²
124.68	s	dept+	C ^{4/5}
123.03	s	dept+	C ^{4/5}
118.68	s	0	Solvens
45.84	s	dept-	CH ₃ CH ₂ N
36.76	s	dept+	CH ₃ -N
15.56	s	dept+	CH ₃ CH ₂ N
1.91-0.68	m	0	Solvens

Tabelle 41: ¹¹B-NMR von EMIBF₄ (Solvent Innovation).

Bruker Avance 400, 128.37 MHz, 170 mg in 0.8 mL CD₃CN, ref. BF₃·OEt₂ extern.

δ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
-0.47	s	vierfach koordiniertes Bor

EMI-BF₄ Solvent Innovation (270mg/1ml CD₃CN) Ref.: Et₂O-BF₃ ext.
B11{H1}

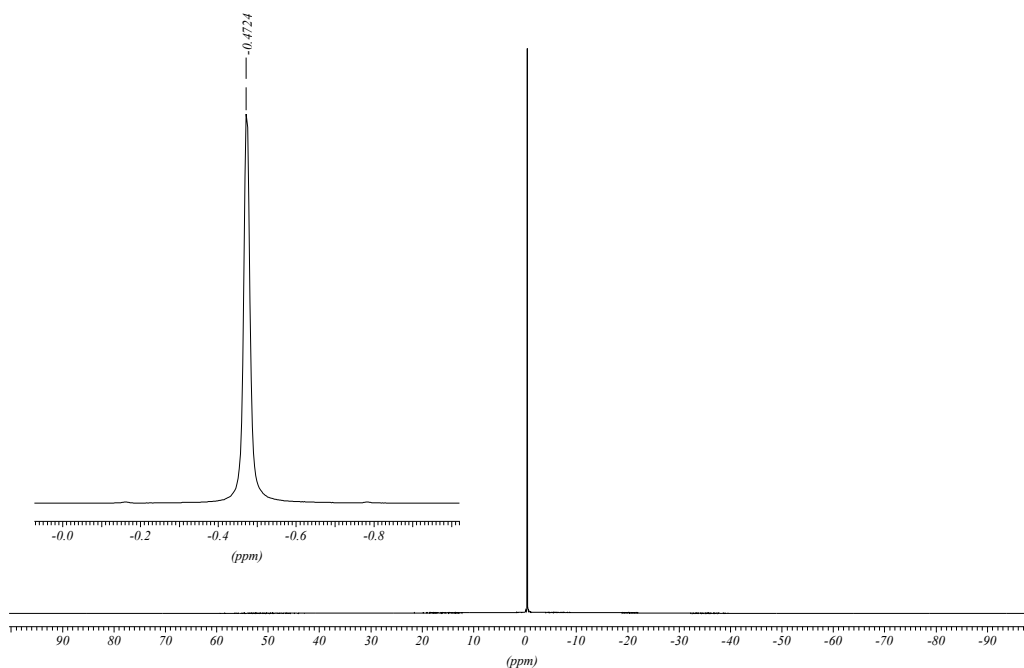


Abbildung 48: ¹¹B-NMR von EMIBF₄ (Solvent Innovation).

Tabelle 42: ¹⁹F-NMR von EMIBF₄ (Solvent Innovation);

Bruker Avance 400, 376.44 MHz, 140 mg in 1 mL CD₃CN, ref. CFCl₃ extern.

δ / ppm	Int.	Multiplizität	Zuordnung
-149.94	20	s	¹⁰ BF ₄
-149.99	80	s	¹¹ BF ₄

Bruglachner, B27-1-1 (140mg/1ml CD₃CN) Ref.: CFCl₃ ext.
¹⁹F

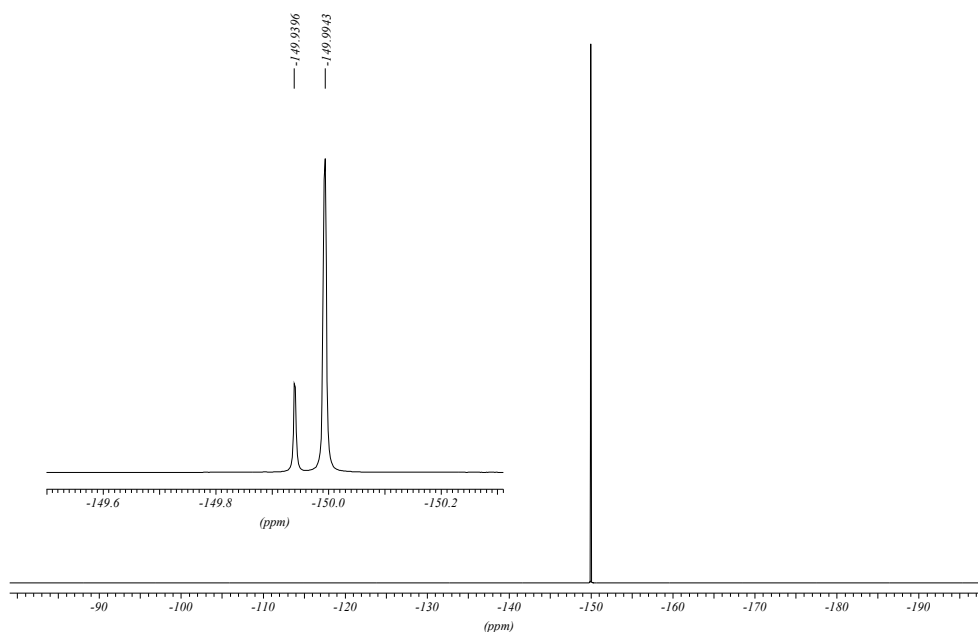


Abbildung 49: ¹⁹F-NMR von EMIBF₄ (Solvent Innovation).

In einer Phasendiagrammapparatur von Schweiger [137] wurden Abkühl- und Aufheizkurven des von Solvent Innovation gelieferten EMIBF₄ automatisiert aufgenommen. Die „ionic liquid“ unterkühlt stark und erstarrt bei ca. -40°C mit einem enormen Temperaturanstieg. Beim Aufheizen schmilzt die Substanz im Bereich 10 bis 13°C. Dieser Wert deckt sich mit einem kürzlich von *Nishida et al.* [132] veröffentlichten Wert von 13°C.

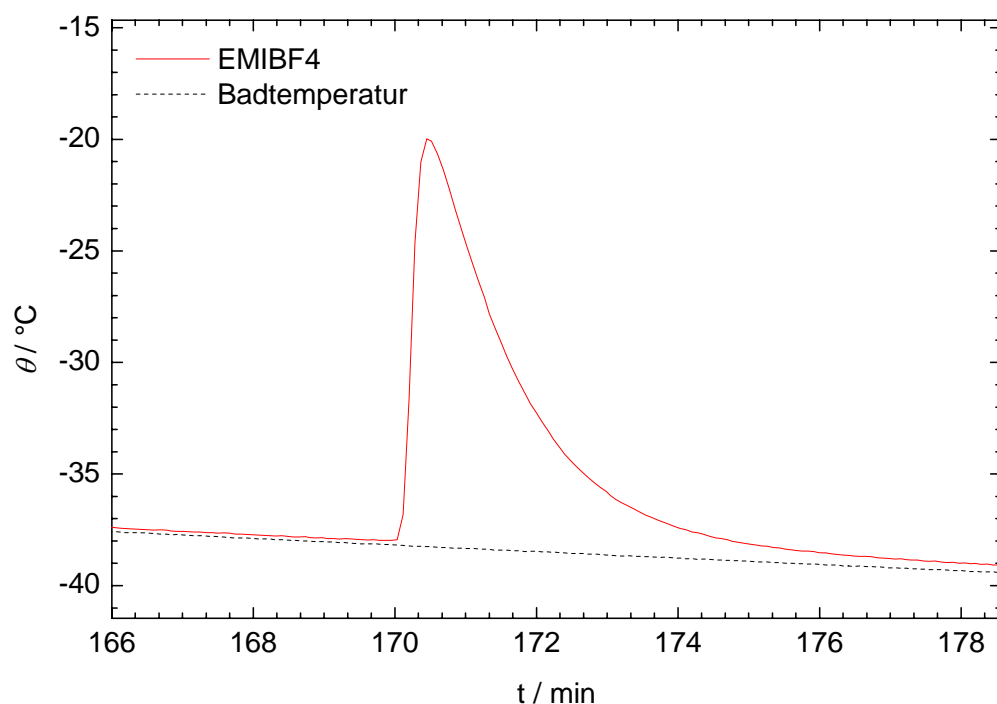


Abbildung 50: Abkühlkurve EMIBF₄ (Solvent Innovation).

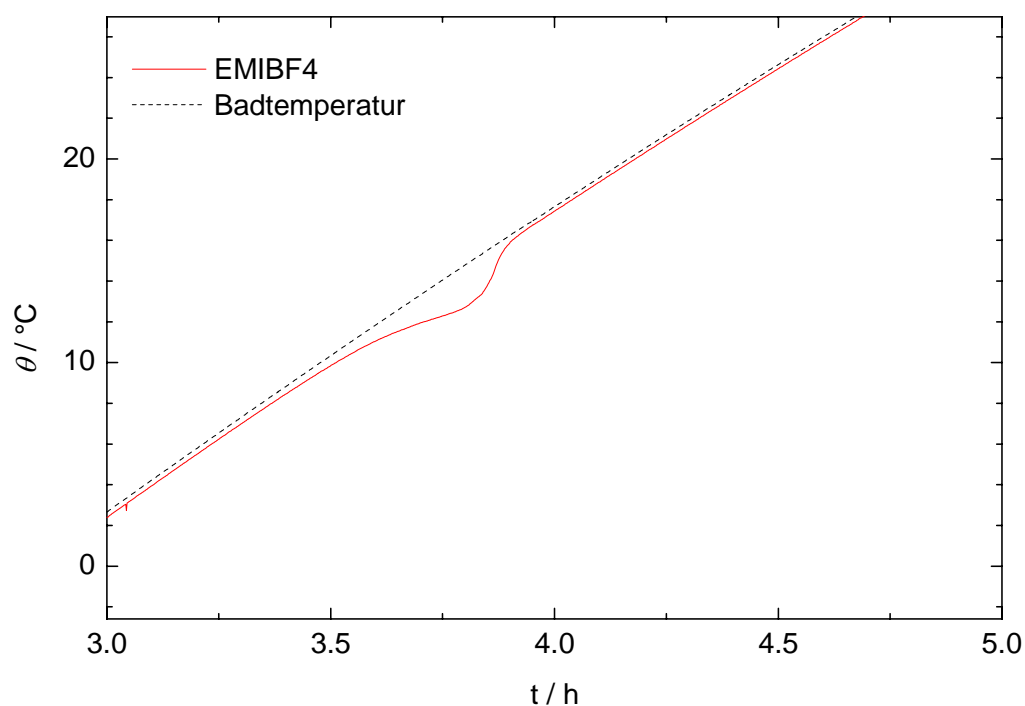
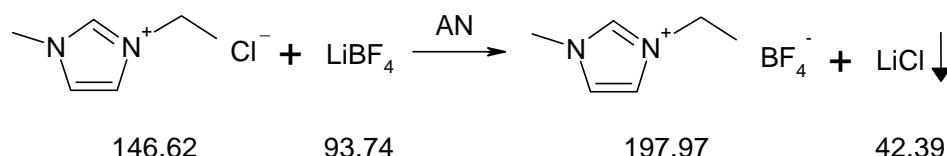


Abbildung 51: Aufheizkurve EMIBF₄ (Solvent Innovation).

9.4 Versuche zur Synthese von EMIBF₄

9.4.1 Synthese von EMIBF₄ durch Umsalzung



9.4.1.1 Reinigung von 1,3-Ethylmethylimidazoliumchlorid (EMIC)

200.24 g des selbst hergestellten EMIC, vgl. Kapitel 7.2.1, wurden durch zweimalige Umkristallisation in Acetonitril (*Merck, Selectipur*) gereinigt, so dass das Salz insgesamt dreimal umkristallisiert wurde. Die leicht gelblichen Kristalle wurden in ca. 60 mL am Siedepunkt gelöst; bei 40°C wurden Impfkristalle in die übersättigte Lösung gegeben. Nach Abkühlung über Nacht wurde die Kristallisation erst bei 5°C, schließlich bei –30°C vervollständigt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und die Kristalle mit wenig AN gewaschen. Da die Kristalle immer noch leichte Gelbfärbung zeigten, wurde die Prozedur wiederholt und am ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 122.4 g große farblose Kristalle (61%).

Mit dem restlichen EMIC der Charge, 506.8 g, wurde auf die gleiche Weise verfahren.

Ausbeute: 293.1 g (58%).

Die Mutterlaugen und Waschlösungen wurden gesammelt und am Rotationsverdampfer eingedunstet und wie oben beschrieben erneut Kristalle gewonnen.

9.4.1.2 Synthese

14.81 g (101 mmol) gereinigtes EMIC in 18 mL AN (*Merck, Selectipur*, 10 ppm H₂O) wurden im HK mit 9.47 g (101 mmol) hochreinem LiBF₄ (*Ostella Chemical, Stella Chemifa Corporation*) in 23 mL AN vereinigt. Nach 2 h Rühren wurde vom ausgefallenen LiCl abfiltriert und am ÖPV das LM abgezogen und über Nacht getrocknet. Ausbeute: 19.59 g (99.0 mmol, 98%) farblose Flüssigkeit.

9.4.1.3 Analysen

Ein qualitativer Test des Produktes in HNO₃-saurem Wasser auf Chlorid mit AgNO₃ ergab einen deutlichen Niederschlag. Die Elementaranalyse ergab zu niedrige C- und N-Werte, der H-Gehalt lag im Rahmen der Messgenauigkeit.

Aus der Massenspektroskopie (+p-ESI) ist keine Aussage über Verunreinigungen zugänglich, da der nicht zuzuordnende Peak auch aus einer Fragmentierung des Kations

stammen kann. Aus den NMR-Messungen waren keine Hinweise auf Verunreinigungen zu entnehmen. Im ¹H-NMR konnte keine Verunreinigung beobachtet werden; ¹³C-, ¹¹B- und ¹⁹F-NMR entsprachen den Spektren des von Solvent Innovation erworbenen EMIBF₄. Also kann gesagt werden, dass die einzig nennenswerte Verunreinigung LiCl sein muss.

Tabelle 43: Elementaranalyse von EMIBF₄ durch Umsalzung.

	% C	% H	% N
Berechnet	36.40	5.60	14.15
Gefunden	34.06	5.75	13.47

Tabelle 44: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBF₄ durch Umsalzung.

<i>m</i> / <i>z</i>	<i>I</i> / %	Zuordnung
83	2	prot. Edukt ?
111	100	K ⁺
112	8	
308	3	2 K ⁺ + A ⁻
309	13	
310	2	

Tabelle 45: ¹H-NMR von EMIBF₄ durch Umsalzung.

Bruker Avance 400, 400 MHz, 130 mg in 0.8 mL CD₃CN, ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
8.63	s	1	NCH ² N ⁺
7.43	t, <i>J</i> =1.7 Hz	1	CH ^{4/5}
7.37	t, <i>J</i> =1.7 Hz	1	CH ^{4/5}
4.18	q, ³ <i>J</i> =7.3 Hz	2	CH ₃ CH ₂ N ⁺
3.84	s	3	CH ₃ -N ⁺
1.95-1.93	m	-	Solvens
1.45	t, ³ <i>J</i> =7.3 Hz	3	CH ₃ CH ₂ N ⁺

Bruglachner, B28-1 (130mg/0.8ml CD₃CN) Ref.: TMS ext.

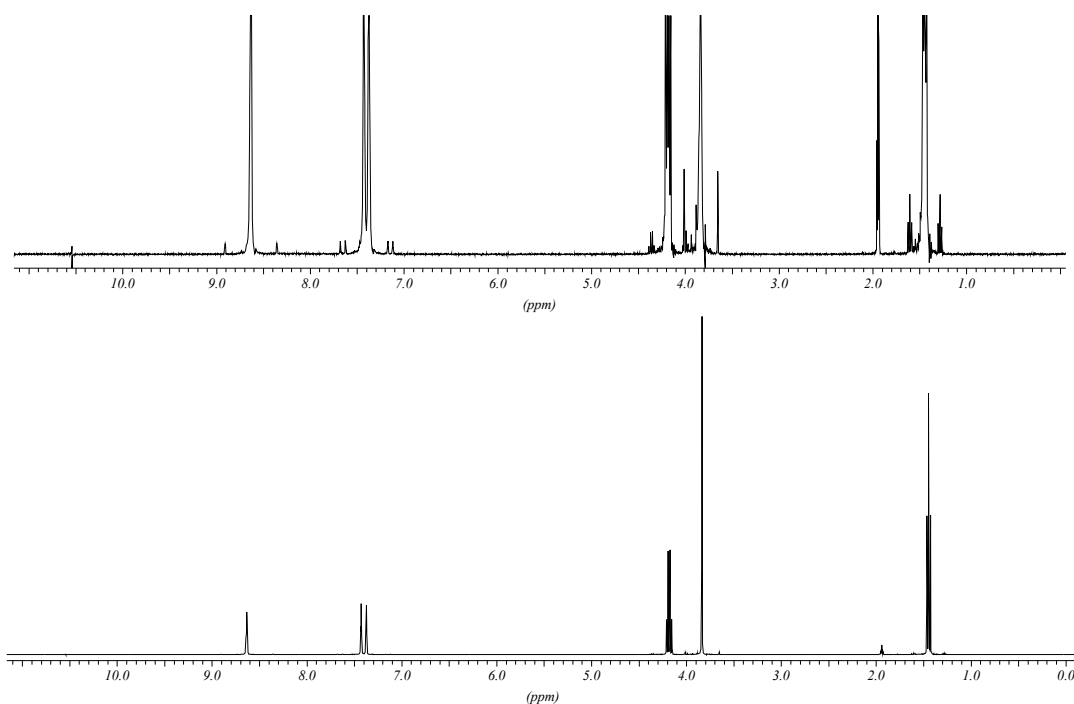


Abbildung 52: ¹H-NMR von EMIBF₄ durch Umsalzung.

oben Darstellung mit vergrößerter Amplitude.

Tabelle 46: ¹³C-NMR von EMIBF₄ durch Umsalzung.

Bruker Avance 400, 100.61 MHz, 130 mg in 0.8 mL CD₃CN, ref. TMS extern

δ / ppm	Multiplizität	DEPT	Zuordnung
137.00	s	dept+	C ²
124.63	s	dept+	C ^{4/5}
122.98	s	dept+	C ^{4/5}
118.54	s	0	Solvens
45.81	s	dept-	CH ₃ CH ₂ N
36.76	s	dept+	CH ₃ -N
15.55	s	dept+	CH ₃ CH ₂ N
1.94-0.71	m	0	Solvens

Tabelle 47: ¹¹B-NMR von EMIBF₄ durch Umsalzung.

Bruker Avance 400, 128.37 MHz, 130 mg in 0.8 mL CD₃CN, ref. BF₃·OEt₂ extern.

δ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
-0.54	s	vierfach koordiniertes Bor

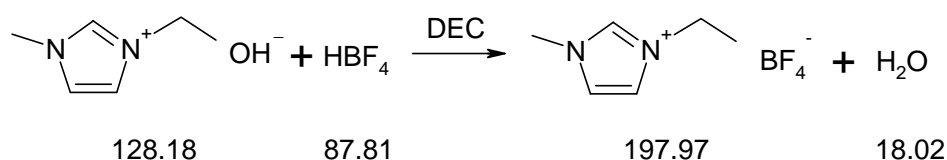
Tabelle 48: ¹⁹F-NMR von EMIBF₄ durch Umsalzung.

Bruker Avance 400, 376.50 MHz, 130 mg in 1 mL CD₃CN, ref. CFCl₃ extern.

δ / ppm	Int.	Multiplizität	Zuordnung
-150.36	20	s	¹⁰ BF ₄
-150.41	80	s	¹¹ BF ₄

9.4.2 Versuch zur Synthese von EMIBF₄ über das Hydroxid und HBF₄

Um chloridfreies EMIBF₄ herzustellen, wurde EMIC über einen stark basischen Ionenaustauscher in das entsprechende Hydroxid überführt und anschließend mit HBF₄ neutralisiert. Es wurde versucht, die wässrige Lösung mittels azeotroper Destillation mit DEC zu trocknen.



9.4.2.1 Synthese

Zunächst wurde wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben gereinigtes EMIC in das wässrige Hydroxid EMIOH, wie bei der Synthese von EMIBOX in Kapitel 7.2.2, beschrieben, überführt. Anschließend wurden 374 mL (265 mmol) 0.709 M wässrige EMIOH-Lösung mit 30 mL wässriger Borfluorwasserstoffsäure-Lösung (*purum*, ~8 M, *Fluka*) auf pH 7.49 eingestellt. Die wässrige Lösung wurde mit 260 mL DEC versetzt und das Wasser azeotrop 9 h abdestilliert. Das DEC wurde abdekantiert und das flüssige Produkt unter Rühren am Ölpumpenvakuum 2 d bei 60°C vom DEC befreit.

9.4.2.2 Analysen

Das Produkt wurde mit Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C-, ¹¹B- und ¹⁹F-NMR und Massenspektroskopie analysiert. Aus den Analysen geht hervor, dass das Produkt stark verunreinigt ist.

Tabelle 49: Elementaranalyse von EMIBF₄.

	% C	% H	% N
Berechnet	36.40	5.60	14.15
Gefunden	37.53	5.88	14.52

Tabelle 50: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBF₄.

<i>m</i> / <i>z</i>	<i>I</i> / %	Zuordnung
83	2	prot. Methylimidazol?
111	100	K ⁺
112	8	
307	0.4	
308	2	2K ⁺ +A ⁻
309	7	
310	1	
320	0.5	
321	2	2K ⁺ +A ⁻ +C
322	0.4	
335	0.5	2K ⁺ +A ⁻ +CN

Tabelle 51: Massenspektroskopie -p-ESI (AN) von EMIBF₄.

<i>m</i> / <i>z</i>	<i>I</i> / %	Zuordnung
86	22	A ⁻
87	100	
98	2	A ⁻ +C
99	12	
113	34	A ⁻ +CN
123	6	A ⁻ +C ₂ N
283	2	2A ⁻ +K ⁺
284	14	
285	38	
297	8	
311	3	2A ⁻ +K ⁺ +CN
337	0.5	2A ⁻ +K ⁺ +C ₂ N

Im ¹H-NMR fällt auf, dass der Peak des Protons am ²C des Rings im Vergleich zum ¹H-NMR des durch Umsalzung hergestellten EMIBF₄, vgl. Abbildung 52 auf S. 125, stark tieffeldverschoben ist und zudem die Integration der Ringprotonen zusammen lediglich ein Proton ergibt, wenn man mit den restlichen Protonen vergleicht. Im ¹³C-NMR ist das entsprechende ²C in ein Triplett aufgespalten, die beiden anderen Kohlenstoffatome des Rings sind ebenfalls aufgespalten, vgl. Abbildung 54. In geringerem Maße ist dies auch bei den benachbarten C-Atomen der Ethyl- und der Methylgruppe zu beobachten. Dieser Befund legt nahe, dass partiell ein Addukt am Kation vorliegt und dass dieses durch Anlagerung einer der beiden BF₃(X oder Y)⁻, vgl. B und F-NMR, zustande kommt

Tabelle 52: ¹H-NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.Bruker Avance 400, 400 MHz, 220 mg in 1.1 mL CD₃CN, ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
16.51	t, $J(\text{H,F})=120$ Hz	-	FHF ⁻
9.07	s	0.2	NCH ² N ⁺
8.80	s	-	
7.46	s	0.3	CH ^{4/5}
7.41	s	0.3	CH ^{4/5}
7.31	s	-	
7.27	s	-	
4.51	q, $^3J = 7.3$ Hz	-	CH ₃ CH ₂ -
4.18	q, $^3J = 7.3$ Hz	2	CH ₃ CH ₂ N ⁺
3.99	s	-	
3.84	s	3	CH ₃ -N ⁺
3.46	q, $^3J = 7.0$ Hz	-	CH ₃ CH ₂ -
1.96-1.93	m	-	LM
1.42	t, $^3J = 7.4$ Hz	3	CH ₃ CH ₂ N ⁺
1.37	t, $^3J = 7.2$ Hz	-	CH ₃ CH ₂ -
1.02	t, $^3J = 7.0$ Hz	-	CH ₃ CH ₂ -

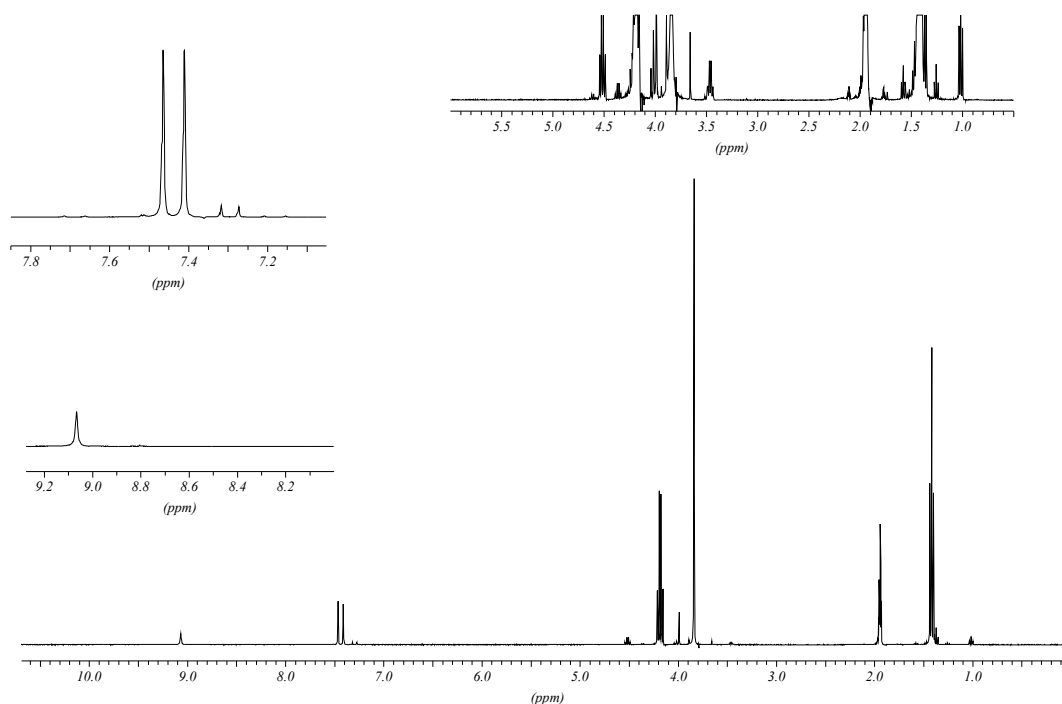
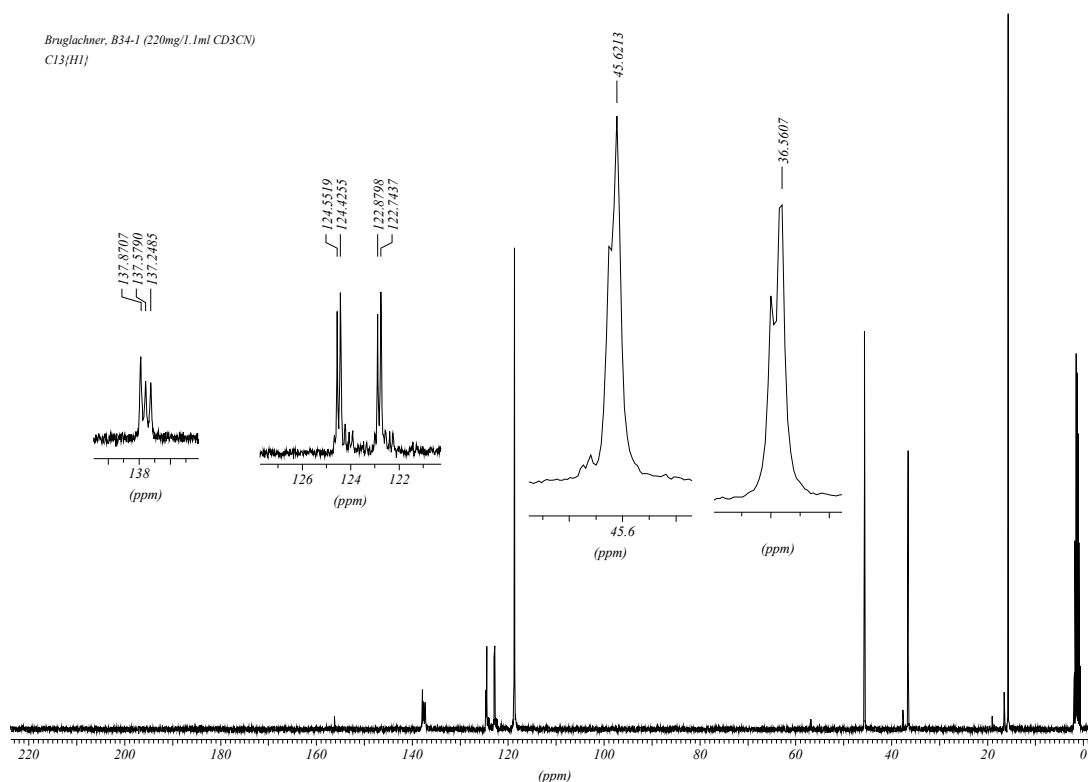
Bruglachner, B34-1 (220mg/1.1ml CD₃CN) Ref.: TMS ext.**Abbildung 53: ¹H-NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.**

Tabelle 53: ¹³C-NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.Bruker Avance 400, 100.61 MHz, 220 mg in 1.1 mL CD₃CN, ref. TMS extern

δ / ppm	Multiplizität	DEPT	Zuordnung
156.20	s	0	CO ₃ , DEC
137.58	t, J=32.8 Hz	dept+	C ²
124.55	s	dept+	C ^{4/5}
124.42	s	0	
122.88	s	dept+	C ^{4/5}
122.74	s	0	
118.68	s	0	LM
56.78	s		
45.62	s	dept-	CH ₃ CH ₂ N
37.59	s	0	
36.56	s	dept+	CH ₃ -N
18.98	s	0	
16.49	s	dept+	
15.67	s	dept+	CH ₃ CH ₂ N
1.91-0.68	m	0	LM

**Abbildung 54:** ¹³C-NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.

Da im ¹¹B-NMR zwei Quartetts bei 1.50 und 1.09 ppm beobachtet werden können, sind neben BF₄⁻ zwei Anionenspezies BF₃X⁻ und BF₃Y⁻ mit drei Fluoratomen vorhanden. Über die Kopplungskonstanten von 17 bzw. 15 Hz konnten die entsprechenden Peaks im ¹⁹F-NMR bei -141.4 und -148.1 ppm gefunden werden. Wenn man von einer teilweisen Hydrolyse ausgeht, so kann man einen der Peaks BF₃OH⁻ zuordnen. Der breite Peak bei 0.80 ppm entspräche dann BF₂(OH)₂⁻.

Tabelle 54: ¹¹B-NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.

Bruker Avance 400, 128.371 MHz, 220 mg in 1.1 mL CD₃CN, ref. BF₃·OEt₂ extern.

δ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
1.50	q, $J(\text{B},\text{F}) = 17.5 \text{ Hz}$	BF ₃ X ⁻
1.09	q, $J(\text{B},\text{F}) = 14.6 \text{ Hz}$	BF ₃ Y ⁻
0.80	s, br	BF ₂ (OH) ₂ ⁻
-0.48	s	BF ₄ ⁻

*Bruglachner, B34-1 (220mg/1.1ml CD₃CN) Ref.: Et₂O-BF₃ ext.
B11{H1}*

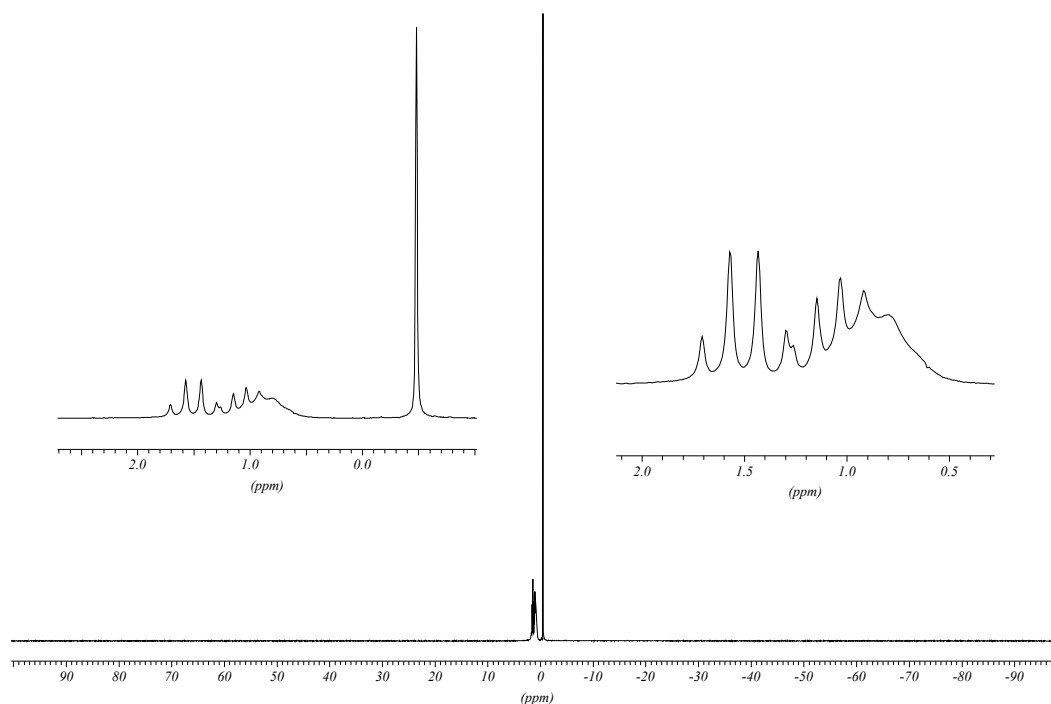


Abbildung 55: ¹¹B-NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.

Im ¹⁹F-NMR kann zudem freies F⁻ und FHF⁻ beobachtet werden, auch wenn die zugehörigen Peaks nicht sehr groß sind. Die zwei Quartetts mit je der Intensitätsverteilung 1:1:1:1 lassen sich zwar der F-B-Kopplung zuordnen, vgl. B-NMR, aufgrund fehlender Vergleichsmöglichkeiten konnte jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Bei den beiden Peaks -137.56 und -137.63 ppm konnte nicht eindeutig zwischen Singulets oder

Dublett unterschieden werden. Evtl. ist dieser Peak $\text{BF}_2(\text{OH})_2^-$ zuzuordnen und wäre aufgrund von schnellem Ligandenaustausch nicht als Quartett aufgelöst. Der Peak bei -122.83 ppm, dessen Herkunft gänzlich unbekannt ist, weist zudem Satelliten auf ($J=112$ Hz).

