

Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien

**Entwicklung einer neuen Messmethode für
elektrochemische Untersuchungen an Elektroden mit der
EQCM**



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Dominik Johann Moosbauer
Regensburg 2010

Promotionsgesuch eingereicht am: 9.11.2010

Anleitung der Arbeit durch: Prof. Dr. H. J. Gores

Promotionsausschuss: Prof. Dr. G. Schmeer (Vorsitzender)

Prof. Dr. H. J. Gores (1. Gutachter)

Prof. em. Dr. Dr. h.c. J. Barthel (2. Gutachter)

Prof. Dr. J. Wegener (3. Prüfer)

- Für meine Familie -
Danke für alles

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit zwischen Oktober 2008 und November 2010 am Lehrstuhl für Physikalische und Theoretische Chemie an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg.

Nach dem Abschluss des Chemiestudiums an der Universität Regensburg zum Diplomchemiker und der Fertigstellung der Diplomarbeit mit dem Thema Doppelschichtkondensatoren wurden die Arbeiten für die Dissertation begonnen. Dabei bot sich mir die Chance, im Rahmen der Projekt-Initiative „Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zu arbeiten und mein Wissen im Gebiet der Energiespeicherung zu erweitern. Das Ziel in dem Projekt war es, die Forschung an Hochleistungsbatterien im Bereich der Elektrotraktion in Deutschland voranzutreiben und die Wettbewerbsfähigkeit von Lithium-Ionen-Batterien als Energiespeicher in Automobilen zu verbessern.

Die Arbeitsgruppe „Elektrochemie und Elektrolyte“ von Prof. H. J. Gores, in der diese Arbeit entstand, ist Teil dieser Initiative und gehört der Projektgruppe P9 „Neue Elektrolyte für höhere Leistung, Lebensdauer und Sicherheit von wiederaufladbaren Lithium-Batterien“ an. Anfängliche Schwerpunkte der Arbeitsgruppe bestanden in der Synthese von neuen Lithiumsalzen und Ionenischen Flüssigkeiten sowie deren elektrochemische und physikalische Charakterisierung. Diese Messungen führten schließlich zu den Arbeiten dieser Dissertation. Aus den ersten Stabilitätsmessungen an einfachen Elektrodenmaterialien entstand die Idee der Weiterentwicklung und Kombination mit zusätzlichen Untersuchungsmethoden, wie z.B. der elektrochemischen Quarzmikrowaage, die in dieser Arbeitsgruppe entwickelt wurde. Das Ziel der Arbeit war dabei eine detailliertere Untersuchung von Elektrodenmaterialien.

Meinem Doktorvater Prof. H. J. Gores danke ich dabei für die aufopferungsvolle Unterstützung und den stetigen Einsatz für jeden einzelnen seiner Schützlinge. Ohne seine Hartnäckigkeit wäre so manches schon aus dem Ruder gelaufen.

Ich danke meinen Kollegen der Arbeitsgruppe, Marius Amereller, Robert Hartl, Peter Hauner, Alexander Maurer, Tanja Schedlbauer, Dr. Christian Schreiner, Tobias Simbeck, Christoph Stock, Gottfried Suppan, Dr. Franz Wudy, Dr. Manfred Wühr und Sandra Zugmann, für die angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit. Weiters danke ich auch den Mitarbeitern des Lehrstuhls und Prof. Kunz, der die Räumlichkeiten zur Verfügung stellte.

Ich danke den Kooperationspartnern der DFG-Projekt-Initiative für die Bereitstellung diverser Elektrodenmaterialien und insbesondere für ihre fachliche Kompetenz. Dabei sind auch Freundschaften entstanden, die die Arbeit in diesem Projekt deutlich angenehmer und produktiver machten.

Zu erwähnen sind hier vor allem Rene Schmitz, Ralph Schmitz und Alexandra Lex-Balducci der Universität Münster, die unter der Leitung von Prof. M. Winter arbeiten.

Ich danke auch Wolfgang Haselrieder vom Institut für Partikeltechnik (iPAT) Braunschweig unter der Leitung von Prof. A. Kwade.

Des Weiteren möchte ich auch Alexander Thomas vom Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden unter der Leitung von Dr. H. Ehrenberg für die Präparation mehrerer Schwingquarze und der Bereitstellung von Aktivmaterialien für Kathoden danken.

Ebenso danke ich Michaela Memm vom Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden Württemberg (ZSW) in Ulm unter der Leitung von Dr. M. Wohlfahrt-Mehrens für die Bereitstellung von Kathodenmaterialien.

Im Rahmen dieser Arbeit sei auch den Werkstätten der Universität Regensburg, der Feinmechanik, den Elektronikern und der Glasbläserei, für ihre Mühen und gute Zusammenarbeit gedankt, die diverse Messzellen und Bauteile anfertigen mussten.

Zum Schluss danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung meiner Stelle im Rahmen der Projektinitiative „Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien“ (PAK 177) während der letzten beiden Jahre.