Tabelle 55: ^{19}F -NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.

Bruker Avance 400, 376.50 MHz, 170 mg in 1 mL CD₃CN, ref. CFC13 extern.

δ / ppm	Int.	Multiplizität	Zuordnung
-73.1	1	s, br	freies F ⁻ [138, S. 5]
-122.83	5	s	
-137.56	24	2 s oder d	
-137.63			
-141.42	8	q, $J(\text{F}, ^{11}\text{B})=17.2$ Hz	BF_3X^-
-143.82	4	d, $J(\text{F}, \text{H})=118$ Hz	FHF ⁻ [139]
-148.05	6	q, $J(\text{F}, ^{11}\text{B})=14.5$ Hz	BF_3Y^-
-149.86	24	s	$^{10}\text{BF}_4^-$
-149.92	100	s	$^{11}\text{BF}_4^-$

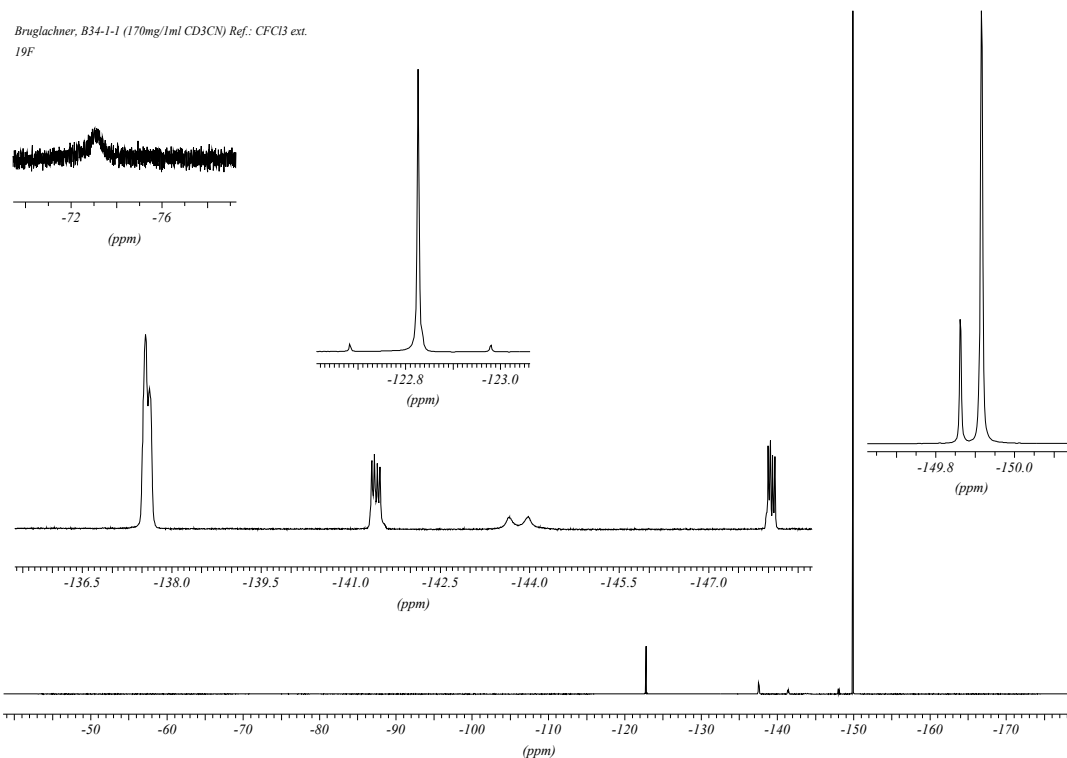


Abbildung 56: ^{19}F -NMR von EMIBF₄, hergestellt über Hydroxid und HBF₄.

9.4.2.3 Bewertung

Der Weg über das Hydroxid liefert zwar eine chloridfreie wässrige Lösung, die anschließende azeotrope Abdestillation des Wassers mit DEC führt jedoch zu einer teilweisen Hydrolyse des Produktes. Für eine etwaige Weiterverfolgung des Weges müsste ein schonenderes Verfahren zur Entfernung des Wassers gefunden werden, d.h. das Wasser bei geringer thermischer Belastung entfernt werden.

9.5 Leitfähigkeitsmessungen von EMIBF₄

9.5.1 Herstellung der Lösungen

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde EMIBF₄ von *Solvent Innovation* (*purum*, $\geq 98\%$) ohne weitere Reinigung vermessen. Der Wassergehalt (Karl-Fischer-Titration) betrug 711 ppm. Die Lösungen wurden im Handschuhkasten auf einer Oberschalenwaage eingewogen.

9.5.2 Leitfähigkeitsbestimmung der ionischen Flüssigkeit

Leitfähigkeitsmessungen der reinen ionischen Flüssigkeit EMIBF₄ wurden am Produkt von *Solvent Innovation* direkt in einer Kapillarzelle durchgeführt. Bei -35°C kristallisierte das Salz aus, wobei die Zelle zerstört wurde. Dass dies nicht durch Volumenzunahme beim Phasenübergang geschah, was eine interessante Anomalie gewesen wäre, wurde bei der Schmelzpunktbestimmung in Kapitel 9.3 überprüft.

Tabelle 56: Leitfähigkeitswerte von ungelöstem EMIBF₄.

$\theta / ^\circ\text{C}$	$\kappa / (\text{mS cm}^{-1})$
25	14.9
5	6.7
-15	2.1
-35	ausgefroren

Mit der reinen ionischen Flüssigkeit wird ohne weitere LM eine Leitfähigkeit von 14.9 mS/cm bei 25°C erreicht. In der Literatur findet sich ein Wert von 13 mS/cm bei Raumtemperatur ($26 \pm 1^\circ\text{C}$) [118], bzw. [140].

9.5.3 Leitfähigkeitsmessungen in AN

EMIBF₄ ist mit AN unbegrenzt mischbar. Es wurden sechs Lösungen von 0.6 mol/kg_{LM} bis 3.6 mol/kg_{LM} hergestellt. Letztere Konzentration entspricht 41 Gewichts%.

Messergebnisse

In Tabelle 57 sind die gemessenen Leitfähigkeitswerte bei 25°C, 5°C, -15°C und -35°C zusammengefasst.

Tabelle 57: Spezifische Leitfähigkeitswerte von EMIBF₄ in AN bei verschiedenen Temperaturen.

$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa / (\text{mS cm}^{-1})$			
		25°C	5°C	-15°C	-35°C
0.60	0.02	32.0	27.0	21.8	16.6
1.20	0.004	46.9	39.1	31.1	23.1
1.80	0.05	55.9	46.0	36.0	26.2
2.41	0.05	61.6	50.0	38.5	27.4
3.00	0.05	65.8	52.9	40.2	27.5
3.62	0.06	66.9	53.2	39.7	27.1

Auswertung

Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeiten von der Molalität bei konstanter Temperatur konnte mit der reduzierten ($b=0$) Casteel-Amis-Gleichung beschrieben werden. Die erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 58 zusammengefasst. Eine Auftragung der Leitfähigkeitswerte mit den berechneten Fits findet sich in Abbildung 57.

Tabelle 58: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBF₄ in AN bei verschiedenen Temperaturen, $b = 0$ ¹⁵.

	25°C	5°C	-15°C	-35°C
$\kappa_{\text{max}} / (\text{mS cm}^{-1})$	67.53 ± 0.5	53.36 ± 0.3	39.96 ± 0.2	27.65 ± 0.05
$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	4.171 ± 0.2	3.751 ± 0.1	3.301 ± 0.08	2.793 ± 0.03
a	0.6883 ± 0.02	0.6843 ± 0.02	0.6791 ± 0.02	0.6719 ± 0.01

Das Maximum der Leitfähigkeit bei 25°C wurde im Messbereich nicht durchlaufen. Bei -35°C liegt das Maximum bei ca. 2.8 molaler Lösung bei 27.7 mS/cm. Dementsprechend läge der optimale AN-Elektrolyt von EMIBF₄ bei einem Einsatz in

¹⁵ Die Parameter wurden mit mehr Stellen angegeben, als ihrer statistischen Relevanz zukäme, um eine Interpolation der Messwerte zu ermöglichen.

Kondensatoren bei dieser Konzentration, jedoch besitzt der Elektrolyt bei -35°C auch bei 1.6 molaler Lösung noch 25 mS/cm.

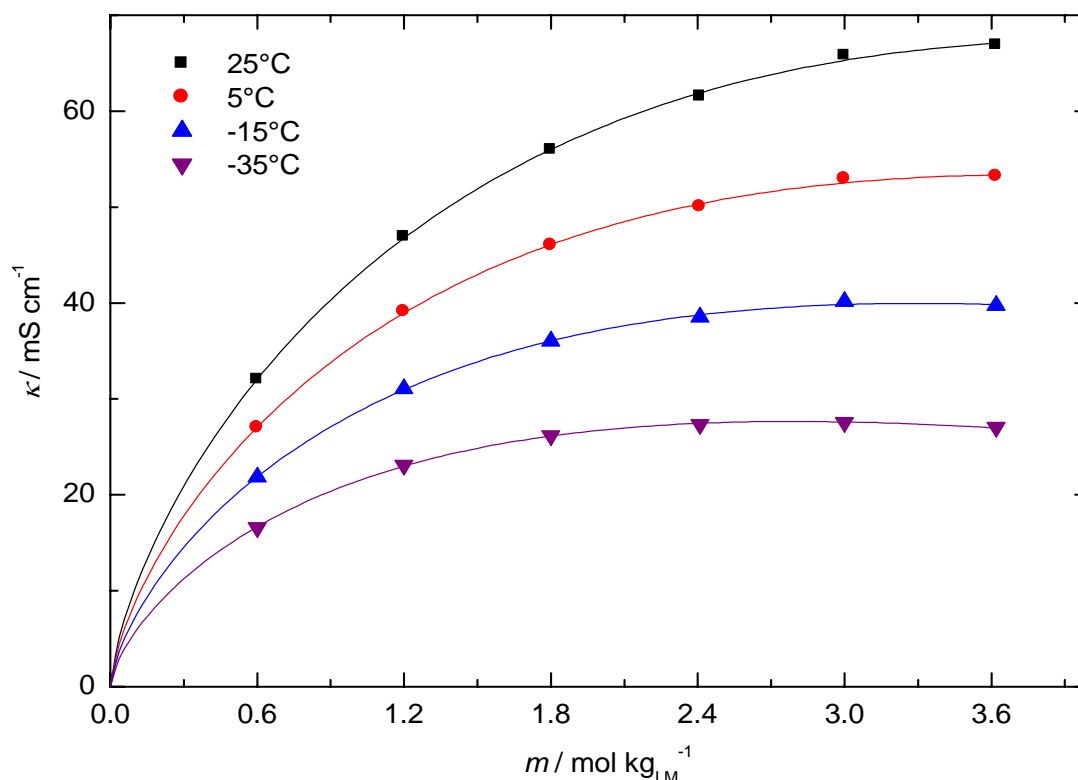


Abbildung 57: Auftragung spezifische Leitfähigkeit EMIBF₄ in AN.

Vergleich mit dem Standardelektrolyten

Vergleicht man die Leitfähigkeiten von EMIBF₄ in AN mit denen von TEABF₄, siehe Abbildung 58, so kann man zwar geringfügig niedrigere Leitfähigkeiten bei den jeweiligen Molalitäten beobachten, bei EMIBF₄ liegt die Maximalleitfähigkeit κ_{max} aber bei gleicher Temperatur bei höheren Konzentrationen μ und aufgrund besserer Löslichkeit sind diese Leitfähigkeiten auch erreichbar. Ein Vorteil von EMIBF₄ ist die wesentlich größere Tieftemperaturlöslichkeit. Während bei TEABF₄ aus 2.5 molaler Lösung Salz ausfiel, blieb bei EMIBF₄ auch bei 3.6 molaler Lösung noch alles gelöst.

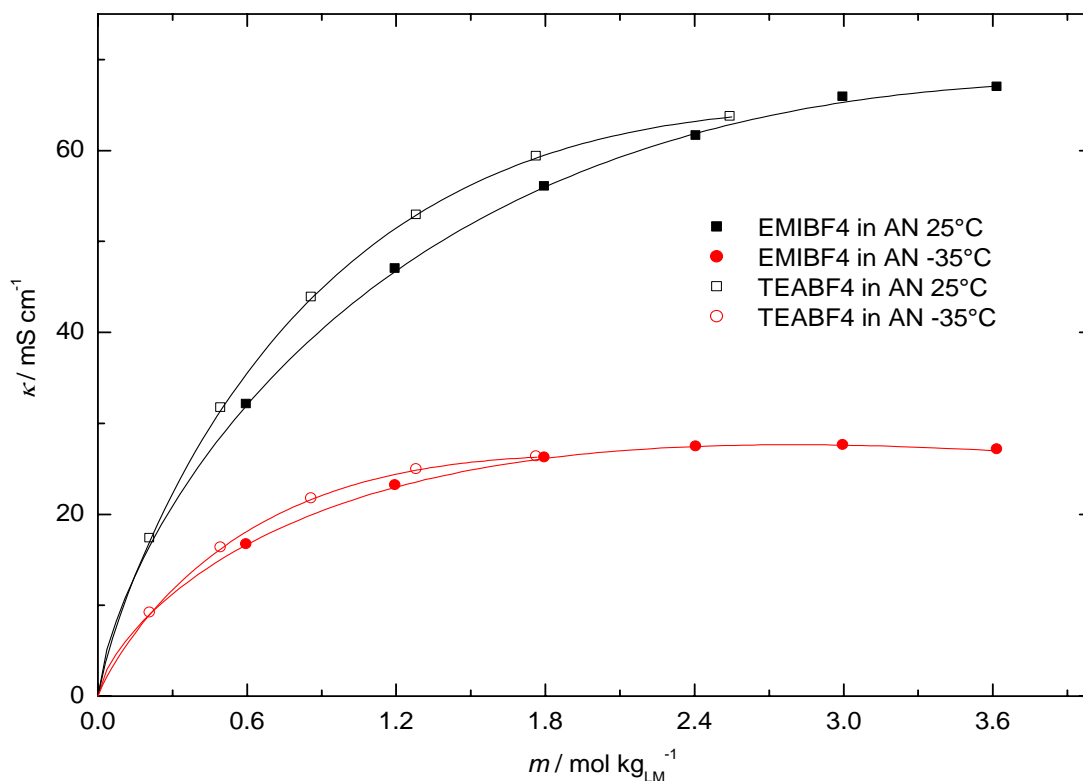


Abbildung 58: Vergleich der Leitfähigkeiten in AN von EMIBF₄ mit TEABF₄. 25°C und -35°C.

9.5.4 Leitfähigkeitsmessungen in EC/GBL/MA

Da sich bei Leitfähigkeitsuntersuchungen an EMIBOX dieses LM-Gemisch als erfolgversprechend herausgestellt hatte, wurde EMIBF₄ ebenfalls mit diesem LM-System auf die erzielbaren Leitfähigkeiten hin untersucht. Es wurden zwei Mischungsverhältnisse bei gleicher abgeschätzter Gesamt-DZ untersucht, einmal das bei EMIBOX verwendete Verhältnis 1:1:3.2 und ein LM-System mit erhöhtem Anteil an EC an den Hoch-DZ-LM (EC und GBL), Verhältnis 2:1:4.

9.5.4.1 EC/GBL/MA Verhältnis 1:1:3.22

Messergebnisse

Tabelle 59: Spezifische Leitfähigkeitswerte von EMIBF₄ in EC/GBL/MA 1:1:3.22 bei verschiedenen Temperaturen.

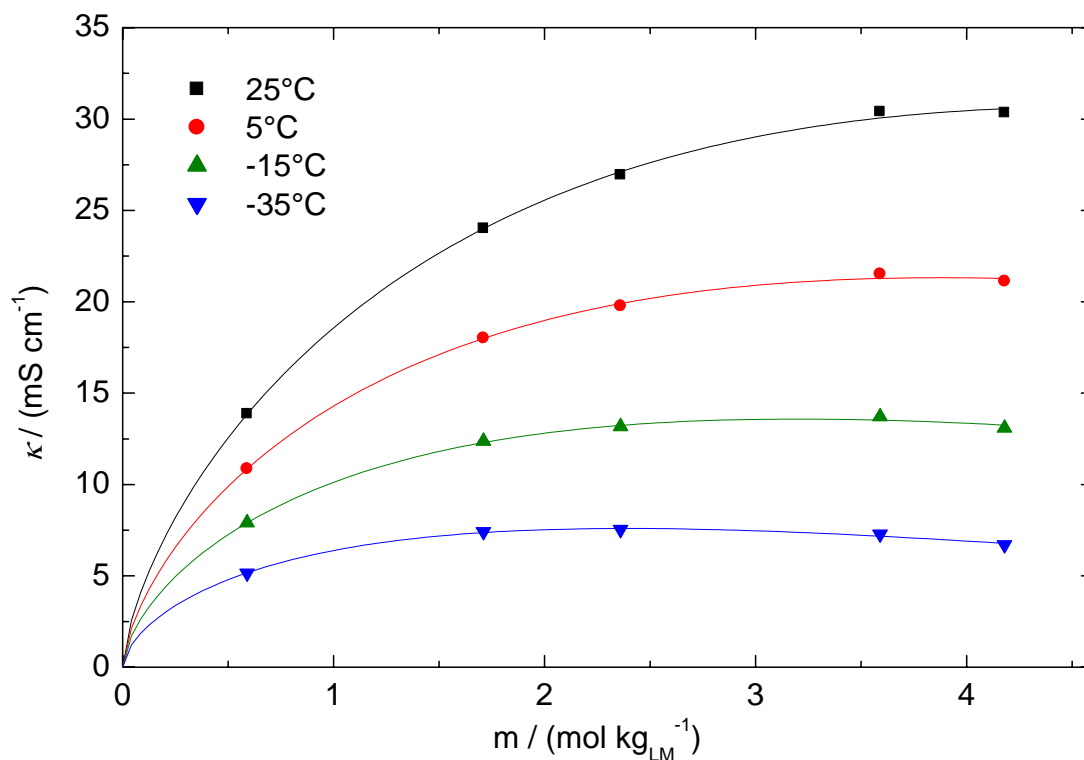
$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa / (\text{mS cm}^{-1})$			
		25°C	5°C	-15°C	-35°C
0.59	0.02	13.87	10.87	7.91	5.16
1.71	0.04	24.02	18.02	12.38	7.41
2.36	0.05	26.94	19.77	13.17	7.53
3.59	0.06	30.40	21.52	13.72	7.29
4.18	0.06	30.35	21.13	13.09	6.71

Auswertung

Die Parameter des Fits mit der reduzierten Casteel-Amis-Gleichung der Messdaten sind in Tabelle 60 aufgeführt, eine graphische Auftragung der Messwerte und der Fitkurven findet sich in Abbildung 59.

Tabelle 60: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBF₄ in EC/GBL/MA 1:1:3.22 bei verschiedenen Temperaturen, $b = 0$.¹⁵

	25°C	5°C	-15°C	-35°C
$\kappa_{\text{max}} / (\text{mS cm}^{-1})$	30.67 ± 0.3	21.32 ± 0.1	13.58 ± 0.09	7.594 ± 0.06
$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	4.639 ± 0.3	3.881 ± 0.2	3.194 ± 0.1	2.389 ± 0.05
a	0.6689 ± 0.03	0.6518 ± 0.03	0.6202 ± 0.04	0.5963 ± 0.03

Abbildung 59: Leitfähigkeit von EMIBF₄ in EC/GBL/MA 1:1:3.22.

9.5.4.2 EC/GBL/MA Verhältnis 2:1:4

Messergebnisse

Tabelle 61: Spezifische Leitfähigkeitswerte von EMIBF₄ in EC/GBL/MA 2:1:4 bei verschiedenen Temperaturen.

$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\Delta m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	$\kappa /$ (mS cm ⁻¹)			
		25°C	5°C	-15°C	-35°C
1.15	0.04	21.27	16.13	11.24	6.85
1.80	0.05	25.70	19.02	12.82	7.44
2.42	0.05	27.98	20.32	13.33	7.44
3.02	0.05	29.43	20.96	13.38	7.16
3.56	0.06	30.33	21.29	13.30	6.90
4.10	0.06	30.82	21.32	13.06	6.56

Auswertung

Die Messwerte konnten wiederum mit der reduzierten Form der Casteel-Amis-Gleichung gefittet werden, lediglich bei -35°C brachte eine Anpassung mit 4 Parametern (incl. b) eine Verbesserung des Fits, siehe Tabelle 62 und Abbildung 60.

Tabelle 62: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBF₄ in EC/GBL/MA 2:1:4 bei verschiedenen Temperaturen.¹⁵

	25°C	5°C	-15°C	-35°C
$\kappa_{\max} / (\text{mS cm}^{-1})$	30.68 ± 0.3	21.29 ± 0.06	13.50 ± 0.07	7.513 ± 0.04
$\mu / (\text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1})$	4.311 ± 0.3	3.651 ± 0.1	2.873 ± 0.07	1.998 ± 0.05
a	0.6533 ± 0.06	0.5809 ± 0.03	0.6088 ± 0.05	1.019 ± 0.02
b	0	0	0	0.04817 ± 0.02

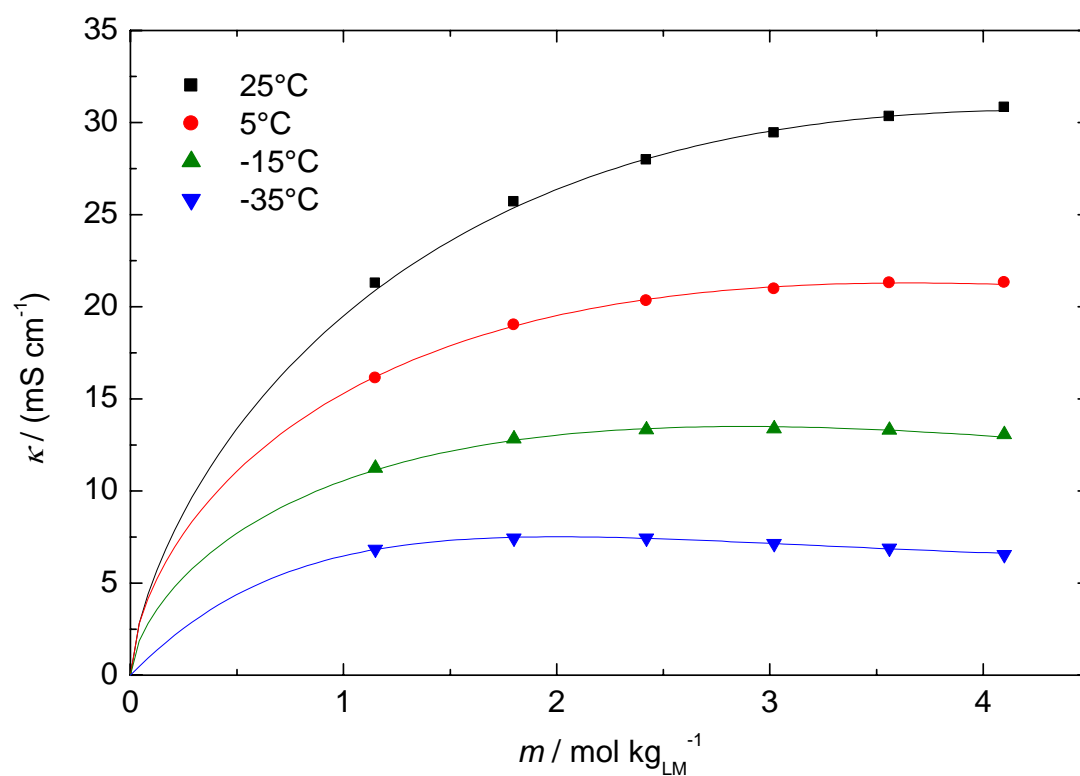


Abbildung 60: Leitfähigkeit von EMIBF₄ in EC/GBL/MA 2:1:4.

9.5.4.3 Vergleich beider Mischungen

Da beide Mischungen (zu) ähnlich zusammengesetzt sind, wiesen die Leitfähigkeitskurven sehr ähnliches Verhalten auf, vgl. Abbildung 61.

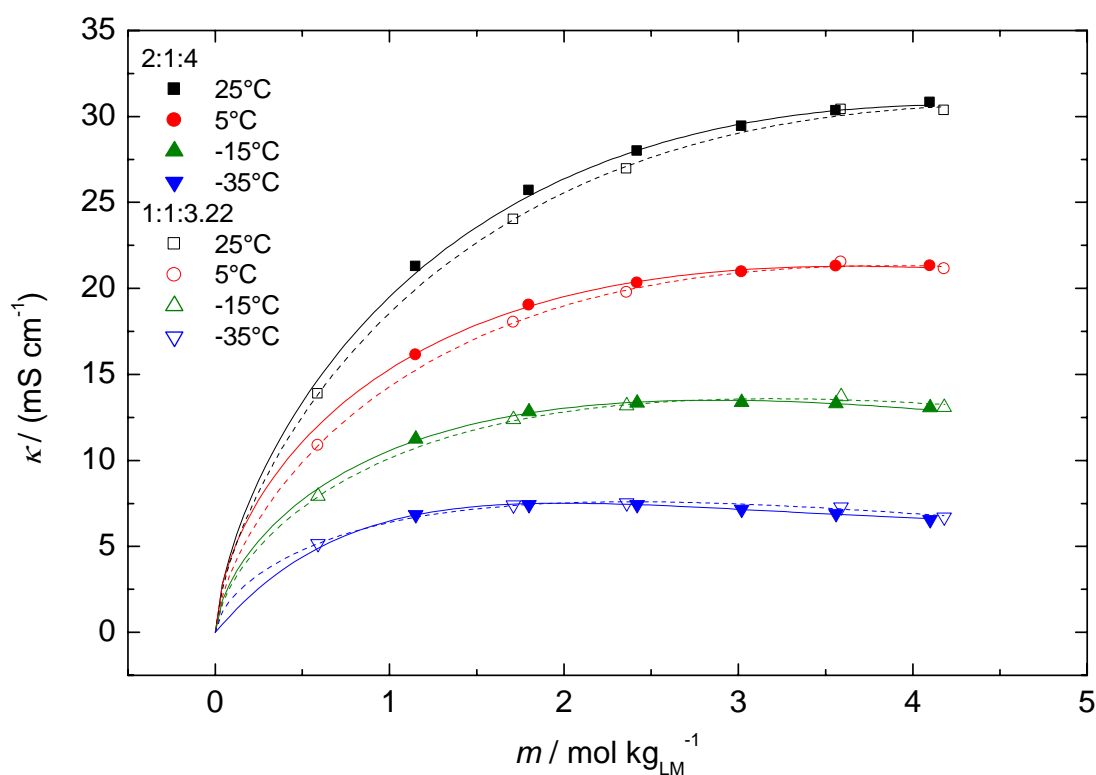


Abbildung 61: Vergleich der Leitfähigkeiten der EMIBF₄-EC/GBL/MA-Mischungen.

9.5.5 Zusammenfassung der Leitfähigkeitsmessungen

In AN wies EMIBF₄ bei gleichen Molalitäten nur geringfügig niedrigere Leitfähigkeiten auf als TEABF₄, es sind jedoch insbesondere bei tiefen Temperaturen höhere Konzentrationen erzielbar. Im untersuchten aussichtsreichen LM-Gemisch EC/GBL/MA wurden im Projekt die höchsten Leitfähigkeiten in AN-freien LM-Systemen gemessen. Da die Mischung nicht optimiert wurde, könnten hier noch Leitfähigkeitssteigerungen möglich sein. Da EMIBF₄ mit sehr vielen organischen LM mischbar ist, sind auch weitere LM-Mischungen denkbar, wenn MA aufgrund seines niedrigen Siedepunktes nicht einsetzbar sein sollte.

9.6 Zyklovoltammetrische Messungen

9.6.1 Zyklovoltammogramme an GC

An GC wurde EMIBF₄ von *Solvent Innovation* wie erhalten in AN untersucht. Das OCP der GC-Elektrode betrug zu Anfang +295 mV gegen Ag/Ag⁺-Krypt. Bereits oberhalb von 0.75 V tritt ein Oxidationspeak mit nahezu 1 mA/cm² Stromdichte auf. Es wurde ein Teil des Produktes mit AN azeotrop getrocknet, so dass der Wassergehalt 21 ppm betrug, und das GC wiederholt, vgl. Abbildung 63. Das OCP von GC im getrockneten Elektrolyten betrug 317 mV. Der Oxidationspeak trat dabei unverändert auf, lediglich die Stromdichte war etwas geringer. Da aber aufgrund der aus der Literatur bekannten Stabilitätsgrenzen beider Ionen, vgl. Tabelle 63, ein Spannungsfenster von circa -1.9 V bis 2.0 V zu erwarten ist, muss es sich um Verunreinigungen handeln. *Xie und Riechel* [141] untersuchten EMIC in AN mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Hilfselektrolyten, als RE diente ein Ag-Draht in Hilfselektrolyt. Als reduktive Spannungsgrenze wurde dort -2.35 V gegen Ag/Ag⁺ und eine oxidative Grenze von ca. 1.0 V bestimmt.

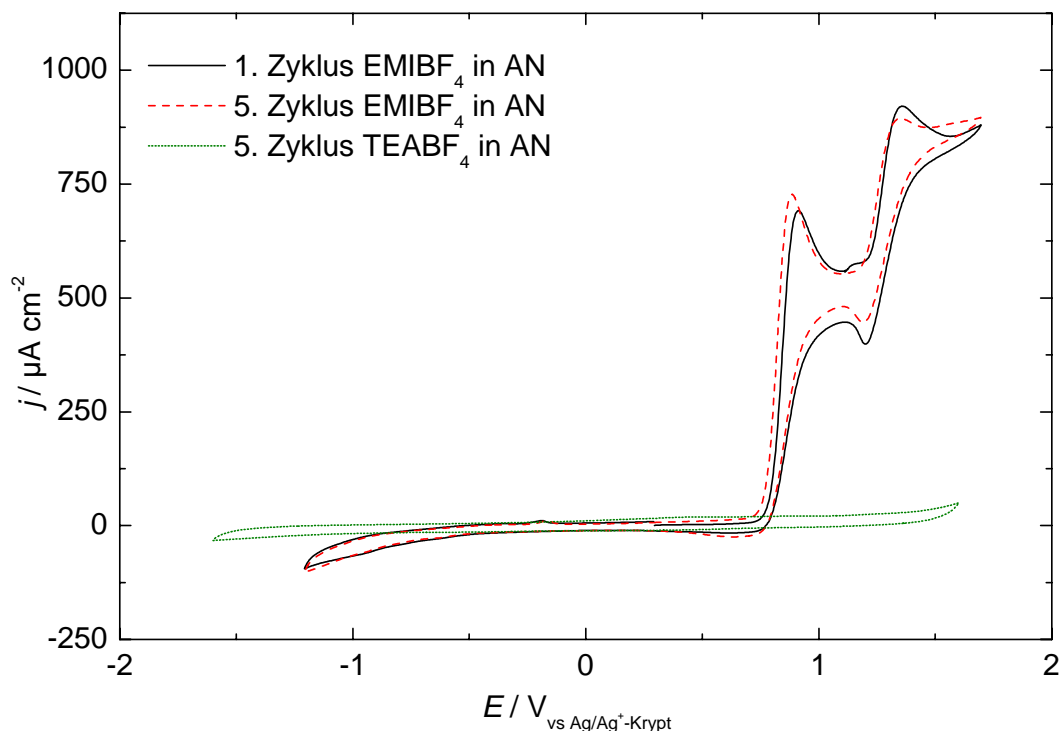


Abbildung 62: CV EMIBF₄ von *Solvent Innovation* ungereinigt in AN an GC.
CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Krypt; 1.2 Mol/kgLM.

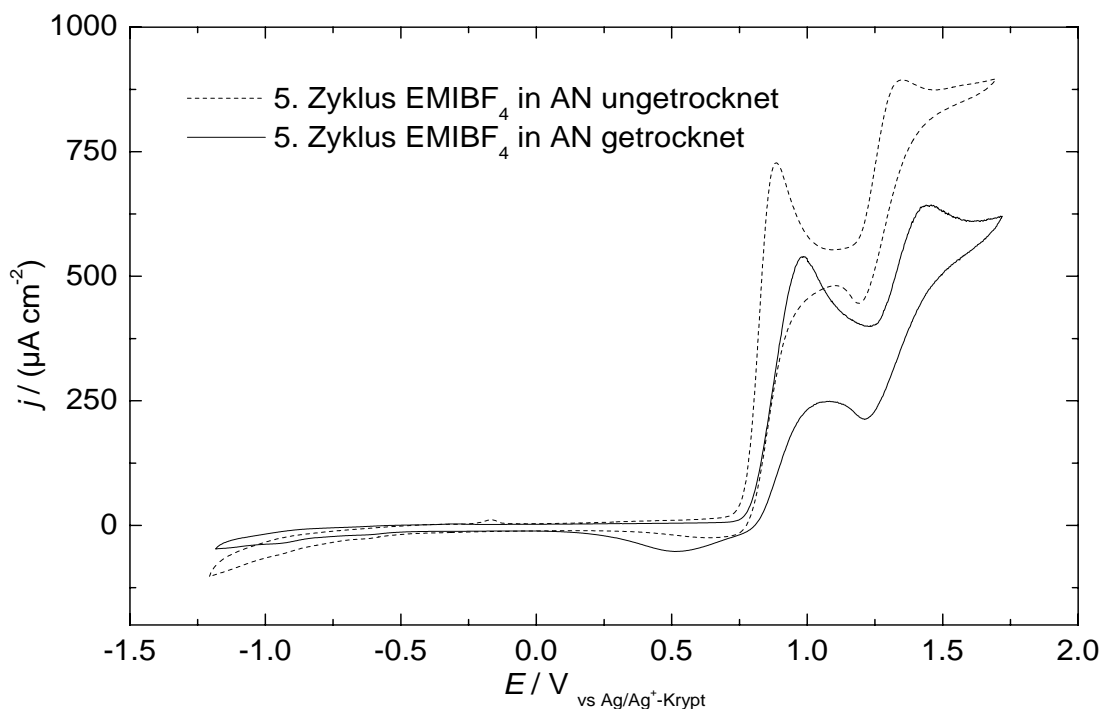


Abbildung 63: CV-Vergleich EMIBF₄ von *Solvent Innovation* ungetrocknet und getrocknet in AN

an WE GC, CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Krypt; 1.2 Mol/kgLM.

Tabelle 63: Stabilitätsgrenzen von EMIPF₆, EMIBF₄ und TEABF₄ an GC-Elektroden in der Literatur.

Salz	LM	$c /$ (mol L ⁻¹)	Stabilitäts- kriterium	$E_{\text{Red}} /$ $V_{\text{vs Ag/Ag}^+}$	$E_{\text{Ox}} /$ $V_{\text{vs Ag/Ag}^+}$	Literatur
EMIPF ₆	AN	2.0	20 μA/cm ²	-1.9	2.2	[118]
EMIPF ₆	DMC	2	20 μA/cm ²	-1.8	1.8	[126]
EMIBF ₄	-	-	1 mA/cm ²	-2.20	2.33	[140]
TEABF ₄	PC	0.65	20 μA/cm ²	-1.75	2.05	[140]

9.6.2 Zykelvoltammogramm an Al

An Al wurde ebenfalls EMIBF₄ von *Solvent Innovation* in AN untersucht. Das OCP wanderte, beim Start betrug es -39 mV vs Ag/Ag⁺-Krypt. Wie in Abbildung 64 zu sehen ist, passiviert zwar das Aluminium durch das BF₄⁻, dieser Prozess wird aber, wie im 5. Zyklus zu sehen, durch einen Oxidationspeak überlagert.

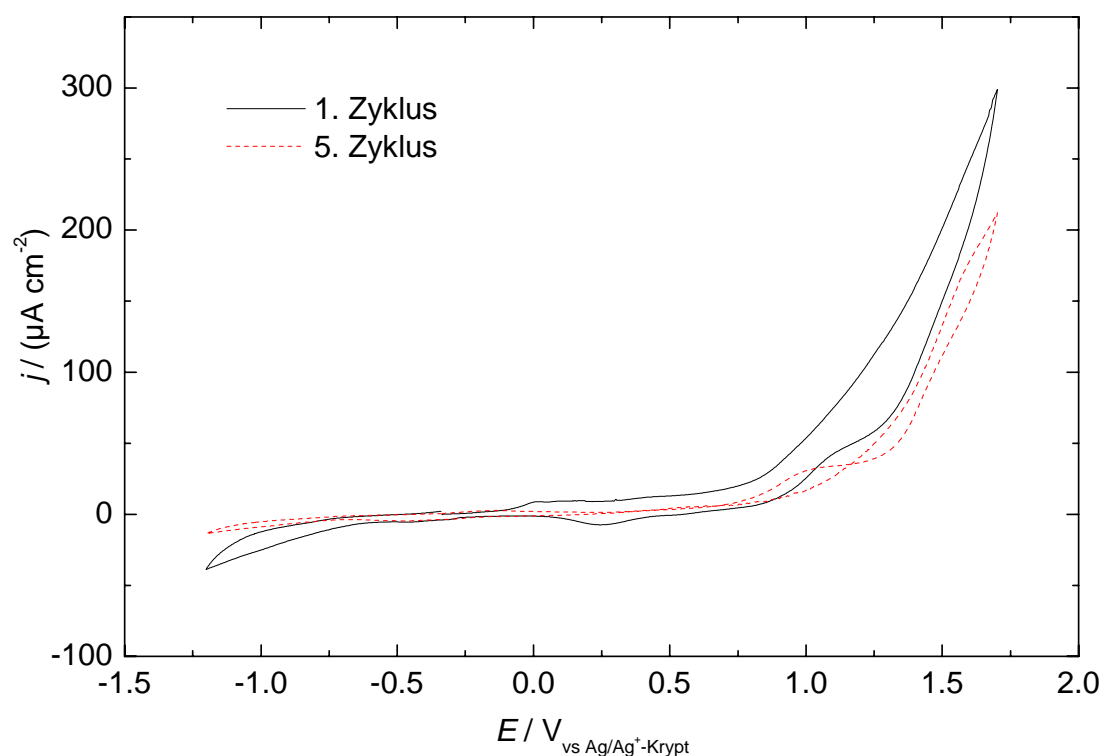


Abbildung 64: CV EMIBF₄ von *Solvent Innovation* ungereinigt an Al in AN.

CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Krypt.

9.6.3 Zyklovoltammogramm an Pt

Bei dieser Messung wurde das in Kapitel 9.4.1 beschriebene, durch Umsalzung hergestellte EMIBF₄ vermessen. Zunächst wurde ein CV mit einem Abbruchkriterium von 100 mA/cm² in beide Richtungen aufgenommen (Abbildung 65). Das OCP betrug zu Beginn +460 mV gegen Ag/Ag⁺-Krypt. Die Stromgrenzen wurden bei +1.05 V und bereits bei -0.2 V erreicht.

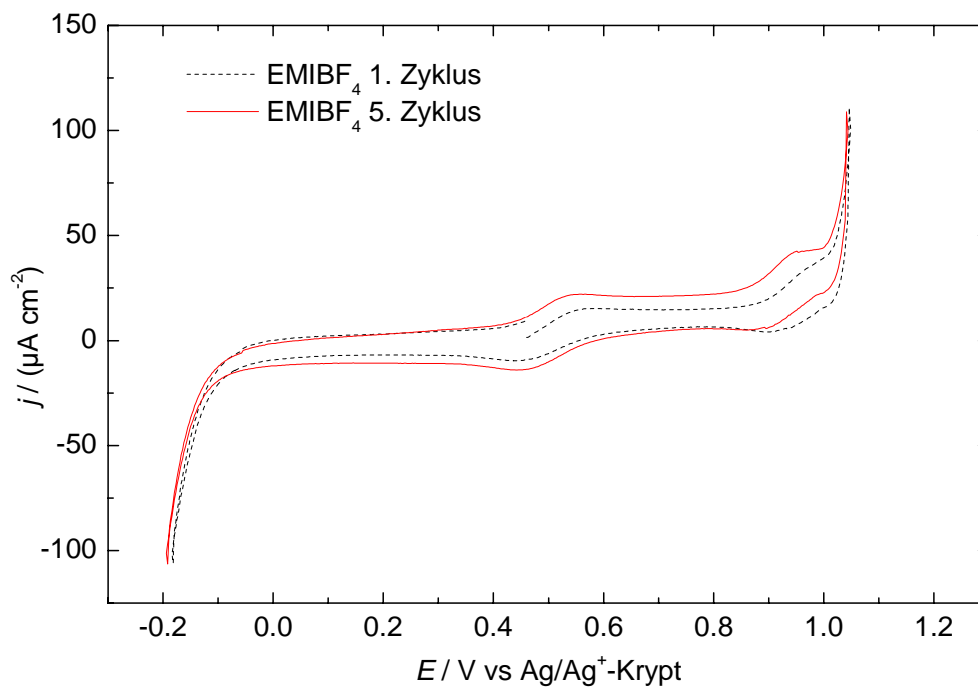


Abbildung 65: CV EMIBF₄ aus Umsalzung in AN an WE Pt (1).

CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Krypt, 1.2 Mol/kg_{LM}.

Anschließend wurde ein CV von +1.4 bis -1.5 V aufgenommen (Abbildung 66). Die Lösung wurde dabei gelb. Oberhalb von 1.05 V gegen Ag/Ag⁺-Krypt tritt dabei ein großer Oxidationspeak auf, der auf freies Halogenid hinweist.

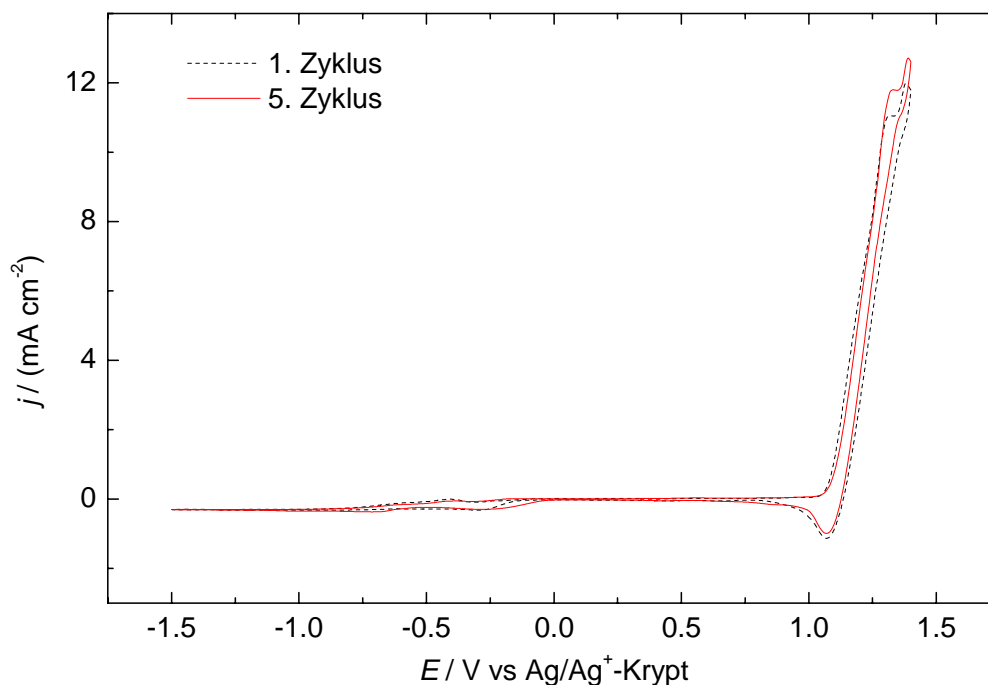


Abbildung 66: CV EMIBF₄ aus Umsalzung in AN an WE Pt (2).

CE Pt, RE Ag/Ag⁺-Krypt, 1.2 Mol/kg_{LM}.

9.6.4 Stabilitätsbestimmung nach Jow

EMIBF₄ von Solvent Innovation wurde schließlich noch mit der Methode nach Jow auf die Spannungsstabilität hin untersucht, auch um die Leistungsfähigkeit der Messmethode zu überprüfen.

9.6.4.1 Messergebnisse und Auswertung

Das OCP der Pulverelektrode betrug zu Beginn 280 mV. Bereits bei 0.8 V gegen Ag/Ag⁺-Krypt tritt im anodischen Bereich ein im CV trotz hoher kapaziver Ströme sichtbarer oxidativer Peak auf, der von einem reduktiven Peak bei 0.7 V begleitet wird. Hier zeigt sich, dass das Stabilitätskriterium von $R=0.1$ zu hoch gewählt wurde, weil dieser Wert nicht überschritten wird, obwohl offensichtlich eine Reaktion stattfindet, die jedoch teilweise reversibel zu sein scheint, da sie in jedem Zyklus wieder auftritt. Lässt man, wie bei TEAPF₆ angewandt, nur ein Faradaysches Verhältnis von $R=0.02$ zu, so kann man überhaupt keine Stabilität beobachten. Es scheint jedoch eine Reinigung einzutreten, da die R -Werte bis 1.2 V gegen Ag/Ag⁺-Krypt sinken. Danach steigen die R -Werte wieder. Lässt man ein R von 0.1 zu, so erhält man eine anodische Stabilität bis 1.5 V gegen Ag/Ag⁺-Krypt. Mit dem hohen OCP von fast 0.3 V ergibt sich somit ein zugängliches Spannungsfenster von $(1.5 - 0.3) \cdot 2 = 2.4$ V. Selbst wenn man also hohe Verlustströme zuließe, kann das Salz nur bis 2.4 V eingesetzt werden. Allerdings handelt es sich bei dem eingesetzten EMIBF₄ um verunreinigtes Produkt, unter anderem mit freiem Halogenid.

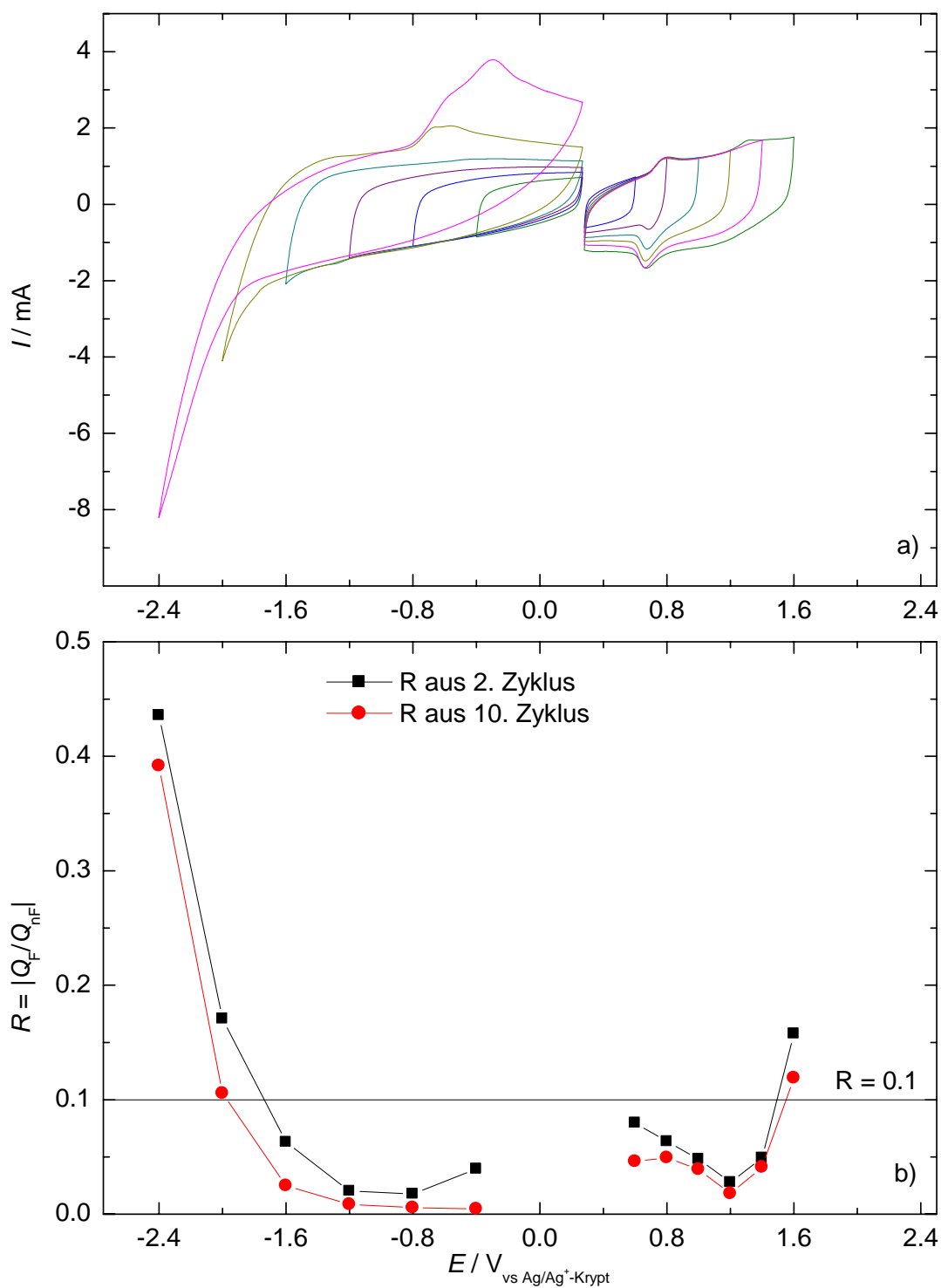


Abbildung 67: Stabilitätsbestimmung nach Jow von EMIBF₄ von Solvent Innovation in AN an Pulverelektrode:

- a) Auftragung der 10. Zyklen der CVs und
 b) der R-Werte aus 2. und 10. Zyklus gegen das Potential.

9.6.4.2 Vergleich mit dem Standardelektrolyten

In Abbildung 68 sind die R -Werte der 10. Zyklen des untersuchten EMIBF₄ von Solvent Innovation und des Standardelektrolyten gegen die angelegte Spannung bezogen auf das jeweilige OCP aufgetragen. Würde man ein R von 0.1 zulassen, würde TEABF₄ ein Spannungsfenster von ca. $1.8 \cdot 2 = 3.4$ V besitzen. Dies zeigt, dass $R = 0.1$ viel zu hoch gewählt ist, da das Salz im Kondensator diese hohe Spannung nicht aushält. Daher muss auch das Spannungsfenster des Solvent-Innovation-EMIBF₄ kleiner als die errechneten 2.4 V sein. Legt man den strengen Maßstab von $R = 0.02$ an, so besitzt letzteres gar kein Spannungsfenster. Aus diesem Grund unterblieben auch Versuche mit EMIBF₄ in realen Kondensatoren.

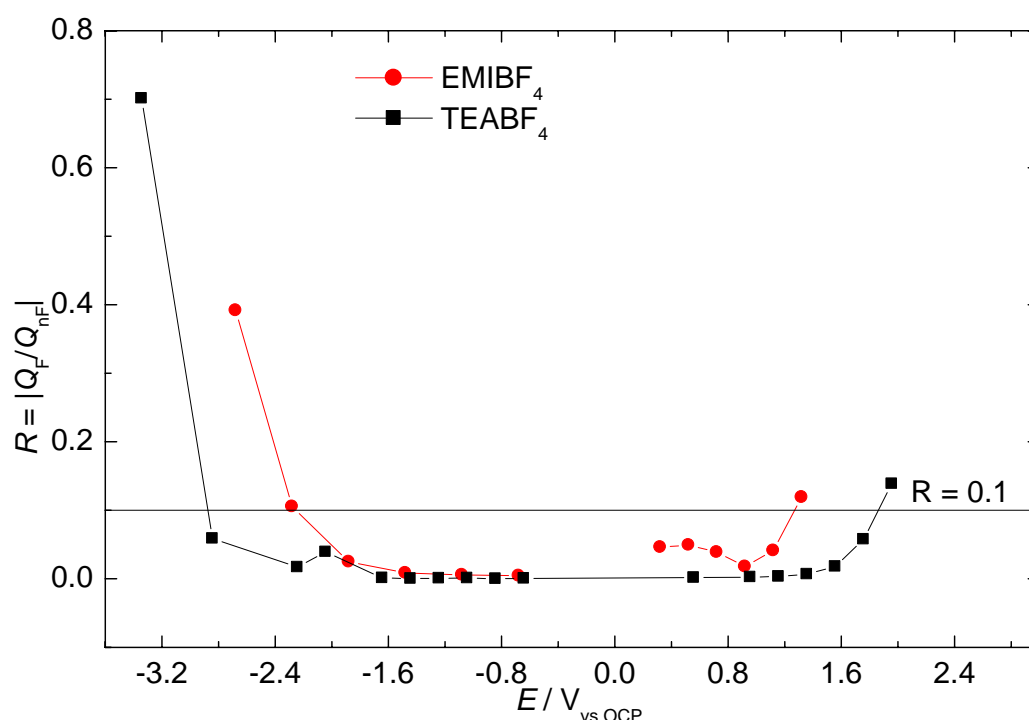


Abbildung 68: Vergleich Jow-Stabilitätsbestimmung von EMIBF₄ (*Solvent Innovation*) mit TEABF₄ in AN.

Auftragung $R(10.\text{Scan})$ gegen E vs OCP.

9.7 Bewertung

Die von Solvent Innovation bezogene ionische Flüssigkeit wies nicht die nötige Reinheit für den Einsatz in Kondensatoren auf. Eigene Synthesen führten ebenfalls nicht zu Produkten genügender Reinheit. Auf das Problem der schwierigen Synthese insbesondere der kurzkettigen Imidazoliumsalze wird auch in der Literatur hingewiesen, beispielsweise von Holbrey und Seddon in [129], bei dem die Synthese kurzkettiger ($n < 4$) C_n-Methylimidazoliumtetrafluoroborate auf preiswerter Syntheseroute als schwierig bezeichnet wird.

Die ionischen Flüssigkeiten mit Dialkylimidazoliumkationen und Tetrafluoroboratanion sind aufgrund ihrer guten Löslichkeit in vielen LM und hohen Leitfähigkeiten in AN-freien LM-Gemischen weiterhin ein interessanter Kandidat für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren, besonders bei tiefen Temperaturen. So wurden mit EC/GBL/MA über 30 mS/cm bei 25°C bei 3.6 molaler Lösung erreicht. Das Hauptproblem, das gelöst werden muss, ist die Synthese von elektrochemisch sauberem, d.h. von Edukten, Hydrolyseprodukten und freiem Halogenid freien EMIBF₄. Eventuell könnte eine Präelektrolyse unter Cl₂-Entwicklung versucht werden.

10 Charakterisierung von N,N-Dimethylpyrrolidiniumtriflat (DMPT)

10.1 Motivation

Bei dem hier vorgestellten und untersuchten Salz, N,N-Dimethylpyrrolidiniumtriflat (DMPT), handelt es sich nicht um ein erstmals im Rahmen dieser Arbeit selbst hergestelltes Salz. Es wurde von *Merck* zur Verfügung gestellt, da gefunden worden war, dass es ansprechende Leitfähigkeiten und hinreichende elektrochemische Stabilität an GC aufweist.

10.2 Analytik des Salzes

Das von *Merck* bezogene Salz DMPT wurde zunächst mittels Elementaranalyse und NMR analysiert. Die Werte der Elementaranalyse stimmten für C, H und N gut mit den berechneten Werten überein, der Schwefelgehalt zeigte eine Abweichung, was vermutlich auf die allgemein bei fluorhaltigen Verbindungen auftretenden experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen ist.

Tabelle 64: Elementaranalyse DMPT.

	C	H	N	S
Berechnet	33.73%	5.66%	5.62%	12.86%
Gefunden	33.78%	5.68%	5.61%	13.31%

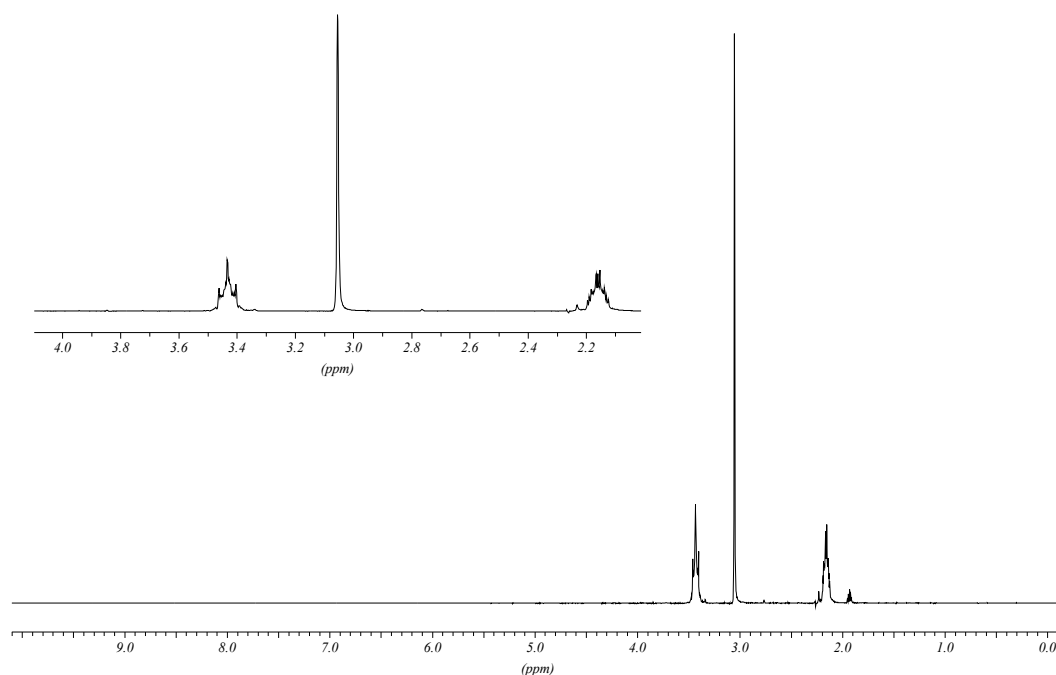
Die NMR-Analytik ergab, dass das Salz nicht ganz rein ist. ^1H -NMR, ^{13}C -NMR und DEPT+, vgl. Tabelle 65 und 66 bzw. Abbildung 69 und 70, zeigen jeweils einen kleinen Peak bei 2.23 ppm im ^1H - und 110.60 ppm im ^{13}C - bzw. DEPT-NMR, die nicht zugeordnet werden können.

Tabelle 65: ^1H -NMR von DMPT.

Bruker AC 250, 250 MHz, ~100 mg in 0.8 mL CD_3CN , ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
3.47-3.38	m	4	NCH_2CH_2
3.05	s	6	NCH_3
2.23	s	-	?
2.19-2.13	m	4	NCH_2CH_2
1.95-1.91	m	-	Solvens

DMP TRIFL. 100MG IN 0.8ML CD_3CN , REF.: TMS EXTERN

**Abbildung 69: ^1H -NMR von DMPT.****Tabelle 66: ^{13}C -NMR von DMPT.**

Bruker AC 250, 62.9 MHz, ~100 mg in 0.8 mL CD_3CN , ref. TMS extern.

δ / ppm	Multiplizität	DEPT	Zuordnung
122.13	q, $J(\text{C},\text{F}) = 320.8$ Hz	0	CF_3SO_3
118.40	s	0	Solvens
110.60	s	-	?
66.75	t, $J(\text{C},\text{N}) = 3.2$ Hz	-	NCH_2
52.67	t, $J(\text{C},\text{N}) = 4.1$ Hz	+	NCH_3
22.63	s	-	NCH_2CH_3
1.91-0.68	m	0	Solvens

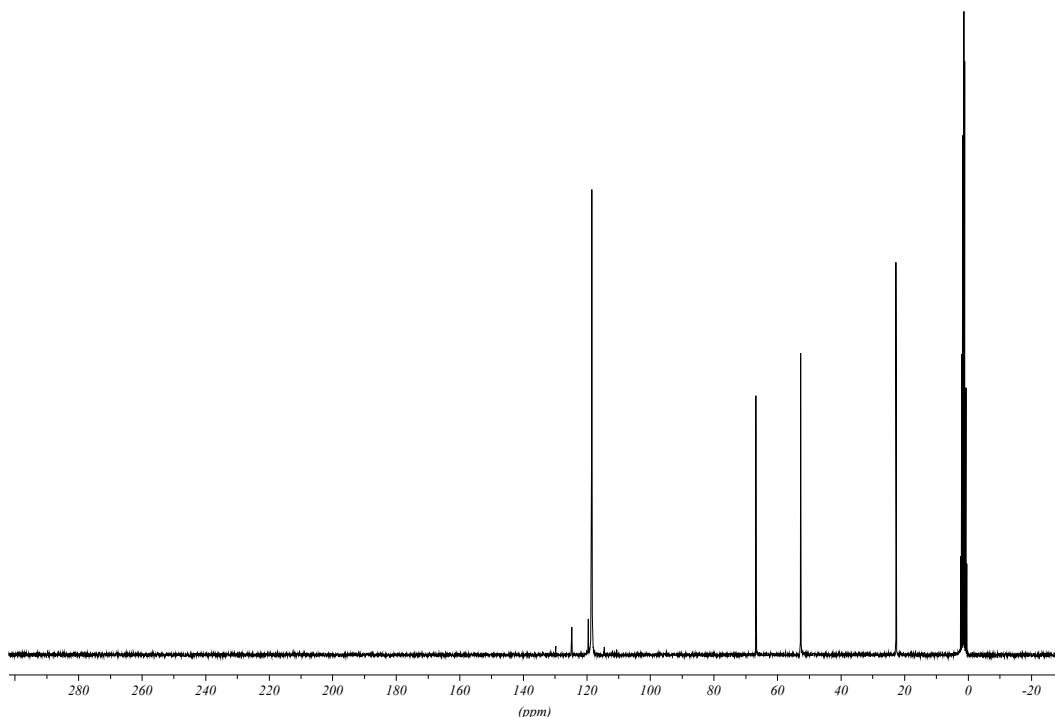
DMPTRIFLAT 100MG IN 0.8ML CD3CN 13C

Abbildung 70: ^{13}C -NMR von DMPT.

10.3 Löslichkeit und Leitfähigkeit in LM-Mischungen

In einigen LM-Mischungen wurden von DMPT Löslichkeit und Leitfähigkeitsversuche unternommen. Dabei wurden zugleich erste Versuche mit Borsäuretrimethylester (BTME) als neuem Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungen wurden im Stickstoff-Handschuhkasten hergestellt und in Leitfähigkeitszellen überführt. Tabelle 67 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Tests.

Tabelle 67: Löslichkeits- und Leitfähigkeitstests von DMPT in verschiedenen LM-Mischungen.

Nr.	Lösungsmittelgemisch [n/n]	$m /$ (mol kg _{LM} ⁻¹)	Löslichkeit, Bemerkungen	$\kappa / (\text{mS cm}^{-1})$	
				25°C	5°C
1	EC/GBL/MA [1:1:3.2]	0.90		16.5	12.7
2	EC/GBL/MA [1:1:3.2]	1.20	Kondensator	18.7	
3	EC/GBL/MA/AN [1:1:3.2:0.05]	1.45	nach Zugabe von AN Lösung	21.0	
4	EC/EA [1:3]	1.5	$L \ll 1.5 \text{ mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$	-	
5	GBL/EA [4:3]	0.90			
6	GBL/EA [4:3]	1.20	Kondensator	14.5	
7	GBL/EA [4:3]	1.50	Grenze der L		
8	GBL/BTME [3:2]	1.50	$L \ll 1.5 \text{ mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$ 2 Phasen	-	
9	GBL/PC/BTME [1.16:1:2]	1.07	$L < 1 \text{ mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$	-	
10	GBL/BTME [4.42:1]	1.20		14.7	10.4
11	GBL/BTME [4.1:1]	1.51		15.1	

Es wurde durch Destillation selbst gereinigtes BTME verwendet, da keine Aussagen über die Reinheit der kommerziell erhältlichen Produkte vorhanden waren. BTME lässt sich mit den untersuchten Hoch-DZ-LM (PC, EC) nur begrenzt mischen, was ein Nachteil dieses Lösungsmittels ist.

Allgemein kann gesagt werden, dass das Salz in den untersuchten LM deutlich schlechtere Löslichkeiten zeigt als die Oxoborate. Die erreichten Leitfähigkeitswerte liegen deutlich unter dem geforderten Wert von 25 mS/cm.

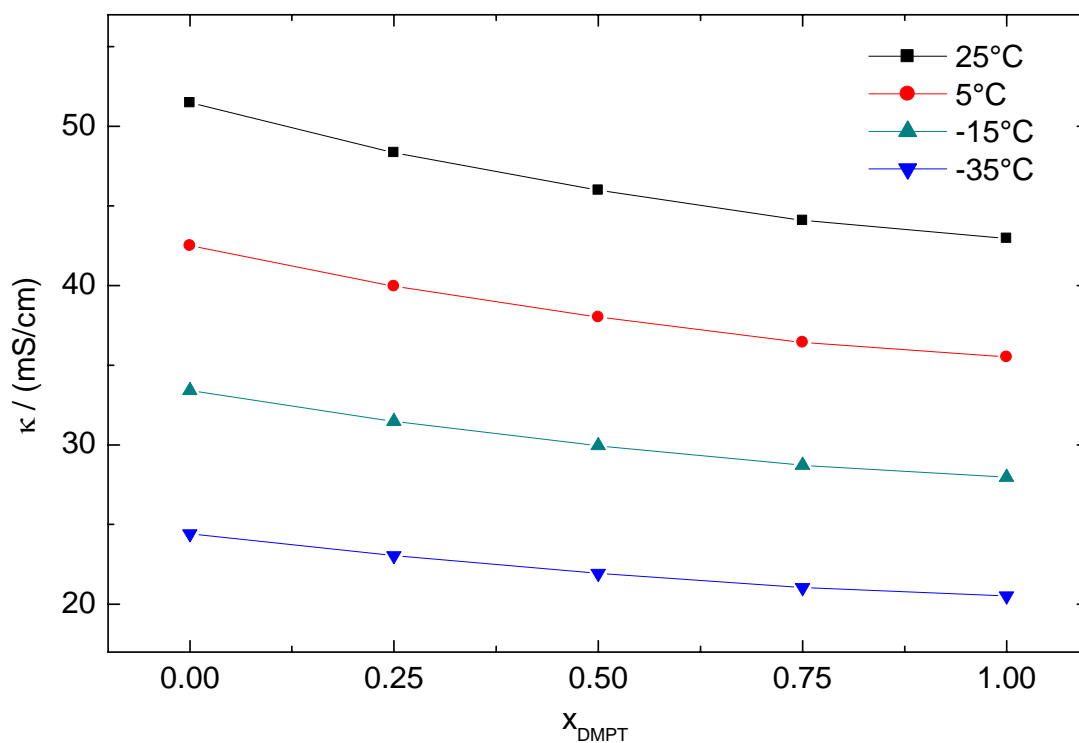
Aufgrund der zwischenzeitlich bestimmten unzureichenden elektrochemischen Stabilität des Triflats wurden diese Untersuchungen abgebrochen.

10.4 Leitfähigkeit von Salzmischungen von DMPT und TEABF₄ in AN

Es sollte untersucht werden, ob mit Salzmischungen von DMPT mit TEABF₄ höhere Leitfähigkeiten zu erzielen sind als mit den reinen Salzen. Außerdem wurden die Leitfähigkeiten benötigt, um sie mit den in Kondensatoren gemessenen ESR-Werten zu korrelieren. Hierzu wurden im Handschuhkasten 1.2 molale Lösungen von Salzmischungen mit 25, 50 und 75 % DMPT-Anteil in AN hergestellt und in den Leitfähigkeitszellen vermessen. Die erzielten Leitfähigkeitswerte sind in Tabelle 68 zusammengefasst und in Abbildung 71 dargestellt.

Tabelle 68: Leitfähigkeitswerte der Salzmischungen von DMPT und TEABF₄ in AN, 1.2 mol/kgLM.

System	$\kappa / (\text{mS cm}^{-1})$			
	25°C	5°C	-15°C	-35°C
TEABF ₄ ¹⁶	51.47	42.50	33.40	24.42
DMPT/TEABF ₄ 3:1	44.09	36.44	28.72	21.05
DMPT/TEABF ₄ 1:1	45.99	38.02	29.94	21.95
DMPT/TEABF ₄ 1:3	48.34	39.97	31.48	23.05
DMPT	42.97	35.52	27.97	20.52

**Abbildung 71: Leitfähigkeitsmessungen von Salzmischungen von DMPT und TEABF₄ in AN bei 1.2 mol/kgLM.**

Es trat das Gegenteil des erhofften Effektes auf, TEABF₄ erhöhte die Leitfähigkeitswerte weniger als linear. Schlussfolgernd bringen Salzmischungen von DMPT und TEABF₄ keine Vorteile hinsichtlich der Leitfähigkeit in AN.

¹⁶ Werte berechnet mit Fit aus [68].

10.5 Zykovoltammetrie und Chronoamperometrie

Sowohl von *Merck* als auch von *Epcos* wurde die Stabilität des Salzes in AN an GC bereits in CV-Messungen untersucht, so dass diese Messungen nicht noch einmal durchgeführt wurden.

Da vermutet wurde, dass Korrosion von Aluminium, das zur Kontaktierung verwendet wird, zu den hohen Spannungsabfällen der untersuchten Kondensatoren führt, vgl. Kapitel 10.7.2, wurden CV-Messungen und chronoamperometrische Messungen an Aluminium und an real eingesetztem Elektrodenmaterial, siehe auch Kapitel 10.6, durchgeführt. Ebenso wurde zykovoltammetrisch untersucht, ob die Korrosion durch Zugabe von Oxoboraten oder Fluoroboraten unterdrückt werden kann.

Diese Messungen wurden am *Autolab*-Gerät mit einer Vorschubsgeschwindigkeit von $s = 5 \text{ mV/s}$ durchgeführt, sofern bei den Messbeschreibungen nichts anderes erwähnt ist. Die Aluminiumarbeits Elektroden wurden mit Al_2O_3 /Wasser poliert, mit entionisiertem Wasser und Aceton p.a. gespült und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

10.5.1 CV in EC/PC an Aluminium

Um möglichst schnell Informationen zu erhalten, wurde zunächst die vorhandene Messzelle mit einer Li-Referenzelektrode mit EC/PC-Lösungen eingesetzt, da AN mit Lithium polymerisiert. Diese Messungen wurden am *IM 6* mit $s = 10 \text{ mV/s}$ durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde versehentlich die Elektrode vor Beginn der Messung stark polarisiert, was (wie bekannt) zu einer schnellen Ablösung der Oxidschicht führt. Diese Elektrode lieferte bei der anschließenden Messung im anodischen Bereich eine mit jedem Zyklus steigende Stromdichte, siehe Abbildung 72, was auf massive Korrosion des Elektrodenmaterials schließen lässt.

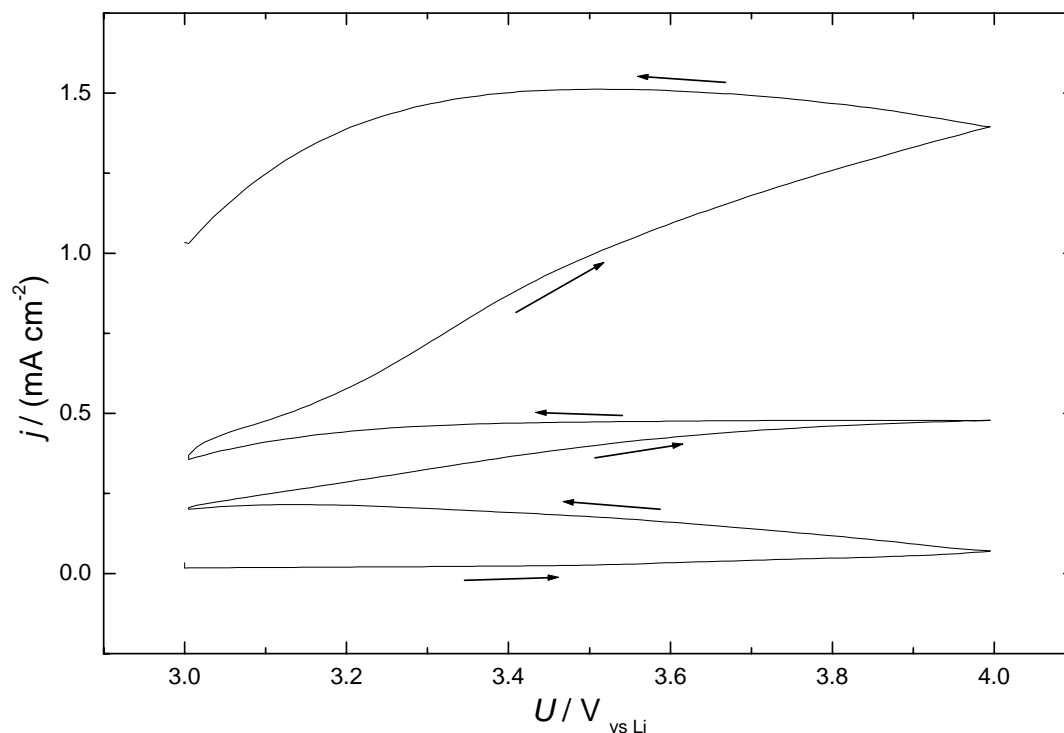


Abbildung 72: CV anodischer Bereich an Al DMPT in EC/PC 1:1.

0.5 mol/kg_{LM} ;anodisch stark belastete Elektrode.

Eine zweite Messung an einer unbelasteten Al-Elektrode ergab zwar eine mit der Zyklenzahl sinkende Stromdichte, allerdings findet eine Reaktion innerhalb des vom Kondensator genutzten Spannungsfensters statt, vgl. Abbildung 73. Sollte eine Deckschichtbildung erfolgt sein, so zeigt Scan3 dennoch beginnende Korrosion an. Anschließend daran wurde eine Messung im kathodischen Bereich mit $s = 5 \text{ mV/s}$ durchgeführt, Abbildung 74, bei der eine abnehmende Stromdichte eine Deckschicht anzeigt.

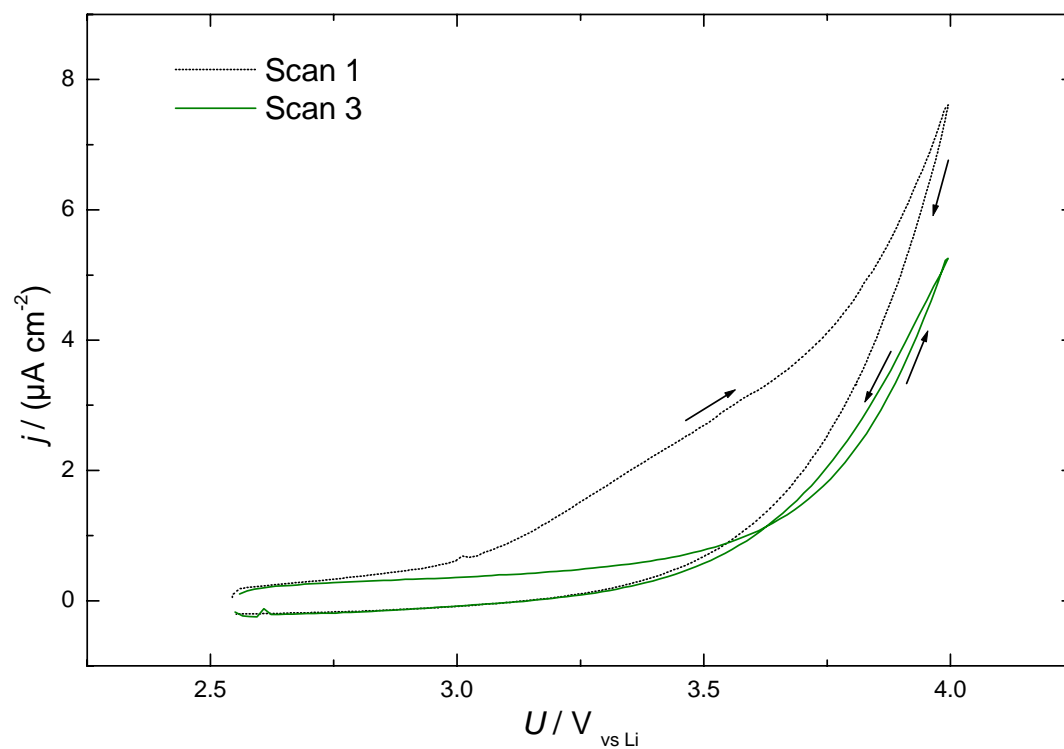


Abbildung 73: CV anodischer Bereich an Al DMPT in EC/PC 1:1.

0.5 mol/kg_{LM}; unbelastete Elektrode.

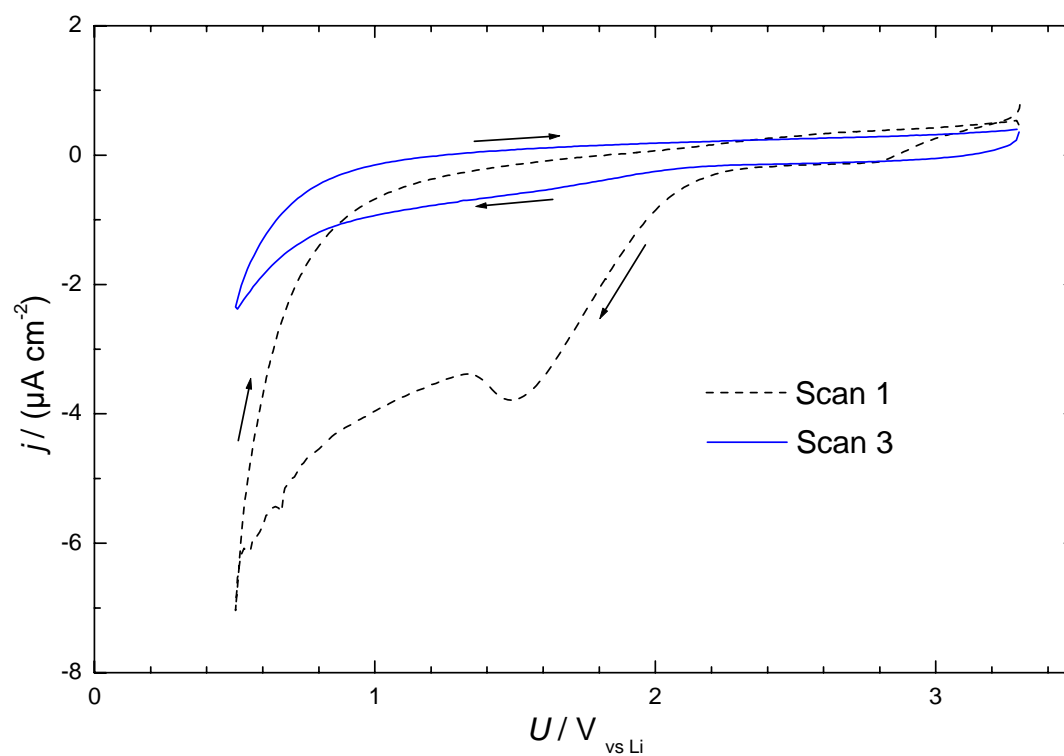


Abbildung 74: CV DMPT in EC/PC 1:1 kathodischer Bereich an Al.

0.5 mol/kg_{LM}.

10.5.2 CV in AN an Aluminium

Die verwendete Referenzelektrode war die noch nicht verbesserte Ag/Ag^+ -Elektrode, wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Das Ruhepotential betrug zu Beginn -0.84 V gegen Ag/Ag^+ . Wie schon bei den CV-Untersuchungen in EC/PC gefunden, findet auch in AN Korrosion statt. Geht man von einem Potential der Ag/Ag^+ -Elektrode gegen Li von 3.46 V^{17} aus, so wurde hier ein um 0.5 V größerer Bereich untersucht. Bereits bei ca. -0.3 V gegen Silber ist ein Stromanstieg zu beobachten; ab ca. 0.2 V gegen Silber, d. h. bei etwa 1 V gegen das Ruhepotential, beginnt im 1. Zyklus massive Korrosion. Von rund $200\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 1 V gegen Silber im 1. Zyklus stieg die Stromdichte im 5. Zyklus auf nahezu das doppelte. Ab etwa 1 V gegen das Ruhepotential wird also die trotz Polieren stets noch vorhandene dünne schützende Oxidschicht zerstört.

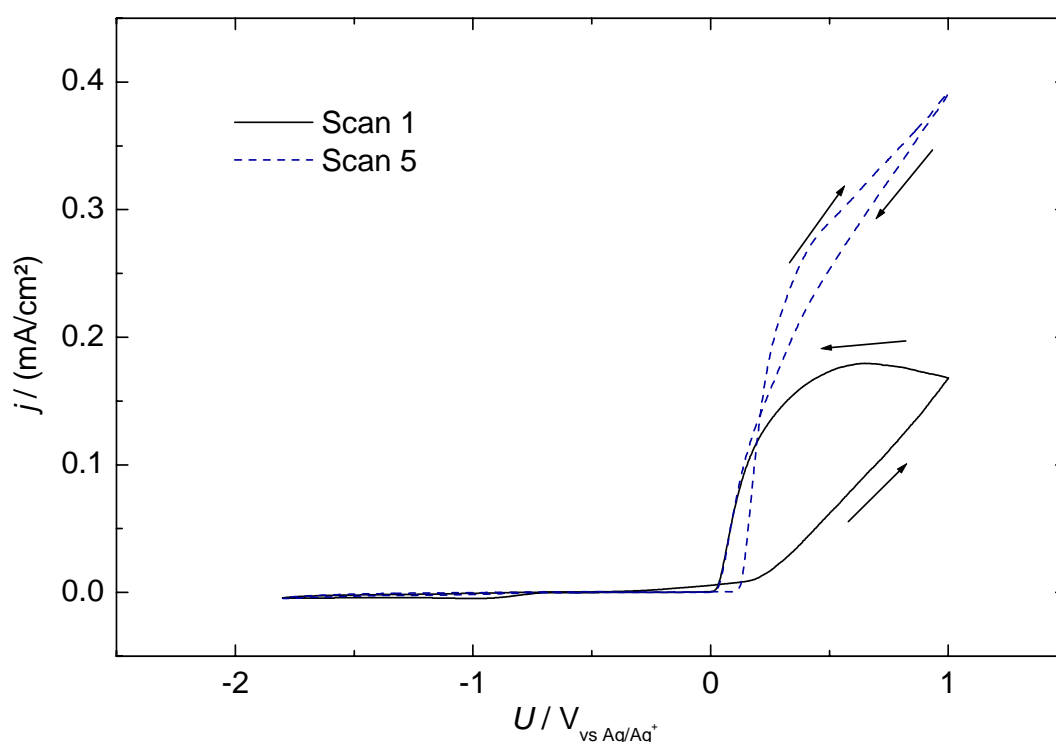


Abbildung 75: CV DMPT in AN an Al.

$1.2\text{ mol/kg}_{\text{LM}}$; CE Pt, RE Ag/Ag^+ .

10.5.3 CV-Messungen an Aluminium mit Zusatz von TEABF_4

Es wurde zunächst ein CV im anodischen Bereich zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens mit Zusatz von wenig Standardelektrolytsalz (5%) durchgeführt. Das OCP betrug -0.36 V gegen Silber. Auch hier war massive Korrosion zu beobachten, wie in Abbildung 76 zu sehen. Zwar sanken mit wachsender Zyklenzahl die Stromdichten

¹⁷ Dieser Wert ergibt sich aus $\text{Ag} + 0.23\text{ V vs NHE}$, $\text{Li} - 3.23\text{ V vs NHE}$ [142, S.73].

stark, jedoch konnte die Korrosion nicht vollständig unterdrückt werden. Wie oben begann die eigentliche Korrosion bei ca. 1 V bezogen auf das OCP.

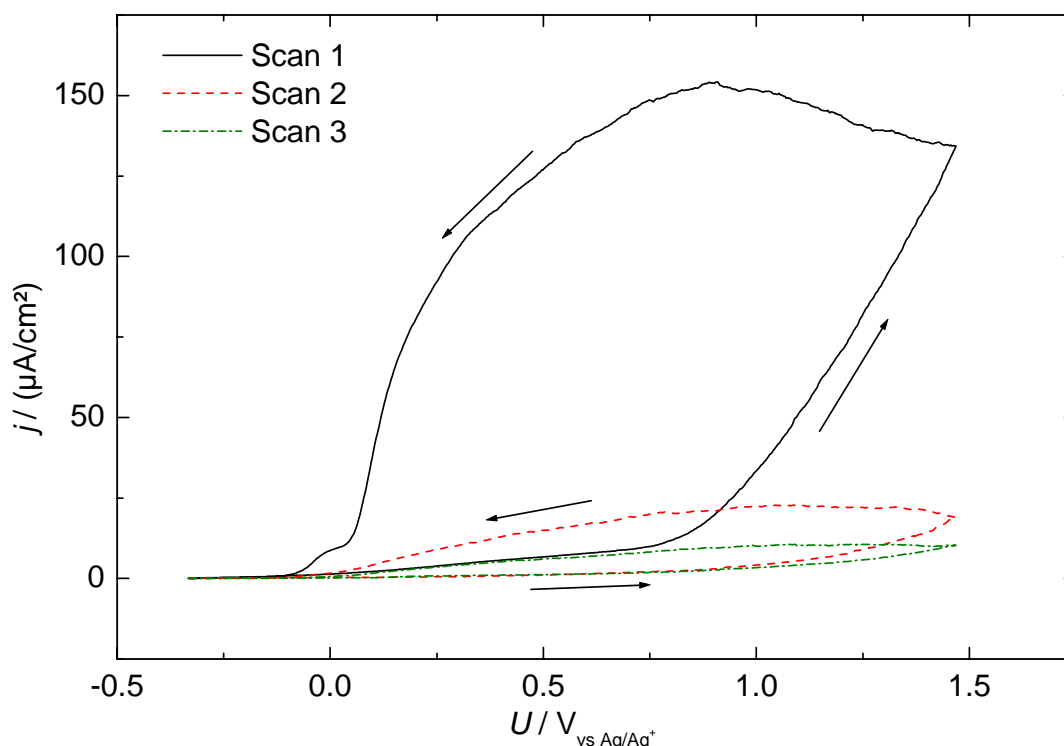


Abbildung 76: CV an Al anodischer Bereich DMPT in AN mit 5 mol% TEABF₄.
0.5 Mol/kg_{LM}; CE Pt, RE Ag/Ag⁺.

Eine Erhöhung des TEABF₄-Anteils auf 25% führte im Vergleich zu 5% zu einer Erniedrigung der Stromdichten, auch hier tritt jedoch Korrosion auf. In Abbildung 77 ist das im anodischen Bereich gefahrene CV gezeigt. Hier betrug das OCP -0.25 V vs Ag/Ag⁺. Mit der Zyklenzahl verminderten sich ebenfalls die Stromdichten, es trat jedoch auch im 5. Zyklus noch eine Reaktion auf. Im in Abbildung 78 gezeigten CV wurde eine frisch polierte Elektrode zusätzlich auch kathodisch belastet. Dabei konnte beobachtet werden, dass es zu einer vollständigen Passivierung kam. Bei letzterem CV lag das OCP mit -0.53 V gegen Silber negativer als beim vorher gezeigten und es war bereits bei niedrigerer Spannung im 1. Zyklus eine Reaktion zu beobachten. Dies zeigt, dass das Verhalten von Aluminium von seiner Vorbehandlung abhängt, d.h. von der Güte der schützenden Oxidschicht.

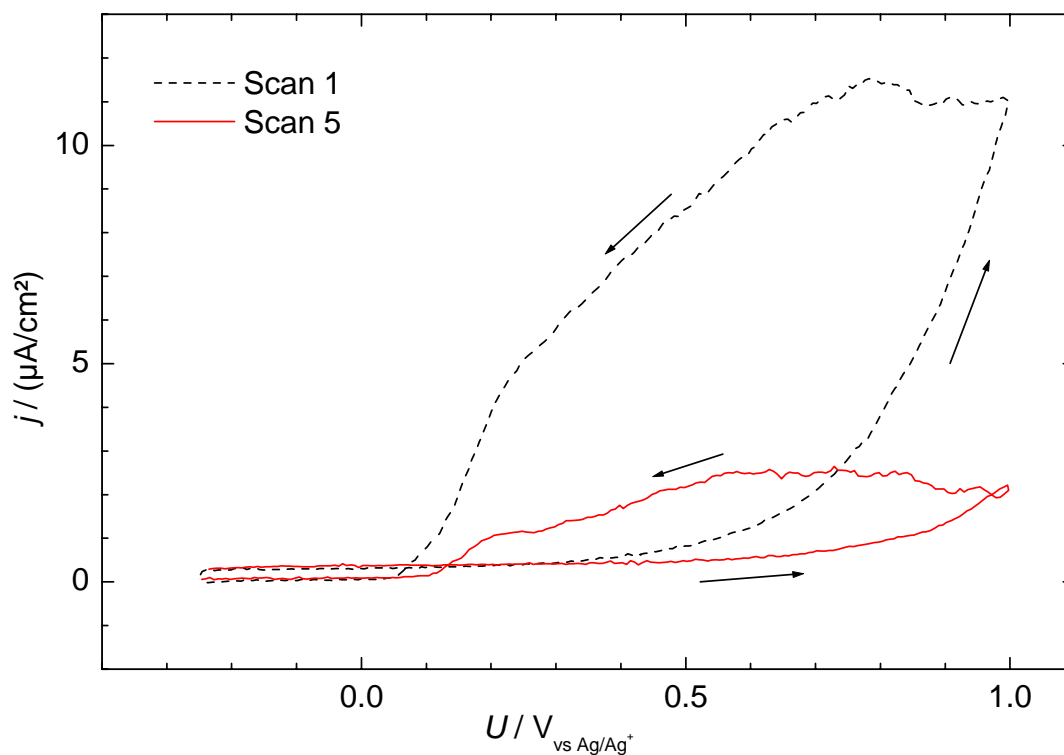


Abbildung 77: CV an Al anodischer Bereich DMPT/TEABF₄ 3:1 in AN.

1.2 Mol/kg_{LM}; CE Pt, RE Ag/Ag⁺, gemessen am IM 6.

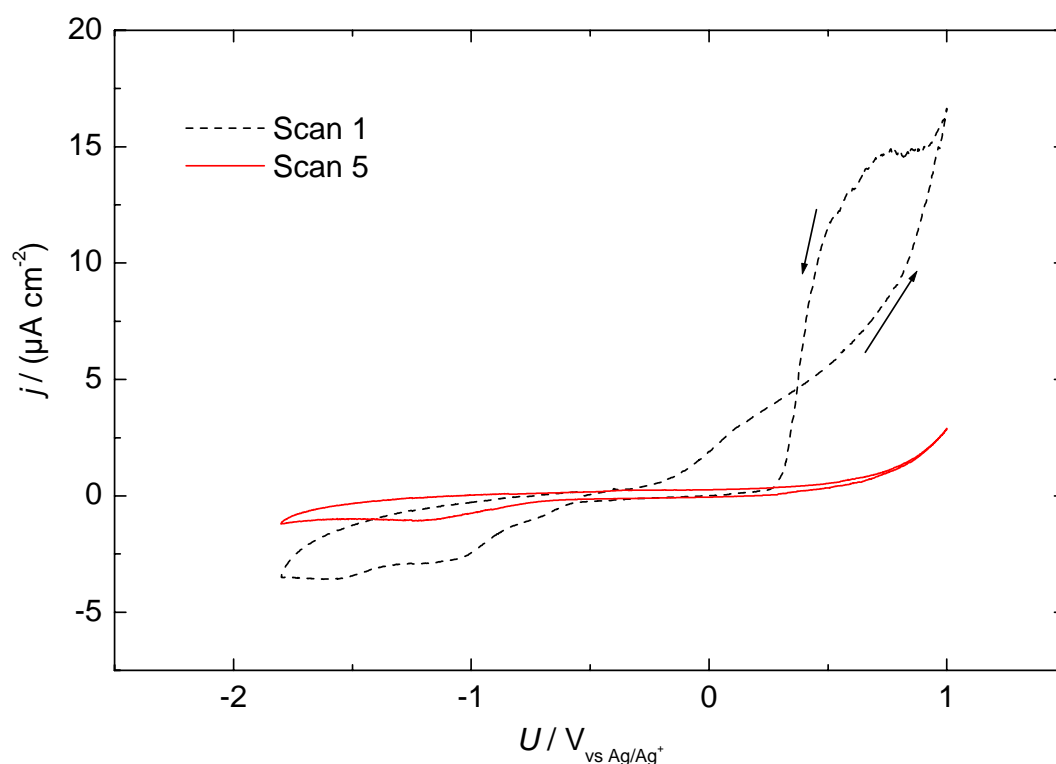


Abbildung 78: CV -1.8 bis 1 V vs Ag/Ag⁺ an Al (unbelastet) DMPT/TEABF₄ 3:1.

1.2 mol/kg_{LM} in AN; CE Pt, RE Ag/Ag⁺.

Bei den CVs von DMPT Lösungen mit 50% TEABF₄, Abbildung 79 und Abbildung 80, konnte Passivierung beobachtet werden.

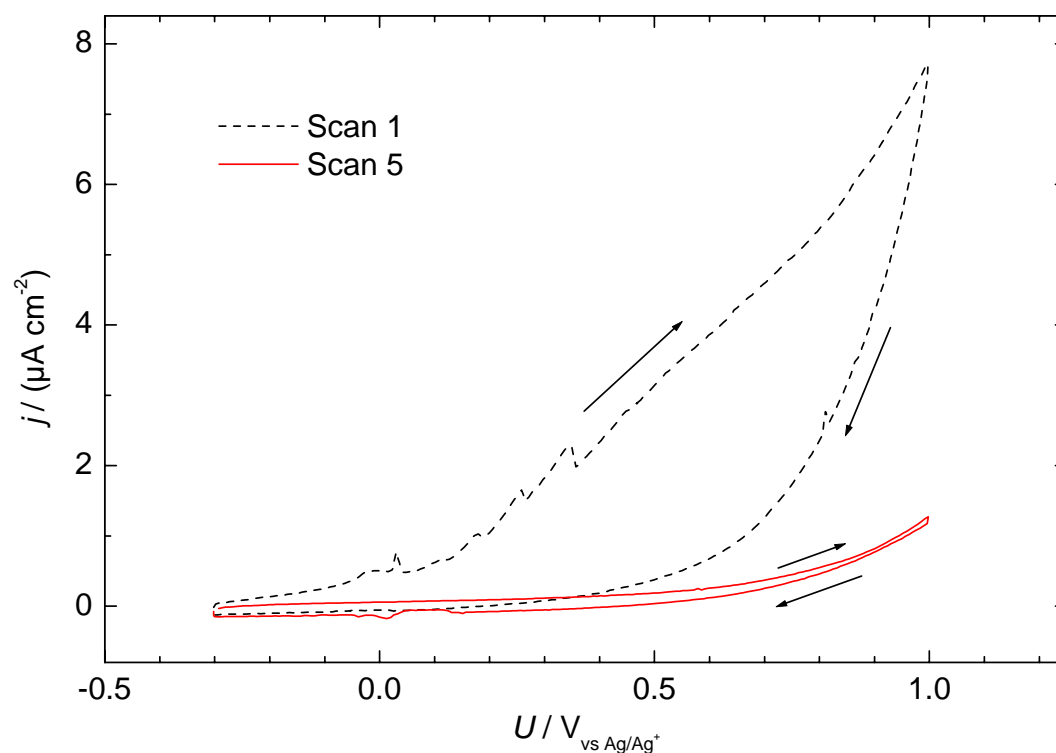


Abbildung 79: CV an Al anodischer Bereich DMPT/TEABF₄ 1:1.

1.2 mol/kg_{LM} in AN; CE Pt, RE Ag/Ag⁺; OCP = -0.302 V, gemessen am IM 6.

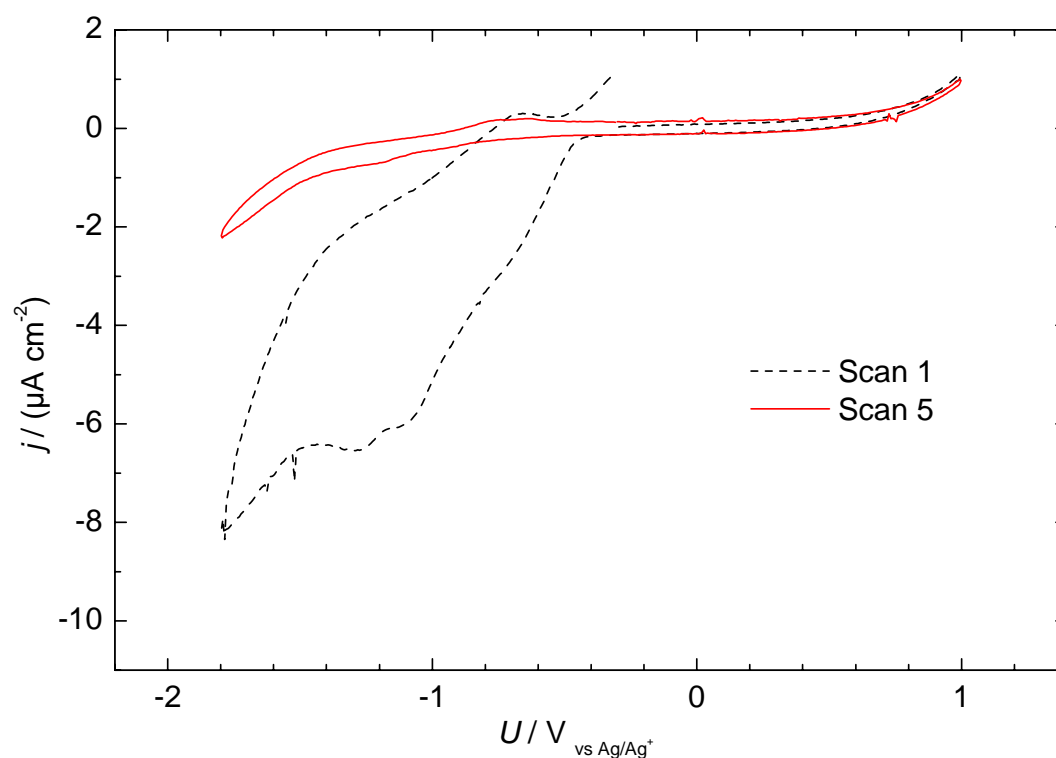


Abbildung 80: CV an Al DMPT/TEABF₄ 1:1.

1.2 mol/kg_{LM} in AN; WE Al (selbe Elektrode wie anodischer Bereich), CE Pt, RE Ag/Ag⁺; Startpotential -0.302 V, gemessen am IM 6.

Passivierung trat auch beim in Abbildung 81 gezeigten CV des Elektrolyten mit 75% TEABF₄ auf, hier lag jedoch das OCP mit -0.8 V gegen Silber sehr niedrig. Es war bei ca. 1.6 V gegen das Ruhepotential der WE eine Reaktion zu beobachten, die die Passivierungsreaktion überlagerte.

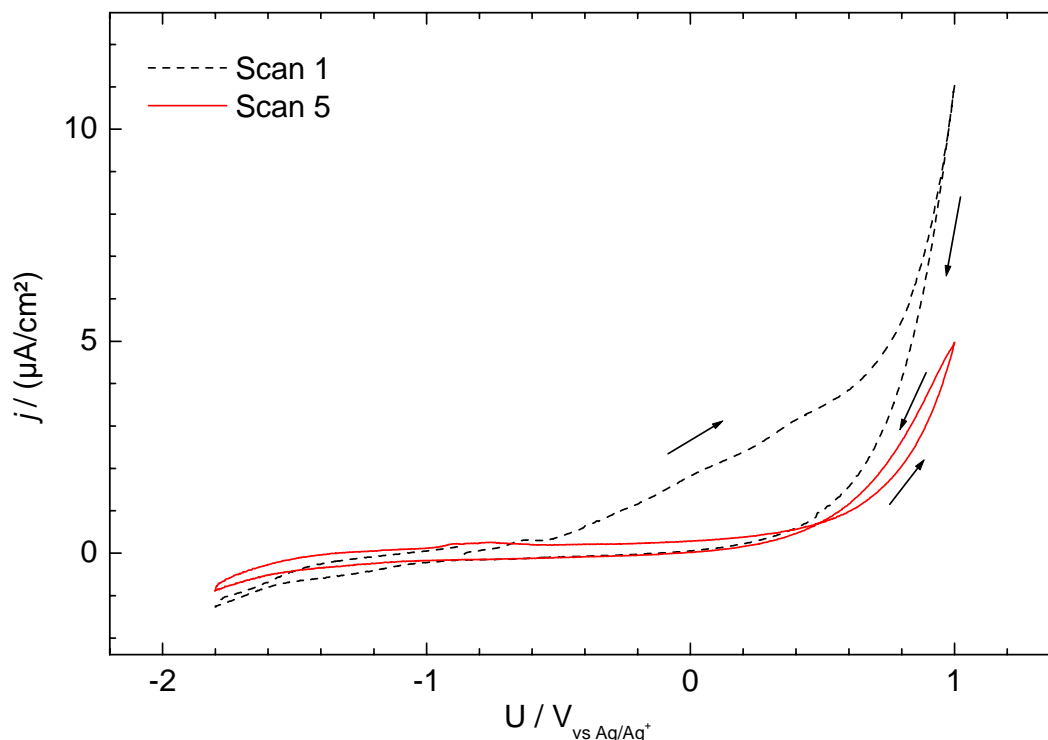


Abbildung 81: CV an Al DMPT/TEABF₄ 1:3.

1.2 mol/kg_{LM} in AN; CE Pt, RE Ag/Ag⁺; OCP = -0.82 V.

10.5.4 CV-Messung mit Zusatz von EMPBOX

Zur Überprüfung, ob die mit DMPT beobachtete Korrosion von Aluminium durch Zugabe von Oxalatoboraten unterdrückt werden kann, wurden CV Messungen mit N-Ethyl-N-Methylpyrrolidiniumbisoxalatoborat (EMPBOX) durchgeführt. Synthese und Charakterisierung dieses Salzes sind in [47] beschrieben.

Wie bei den Untersuchungen mit Zusatz von TEABF₄ wurde auch hier ein CV mit wenig (5%) Boratzusatz versucht. Das OCP betrug -0.47 mV. Bei der Messung im anodischen Bereich, Abbildung 82, wurden mit der Zyklenzahl steigende Stromdichten beobachtet. Der Verlauf der j/U -Kurve lässt auf Korrosion schließen, die Korrosion begann im 1. Zyklus mit ca. 0.8 V gegen das OCP etwas früher als beim ungemischten Elektrolyten. Die Stromdichten waren jedoch mit 4 μA/cm² mit Zusatz von Oxalatoborat um den Faktor 100 niedriger. Bei einem anschließenden CV vom ersten OCP bis +1 V und -1.8 V, Abbildung 83, wurde offensichtlich passiviert, was auf eine reduktiv entstandene Deckschicht schließen lässt, allerdings verschwanden die Peaks

erst beim 8. Zyklus (die Zelle wurde aufgrund eines aufgetretenen Gerätefehlers zweimal mit je 5 Zyklen vermessen).

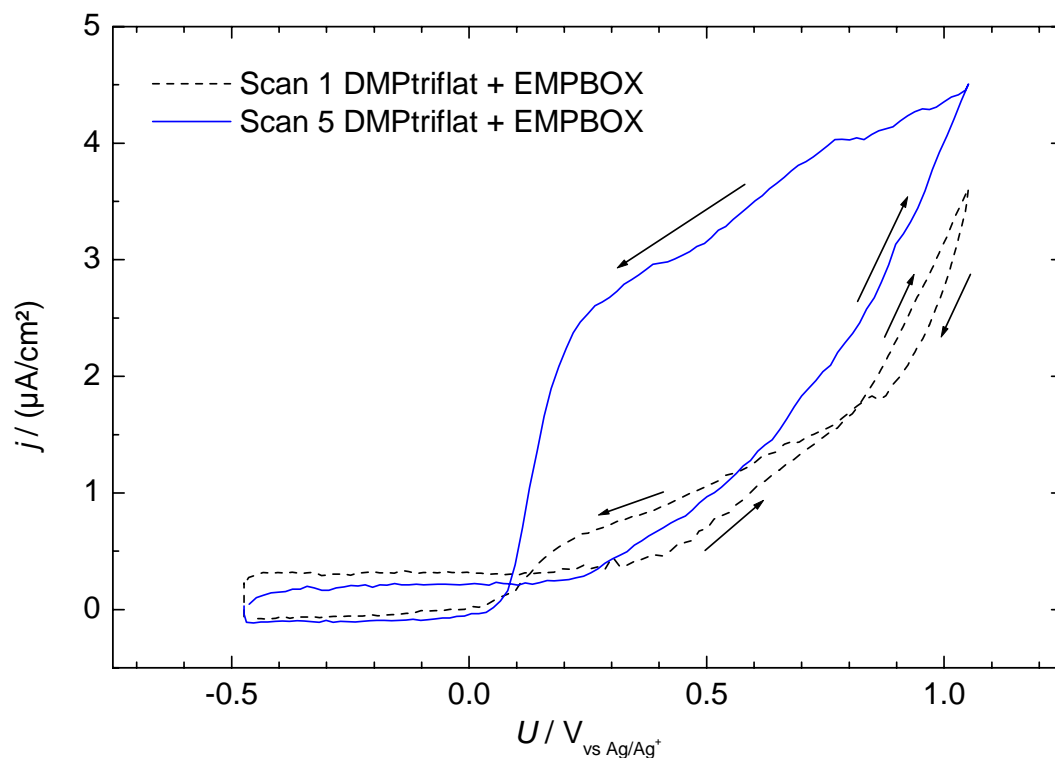


Abbildung 82: CV an Al anodischer Teil DMPT in AN mit 5 mol% EMPBOX.

0.5 mol/kg_{LM}; CE Pt, RE Ag/Ag⁺, IM 6.

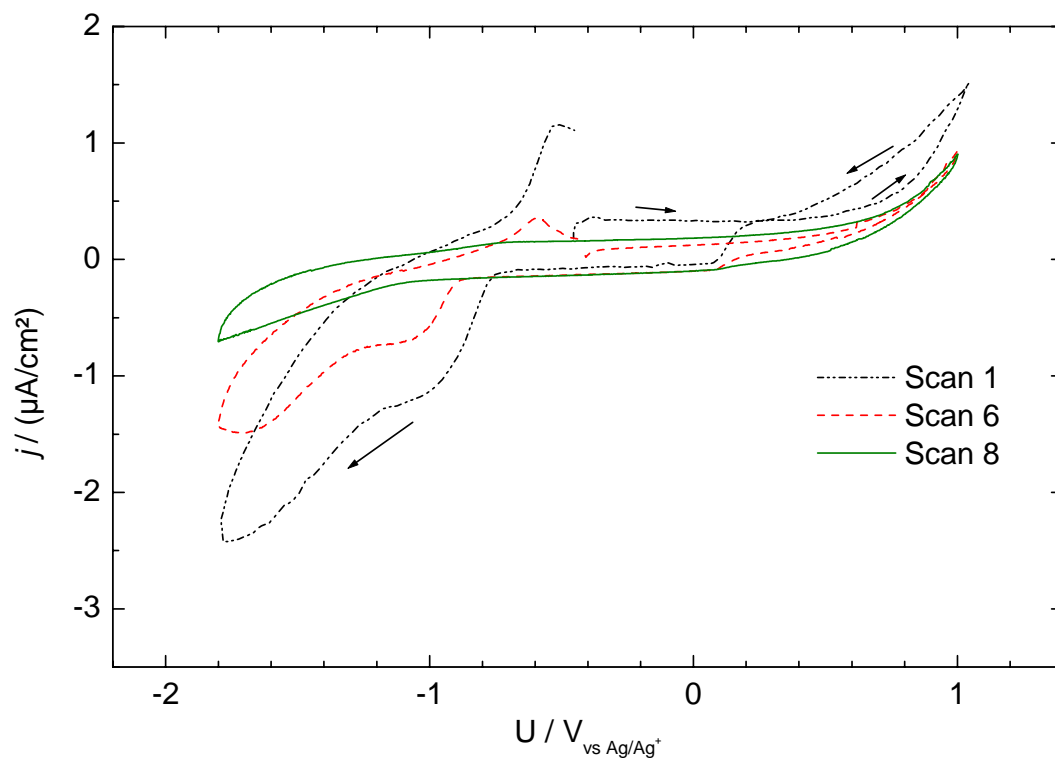


Abbildung 83: CV an Al DMPT in AN mit 5 mol% EMPBOX.

0.5 mol/kg_{LM}; WE Al (selbe Elektrode wie anodischer Bereich), CE Pt, RE Ag/Ag⁺, Startpotential = -0.474 V, IM 6.

10.5.5 Chronoamperometrie

Zur Untermauerung der Untersuchungen zur Korrosion von Aluminium in DMPT-Lösungen wurde die Chronoamperometrie herangezogen.

Bei diesen Messungen wurde nach Equilibrieren am OCP für 30 s ein Potential von 1.2 V gegen das Ruhepotential der Arbeitselektrode angelegt. Neben Aluminiumelektroden wurde die real im Kondensator eingesetzte Pulverelektrode untersucht. Die Messungen wurden in den Zellen der CV-Messungen im Anschluss an diese mit frisch polierten Aluminiumelektroden bzw. mit den auch bei den Messungen nach *Jow* verwendeten Elektrodenhaltern für reale Kondensatormaterialien, siehe Kapitel 10.6, durchgeführt, so dass der Zellaufbau identisch mit dem der CV-Messungen ist.

10.5.5.1 Chronoamperometrie DMPT in AN an Aluminium

Das mit DMPT in AN erhaltene Chronoamperogramm ist in Abbildung 84 gezeigt. Der zeitliche Verlauf der Stromdichte zeigt nach Abfall der Einschaltströme (Faradayscher und nicht-Faradayscher Strom) eine beachtliche Zunahme. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den CV-Messungen: Aluminium wird korrodiert.

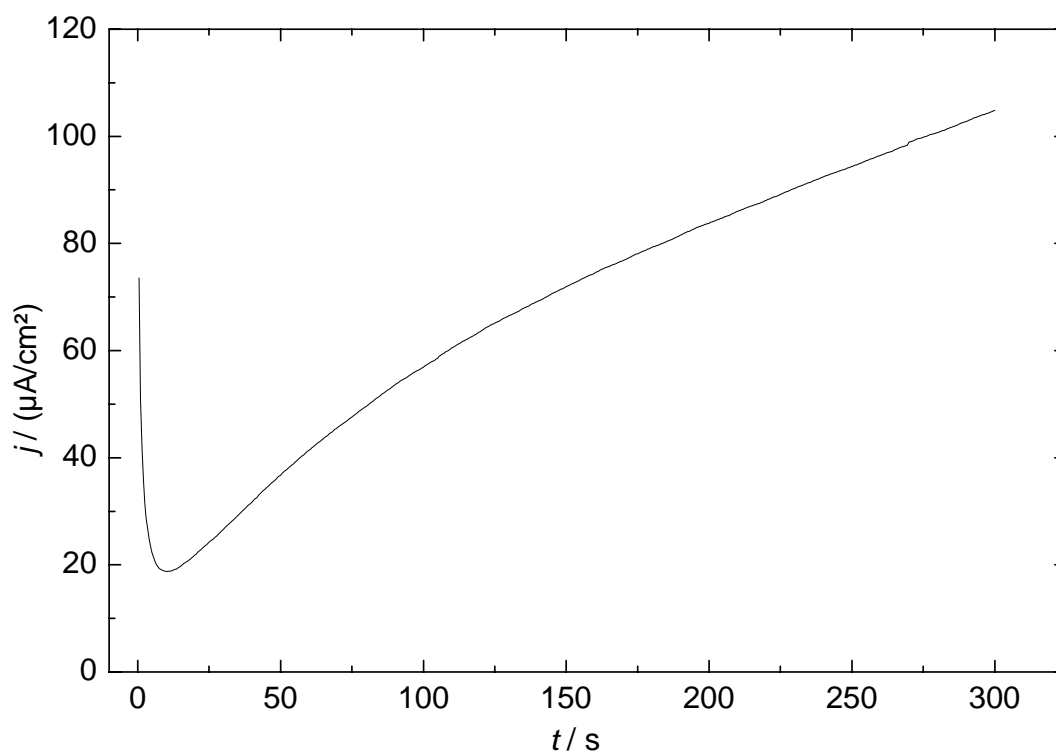


Abbildung 84: Chronoamperogramm DMPT in AN.

0.5 Mol/kg_{LM}; OCP = -0.82 V vs Ag/Ag⁺, angelegtes Potential 1.2 V gegen OCP.

10.5.5.2 Chronoamperometrie DMPT in AN an Pulverelektrode

Zwar ist aufgrund der Materialbeschaffenheit der Pulverelektrode keine definierte Elektrodenfläche bestimmbar, mit gleichem Versuchsaufbau sollten aber dennoch zumindest Trends beim Vergleich mit dem Standardelektrolyten erkennbar sein. Gemessen wurde für 1000 s mit 1.2 V gegen das OCP. In Abbildung 85 sieht man, dass nach Abfallen des Einschaltstroms, d.h. nach Verschwinden der hauptsächlich nicht-Faradayschen Ströme, mit DMPT-Elektrolyt der beobachtbare Strom nicht unter 500 μA fiel und im weiteren Verlauf eine leichte Zunahme des Stroms zu verzeichnen war. Mit Standardelektrolyt hingegen fiel der Strom asymptotisch auf 14 μA . Bereits bei 1.2 V gegen das OCP findet also eine Reaktion an der Pulverelektrode mit DMPT/AN statt.

Tabelle 69: geflossene Ladung der letzten 10 Sekunden Chronoamperometrie.

Elektrolyt	$Q(990-1000 \text{ s}) / \text{As}$
DMPT in AN	$5.3 \cdot 10^{-3}$
Standardelektrolyt	$1.4 \cdot 10^{-4}$

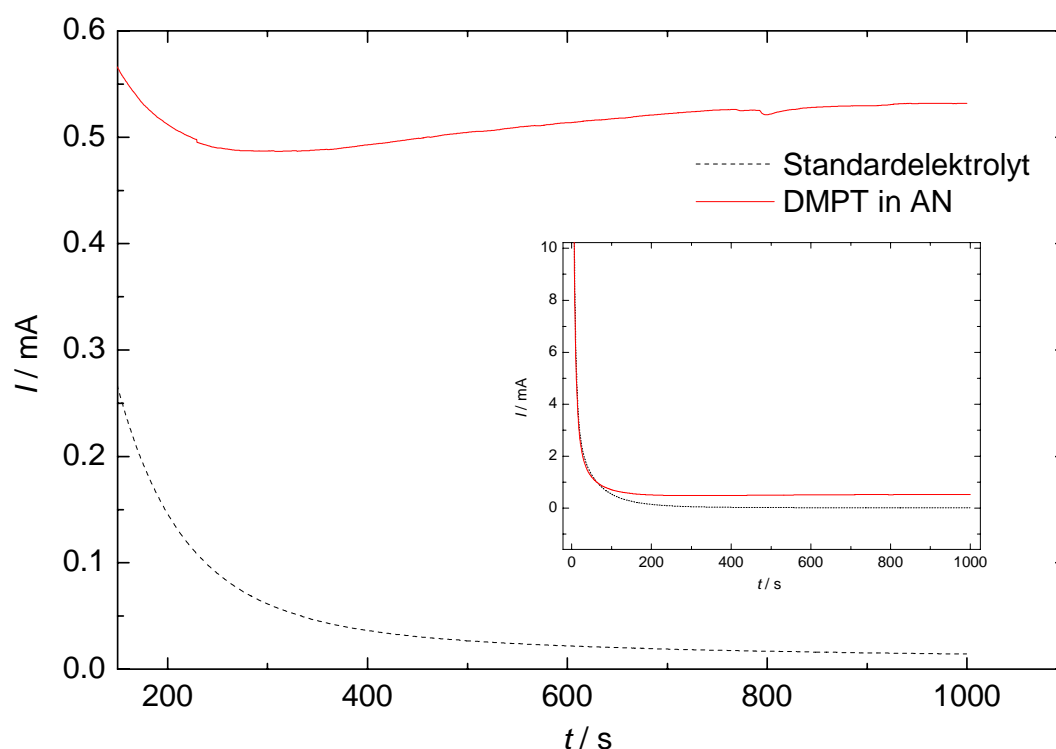


Abbildung 85: Chronoamperometrie an Pulverelektrode DMPT in AN.

1.2 mol/kg_{LM}; angelegte Spannung 1.2 V gegen OCP; WE, CE: Pulverelektrode, OCP = -182 mV vs Ag/Ag⁺; Vergleich mit Standardelektrolyt (OCP = -153 mV).

10.5.6 Fazit der CV- und chronoamperometrischen Messungen

In DMPT-Lösungen wird Aluminium korrodiert. Im Vergleich zum Standardelektrolyten, bei dem die Korrosion durch Ausbildung einer stabilen Deckschicht verhindert wird, besitzt DMPT keine passivierenden Eigenschaften.

Durch Zumischen von geringen Mengen an Boraten kann die Korrosion reduziert, jedoch nicht vollständig unterdrückt werden. Mit Tetrafluoroboraten gelang eine Passivierung bis 1 V gegen die Silberreferenzelektrode im anodischen Bereich erst durch einen massiven, 50%igen Anteil von Tetrafluoroborat.

10.6 Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode

Zur Untersuchung der Stabilität des Salzes unter möglichst realen Bedingungen, d.h. an real eingesetztem Material, wurden Messungen nach der von Jow neu eingeführten Methode, einem modifiziertem zykvoltammometrischen Verfahren, durchgeführt. Die Methode, die allgemeine Vorgehensweise und die Gründe, warum ein normales CV hier nicht aussagekräftig ist, sind in Kapitel 5.1 dargelegt.

10.6.1 Vorgehen

Obwohl zum Zeitpunkt der Untersuchungen dieses Salzes noch keine Kondensatoren in Pulvertechnologie zur Verfügung standen, wurde Pulverelektrodenmaterial als WE und CE und nicht die ältere Tuchelektrode untersucht, da zukünftig auf die neuere Technologie gesetzt werden sollte. Der Elektrodenträger war bei diesen Messungen noch eine Aluminiumelektrode, auf der die Proben mit einer Teflonkappe befestigt wurden. Diese Messungen waren die ersten bei uns Versuche zur Bestimmung des Spannungsfensters nach Jow. Als Referenzelektrode wurde die noch nicht verbesserte Ag/Ag⁺-Elektrode, hergestellt wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben, eingesetzt. Als Elektrolyt wurde DMPT in AN 1.2 molal verwendet.

In kathodischer Richtung wurden CV-Durchläufe je 10 Zyklen gemessen, wobei jeweils vom OCP zu Beginn der Messung gestartet wurde und das Umkehrpotential in 0.2 V-Schritten von -0.8 V auf -2.4 V vs Ag/Ag⁺, anschließend noch auf -3.0 V und -3.5 V, verändert wurde.

In anodischer Richtung wurden Durchläufe je 10 Zyklen mit 0.4, 0.8, 1.0 und 1.2 V gegen Ag/Ag⁺ als oberem Umkehrpotential gemessen.

10.6.2 Messergebnisse und Auswertung

Das OCP der Pulverelektrode betrug -0.186 mV . Wie beim Standardelektrolyten wurden im kathodischen Bereich mit der Zyklenzahl sinkende R -Werte beobachtet. Bis -2 V wurden nur R -Werte kleiner 1% gemessen, erst im Durchlauf bis -2.2 V war ein erster Anstieg zu beobachten, der R -Wert im 10. Zyklus betrug jedoch nur 0.02 , siehe Abbildung 86 (b). Legt man das Stabilitätskriterium von $R=0.02$ an, das aufgrund der beim Standardelektrolyten erhaltenen Ergebnisse vorgeschlagen wird, so betrug die kathodische Stabilität des Elektrolyten an Pulverelektrode also -1.8 V gegen das OCP. Nach dem letzten Durchlauf bis -3.5 V konnte ein Ablösen der Aktivkohle vom Trägermaterial beobachtet werden, R fiel von 0.67 im 2. Zyklus auf 0.45 (10. Zyklus). Zugleich verringerte sich in diesem Messbereich mit der Anzahl der Zyklen auch der Strom, d.h. das Elektrodenmaterial wurde während der Messung zerstört.

In anodischer Richtung wurden dagegen mit der Zyklenzahl steigende R -Werte beobachtet. Bereits im ersten Durchlauf (0.4 V gegen Silber) stiegen die R -Werte von 0.01 (2. Zyklus) auf 0.043 (10. Zyklus), bei 0.8 V vs Ag stiegen sie bereits von 0.10 auf 0.35 . Spätestens bei 0.4 V gegen die Silberreferenzelektrode, d.h. bei 0.6 V gegen das OCP der Pulverelektrode, begann das Material zu korrodieren, so dass der Elektrolyt im anodischen Bereich an Pulverelektrode als instabil bezeichnet werden muss. Im 1.2 V -Durchlauf trat schließlich bereits bei 0.2 V gegen Silber starke, im CV sichtbare Korrosion auf, vgl. in Abbildung 86 a) den aufgetragenen zehnten Zyklus bis 1.2 V ; es wurde eine nahezu komplette Auflösung des Aluminiumableiters und auch Korrosion des verwendeten Aluminiumträgers beobachtet.

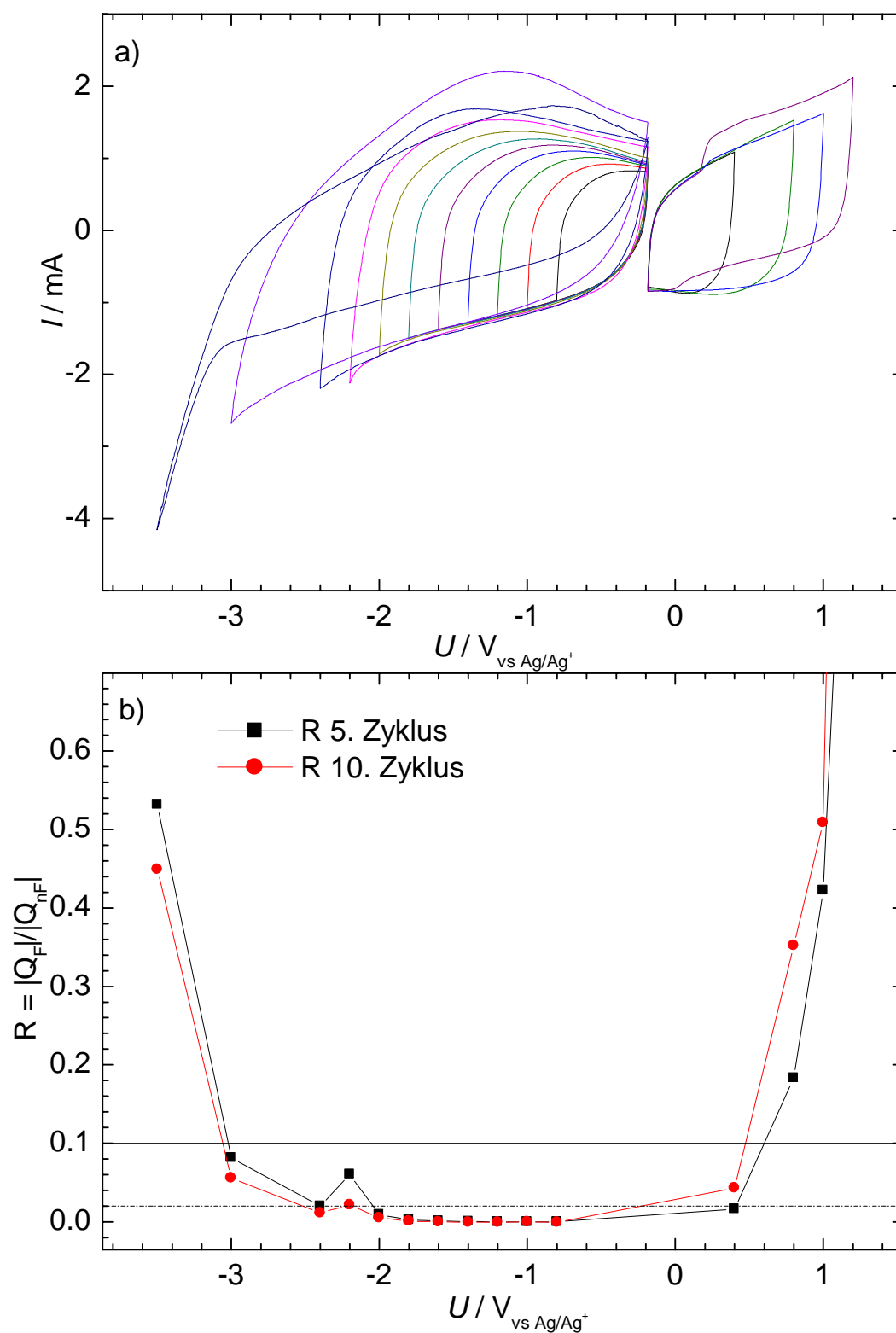


Abbildung 86: CV nach Jow an Pulverelektrode DMPT in AN.

a) Auftragung der 10. Zyklen,

b) Auftragung der Faradayschen Anteile gegen die Umkehrpotentiale.

10.6.3 Vergleich mit dem Standardelektrolyten und Bewertung

Während die nach der Methode von Jow bestimmte kathodische Stabilität des Systems DMPT in AN an der Pulverelektrode der Stabilität des Standardelektrolyten entspricht, siehe Abbildung 87, ist nach den erhaltenen Ergebnissen im anodischen Bereich überhaupt keine Stabilität vorhanden. Allerdings wurde für diese Messungen noch ein nicht verbesserter Versuchsaufbau mit Aluminiumträger verwendet, bei dem nicht auszuschließen war, dass er ebenfalls mit dem Elektrolyten in Kontakt kam. Aufgrund der oben diskutierten Ergebnisse der CV-Messungen an poliertem Aluminium ist anzunehmen, dass die schützende Deckschicht der Aluminiumträgerfolie des Pulverelektrodenmaterials oder des Aluminiumträgers verletzt bzw. sehr dünn war und der Elektrolyt aufgrund des Versuchsaufbaus Kontakt mit so einer Stelle hatte. Sicher ist jedenfalls, dass DMPT die Aluminiumkorrosion nicht unterdrücken und keine schützende Deckschicht aufbauen kann. Selbst wenn man also funktionierende Kondensatoren herstellen kann, so sind diese sicherlich gegen Überspannungen empfindlich, da dann die schützende Aluminiumoxidschicht abgelöst wird.

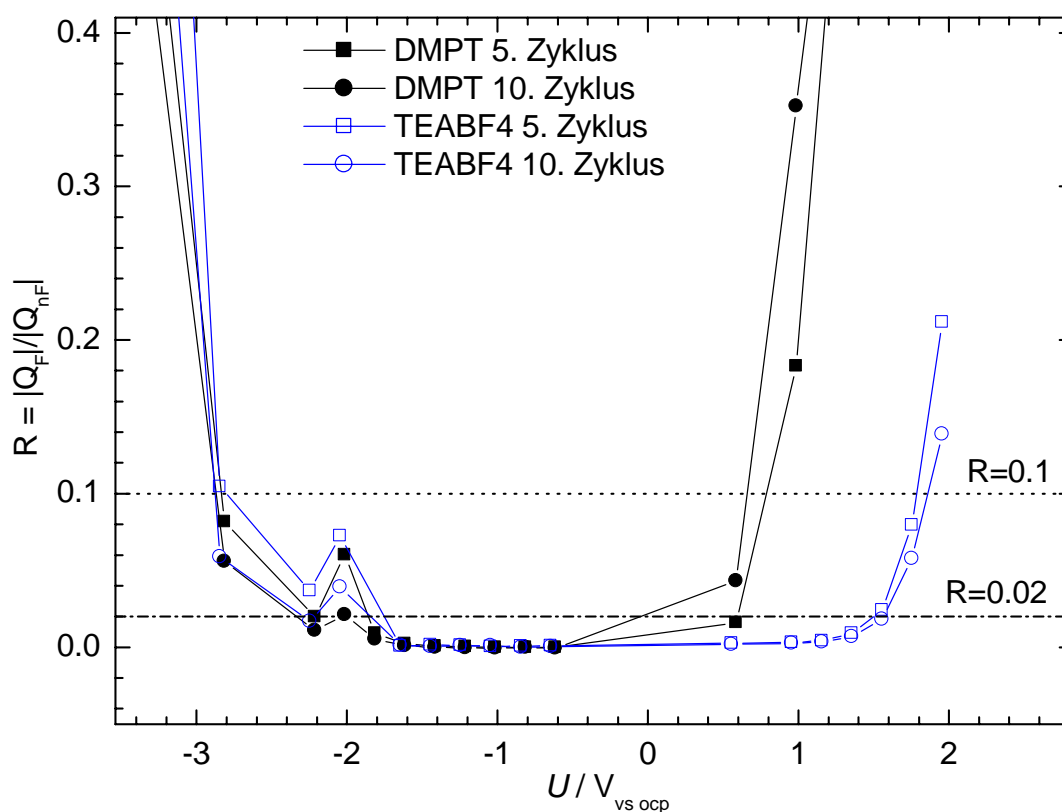


Abbildung 87: Vergleich R-Werte aus Jow-Messung DMPT mit TEABF₄ in AN.

10.7 Kondensatormessungen

10.7.1 Herstellung und Vorgehensweise

Zum Zeitpunkt der Untersuchung dieses Salzes standen lediglich prismatische Tuchkondensatoren zur Verfügung. Es wurden Kondensatoren mit verschiedenen DMPT-Lösungen imprägniert. Reine DMPT-Kondensatoren sind in Tabelle 70 aufgeführt. Um zu überprüfen, ob Zumischen von Boraten zur Verbesserung der Kondensatorstabilität durch Unterdrücken der Aluminiumkorrosion führt, wurden entsprechende Kondensatoren ebenfalls hergestellt, vgl. Tabelle 71.

Tabelle 70: Übersicht über hergestellte DMPT-Kondensatoren, Konzentration 1.2 mol/kgLM.

Bez.	LM
K23	BTME/GBL 4:3
K31	GBL/EC/MA 1:1:3.2
K44	AN
K38	AN ¹⁸
K39	AN ¹⁸

Tabelle 71: Übersicht über hergestellte DMPT-Kondensatoren mit Boratzumischung, Konzentration 1.2 mol/kgLM.

Bez.	System
K26	DMPT + TEABOX (5 mol%) in AN
K28	DMPT + TEABF ₄ (5 mol%) in AN
K34	DMPT + TEABF ₄ 3:1 in AN
K27	DMPT + TEABF ₄ 3:1 in AN
K43	DMPT + TEABF ₄ 1:1 in AN
K45	DMPT + TEABF ₄ 1:3 in AN

An den Kondensatoren wurden Spannungsabfallmessungen, Impedanzmessungen bei RT, -30°C und +60°C und Zyklisierungen mit 1000 Zyklen bei RT und mit 3000 Zyklen bei 60°C durchführt, soweit die Kondensatoren dafür geeignet erschienen.

Da zum Zeitpunkt der DMPT-Tests noch nicht klar war, wie wichtig die Vorgeschichte der Kondensatoren für die Untersuchungen ist, wurden die Kondensatoren nicht nach einem standardisierten Messprogramm den verschiedenen Tests unterworfen.

Zu Beginn der Untersuchung jeden Kondensators wurde ein Spannungsabfalltest durchgeführt. Ein zweiter Spannungsabfall wurde direkt anschließend (K34, K27, K43, K45), nach Bestimmen der Impedanz (K26, K28) oder nach 200 Lade-/Entladezyklen (DMPT-AN-Kondensatoren K38, K39, K44) gemessen. Bei letztgenannten Kondensatoren wurde ein dritter Spannungsabfall nach weiteren 1000 Zyklen bei RT bestimmt. Mit den Kondensatoren K39 und K44 wurden schließlich noch zum Testen der Hochtemperaturstabilität Zyklisierungen bei 60°C durchgeführt.

¹⁸ Salz wurde durch Umkristallisation aus AN/EA (1:10 V/V) gereinigt.

10.7.2 Spannungsabfallmessungen

Zunächst wurden Kondensatoren mit AN-freien Elektrolyten (K23, K31) und AN-haltigen Elektrolyten unter Zusatz von 5 Mol% Boraten (K26, K28) untersucht. Es entstand durch die erhaltenen Spannungsabfallwerte, vgl. Tabelle 72, der Eindruck, dass Borate zur Verbesserung der Stabilität der Kondensatoren führen. Dagegen sprechen die Werte von weiteren, nur mit DMPT/AN imprägnierten Kondensatoren (K38, K39, K44). Entgegen der zykelvoltammometrischen und chronoamperometrischen Ergebnisse, dass Aluminium von DMPT/AN korrodiert wird, wiesen diese Kondensatoren Spannungsabfallwerte auf, die im ersten Test auch niedriger als die der Kondensatoren mit Salzmischungen sind und mit etwa 140 mV im Rahmen des Erlaubten (200 mV) lagen, zudem nahmen sie im Laufe der Messungen ab (ca. 80 mV).

Dass der Zusatz von TEABF_4 zum DMPT-AN-Elektrolyten eben keine Verbesserung bedeutete, zeigen Spannungsabfallmessungen solcher Kondensatoren (K34, K27, K43, K45). Die Spannungsabfälle dieser Kondensatoren lagen deutlich über dem erlaubten Wert von 200 mV, sieht man vom Kondensator K45 ab, der mit DMPT/ TEABF_4 1:3 befüllt wurde und daher überwiegend Standardelektrolyt enthält. Eine Unterdrückung der Korrosion gelingt also erst, wenn der Anteil an DMPT gering ist. Diese Kondensatoren zeigten auch bei einem zweiten Spannungsabfalltest keine Verbesserung.

Dieses Ergebnis war umso verwunderlicher, als aufgrund der zykelvoltammo- und amperometrischen Messungen mit Zusatz von Boraten eine verbesserte Passivierung der Aluminiumkontaktfolie zu erwarten war.

Bei den unbrauchbaren, mit AN-freiem Elektrolyten befüllten Kondensatoren mit hohem Spannungsabfall (K23 und K31) wurde von weiteren Messungen abgesehen, so dass nur Kondensatoren mit AN-basierten Elektrolyten weiter untersucht wurden.

Tabelle 72: Spannungsabfallmessungen DMPT-Kondensatoren.

Ladespannung 2.3 V für 6 h, Werte nach 16 h.

Kondensator		Testreihe Spannungsabfälle ΔU / mV		
LM	Bez.	Messung 1	Messung 2	Messung 3
BTME/GBL 4:3	K23	725	717	-
EC/GBL/ MA 1:1:3.2	K31	888	796	-
AN	K44	140	84	79
AN	K38	142	87	79
AN	K39	141	74	72
+ TEABOX (5 mol%) in AN	K26	252	146	-
+ TEABF ₄ (5 mol%) in AN	K28	297	163	-
DMPT + TEABF ₄ 3:1 in AN	K34	319	326	422
DMPT + TEABF ₄ 3:1 in AN	K27	411	366	
DMPT + TEABF ₄ 1:1 in AN	K43	433	384	-
DMPT + TEABF ₄ 1:3 in AN	K45	148	86	-
Vergleich: Standardelektrolyt		101	27	-

10.7.3 Impedanzmessungen

Die Impedanzen der Kondensatoren wurden am *Autolab*-Gerät (Kapitel 4.1.2.2) nach 2 h Laden auf 2.3 V zwischen 10 mHz und 10 kHz bei RT, -30°C und +60°C gemessen. In Tabelle 73 sind die Kenndaten τ , Z' , $-Z''$ und C bei 50 mHz, C bei 10 mHz und Z' , $-Z''$ und C bei 100 Hz der DMPT-Kondensatoren aufgeführt.

Tabelle 73: Kenndaten der DMPT-Kondensatoren, 1.2 mol/kgLM in AN.

Kondensator				50 mHz				10 mHz	100 Hz		
Bez.	System	$\theta /$ C	$U /$ V	$\epsilon \tau /$ s	$Z' /$ m Ω	$-Z'' /$ m Ω	$C /$ F	$C /$ F	$Z' /$ m Ω	$-Z'' /$ m Ω	$C /$ F
K39	DMPT	RT	2.3	3.1	31	32	100	120	13.45	0.80	1.99
		-30	2.3	5.5	66	38	84	116	32.04	3.59	0.44
		60	2.3	2.5	24	30	106	118	10.17	0.47	3.37
K26	+5% TEABOX	RT	2.3	3.6	37	32	98	116	19.80	1.23	1.29
		RT ¹⁹	2.3	5.0	57	36	88	111	33.91	1.35	1.18
		-30	2.3	6.5	84	41	77	107	43.88	4.07	0.39
		60	2.3	4.4	46	33	96	113	28.45	0.90	1.77
K28	+5% TEABF ₄	RT	2.3	3.7	37	32	99	116	18.41	1.77	0.90
		RT ¹⁹	2.3	4.7	50	33	95	113	30.22	1.88	0.85
		-30	2.3	8.1	106	41	77	106	51.23	7.81	0.20
		60	2.1	3.5	38	34	94	106	22.82	0.97	1.64
K34	DMPT/TEABF ₄ 3:1	RT	1.8	9.9	5875	1884	2	2	31.72	90.81	0.02
K27	DMPT/TEABF ₄ 3:1	RT	2.1	7.7	5013	2064	2	3	25.91	81.46	0.02
K43	DMPT/TEABF ₄ 1:1	RT	1.9	8.1	15076	5888	1	2	24.45	65.33	0.02
K45	DMPT/TEABF ₄ 1:3	RT	2.3	2.6	17	21	150	171	5.61	0.62	2.58
		-30	2.3	4.0	33	26	122	164	10.28	1.77	0.90
		60	2.3	2.0	13	21	154	167	4.44	0.40	3.99
	Vergleich: Standard	RT	2.3	2.6	21	25	127	143	7.48	0.64	2.50
		-30	2.3	3.8	36	30	107	142	12.42	1.53	1.04
		60	2.1	2.0	15	24	130	146	5.40	0.43	3.74

Fast alle untersuchten Kondensatoren zeigten einen höheren Widerstand, als nach den Leitfähigkeiten zu erwarten war. Lediglich der Kondensator K45, der nur geringe Mengen DMPT enthielt, unterbot den zum Vergleich herangezogenen Standardkondensator.

¹⁹ Impedanzmessung nach 2 Spannungsabfallmessungen, 3 Lade/Entladezyklen und Nachladen.

Die nach dem ersten Spannungsabfalltest durchgeführten Impedanzmessungen bei RT, -30°C und $+60^{\circ}\text{C}$ des DMPT/AN-Kondensators K39 waren zwar nicht besser als die des Standardkondensators, zeigten aber dennoch Kondensatorverhalten, vgl. Abbildung 88. Insbesondere sticht hier das schlechte Tieftemperaturverhalten ins Auge. Die Kapazität lag mit 100 F bei 50 mHz bei RT unter denen der Standardkondensatoren. Insgesamt entsprach bezüglich der Impedanzmessungen der Kondensator den Versuchen von *EPCOS* mit DMPT in AN.

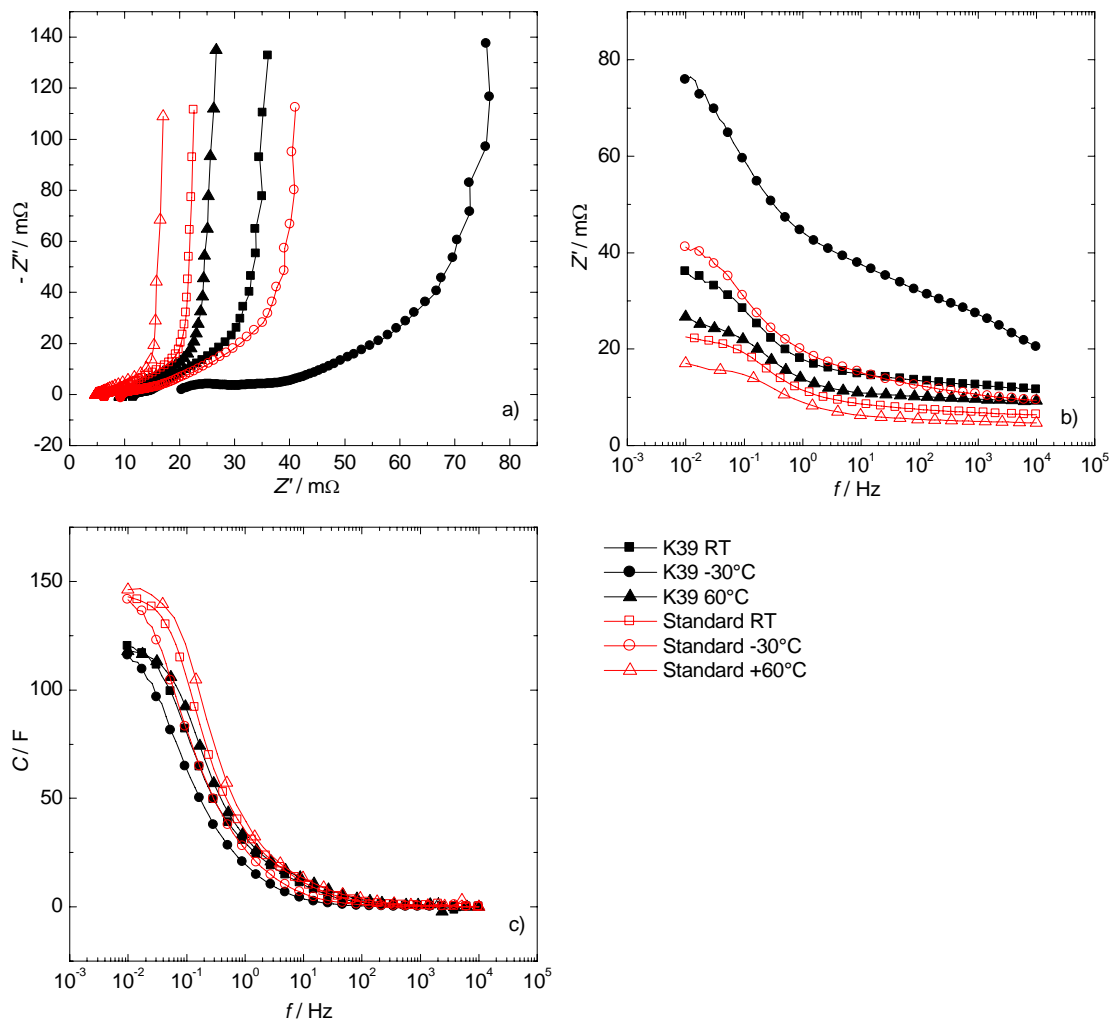


Abbildung 88: Impedanzmessungen des DMPT/AN-Kondensators K39.

bei RT, -30°C und $+60^{\circ}\text{C}$ nach 1. Spannungsabfalltest und Nachladen auf 2.3 V; Vergleich mit Standard; a) $-Z'' = f(Z')$, b) $Z' = f(f)$ und c) $C = f(f)$.

Die beiden Kondensatoren mit 5% Zumischung von Boraten (K26, K28) wiesen nach dem zweiten Spannungsabfalltest und drei Zyklen erheblich höhere Innenwiderstände auf als nach dem ersten Spannungsabfalltest, besaßen jedoch Kondensatorverhalten, vgl. Abbildung 89.

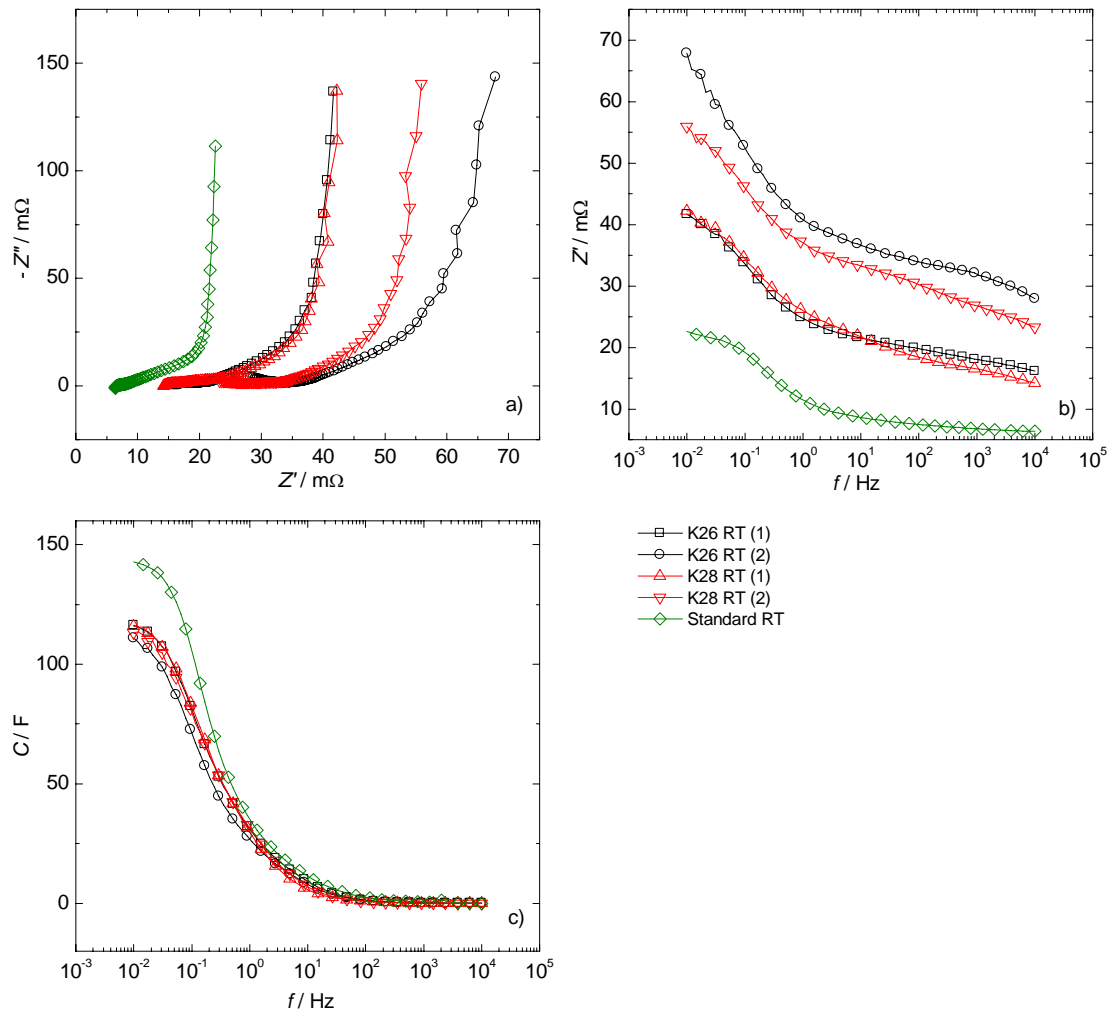


Abbildung 89: Impedanzen der DMPT-Kondensatoren mit Zusatz.

5% TEABOX (K26) bzw. TEABF₄ (K28) bei 2.3 V und RT; Messung nach 1. Spannungsabfall (1) und nach 2 Spannungsabfallmessungen und 3 Lade/Entladezyklen (2); a) $-Z'' = f(Z')$, b) $Z' = f(f)$ und c) $C = f(f)$.

Drei der Kondensatoren mit Salzmischungen von DMPT und TEABF₄, K34, K27 (Verh. 3:1) und K43 (Verh. 1:1), erwiesen sich als Totalausfall, was sich bereits bei den Spannungsabfallwerten angedeutet hatte. Bei diesen Kondensatoren wie auch beim Kondensator K45 (DMPT/TEABF₄ 1:3) wurden die Impedanzmessungen im Anschluss an die durchgeführten Spannungsabfallmessungen durchgeführt. Im Gegensatz zum K45, dessen Elektrolytsalz überwiegend aus TEABF₄ bestand und der relativ vernünftige Spannungsabfallwerte und gute Impedanzkenndaten lieferte, wiesen erstere

so gut wie keine Kapazität auf und hatten extrem schlechte Impedanzwerte im Bereich von mehreren Ω (!). Eine Auftragung des Impedanzverlaufs der nicht funktionsfähigen Kondensatoren zeigt die Abbildung 90. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von weiteren Messungen mit Salzmischungskondensatoren abgesehen.

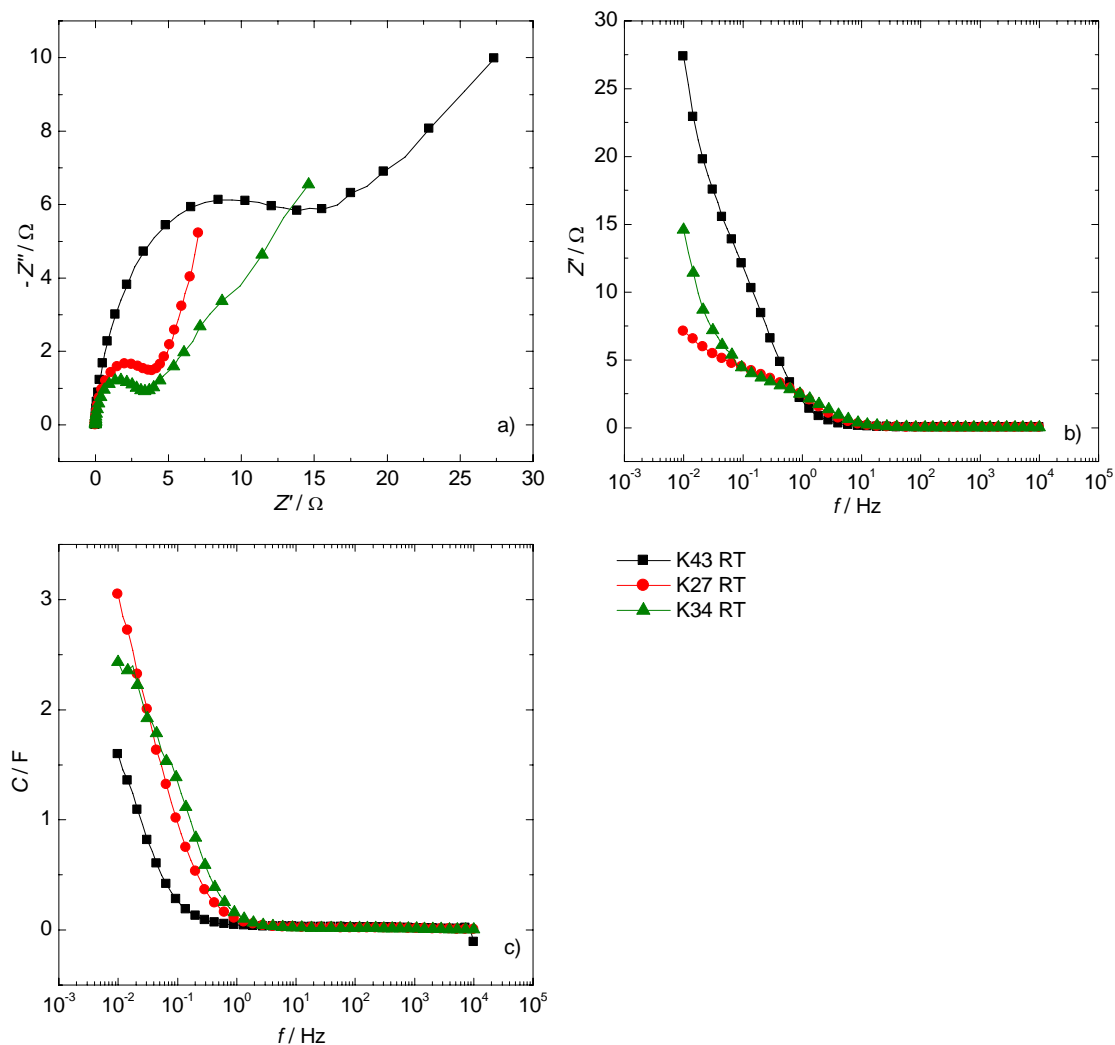


Abbildung 90: Impedanzen der nicht funktionsfähigen DMPT/TEABF₄/AN-Kondensatoren.

bei RT; a) $-Z'' = f(Z')$, b) $Z' = f(f)$ und c) $C = f(f)$.

10.7.4 Zyklisierungen

Da die Spannungsabfall- und Impedanzwerte der Kondensatoren mit DMPT-AN-Elektrolyten besser waren als aufgrund der zykelvoltammometrischen und amperometrischen Ergebnisse erwartet, wurden mit den Kondensatoren Zyklisierungen versucht.

10.7.4.1 Zyklisierungen bei RT

Zunächst wurden als erstem Zyklisierungstest 200 bzw. anschließend 1000 Zyklen gefahren. Nur einer (K44) der drei DMPT-Kondensatoren hatte vernünftige R_{AC} -Werte. Bei den beiden anderen Kondensatoren nahm die Kapazität relativ stark ab und der bereits hohe Innenwiderstand relativ stark zu.

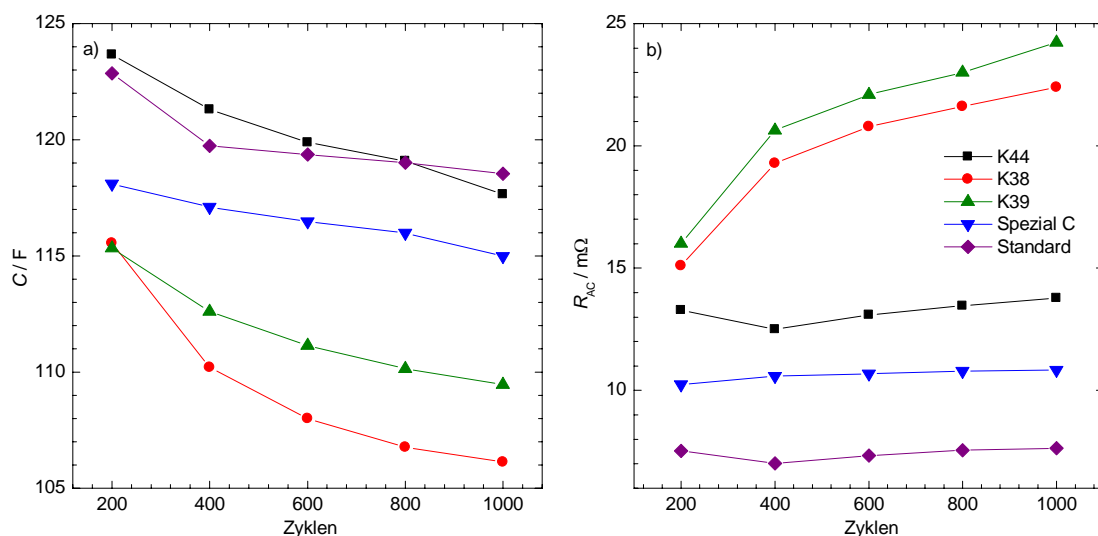


Abbildung 91: Zyklisierung DMPT/AN-Kondensatoren mit 1000 Zyklen.

bei RT; a) Kapazität C und b) Innenwiderstand R_{AC} gegen die Zyklenzahl.

10.7.4.2 Zyklisierungen bei 60°C

Zur Überprüfung der Hochtemperaturbeständigkeit der DMPT/AN-Kondensatoren wurden die Triflatkondensatoren K39 und K44 und ein Kondensator mit Standardelektrolyt auf 60°C thermostatisiert und zyklisiert. Es wurde ein Messprogramm mit 1000 Zyklen gestartet, das insgesamt dreimal durchgeführt wurde. Dabei konnte beobachtet werden, dass der Innenwiderstand der Triflatkondensatoren stetig zunahm, während der des Standardelektrolyten konstant blieb. Die beiden aus der Reihe fallenden Werte bei 1000 und 2000 Zyklen des K44 zeigen, dass nach den Unterbrechungen im Kondensator die Innentemperatur abgefallen sein musste. Allerdings zeigte sich, dass die bei uns erstellten DMPT-Kondensatoren eine bessere Stabilität zeigten als die bei EPCOS

erstellten. So führte eine Erwärmung auf 60°C über 20 h bei einer Kondensatorspannung von 2.3 V nicht zu einer Zerstörung der Kondensatoren. Erst die anschließende Zyklisierung bei 60°C über mehrere Tage führte zur Zerstörung des Kondensators K39, dessen Gehäuse nach 1000 Zyklen aufgrund der Wärmeentwicklung durch den erhöhten Innenwiderstand aufgeblasen wurde. Auch der andere Kondensator wurde im Laufe der eigentlich recht kurzen Messung stetig schlechter, so dass von nicht ausreichender Hochtemperaturbeständigkeit der Kondensatoren gesprochen werden kann.

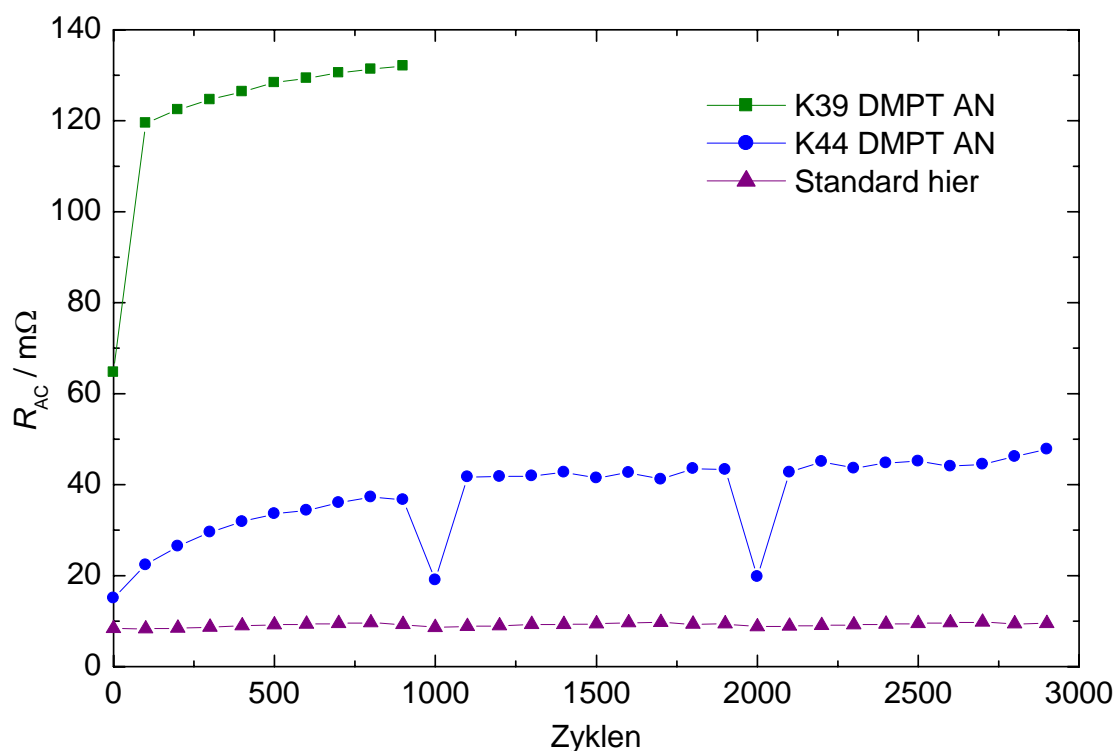


Abbildung 92: R_{AC} -Verlauf Zyklisierung DMPT-Kondensatoren bei 60°C.

10.7.5 Bewertung der Kondensatormessungen

Die untersuchten Kondensatoren mit DMPT sind nicht stabil. Die unterschiedliche Belastbarkeit der Kondensatoren zeigt, dass die Geschichte des Kondensators für seine Spannungsbeständigkeit, bzw. Lebensdauer ausschlaggebend ist. In den zunächst funktionierenden Kondensatoren muss eine schützende Oxideckschicht auf den Aluminiumbauteilen vorhanden gewesen sein, damit diese funktionieren konnten. Ansonsten ist nicht zu erklären, warum mit manchen DMPT-Kondensatoren zunächst durchaus noch vernünftige Werte erhalten wurden, in den zykovoltammometrischen und amperometrischen Untersuchungen jedoch Korrosion an Aluminium und an realem Kondensatormaterial beobachtet wurde. Anzumerken ist, dass die getesteten Kondensatoren

satoren prismatische Tuchkondensatoren sind und in den elektrochemischen Experimenten die neuere Pulvertechnologie untersucht wurde.

Der Zusatz von Boraten kann die Korrosion in den Kondensatoren entgegen der Ergebnisse der elektrochemischen Experimente nicht verhindern.

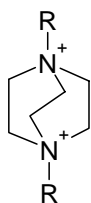
10.8 Bewertung

Die Untersuchungen zeigen, dass das neue Salz DMPT zu Korrosion von Aluminium führt, deren Stärke von der Vorgeschichte des Elektrodenmaterials, d.h. der Güte der bereits vorhandenen Passivierungsschicht, abhängig ist. Daher ist das Salz ohne passivierende Additive für die Aluminium-Ableiterelektroden der Kondensatoren nicht geeignet. Zudem sind die erzielten Leitfähigkeiten und Löslichkeiten in allen untersuchten LM-Gemischen geringer als die der besten Borate.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die Untersuchungen an diesem Salz eingestellt.

11 Neue 2-1-Elektrolyte

11.1 Stand der Technik

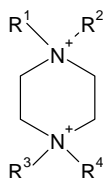


(Y)₂

Y = BF₄⁻, PF₆⁻

Kürzlich wurde von *Maletin et al.* ein Patent mit neuen 2-1-Elektrolyten für den Einsatz in EDLC veröffentlicht [143]. Darin werden Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphatsalze mit N,N'-Dialkyldiammoniumionen mit einem DABCO-Grundgerüst beansprucht, wobei die Alkylgruppen R = C₁-C₄ sein können. In diesem Patent werden also nur symmetrische Kationen und außerdem nur Salze mit den genannten anorganischen Anionen genannt. Ermutigend waren auch das im Patent behauptete Spannungsfenster von 3.2 V und die in [144] veröffentlichten Leitfähigkeiten des Salzes 1,4-Diethyldiazoniabicyclo[2,2,2]octanbis(tetrafluoroborat) (DEDACO(BF₄)₂). So sollte die Leitfähigkeit von 1.4 M DEDACO(BF₄)₂ in AN bei 25°C 47 mS/cm² betragen.

Außer dem genannten Patent wurden keine weiteren Patente bzgl. des Einsatzes von DABCO-Salzen in EDLC gefunden.



Veröffentlicht wurde hingegen ein Patent zu 2-1-Elektrolyten mit nebenstehender Struktur der Kationen hinsichtlich des Einsatzes in Elektrolytkondensatoren [145]. Beansprucht werden wiederum nur Salze von Fluorokomplexen. Das Patent deckt neben Kationen mit Piperazinstruktur auch solche mit DABCO-Struktur ab.

Die Firma *Skeleton Technologies*, die einen 3 V-Kondensator mit 11 kWh/kg Energiedichte entwickelt hat, gibt auf ihrer Homepage an, einen 2-1-Elektrolyten mit der genannten Kationenstruktur einzusetzen [15]. Da die Dicke der Doppelschicht an den Elektroden und damit die Ionengröße auf die Doppelschichtkapazität einen wesentlichen Einfluss hat, sind die Kapazitäten der Elektroden bei unterschiedlicher

Größe und gleicher Wertigkeit von Kation und Anion bei gleichen Elektrodenmaterialien unterschiedlich. Nach Gleichung $1/C = 1/C_1 + 1/C_2$, vgl. Kapitel 2.2, wird die maximale Gesamtkapazität des Kondensators durch die kleinere der beiden Doppelschichtkapazitäten determiniert. Ein Symmetrieren der Doppelschichtkapazitäten durch eine Optimierung, d.h. Vergrößerung, der durch die größeren Kationen meist kleineren kathodischen Doppelschicht führt also zu einer Erhöhung der Kapazität des Kondensators. Eine Vergrößerung der Doppelschicht kann durch eine Vergrößerung der Ladung des Kations erreicht werden, so dass der Einsatz von zweifach geladenen Kationen sinnvoll ist [15].

11.2 Überlegungen zu möglichen Diammoniumsalzen

Es lag also nahe, Salze mit einem derartigen DABCO-Kation und anderen Anionen zu versuchen. Da in diesem Projekt erstmals neue Oxalatoborate mit Ammonium- und Imidazoliumkationen hergestellt und charakterisiert wurden, sollte auch ein Oxalatoborat mit einem DABCO-Kation auf dem gleichen Syntheseweg versucht werden, vgl. die Synthese von DMDACOBX in Kapitel 11.3. Hierzu musste also das Hydroxid des Kations hergestellt werden.

Prinzipiell ergaben sich zwei Möglichkeiten, um die Kationenstruktur aufzubauen, die jeweils zunächst zum Dihalogenid des Kations führen würden:

1. Alkylierung von DABCO mit Alkylhalogeniden und
2. Alkylierung von N,N'-Dialkylpiperazin mit 1,2-Dihalogenethan.

Weg 1 führte mit Ethylbromid in AN trotz Kochen über den Zeitraum einer Woche nur zu einem Gemisch von mono- und dialkyliertem Produkt. Das Problem war, dass in AN das monoethylierte DABCO-Bromid bereits ausfiel und so nicht mehr angegriffen werden konnte.

Für den Weg 2 war nur 1,4-Dimethylpiperazin käuflich, so dass dieses Edukt als erstes versucht wurde und mit 1,2-Dibromethan erfolgreich umgesetzt werden konnte, vgl. Kapitel 11.3.1.

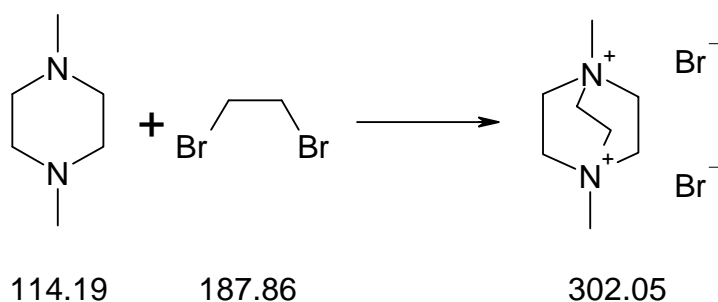
Eine andere Überlegung war die Darstellung von Trifluoracetaten bzw. Triflaten mit derartigen Kationen, d.h. die Alkylierung des Diamins DABCO mit Alkyltrifluoracetaten bzw. Alkyltriflaten analog zu [133]. Der Vorteil dabei wäre, dass die Synthese des Salzes in einer einstufigen Reaktion mit relativ billigen Edukten möglich wäre und das Produkt frei von freien Halogenidresten wäre, die zu Korrosionsproblemen bei

Aluminium führen können. In AN wurde mit Methyltrifluoracetat und DABCO allerdings nur partiell das einfach methylierte Trifluoracetat erhalten.

11.3 Synthese von 1,4-Dimethyldiazoniabicylooctan-bis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat (DMDACOBX)

Zunächst wurde das Kation nach [146] aus dem käuflichen, zweifach verbrückten Diamin N,N'-Dimethylpiperazin und 1,2-Dibromethan aufgebaut. Das erhaltene Dibromid wurde mit einem Ionenaustauscher in das Hydroxid überführt und auf der bekannten Syntheseroute das Oxalatoborat durch azeotropes Abdestillieren von Wasser hergestellt.

11.3.1 Synthese von 1,4-Dimethyldiazoniabicylooctandibromid (DMDACOB₂)



11.3.1.1 Synthese

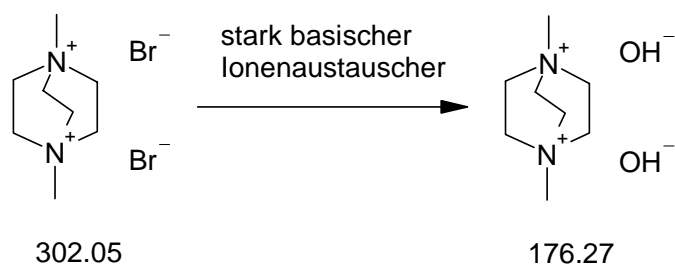
22.6 g (198 mmol, 1 eq) 1,4-Dimethylpiperazin (*Merck*, z.S.) und 150.5 g (801 mmol, 4 eq) 1,2-Dibromoethan (*Merck*, z.S.) wurden vereinigt und langsam auf 140°C erhitzt. Aus der Lösung bildete sich ein rotbrauner Feststoff. Überschüssiges Dibromethan wurde am Ölpumpenvakuum über Nacht abgezogen. Rohausbeute: 49.6 g (164 mmol, 83 %).

11.3.1.2 Reinigung

Das Produkt wurde aus 0.7 L Ethanol/90 mL Millipore-Wasser umkristallisiert. Die Kristallisation wurde bei -30°C vervollständigt. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet.

Ausbeute: 42.3 g (140 mmol, 70 %) leicht bräunliche Kristalle.

11.3.2 Synthese von 1,4-Dimethyldiazoniacylooctandihydroxid (DMDACOOH)



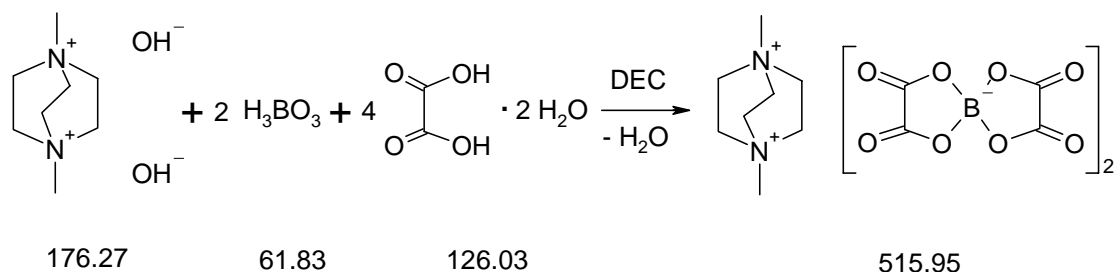
11.3.2.1 Synthese

42.3 g (140 mmol) des hergestellten DMDACOBBr wurden in 0.65 L Millipore Wasser gelöst und über eine Säule mit frischem, stark basischen Ionentauscher (*Merck, Typ III*, totale Kapazität ca. 400 mmol) geführt. Die Säule wurde gespült, bis das Eluat neutral war, und das Eluat am Rotationsverdampfer eingengt.

11.3.2.2 Ausbeute

Die Konzentration der Lösung wurde mit potentiometrischer Titration zu 0.433 mol/L bestimmt. Ausbeute 290 mL (126 mmol, 90 %).

11.3.3 Synthese von DMDACOBX



11.3.3.1 Synthese

290 mL (0.433 M, 1 eq, 126 mmol) des hergestellten wässrigen DMDACOOH wurden mit 63.3 g (4 eq, 502 mmol) Oxalsäuredihydrat (*Merck, p.a.*) und 15.5 g (2 eq, 251 mmol) Borsäure (*Merck, p.a.*) vereinigt. Mit ca. 0.3 L DEC (*Merck, Selectipur*) wurde das Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das LM abdekantiert und der Feststoff zwei Tage am Ölpumpenvakuum getrocknet. Rohausbeute: 63.2 g (123 mmol, 98 %).

11.3.3.2 Löslichkeits- und Reinigungsversuche

In Vorversuchen erwies sich das Produkt in den LM PC, GBL, AN, Aceton und Isopropanol als schlecht löslich bzw. schwerlöslich. Einzig in DMSO war das Produkt besser löslich, es gelang aber auch mit DMSO keine Umkristallisation.

11.3.3.3 Analyse

Da das Produkt durch Umkristallisation nicht gereinigt werden konnte und zudem in allen versuchten LM außer DMSO sehr schlechte Löslichkeiten zeigte, wurden die Analysen nur am Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung durchgeführt. Das Produkt wurde mittels Elementaranalyse, ^1H -, ^{13}C -, und ^{11}B -NMR und Massenspektroskopie charakterisiert.

Obwohl das ungereinigte Rohprodukt charakterisiert wurde, lagen die gefundenen Werte der Elementaranalyse in der Messgenauigkeit bei den berechneten Werten, vgl. Tabelle 74.

Tabelle 74: Elementaranalyse DMDACOBX.

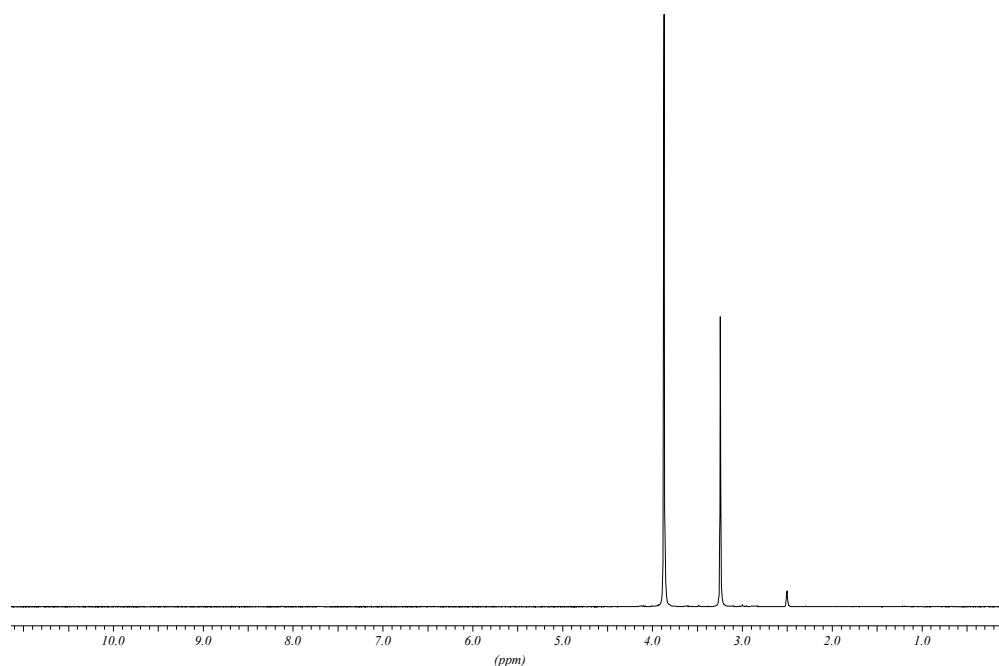
	% C	% H	% N
Berechnet	37.25	3.52	5.43
Gefunden	37.16	3.68	5.41

In den NMR-Untersuchungen war nur eine Verunreinigung, vermutlich freies Oxalat, im ^{13}C -NMR bei 161 ppm zu beobachten, siehe Tabelle 76 und Abbildung 94. Im ^1H -NMR, Tabelle 75 bzw. Abbildung 93, und im ^{11}B -NMR, Tabelle 77 bzw. Abbildung 95, fanden sich nur die erwarteten Peaks des Produkts.

Tabelle 75: ^1H -NMR DMDACOBX.

Avance 300, 300.13 MHz, 110 mg in 0.9 mL DMSO- d_6 .

δ / ppm	Multiplizität	Integral	Zuordnung
3.87	s	12 H	CH_2N^+
3.24	s	6 H	CH_3N^+
2.52-2.48	m	-	LM

Abbildung 93: ^1H -NMR von DMDACOBX.Tabelle 76: ^{13}C -NMR DMDACOBX.

Avance 300, 75.5 MHz, 110 mg in 0.9 mL DMSO- d_6 .

δ / ppm	Multiplizität	DEPT	Korrelation
161.41	s	0	freies Oxalat
158.10	s	0	$(\text{C}_2\text{O}_4)\text{B-}$
52.23	s	-	CH_2N^+
51.30	s	+	CH_3N^+
39.36	m	0	LM

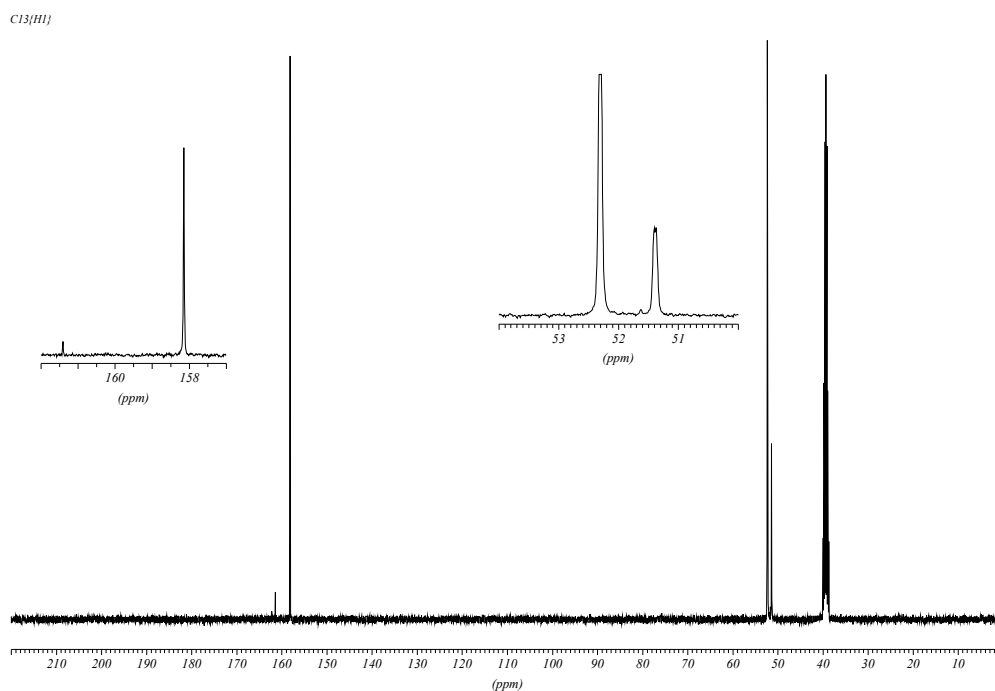
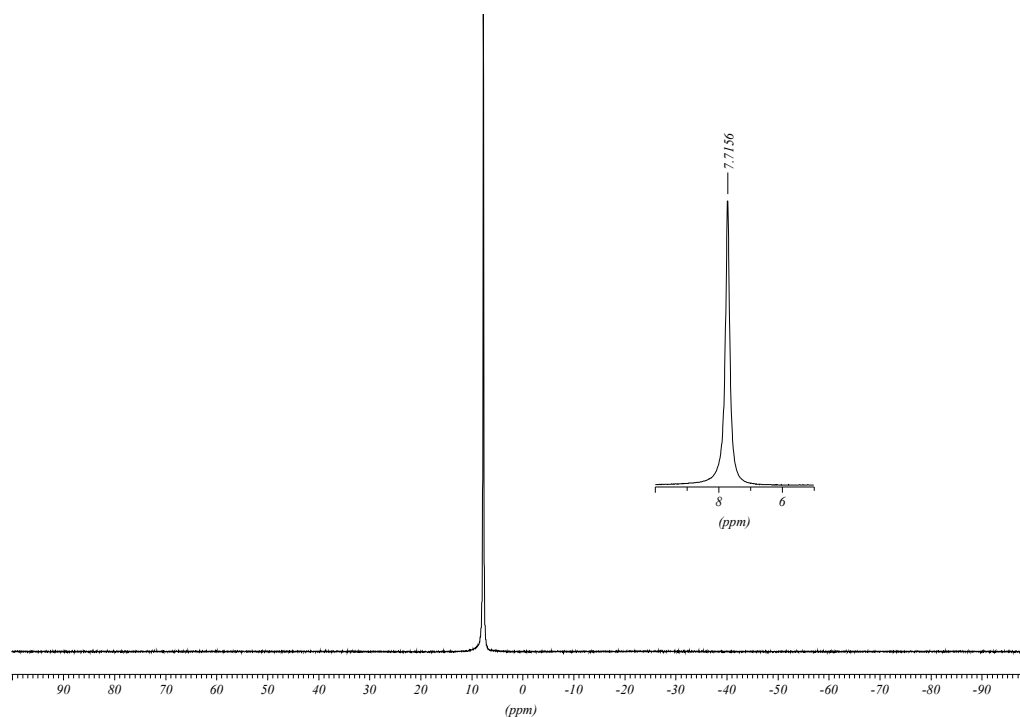
Abbildung 94: ^{13}C -NMR von DMDACOBX.

Tabelle 77: ^{11}B -NMR DMDACOBX.

Avance 400, 128.38 MHz, 110 mg in 1.4 mL DMSO- d_6 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern.

δ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
7.72	s	vierfach koordiniertes Bor

**Abbildung 95: ^{11}B -NMR von DMDACOBX.**

In den Massenspektren fanden sich im +p-ESI vor allem Solvensaddukte der verwendeten LM DMSO und AN am Kation. Im –p-ESI konnte das Anion und ein Fragment des Anions beobachtet werden.

Tabelle 78: Massenspektroskopie +p-ESI (AN, DMSO) von DMDACOBX.

<i>m / z</i>	<i>I / %</i>	Zuordnung
79	8	DMSO + H ⁺
91	10	K ²⁺ + AN
110	40	K ²⁺ + DMSO
130	93	K ²⁺ + AN + DMSO
149	100	K ²⁺ + 2 DMSO
151	38	K ²⁺ + 2 AN + DMSO
169	70	K ²⁺ + AN + 2 DMSO
188	34	K ²⁺ + 3 DMSO
329	5	K ²⁺ + A ⁻
368	3	
407	14	K ²⁺ + A ⁻ + DMSO
485	6	K ²⁺ + A ⁻ + 2 DMSO
587	3	
673	1.6	
845	4	6 K ²⁺ + 9 A ⁻

Tabelle 79: Massenspektroskopie -p-ESI (AN) von DMDACOBX.

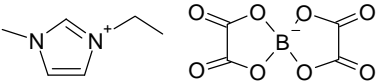
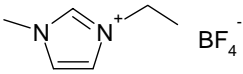
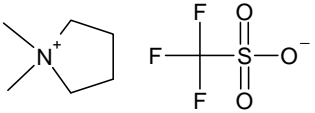
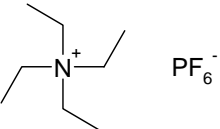
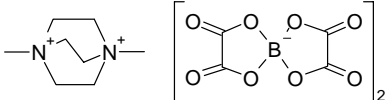
<i>m / z</i>	<i>I / %</i>	Zuordnung
115	27	A ⁻ -C ₂ O ₃
187	100	A ⁻

Die Analysen zeigen, dass das Salz hergestellt werden konnte und nicht etwa ein kationisches Polymer. Umkristallisationsversuche zeigen, dass das Produkt in den meisten in Kondensatoren einsetzbaren LM mit hoher DK schlecht bzw. kaum löslich ist. Daher wurde auf weitere Untersuchungen des Salzes verzichtet.

12 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit im Rahmen des Projektes „Neuartige Elektrolyte für Energiespeicher, die auf dem Doppelschichteffekt basieren“, die in Zusammenarbeit mit den Firmen *EPCOS AG* und *Merck KGaA* entstand, war es, neue, möglichst patentfähige Elektrolyte zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden neue Salze hergestellt. Waren deren Löslichkeiten insbesondere bei tiefen Temperaturen hinreichend hoch, wurden sie wie auch zwei bereits bekannte Salze (TEAPF_6 , EMIBF_4) bzw. ein von *Merck* zur Verfügung gestelltes Salz (DMPT) elektrochemisch hinsichtlich des Einsatzes in Doppelschichtkondensatoren charakterisiert. Die untersuchten Salze sind in Tabelle 80 gezeigt.

Tabelle 80: Charakterisierte Salze.

Abkürzung	Name	Struktur
EMIBOX	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat	
EMIBF ₄	1-Ethyl-3-Methylimidazolium-tetrafluoroborat	
DMPT	1,1-Dimethylpyrrolidiniumtriflat	
TEAPF ₆	Tetraethylammonium-hexafluorophosphat	
DMDACOBX	N,N'-Diethyldiazoniabicyclooctan-bis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat	

Von den aufgeführten Salzen wurden EMIBOX, EMIBF₄ und DMDACOBX hergestellt. Obwohl EMIBF₄ von *Solvent Innovation* bezogen wurde, wurde aufgrund der ungenügenden elektrochemischen Reinheit dieses Produktes eine eigene Synthese versucht, die ein chloridfreies Produkt liefern sollte.

Für die elektrochemische Charakterisierung ist eine sehr hohe Reinheit der verwendeten Stoffe notwendig. Allerdings ist eine Reinigung aufgrund der hohen Löslichkeiten und der niedrigen Schmelzpunkte der meisten anvisierten Salze durch die Erniedrigung der Symmetrie und durch die Ladungsdelokalisation der Ionen häufig sehr schwierig. Während beim EMIBOX, das einen Schmelzpunkt von 56°C aufweist und damit zu den "ionic liquids" zählt, eine Reinigung durch Umkristallisation gelang, konnte das EMIBF₄ nicht in genügender Reinheit hergestellt werden. EMIBF₄ ist ebenfalls eine bei Raumtemperatur geschmolzene Flüssigkeit und unterkühlt bis -38°C, so dass eine Reinigung durch Umkristallisation nicht möglich ist.

Mit der Synthese von DMDACOBX wurde eine neue Salzklasse mit zweifach geladenen Kationen für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren begonnen. Leider erwies sich das Salz in AN und den gängigen Batterielösungsmitteln als schwerlöslich. Zweifach geladene Kationen wären für Elektrolyte für EDLC aus den in Kapitel 11.1 genannten Gründen zur Erhöhung der Kapazität eines Kondensators sinnvoll. Die mangelnde Löslichkeit des hergestellten Salzes zeigt, dass dessen Gitterenergie zu hoch ist. Für eine Verbesserung der Löslichkeit ist eine Modifizierung des Kations hinsichtlich Ladungsdelokalisation durch Gruppen mit stärkerem +I-Effekt und einer Verringerung der Symmetrie notwendig, beispielsweise durch verschiedene Alkylgruppen.

Die elektrochemische Charakterisierung der Salze bzw. ihrer Elektrolyte erfolgte im Hinblick auf die für den Einsatz als Kondensatorelektrolyt wichtigen Eigenschaften Leitfähigkeit und Spannungsfenster, von besonderem Interesse war die Stabilität der Salze bzw. Elektrolyte in den von *EPCOS* zur Verfügung gestellten Kondensatoren. Die Bestimmung der Spannungsstabilität erfolgte daher nicht nur an Modellelektroden wie Pt oder GC, sondern auch an den real in Kondensatoren eingesetzten Materialien Aluminium und Aktivkohlenstoff sowie durch Untersuchungen in realen Kondensatoren mittels Spannungsabfallmessungen, Zyklisierungen und Impedanzspektroskopie.

Zur Bestimmung der Spannungsstabilität an porösen Elektroden wurde die Methode nach *Jow*, eine modifizierte Zyklovoltammetrie, vgl. Kapitel 5.1, vom Autor in unserer Arbeitsgruppe neu eingeführt, da die klassischen zykovoltammetrischen Methoden

wegen großer kapazitiver Ströme nicht aussagekräftig sind. Die Methode erwies sich als geeignet, um Aussagen zur Spannungsstabilität eines Elektrolyten am realen Kondensatormaterial, d.h. im Kondensator, zu treffen. Sie kann jedoch ein Verstopfen von Poren und damit eine Abnahme der Kapazität nicht anzeigen, da der bei der Methode bestimmte Faradaysche Anteil (R -Wert) von der Elektrodenfläche unabhängig ist. Weil deshalb unter Umständen ein Faradayscher Prozess übersehen werden kann, müssen die gemessenen CV-Kurven zur Betrachtung hinzugenommen werden. Das von *Jow* vorgeschlagene Stabilitätskriterium von $R=0.1$, was einen Anteil der irreversiblen Zersetzungsprozesse an der geflossenen Ladung eines Zyklus von 10 % bedeuten würde, wird als zu hoch angesehen. Wir schlagen hier deshalb einen Wert von $R=2\%$ vor, was hinreichend über der Messgenauigkeit der Ladungsbestimmung liegt. Da die Doppelschichtkapazität jedoch sowohl elektrolytabhängig als auch potentialabhängig ist, müsste für eine Berücksichtigung der asymmetrischen Aufladung des Kondensators (negative Elektroden werden stärker polarisiert als positive Elektroden) der potentialabhängige Verlauf der Doppelschichtkapazität bekannt sein.

Im Bereich der Referenzelektroden für nichtwässrige Systeme wurde die nach *Izutsu* modifizierte Silberreferenzelektrode eingesetzt und adaptiert. Durch Zugabe eines Kryptanden konnte die Stabilität des Potentials wesentlich verbessert werden. Da zur Vermeidung von Diffusionspotentialen das gemessene System als Leitelektrolyt eingesetzt wird, muss die Referenzelektrode zwar für jede Messung eigens hergestellt werden, dieser Aufwand ist aber wegen der weitgehenden Ausschaltung des Diffusionspotentials durchaus lohnend.

Ein Thema, das im Zusammenhang mit den Spannungsfenstern von Elektrolyten für den Einsatz in EDLC in der Literatur nie Beachtung findet, ist die Lage der Ruhepotentiale der eingesetzten Kohlenstoffelektroden im jeweiligen Elektrolyten. Es hat sich gezeigt, dass die Potentiale elektrolytabhängig sind. Generell hat sich herausgestellt, dass die Ruhepotentiale nicht in der Mitte des nutzbaren Spannungsbereichs liegen, sondern deutlich in Richtung zur anodischen Grenze verschoben sind, wodurch die Ausnutzung des gesamten Spannungsfensters verhindert wird. Eine Vergrößerung der anlegbaren Spannung am Kondensator wäre also möglich, wenn man das Ruhepotential der Elektroden durch deren chemische Modifizierung ins Negative verschieben oder durch den Einsatz unterschiedlich großer oder gar partiell zweifach geladener Ionen in Salzmischungen den Effekt durch unterschiedlich große Doppelschichtkapazitäten kompensieren könnte.

Mit der *Jow*-Methode ergibt sich an Pulverelektrodenmaterial für TEABF₄ in AN ein Spannungsfenster von -1.8 V bis 1.6 V gegen das Ruhepotential.

Für TEAPF₆ in AN wurde ein ähnliches Spannungsfenster anhand der Methode bestimmt. Bei vorhandenen Verunreinigungen trat ein Reinigungseffekt auf, d.h. mit der Zyklenzahl nahmen die Faradayschen Ströme ab. Dieser Effekt der „Selbstreinigung“ durch Betrieb konnte auch bei den Kondensatormessungen beobachtet werden. Das Salz stellt eine Alternative zu TEABF₄ beim Ersatz von AN durch organische Carbonate aufgrund der erwarteten höheren Löslichkeiten dar.

Da EMIBOX zu Beginn der Arbeiten vermessen wurde und die Methode von *Jow* noch nicht etabliert war, fehlen von diesem Salz die nach *Jow* bestimmten Spannungsgrenzen. An GC wurde bei Stromdichten $<20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein Spannungsfenster von 1.6 bis 4.9 V gegen Lithium ermittelt. Die *Jow*-Messung an EMPBOX, vgl. [47], lässt auf eine ausreichende elektrochemische Stabilität des Oxalatoborats schließen.

Die Leitfähigkeitswerte von EMIBOX in AN liegen niedriger als die von TEABF₄ und sind mit den Leitfähigkeiten von EMPBOX vergleichbar, mit einer maximalen Leitfähigkeit von 42 mS/cm steht ein fluorfreier Elektrolyt mit hinreichender Leitfähigkeit für Kondensatoren zur Verfügung, allerdings mit reduzierter Tieftemperaturtauglichkeit. In AN-freien Mischungen von Batterielösungsmitteln wurden immerhin nahezu 20 mS/cm erreicht.

Bei DMPT ergab die *Jow*-Messung ab 0.6 V massive Korrosion, was mit den CV-Messungen an Aluminium übereinstimmt. Ein versuchter Zusatz von Oxalatoborat konnte die Korrosion nur etwas reduzieren, erst ein 50 %iger Zusatz von TEABF₄ konnte sie ganz unterdrücken. Die vermessenen Kondensatoren konnten folglich durch die fehlenden Passivierungseigenschaften von DMPT nur solange funktionieren, wie die vorhandene Oxidschicht des Aluminiums intakt war. DMPT ist also ohne weiteren Zusatz nicht als Elektrolytsalz für den Einsatz in Kondensatoren geeignet, sondern allenfalls in Kombination mit passivierenden Salzen.

Die ionische Flüssigkeit EMIBF₄ konnte nicht in elektrochemisch reiner Qualität erhalten werden. In AN werden Leitfähigkeiten erzielt, die mit denen von TEABF₄ vergleichbar sind; auch bei tiefen Temperaturen sind hohe Leitsalzkonzentrationen erreichbar. In einem AN-freien, auch bei tiefen Temperaturen stabilen Elektrolyten mit einem Lösungsmittelgemisch (EC/GBL/MA) wurden ohne Optimierung 30 mS/cm bei 25°C erreicht. EMIBF₄ sollte für die Verwendung in nichtwässrigen Elektrolyten für

EDLC wegen seiner guten Löslichkeit und Leitfähigkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln auf jeden Fall weiter untersucht werden.

13 Anhang

13.1 Abkürzungen

AN	Acetonitril
BET	Oberflächenbestimmungsmethode nach <i>Brunauer, Emmet und Teller</i>
CE	Gegenelektrode, engl.: counter electrode
CV	Zyklovoltammetrie, engl. cyclovoltammetry
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan
DEC	Diethylcarbonat
DEDACO(BF ₄) ₂	1,4-Diethyldiazoniabicyclo[2,2,2]octanbis(tetrafluoroborat)
DIOX	1,3-Dioxolan
DMC	Dimethylcarbonat
DMDACOBX	1,4-Dimethyldiazoniabicyclo[2,2,2]octan- bis(1,2-oxalato(2-)-O,O')borat
DMDACOB _r	1,4-Dimethyldiazoniabicyclo[2,2,2]octandibromid
DMDACOOH	1,4-Dimethyldiazoniabicyclo[2,2,2]octandihydroxid
DMPT	N,N-Dimethylpyrrolidiniumtriflat
DMPTFAc	N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat
DMPBTFAc	N,N-Dimethylpyrrolidiniumtetrakis(trifluoracetato)borat
DZ	Dielektrizitätszahl
EA	Ethylacetat
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
EMIBF ₄	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat

EMIBOX	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat
EMIC	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid
EMIOH	1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydroxid
EMITFAc	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat
EMK	Elektromotorische Kraft
EMPBOX	N-Ethyl-N-Methylpyrrolidiniumbisoxalatoborat
EQCM	elektrochemische Quarzmikrowaage, engl.: electrochemical quartz crystal microbalance
ESI	Elektronensprühionisation, engl.: electron spray ionization
ESR	engl.: equivalent series resistor
GBL	γ -Butyrolacton
GC	Glaskohlenstoff, engl.: glassy carbon
LJP	Diffusionspotential, engl.: liquid junction potential
LM	Lösungsmittel
MA	Methylacetat
MI	Methylimidazol
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	engl. : nuclear molecular resonance
OCP	Ruhepotential, engl.: open circuit potential
PC	Propylencarbonat
RE	Referenzelektrode
RT	Raumtemperatur
SCE	gesättigte Kalomelelektrode (engl. saturated calomel electrode)
TEABF ₄	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat
TEABOX	Tetraethylammoniumbis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat
TEAPF ₆	Tetraethylammoniumhexafluorophosphat
WE	Arbeitselektrode, engl. working electrode
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, engl.: X-ray photoelectron spectroscopy

13.2 Symbole und Naturkonstanten

13.2.1 Naturkonstanten

Größe	Symbol	Wert
Avogadro-Konstante	N_A	$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	ϵ_0	$8.854186 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Faraday-Konstante	F	96485 C mol^{-1}

13.2.2 Symbole

Größe	Symbol	Definition	SI-Einheit
Celsius-Temperatur	θ	$\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$	$^{\circ}\text{C}$
elektrische Ladung	Q		C
elektrische Spannung	$U, E, \Delta V$		V
elektrische Stromdichte	j	$j = I/A$	A m^{-2}
elektrische Stromstärke	I	$I = dQ/dt$	A
elektrischer Leitwert	G	$G = 1/R$	S
elektrischer Widerstand	R	$R = U/I$	Ω
Elektrolyt-Leitfähigkeit, spezifische Leitfähigkeit	κ		S m^{-1}
molare Leitfähigkeit	Λ	$\Lambda_B = \kappa / c_B$	$\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
Faradayscher Anteil	R	$R = Q_F / Q_{nF} $	1
Fläche	A		m^2
Frequenz	f, ν		Hz
Impedanz	Z	$Z = Z' + iZ'' = R + iX$	Ω
Kapazität	C	$C = Q/U$	F, CV^{-1}
Leistung	P		W
Masse	m		kg
Molalität	m	$m_B = n_B/m_A$	mol kg^{-1}
molare Masse	M	$M_B = m/n_B$	kg mol^{-1}
Molarität, Stoffmengenkonzentration	c	$c_B = n_B/V$	mol m^{-3}
Quadratwurzel von -1	i	$i^2 = -1$	
Reaktanz	X		Ω
thermodynamische Temperatur	T		K
Volumen	V		m^3
Vorschubgeschwindigkeit (CV)	s	$s = dE/dt$	V s^{-1}
Zahl der Zyklen	N		1
Zeit	t		s
Zeitkonstante des Kondensators	τ	$\tau = RC$	s

13.3 Messprogramme BaSyTec

Tabelle 81: Messprogramm Spannungsabfall 2.3 V.

Step	Ebene	Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Aktion	Registrierung
1			Start				
2			Charge	I=10A	U>2.3V		t=1s U=50mV
3			Charge	I=500mA	U>2.3V		t=1s U=50mV
4			Charge	U=2.3V I=200mA	t>6h		t=2min
5			Pause		t>16h		U=10mV t=5min
6			Stop				

Tabelle 82: Messprogramm Zyklisierung 100k-Zyklen.

Step	Ebene	Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Aktion	Registrierung
1			Start				
2			Charge	I=10A	U>2.3V		U=400mV
3			Charge	I=0mA	t>15s		t=1s U=5mV
4			Discharge	I=10A	U<0V		U=400mV
5			Discharge	I=0mA	t>15s		t=1s U=5mV
6			Cycle-start				Count=250
7			Charge	I=10A	U>2.3V		U=600mV
8			Charge	I=0mA	t>15s		t=5s U=10mV
9			Discharge	I=10A	U<0V		U=600mV
10			Discharge	I=0mA	t>15s		t=5s U=10mV
11			Cycle-end	Anzahl =100001			
12			Stop				

13.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Relation zwischen spezifischer Leistung und spezifischer Energie verschiedener Speichersystemen (Ragone-Plot), aus [3].	3
Abbildung 2: Einfaches Ersatzschaltbild, seriell RC -Element.	10
Abbildung 3: Ersatzschaltbild EDLC.	14
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus eines EDLC.	16
Abbildung 5: Skizze der Kapillarzellen mit Halterung, aus [72].	32
Abbildung 6: Y-Zelle für CV-Messungen.	36
Abbildung 7: Aufbau der CV-Zelle (Standard).	37
Abbildung 8: Verschiedene Elektrodenhalter für CV-Messungen.	38
Abbildung 9: Verwendete Kondensatortypen.	40
Abbildung 10: Topf zur Trocknung der Kondensatoren.	41
Abbildung 11: Kontaktierung der Kondensatoren.	42
Abbildung 12: zeitlicher U und I -Verlauf bei der Kondensatorenzyklisierung.	44
Abbildung 13: Splitterschutz für Kondensatoren.	46
Abbildung 14: Schema eines Zyklus zur Stabilitätsbestimmung nach Jow.	49
Abbildung 15: Zellaufbau für Stabilitätsuntersuchungen nach Jow an Pulverelektrodenmaterial.	52
Abbildung 16: konventionelles CV von TEABF_4 in AN 0.9 M an Pulverelektrode.	54
Abbildung 17: Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode von TEABF_4 in Acetonitril.	56
Abbildung 18: ^1H -NMR von EMIBOX.	80
Abbildung 19: ^{13}C -NMR von EMIBOX.	81
Abbildung 20: ^{11}B -NMR von EMIBOX.	81
Abbildung 21: Leitfähigkeitswerte von EMIBOX in AN.	83
Abbildung 22: Vergleich Leitfähigkeit EMIBOX mit TEABF_4 in AN.	84
Abbildung 23: Leitfähigkeit von EMIBOX in EA bei 25°C und 5°C .	85
Abbildung 24: Leitfähigkeiten von EMIBOX in PC/DIOX 1:6 (n/n).	86
Abbildung 25: Vergleich Leitfähigkeit EMIBOX mit TEABOX in PC/DIOX 1:6.	87
Abbildung 26: Leitfähigkeit EMIBOX in GBL/EA 1:4 (n/n).	88
Abbildung 27: Auftragung EMIBOX in EC/EA 1:3 (n/n).	89
Abbildung 28: Leitfähigkeit von EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2 (n/n/n).	90
Abbildung 29: CV von EMIBOX 0.13 mol/L in 1 mol/L TEABF_4 in EC/PC 1:1.	92
Abbildung 30: CV von EMIBOX 0.13 mol/L in 1 mol/L TEABF_4 in EC/PC 1:1.	92
Abbildung 31: Impedanzmessungen von drei Kondensatoren mit EMIBOX in AN.	96
Abbildung 32: Impedanzmessungen Kondensatoren mit EMIBOX in verschiedenen Lösungsmitteln.	97
Abbildung 33: R_{AC} -Verlauf der Zyklisierung der EMIBOX-Kondensatoren.	98
Abbildung 34: Kapazitätsverlauf der Zyklisierung der EMIBOX-Kondensatoren.	99
Abbildung 35: Grundstrom-CVs an Pt von TEAPF_6 in AN.	102
Abbildung 36: CV an Pt von TEAPF_6 in AN.	103
Abbildung 37: CV an GC von TEAPF_6 in AN.	104
Abbildung 38: Vergleich CV an Al von TEAPF_6 und TEABF_4 in AN.	105
Abbildung 39: Stabilitätsbestimmung nach Jow an Pulverelektrode von TEAPF_6 in Acetonitril.	107
Abbildung 40: Vergleich der Spannungsstabilitätsbestimmungen nach Jow von TEAPF_6 und TEABF_4 in AN.	108
Abbildung 41: Impedanzmessungen des Tuchkondensators mit TEAPF_6 in AN.	111
Abbildung 42: Impedanzmessungen der Pulverkondensatoren mit TEAPF_6 in AN.	111

Abbildung 43: Impedanzmessungen des Pulverkondensators S19 mit TEAPF ₆ in AN.	112
Abbildung 44: R_{AC} und C gegen Zyklenzahl des prismatischen Kondensators K36 mit TEAPF ₆ in AN.	113
Abbildung 45: R_{AC} und C gegen Zyklenzahl Kondensator mit TEAPF ₆ in AN (S18) im Vergleich zu einem Standardkondensator (S15).	114
Abbildung 46: ¹ H-NMR von EMIBF ₄ von <i>Solvent Innovation</i> .	119
Abbildung 47: ¹ H-NMR-Vergleich zweier EMIBF ₄ -Produkte.	120
Abbildung 48: ¹¹ B-NMR von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	121
Abbildung 49: ¹⁹ F-NMR von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	121
Abbildung 50: Abkühlkurve EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	122
Abbildung 51: Aufheizkurve EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	122
Abbildung 52: ¹ H-NMR von EMIBF ₄ durch Umsalzung.	125
Abbildung 53: ¹ H-NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄ .	128
Abbildung 54: ¹³ C-NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄ .	129
Abbildung 55: ¹¹ B-NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄ .	130
Abbildung 56: ¹⁹ F-NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄ .	131
Abbildung 57: Auftragung spezifische Leitfähigkeit EMIBF ₄ in AN.	134
Abbildung 58: Vergleich der Leitfähigkeiten in AN von EMIBF ₄ mit TEABF ₄ .	135
Abbildung 59: Leitfähigkeit von EMIBF ₄ in EC/GBL/MA 1:1:3.22.	137
Abbildung 60: Leitfähigkeit von EMIBF ₄ in EC/GBL/MA 2:1:4.	138
Abbildung 61: Vergleich der Leitfähigkeiten der EMIBF ₄ -EC/GBL/MA-Mischungen.	139
Abbildung 62: CV EMIBF ₄ von <i>Solvent Innovation</i> ungereinigt in AN an GC.	140
Abbildung 63: CV-Vergleich EMIBF ₄ von <i>Solvent Innovation</i> ungetrocknet und getrocknet in AN.	141
Abbildung 64: CV EMIBF ₄ von <i>Solvent Innovation</i> ungereinigt an Al in AN.	142
Abbildung 65: CV EMIBF ₄ aus Umsalzung in AN an WE Pt (1).	143
Abbildung 66: CV EMIBF ₄ aus Umsalzung in AN an WE Pt (2).	143
Abbildung 67: Stabilitätsbestimmung nach Jow von EMIBF ₄ von <i>Solvent Innovation</i> in AN an Pulverelektrode.	145
Abbildung 68: Vergleich Jow-Stabilitätsbestimmung von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>) mit TEABF ₄ in AN.	146
Abbildung 69: ¹ H-NMR von DMPT.	150
Abbildung 70: ¹³ C-NMR von DMPT.	151
Abbildung 71: Leitfähigkeitsmessungen von Salzmischungen von DMPT und TEABF ₄ in AN bei 1.2 mol/kgLM.	153
Abbildung 72: CV anodischer Bereich an Al DMPT in EC/PC 1:1.	155
Abbildung 73: CV anodischer Bereich an Al DMPT in EC/PC 1:1.	156
Abbildung 74: CV DMPT in EC/PC 1:1 kathodischer Bereich an Al.	156
Abbildung 75: CV DMPT in AN an Al.	157
Abbildung 76: CV an Al anodischer Bereich DMPT in AN mit 5 mol% TEABF ₄ .	158
Abbildung 77: CV an Al anodischer Bereich DMPT/TEABF ₄ 3:1 in AN.	159
Abbildung 78: CV -1.8 bis 1 V vs Ag/Ag+ an Al (unbelastet) DMPT/TEABF ₄ 3:1.	159
Abbildung 79: CV an Al anodischer Bereich DMPT/TEABF ₄ 1:1.	160
Abbildung 80: CV an Al DMPT/TEABF ₄ 1:1.	160
Abbildung 81: CV an Al DMPT/TEABF ₄ 1:3.	161
Abbildung 82: CV an Al anodischer Teil DMPT in AN mit 5 mol% EMPBOX.	162
Abbildung 83: CV an Al DMPT in AN mit 5 mol% EMPBOX.	162
Abbildung 84: Chronoamperogramm DMPT in AN.	163
Abbildung 85: Chronoamperometrie an Pulverelektrode DMPT in AN.	164
Abbildung 86: CV nach Jow an Pulverelektrode DMPT in AN.	167
Abbildung 87: Vergleich R -Werte aus Jow-Messung DMPT mit TEABF ₄ in AN.	168

Abbildung 88: Impedanzmessungen des DMPT/AN-Kondensators K39.	173
Abbildung 89: Impedanzen der DMPT-Kondensatoren mit Zusatz.	174
Abbildung 90: Impedanzen der nicht funktionsfähigen DMPT/TEABF ₄ /AN-Kondensatoren.	175
Abbildung 91: Zyklisierung DMPT/AN-Kondensatoren mit 1000 Zyklen.	176
Abbildung 92: R_{AC} -Verlauf Zyklisierung DMPT-Kondensatoren bei 60°C.	177
Abbildung 93: ¹ H-NMR von DMDACOBX.	184
Abbildung 94: ¹³ C-NMR von DMDACOBX.	184
Abbildung 95: ¹¹ B-NMR von DMDACOBX.	185

13.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Technische Daten der Messkanäle des <i>BaSyTec</i>	29
Tabelle 2: Wassergehalt der Lösungsmittel.	30
Tabelle 3: Zellkonstanten der verwendeten Leitfähigkeitszellen.	33
Tabelle 4: Stabilitätstests Ag/Ag^+ -RE.....	62
Tabelle 5: Potentiallagen von Ag/Ag^+ und $\text{Ag}/\text{AgCrypt}^+$ in verschiedenen LM.	65
Tabelle 6: Vergleich Ag/Ag^+ -RE mit $\text{Ag}/\text{AgCrypt}^+$ -RE.....	67
Tabelle 7: Überprüfung der Stabilität der $\text{Ag}/\text{AgCrypt}^+$ -RE.	67
Tabelle 8: Ruhepotentiale von realen Elektrodenmaterialien in AN-Elektrolyten.	69
Tabelle 9: Elementaranalyse von EMIC.	77
Tabelle 10: ^1H -NMR von EMIC.	77
Tabelle 11: Elementaranalyse von EMIBOX.....	79
Tabelle 12: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBOX.	79
Tabelle 13: Massenspektroskopie –p-ESI von EMIBOX.	79
Tabelle 14: ^1H -NMR von EMIBOX.	80
Tabelle 15: ^{13}C -NMR von EMIBOX.	80
Tabelle 16: ^{11}B -NMR von EMIBOX.	81
Tabelle 17: Leitfähigkeitswerte EMIBOX in AN.....	82
Tabelle 18: Fitparameter Casteel-Amis-Fit des Systems EMIBOX in AN.	83
Tabelle 19: Leitfähigkeiten von EMIBOX in EA.	84
Tabelle 20: Leitfähigkeiten von EMIBOX in PC/DIOX 1:6 (n/n).	85
Tabelle 21: Parameter der Casteel-Amis-Fits von EMIBOX in PC/DIOX 1:6 (n/n).	86
Tabelle 22: Leitfähigkeiten von EMIBOX in GBL/EA 1:4 (n/n).	87
Tabelle 23: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBOX in GBL/EA 1:4 (n/n).	88
Tabelle 24: Leitfähigkeiten von EMIBOX in EC/EA 1:3 (n/n).	89
Tabelle 25: Fitparameter Casteel-Amis-Fit des Systems EMIBOX in EC/EA 1:3.	89
Tabelle 26: Leitfähigkeitswerte von EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.22 (n/n/n).	90
Tabelle 27: Fitparameter Casteel-Amis-Fit des Systems EMIBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2.	91
Tabelle 28: Übersicht über hergestellte EMIBOX-Kondensatoren.	93
Tabelle 29: Zusammensetzung der Lösungsmittelmischung 1 von K15.	93
Tabelle 30: Messmethodik EMIBOX-Kondensatoren.....	94
Tabelle 31: Spannungsabfallmessungen EMIBOX-Kondensatoren.....	94
Tabelle 32: Weitere Spannungsabfallmessungen EMIBOX-Kondensatoren.	94
Tabelle 33: Kenndaten der EMIBOX-Kondensatoren.	95
Tabelle 34: Spannungsabfallmessungen TEAPF ₆	109
Tabelle 35: Kenndaten TEAPF ₆ -Kondensatoren.	110
Tabelle 36: Kenndaten TEAPF ₆ -Kondensatoren vor und nach 10k Zyklen.	113
Tabelle 37: Elementaranalyse von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	118
Tabelle 38: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	118
Tabelle 39: ^1H -NMR von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	119
Tabelle 40: ^{13}C -NMR von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>);	120
Tabelle 41: ^{11}B -NMR von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>).	120
Tabelle 42: ^{19}F -NMR von EMIBF ₄ (<i>Solvent Innovation</i>);	121
Tabelle 43: Elementaranalyse von EMIBF ₄ durch Umsalzung.	124
Tabelle 44: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBF ₄ durch Umsalzung.	124
Tabelle 45: ^1H -NMR von EMIBF ₄ durch Umsalzung.	124
Tabelle 46: ^{13}C -NMR von EMIBF ₄ durch Umsalzung.	125
Tabelle 47: ^{11}B -NMR von EMIBF ₄ durch Umsalzung.	125

Tabelle 48: ^{19}F -NMR von EMIBF ₄ durch Umsalzung.....	126
Tabelle 49: Elementaranalyse von EMIBF ₄	126
Tabelle 50: Massenspektroskopie +p-ESI (AN) von EMIBF ₄	127
Tabelle 51: Massenspektroskopie -p-ESI (AN) von EMIBF ₄	127
Tabelle 52: ^1H -NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄	128
Tabelle 53: ^{13}C -NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄	129
Tabelle 54: ^{11}B -NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄	130
Tabelle 55: ^{19}F -NMR von EMIBF ₄ , hergestellt über Hydroxid und HBF ₄	131
Tabelle 56: Leitfähigkeitswerte von ungelöstem EMIBF ₄	132
Tabelle 57: Spezifische Leitfähigkeitswerte von EMIBF ₄ in AN bei verschiedenen Temperaturen.....	133
Tabelle 58: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBF ₄ in AN bei verschiedenen Temperaturen, $b = 0$	133
Tabelle 59: Spezifische Leitfähigkeitswerte von EMIBF ₄ in EC/GBL/MA 1:1:3.22 bei verschiedenen Temperaturen.....	136
Tabelle 60: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBF ₄ in EC/GBL/MA 1:1:3.22 bei verschiedenen Temperaturen.....	136
Tabelle 61: Spezifische Leitfähigkeitswerte von EMIBF ₄ in EC/GBL/MA 2:1:4 bei verschiedenen Temperaturen.....	137
Tabelle 62: Casteel-Amis-Fitparameter von EMIBF ₄ in EC/GBL/MA 2:1:4 bei verschiedenen Temperaturen.....	138
Tabelle 63: Stabilitätsgrenzen von EMIPF ₆ , EMIBF ₄ und TEABF ₄ an GC-Elektroden in der Literatur.....	141
Tabelle 64: Elementaranalyse DMPT.....	149
Tabelle 65: ^1H -NMR von DMPT.....	150
Tabelle 66: ^{13}C -NMR von DMPT.....	150
Tabelle 67: Löslichkeits- und Leitfähigkeitstests von DMPT in verschiedenen LM- Mischungen.....	152
Tabelle 68: Leitfähigkeitswerte der Salzmischungen von DMPT und TEABF ₄ in AN, 1.2 mol/kgLM.....	153
Tabelle 69: geflossene Ladung der letzten 10 Sekunden Chronoamperometrie.....	164
Tabelle 70: Übersicht über hergestellte DMPT-Kondensatoren, Konzentration 1.2 mol/kgLM.....	169
Tabelle 71: Übersicht über hergestellte DMPT-Kondensatoren mit Boratzumischung, Konzentration 1.2 mol/kgLM.....	169
Tabelle 72: Spannungsabfallmessungen DMPT-Kondensatoren.....	171
Tabelle 73: Kenndaten der DMPT-Kondensatoren, 1.2 mol/kgLM in AN.....	172
Tabelle 74: Elementaranalyse DMDACOBX.....	183
Tabelle 75: ^1H -NMR DMDACOBX.....	183
Tabelle 76: ^{13}C -NMR DMDACOBX.....	184
Tabelle 77: ^{11}B -NMR DMDACOBX.....	185
Tabelle 78: Massenspektroskopie +p-ESI (AN, DMSO) von DMDACOBX.....	186
Tabelle 79: Massenspektroskopie -p-ESI (AN) von DMDACOBX.....	186
Tabelle 80: Charakterisierte Salze.....	187
Tabelle 81: Messprogramm Spannungsabfall 2.3 V.....	196
Tabelle 82: Messprogramm Zyklisierung 100k-Zyklen.....	196

14 Literaturverzeichnis

- 1 J. Becker, „Zwei Motoren, zwei Parteien; Zukunftslösung oder Öko-Katastrophe: Verhärtete Fronten bei der Diskussion über den Hybrid-Antrieb“, in *Süddeutsche Zeitung*, 07.02.2004, p. V1/2.
- 2 B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
- 3 R. Kötz, „Doppelschichtkondensatoren - Technik, Kosten, Perspektiven“, *Siebentes Kasseler Symposium Energie-Systemtechnik, Erneuerbare Energien und Rationelle Energieverwendung, Energiespeicher und Energietransport, Tagungsband 2002*, 138-149 (2002).
- 4 G. Prophet, „Supercaps for Supercaches“, *EDN*, January 9, Reed Electronics Group (2003), www.e-insite.net/ednmag/contents/images/268379.pdf.
- 5 P. Dietrich, A. Tsukada, M. Bärtschi, R. Kötz, G. G. Scherer, P. Rodatz, O. Garcia, M. Ruge, M. Wollenberg, P. Lück, A. Wiartalla, C. Schönfelder, A. Schneuwly and P. Barrade, „Hy.Power – A technology platform combining a fuel cell system and a supercapacitor“, in *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 4, Part 2, W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, Editors, 1184-1198, John Wiley & Sons, Chichester (2003).
- 6 R. Kötz, M. Bärtschi, F. Büchi, R. Gallay and P. Dietrich, „HY.POWER - A Fuel Cell Boosted with Supercapacitors“, *Proceedings on the 12th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Dec 9-11, Deerfield Beach, USA (2002).
- 7 MAN, „Zukunft made by MAN: Dieselelektrische Busse“, http://www.man-nutzfahrzeuge.de/index/mn_deu/technik/ultracapbus.htm.
- 8 <http://elfa.siemens.de>.
- 9 EPCOS AG, „UltraCap Double Layer Capacitors, Product Profile 2002“, *Firmenschrift* (2002), <http://www.epcos.de/>.
- 10 C. Raible and H. Michel, „High energy density with ultracapacitors: Bursting with power“, http://www.epcos.com/inf/20/35/articles/energy_e.pdf.
- 11 M. Bodach, H. Mehlich, W. Hiller and R. Hartig, „Doppelschichtkondensatoren für regenerative Energiesysteme“, *Tagung von Eurosolar e.v. und Energieagentur NRW; Dezentrale Energiespeicherung - Schlüssel zur wirtschaftlichen Entfaltung*

- Erneuerbarer Energien* (2003),
http://www.ea-nrw.de/_database/_data/datainfopool/Tagung/Bodach.pdf.
- 12 A. Chu and P. Braatz, „Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles; I. Initial characterization“, *J. Power Sources*, **112**, 236-246 (2002).
 - 13 A. Schnewly, M. Bärtschi, V. Hermann, G. Sartorelli, R. Gallay and R. Kötz, „BOOSTCAP Double-Layer Capacitors for Peak Power Automotive Applications“, *Proceedings on the Second International ADVANCED AUTOMOTIVE BATTERY Conference (AABC)*, Febr. 2002, Las Vegas, Nevada (2002), http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/AABC_2002.pdf.
 - 14 A. Schwake, *Persönliche Mitteilung*, EPCOS, Heidenheim.
 - 15 Skeleton Technologies, „Breakthrough in Supercapacitors“ (2003),
http://www.skeleton-technologies.com/docs/pdf/SuPCaP_web.pdf.
 - 16 Skeleton Technologies, „Skeleton C: A General Method of Elemental Carbon Synthesis, Giving a Wide Range of Controlled Nanocarbon Structures in Bulk Quantities“ (2003),
http://www.skeleton-technologies.com/docs/pdf/c_web_2.pdf.
 - 17 P. A. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994).
 - 18 H. E. Becker, General Electric Co., **US 2800616** (1957).
 - 19 A. Nishino, „Development and Current Status of Electric Double-Layer Capacitors“, in *New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors*, Z. Takehara, Y. Matsuda, B. Barnett, E. D'Agostino and G. Halpert, Editors, PV 93-23, pp. 1-14, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1993).
 - 20 J. C. Currie, in *Chemistry and Physics of Composite Media*, M. Tomkiewicz and P. N. Sen, Editors, PV 85-8, p. 174, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1985).
 - 21 R. Kötz and M. Carlen, „Principles and applications of electrochemical capacitors“, *Electrochim. Acta*, **45**, 15-16, 2483-2498 (2000).
 - 22 D. I. Boos, Standard Oil Company Ohio, **US 3536963** (1970).
 - 23 T. C. Murphy and R. B. Wright, „U.S. Department of Energy Electrochemical Capacitor Development and Testing Activities“, in *Electrochemical Capacitors II*, F. M. Delnick, X. Andrieu, K. Naoi and D. Ingersoll, Editors, PV 96-25, pp. 258-267, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1997).
 - 24 P. Horowitz and W. Hill, *The Art of Electronics*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
 - 25 M. Ue, M. Takeda, M. Takehara and S. Mori, „Properties of new quaternary ammonium salts for electrochemical capacitors“, in *Electrochemical Capacitors II*, F. M. Delnick, X. Andrieu, K. Naoi and D. Ingersoll, Editors, PV 96-25, pp. 289-300, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1997).
 - 26 K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York (1988).

- 27 G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen and D. Aurbach, „Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions“, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 7, 2486-2493 (2000).
- 28 M. Hahn, M. Bärtschi, O. Barbieri, J. C. Sauter, R. Kötz and R. Gallay, „Interfacial Capacitance and Electronic Conductance of Activated Carbon Double-Layer Electrodes“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, 2, A33-A36 (2004).
- 29 J. Barthel and H. J. Gores, „Solution Chemistry: A cutting Edge in Modern Electrochemical Technology“, in *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, G. Mamantov and A. I. Popov, Editors, VCH, Weinheim (1994).
- 30 M. Mastragostino, F. Soavi and C. Arbizzani, „Electrochemical Supercapacitors“, in *Advances in Lithium-Ion Batteries*, W. A. Schalkwijk and B. Scrosati, Editors, 481-505, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (2002).
- 31 C. Lin, J. A. Ritter and B. N. Popov, „Correlation of Double-Layer Capacitance with the Pore Structure of Sol-Gel Derived Carbon Xerogels“, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 10, 3639-3643 (1999).
- 32 E. Frackowiak and F. Béguin, „Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors“, *Carbon*, **39**, 6, 937-950 (2001).
- 33 E. Frackowiak and F. Béguin, „Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons“, *Carbon*, **40**, 10, 1775-1787 (2002).
- 34 K. Kinoshita and X. Chu, „Carbon for Supercapacitors“, in *Electrochemical Capacitors*, F. M. Delnick and M. Tomkiewicz, Editors, PV 95-29, pp. 171-180, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1996).
- 35 X. Chu and K. Kinoshita, „Modification of Carbonaceous Materials for Supercapacitors“, in *Electrochemical Capacitors*, F. M. Delnick and M. Tomkiewicz, Editors, PV 95-29, pp. 235-245, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1996).
- 36 X. Andrieu and L. Josset, „A comparative Study of Carbon Electrodes for Supercapacitors using Organic Electrolyte“, in *Electrochemical Capacitors*, F. M. Delnick and M. Tomkiewicz, Editors, PV 95-29, pp. 181-186, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1996).
- 37 J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, „Recommendations for the characterization of porous solids“, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739-1758 (1994).
- 38 H. Shi, „Activated carbons and double layer capacitance“, *Electrochim. Acta*, **41**, 10, 1633-1639 (1996).
- 39 L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer and D. Aurbach, „Ion Sieving Effects in the Electrical Double Layer of Porous Carbon Electrodes: Estimating Effective Ion Size in Electrolytic Solutions“, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 29, 6880-6887 (2001).
- 40 M. Endo, Y. J. Kim, T. Takeda, T. Maeda, T. Hayashi, K. Koshiba, H. Hara and M. S. Dresselhaus, „Poly(vinylidene chloride)-based carbon as an electrode material for high power capacitors with an aqueous electrolyte“, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 10, A1135-A1140 (2001).

- 41 M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, H. Hara and M. S. Dresselhaus, „Capacitance and pore-size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes“, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 8, A910-A914 (2001).
- 42 H. Teng, Chang and C.-T. Hsieh, „Performance of electric double-layer capacitors using carbons prepared from phenol-formaldehyde resins by KOH etching“, *Carbon*, **39**, 13, 1981-1987 (2001).
- 43 T.-C. Weng and H. Teng, „Characterization of high porosity carbon electrodes derived from mesophase pitch for electric double-layer capacitors“, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 4, A368-A373 (2001).
- 44 R. De Levie, „On porous Electrodes in Electrolyte Solutions“, *Electrochim. Acta*, **8**, 751-780 (1963).
- 45 R. De Levie, „On Porous electrodes in electrolyte solutions. IV“, *Electrochim. Acta*, **9**, 1231-1245 (1964).
- 46 O. Barcia, E. D’Elia, I. Frateur, Mattos, N. Pébère and B. Tribollet, „Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes“, *Electrochim. Acta*, **47**, 2109-2116 (2002).
- 47 S. Jordan, *Synthese und Charakterisierung neuer Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren*, Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg (2003).
- 48 H.-K. Song, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee and L. H. Dao, „The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes“, *Electrochim. Acta*, **45**, 14, 2241-2257 (2000).
- 49 J. Barthel and H. J. Gores, „Liquid Nonaqueous Electrolytes“, in *Handbook of Battery Materials*, J. O. Besenhard, Editor, 457-497, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- 50 M. Ue, M. Takeda, M. Takehara and S. Mori, „Electrochemical properties of quaternary ammonium salts for electrochemical capacitors“, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 8, 2684-2688 (1997).
- 51 J. Barthel, M. Wuehr, R. Buestrich and H. J. Gores, „A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. I. Synthesis and properties of lithium bis[1,2-benzenediolato(2-)-O,O']borate“, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 8, 2527-2531 (1995).
- 52 J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl and H. J. Gores, „A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. III. Synthesis and properties of some lithium organo borates“, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 11, 3572-3575 (1996).
- 53 J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl and H. J. Gores, „A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. II. Conductivity of lithium organoborates in dimethoxyethane and propylene carbonate“, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 11, 3565-3571 (1996).
- 54 J. Barthel, R. Buestrich, H. J. Gores, M. Schmidt and M. Wühr, „A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. IV. Investigations of the Electrochemical Oxidation of Lithium Organoborates“, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 11, 3866-3870 (1997).

- 55 J. Barthel, M. Schmidt and H. J. Gores, „Lithium bis[5-fluoro-2-olato-1-benzenesulfonato(2-)-O,O']borate(1-), a new anodically and cathodically stable salt for electrolytes of lithium-ion cells“, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2, L17-L20 (1998).
- 56 J. Barthel, A. Schmid and H. J. Gores, „A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes V. synthesis and properties of lithium bis[2,3-pyridinediolato(2-)-O,O']borate“, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1, 21-24 (2000).
- 57 M. Eberwein, A. Schmid, M. Schmidt, M. Zabel, T. Burgemeister, J. Barthel, W. Kunz and H. J. Gores, „Synthesis and Electrochemical Properties of Some Lithium Chelatophosphates“, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 7, A994-A999 (2003).
- 58 D. Aurbach, Editor, *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (1999).
- 59 J. Barthel, H. J. Gores, R. Neueder and A. Schmid, „Electrolyte solutions for technology - new aspects and approaches“, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 9, 1705-1716 (1999).
- 60 H. J. Gores and J. Barthel, „Non-aqueous electrolyte solutions. Promising materials for electrochemical technologies“, *Naturwissenschaften*, **70**, 10, 495-503 (1983).
- 61 J. Molenat, „Etude systematique de la conductivité à 25°C dans les solutions concentrées des halogenures alcalins“, *J. Chim. Phys.*, **66**, 825 (1969).
- 62 H. J. Gores and J. Barthel, „Conductance of salts at moderate and high concentrations in propylene carbonate-dimethoxyethane mixtures at temperatures from -45°C to 25°C“, *J. Solution Chem.*, **9**, 12, 939-954 (1980).
- 63 J. F. Casteel and E. S. Amis, „Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system“, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **17**, 1, 55-59 (1972).
- 64 J. Barthel, H. J. Gores and G. Schmeer, „The temperature dependence of the properties of electrolyte solutions. III. Conductance of various salts at high concentrations in propylene carbonate at temperatures from -45°C to +25°C“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 9, 911-920 (1979).
- 65 J. Barthel, H. J. Gores, G. Schmeer and R. Wachter, „Nonaqueous electrolyte solutions in chemistry and modern technology“, *Top. Curr. Chem.*, **111**, 33-144 (1983).
- 66 K. Xu, M. S. Ding and T. R. Jow, „Quaternary onium salts as nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors“, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 3, A267-A274 (2001).
- 67 P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- 68 H. Bruglachner, *Darstellung und Charakterisierung neuer Salze und Elektrolyte für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2000).

- 69 S. Jordan, *Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren. Synthesen und elektrochemische Untersuchungen, Diplomarbeit*, Universität Regensburg, (2000).
- 70 R. Wachter and J. Barthel, „Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften von Elektrolytlösungen, II. Bestimmung der Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 6, 634-642 (1979).
- 71 J. Barthel, R. Wachter and H. J. Gores, „Temperature dependence of conductance of electrolytes in nonaqueous solutions“, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 13, B. E. Conway and J. O. Bockris, Editors, 1-79, Plenum Publ. Corp., New York (1979).
- 72 E. S. Carl, *Neue Elektrolyte in organischen Carbonatlösungen zur Anwendung in sekundären Lithium-Ionen-Batterien, Dissertation*, Universität Regensburg, (1998).
- 73 J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder and R. Wachter, „Calibration of conductance cells at various temperatures“, *J. Solution Chem.*, **9**, 3, 209-219 (1980).
- 74 C. H. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- 75 EPCOS AG, „Produktdatenblatt UltraCap 120 F / 2.3 V“, http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/uc_01/b49200I1125q000.pdf.
- 76 EPCOS AG, „Produktdatenblatt UltraCap 200 F / 2.5 V“, http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/uc_01/b49400a2205q002.pdf.
- 77 K. Xu, S. P. Ding and T. R. Jow, „Toward reliable values of electrochemical stability limits for electrolytes“, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 11, 4172-4178 (1999).
- 78 K. Xu, M. S. Ding and T. R. Jow, „A better quantification of electrochemical stability limits for electrolytes in double layer capacitors“, *Electrochim. Acta*, **46**, 12, 1823-1827 (2001).
- 79 B. E. Conway, *Vortragsreihe vom 10.06. bis 14.06.*, an der Universität Regensburg, (2002).
- 80 W. G. Pell, B. E. Conway and N. Marincic, „Analysis of non-uniform charge/discharge and rate effects in porous carbon capacitors containing sub-optimal electrolyte concentrations“, *J. Electroanal. Chem.*, **491**, 1-2, 9-21 (2000).
- 81 E. Carl, *Persönliche Mitteilung*, Siemens, Erlangen.
- 82 F. Scholz, *Electroanalytical Methods*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002).
- 83 K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- 84 G. J. Hills, „Reference Electrodes in Nonaqueous Solutions“, in *Reference Electrodes, Theory and Practice*, D. J. Ives and G. J. Janz, Editors, Academic Press, New York (1969).
- 85 P. Henderson, *Z. Physik. Chem.*, **59** (1907).
- 86 G. Gritzner and J. Kuta, „Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents“, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 461 (1984).

- 87 A. Lewandowski, A. Szukalska and M. Galinski, „A reference electrode for aprotic media based on a silver(I) complex with cryptand 222“, *New J. Chem.*, **19**, 1259-1263 (1995).
- 88 W. A. Pleskow, *Usp. Khim.*, **16**, 254 (1947).
- 89 H. Strehlow, W. Knoche and H. Schneider, „Ionensolvationen“, *Ber. Bunsen-Ges.*, **77**, 760 (1973).
- 90 I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters and L. Phillips, „The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer“, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6713-6722 (1999).
- 91 A. W. Bott, „Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry“, *Current Separations*, **14**, 2 (1995),
<http://www.currentseparations.com/issues/14-2/cs14-2d.pdf>.
- 92 B. Burrows and R. Jasinski, „The Li/Li⁺ Reference Electrode in Propylene Carbonate“, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 4, 365-367 (1968).
- 93 E. Peled, „Chapter 3: Lithium Stability and Film Formation in Organic and Inorganic Electrolytes for Lithium Battery Systems“, in *Lithium Batteries*, J. P. Gabano, Editor, 43-73, Academic Press, London (1983).
- 94 W. A. Pleskow, „Electrode potentials in acetonitrile“, *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, **22**, 351-361 (1948).
- 95 K. Izutsu, I. M. Kolthoff, T. Fujinaga, M. Hattori and M. K. J. Chantooni, „Acid-Base Equilibria of Some Acids in Propylene Carbonate“, *Analytical Chemistry*, **49**, 3, 503-508 (1977).
- 96 <http://www.bioanalytical.com/>.
- 97 <http://www.corning.com/lightingmaterials/products/vycor.html>.
- 98 K. Izutsu, M. Ito and E. Sarai, „Silver-Silver Cryptate(2,2) Ion Electrode as a Reference Electrode in Nonaqueous Solvents“, *Analytical Sciences*, **1**, October, 341-344 (1985).
- 99 Y. Marcus, *Ion Solvation*, John Wiley & Sons, Chichester (1985).
- 100 M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, New York (1995).
- 101 N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim (1988).
- 102 *Abimed CA-06 Feuchtigkeitsbestimmungssystem Betriebsanleitung*, Abimed Analysentechnik GmbH, Raiffeisenstr. 3, 40736 Langenfeld, (1994).
- 103 A. F. Hollemann and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- 104 U. Lischka, U. Wietelmann and M. Wegner, „Lithium bis(oxalato)borate, method for its production and application“, Metallgesellschaft AG, Germany, **DE 19829030** (1999).

- 105 J.-C. Panitz, U. Wietelmann and M. Scholl, „Nonaqueous battery electrolytes containing organic liquids, lithium salts, and lithium bis(oxalato)borate“, Chemetall GmbH, Germany, **DE 10111410** (2002).
- 106 J.-C. Panitz, U. Wietelmann, U. Lischka and K. Schade, „Borchelatkomplexe, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung“, Chemetall GmbH, Germany, **DE 10108592 C1** (2002).
- 107 W. Xu and C. A. Angell, „LiBOB and its derivatives. Weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, 1, E1-E4 (2001).
- 108 K. Xu, S. Zhang, B. A. Poesse and T. R. Jow, „Lithium Bis(oxalato)borate Stabilizes Graphite Anode in Propylene Carbonate“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, 11, A259-A262 (2002).
- 109 K. Xu, S. Zhang, T. R. Jow, W. u. Xu and C. A. Angell, „Li[bis(oxalato)borate] as salt for lithium-ion batteries: a possible solution for high temperature operation“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, 1, A26-A29 (2002).
- 110 W. Xu, A. J. Shusterman, M. Videva, V. Velikov, R. Marzke and C. A. Angell, „Structures of Orthoborate Anions and Physical Properties of Their Lithium Salt Nonaqueous Solutions“, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 1, E74-E80 (2003).
- 111 J. Jiang and J. R. Dahn, „Comparison of the Thermal Stability of Lithiated Graphite in LiBOB EC/DEC and in LiPF₆ EC/DEC“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, 9, A180-A182 (2003).
- 112 K. Xu, U. Lee, S. Zhang, M. Wood and T. R. Jow, „Chemical Analysis of Graphite/Electrolyte Interface Formed in LiBOB-Based Electrolytes“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, 7, A144-A148 (2003).
- 113 K. Xu, S. Zhang and T. R. Jow, „Formation of the Graphite/Electrolyte Interface by Lithium Bis(oxalato)borate“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, 6, A117-A120 (2003).
- 114 G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni and S. P. Zing, „Brønsted Superacidity of HCl in a Liquid Chloroaluminate. AlCl₃-1-Ethyl-3-methyl-1*H*-imidazolium Chloride“, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 525-530 (1989).
- 115 K. Groß, *Transporteigenschaften des Systems 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid/AlCl₃ in LM verschiedener Klassen im Bereich hoher Verdünnung bis zur reinen Schmelze*, Dissertation, Universität Regensburg, (1993).
- 116 M. Ue, K. Ida and S. Mori, „Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors“, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 11, 2989-2996 (1994).
- 117 M. Moshkovich, Y. Gofer and D. Aurbach, „Investigation of the electrochemical windows of aprotic alkali metal (Li, Na, K) salt solutions“, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 4, E155-E167 (2001).
- 118 A. B. McEwen, E. L. Ngo, K. LeCompte and J. L. Goldman, „Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications“, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 5, 1687-1695 (1999).

- 119 P. Wasserscheid and W. Keim, „Ionic liquids - new „solutions“ for transition metal catalysis“, *Angewandte Chemie, International Edition*, **39**, 21, 3772-3789 (2000).
- 120 V. Hilarius, U. Heider and M. Schmidt, „Ionic liquids“, Merck Patent GmbH, Germany, **EP 1160249** (2001).
- 121 M. Ue, K. Shima, K. Ida and S. Mori, „Electrolytic solution containing boron for capacitor“, Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan, **JP 01194313** (1989).
- 122 H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine and J. W. Evans, „Aluminum Corrosion in Lithium Batteries - An Investigation Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance“, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 12, 4399-4407 (2000).
- 123 X. Wang, E. Yasukawa and S. Mori, „Electrochemical behavior of lithium imide/cyclic ether electrolytes for 4 V lithium metal rechargeable batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 11, 3992-3998 (1999).
- 124 X. Wang, E. Yasukawa and S. Mori, „Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes“, *Electrochim. Acta*, **45**, 17, 2677-2684 (2000).
- 125 M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto and M. Ishikawa, „Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries“, *Electrochim. Acta*, **47**, 17, 2787-2793 (2002).
- 126 A. B. McEwen, S. F. McDevitt and V. R. Koch, „Nonaqueous electrolytes for electrochemical capacitors: imidazolium cations and inorganic fluorides with organic carbonates“, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4, L84-L86 (1997).
- 127 M. Ue, M. Takeda, T. Takahashi and M. Takehara, „Ionic liquids with low melting points and their application to double-layer capacitor electrolytes“, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, 6, A119-A121 (2002).
- 128 J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, „Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids“, *J. Chem. Soc.*, 13, 965-967 (1992).
- 129 J. D. Holbrey and K. R. Seddon, „The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids and ionic liquid crystals“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2133-2139 (1999).
- 130 R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller and P. C. Trulove, "Dual Intercalating Molten Electrolyte Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 7, L73-L76 (1994).
- 131 J. Fuller, R. T. Carlin and R. A. Osteryoung, „The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties“, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 11, 3881-3886 (1997).
- 132 T. Nishida, Y. Tashiro and M. Yamamoto, „Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte“, *Journal of Fluorine Chemistry*, **120**, 2, 135-141 (2003).
- 133 K. R. Seddon, A. J. Carmichael and M. J. Earle, „Process for preparing ambient temperature ionic liquids“, Queen's University of Belfast, UK, **WO 0140146** (2001).
- 134 P. Bônhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, „Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts“, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168-1178 (1996).

- 135 J.-F. Huang, P.-Y. Chen, I.-W. Sun and S. P. Wang, „NMR evidence of hydrogen bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate room temperature ionic liquid“, *Inorg. Chim. Acta*, **320**, 7-11 (2001).
- 136 J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long and D. Haworth, „Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts“, *J. Chem. Soc.*, **3**, 299-300 (1994).
- 137 H.-G. Schweiger, *Entwicklung einer Präzisionstemperaturmessanlage zur schnellen Messung von Phasendiagrammen und chemische und elektrochemische Charakterisierung von Lithium-bis[oxalato(2-)]borat(1-)*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2002).
- 138 S. Berger, S. Braun and H.-O. Kalinowski, „¹⁹F-NMR-Spektroskopie“, in *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Vol. 4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York (1994).
- 139 J. S. Martin and F. Y. Fujiwara, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Hydrogen Fluoride in solution and in Bihalide Ions. Nuclear Spin Coupling in Strong Hydrogen Bonds“, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7632-7637 (1974).
- 140 C. Nanjundiah, J. L. Goldman, S. F. McDevitt and V. R. Koch, „Effect of co-solvents on capacitance measurements in ionic liquids“, in *Electrochemical Capacitors II*, F. M. Delnick, X. Andrieu, K. Naoi and D. Ingersoll, Editors, PV 96-25, pp. 301-312, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1997).
- 141 J. Xie and T. L. Riechel, „Electrochemistry of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride in acetonitrile“, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 8, 2660-2664 (1998).
- 142 R. Parsons, Editor, *Handbook of electrochemical constants*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
- 143 Y. Maletin, N. Strizhakova, V. Izotov, A. Mironova, V. Danilin and S. Kozachov, „Novel electrolytes for electrochemical double layer capacitors“, Superfarad Ltd., UK, **WO 9960587** (1999).
- 144 Y. A. Maletin, A. Mironova, B. Koval and V. V. Danilin, „Conductivity of concentrated solution of onium salts in polar aprotic solvents“, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Edition)*, **67**, 9-10, 6-8 (2001).
- 145 Shinozaki and Y. Yokoyama, „Electrolyte solution for electrolytic capacitor“, Nippon Chemi-Con Corp., Japan, **US 4762629** (1987).
- 146 L. B. Mrachkovskaya, K. F. Turchin and L. N. Yakhontov, „1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octanes with Functional Substituents or condensed with Benzene Rings“, *Chemistry of Heterocyclic compounds*, **2**, 272-275 (1976).