Inhaltsverzeichnis

Akronyme und Abkürzungen	11
Symbole	13
1. Einleitung und Motivation	17
2. Die Lithium-Ionen-Batterie	21
2.1. Prinzip und Aufbau	21
2.2. Der Elektrolyt	23
2.2.1. Das Lithiumsalz	24
2.2.2. Das Lösemittel	27
2.2.3. Additive	29
2.3. Die Anode	31
2.4. Die Kathode	34
2.5. Der Separator	37
3. Experimentelle Methoden	39
3.1. Die Impedanzspektroskopie	39
3.1.1. Grundlagen	39
3.2. Die Cyclovoltammetrie	41
3.2.1. Grundlagen	41
3.2.2. Apparativer Aufbau	42
3.3. Die Dichtemessung	44
3.3.1. Grundlagen	44
3.3.2. Durchführung der Messung	44
3.4. Die Leitfähigkeitsmessung	46
3.4.1. Grundlagen	46
3.4.2. Apparativer Aufbau	50
3.4.2.1. Die Thermostatenanlage	50
3.4.2.2. Die Leitfähigkeitsmessbrücke	51
3.4.2.3. Die Leitfähigkeitszelle	52

3.4.3.	Durchführung der Messung	53
3.4.3.1.	Bestimmung der Wechselspannungsfrequenz . .	54
3.4.3.2.	Bestimmung der Zellkonstante	54
3.5.	Die Quarzmikrowaage - QCM	56
3.5.1.	Theoretische Grundlagen	56
3.5.1.1.	Der Piezoeffekt	56
3.5.1.2.	Der inverse Piezoeffekt	57
3.5.1.3.	Die elektrische und mechanische Modellierung des Schwingverhaltens	57
3.5.1.4.	Das Frequenzverhalten eines Schwingquarzes . .	61
3.5.2.	Die elektrochemische Quarzmikrowaage - EQCM . .	73
3.5.2.1.	Kopplung zur EQCM	73
3.5.2.2.	Messparameter	74
3.5.2.3.	Apparativer Aufbau	76
4.	Messungen und Ergebnisse	79
4.1.	Materialien und Geräte	79
4.2.	Leitfähigkeitsmessungen	81
4.2.1.	Lösungen reiner Salze	81
4.2.2.	Einfluss von IL-Additiven auf die Leitfähigkeit	86
4.3.	Löslichkeitsmessungen von Lithiumsalzen	92
4.3.1.	Temperierbare Messzelle	92
4.3.2.	Messdurchführung	94
4.3.3.	Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen	95
4.4.	CV-Messungen an Aluminium	98
4.4.1.	Grundlegendes	98
4.4.2.	Die elektrochemische Stabilität von Aluminium . . .	99
4.4.3.	Der Einfluss von ILs auf die elektrochemische Stabilität von Aluminium	101
4.5.	EQCM-Messungen an Elektrodenmaterialien	103
4.5.1.	1. Schritt: Korrosionsmessungen an kommerziell erhältli- chen Al-Quarzen	104
4.5.1.1.	Impedanzmessungen an einfachen Schwingquarzen	104
4.5.1.2.	Ergebnisse der EQCM-Messungen an Al-Quarzen	107
4.5.2.	2. Schritt: Korrosionsmessungen an Folien-Quarzen . . .	112
4.5.2.1.	Präparation der Quarze	112
4.5.2.2.	Impedanzmessungen an Folien-Quarzen	114

4.5.2.3. Ergebnisse der EQCM-Messungen an Al-Folien- Quarzen	116
4.5.3. 3. Schritt: Messungen an Aktivmaterialien	127
4.5.3.1. Schwierigkeiten	127
4.5.3.2. Dezentrale Immobilisierung	129
4.5.3.3. Ergebnisse der EQCM-Messungen an Aktivma- terialien	130
5. Zusammenfassung oder „Was ist neu in dieser Arbeit?“	137
5.1. Zielsetzung der Arbeit	137
5.2. Überblick über die Arbeit	139
5.3. Ausblick	142
6. Veröffentlichungen, Poster und Vorträge	143
6.1. Veröffentlichungen	143
6.2. Poster	144
6.3. Vorträge	146
A. Anhang	147
Literaturverzeichnis	157

Akronyme und Abkürzungen

BEV	Batterie-Elektrofahrzeug, engl. “Battery-Electric-Vehicle”
BVD	Butterworth-van-Dyke
CE	Gegenelektrode, engl. “Counter Electrode”
CV	Cyclovoltammetrie, engl. “Cyclic Voltammetry”
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie, engl. “Electrochemical Impedance Spectroscopy”
EQCM	Elektrochemische Quarzmikrowaage, engl. “Electrochemical Quartz Crystal Microbalance”
HEV	Hybrid-Elektrofahrzeug, engl. “Hybrid-Electric-Vehicle”
HV	Hochvakuum
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekopeltem Hochfrequenzplasma, engl. “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”
IL	Ionische Flüssigkeit, engl. “Ionic Liquid”
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
mpe	Durchschnittliche Massenänderung pro Elektron, engl. “Equivalent weight change per mole of electrons”
OCP	Open Circuit Potential
PEEK	Polyetheretherketon
PHEV	Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeug, engl. “Plug-in-Hybrid-Electric-Vehicle”
QCM	Quarzmikrowaage, engl. “Quartz Crystal Microbalance”
RE	Referenzelektrode, engl. “Reference Electrode”
RTIL	Raumtemperatur-IL, engl. “Room Temperature Ionic Liquid”
SEI	Solid Electrolyte Interface
SHE	Standardwasserstoffelektrode, engl. “Standard Hydrogen Electrode”

WE	Arbeitselektrode, engl. "Working Electrode"
γ -BL	γ -Butyrolacton
bmpl bob	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(oxalato)borat
bmpl fap	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat
bmpl ntf	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulphonyl)imid
bmpl tfa	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluormethansulphonat
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethoxyethan
DMM	Dimethoxymethan
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
hmim ntf	1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulphonyl)imid
LiAlCl ₄	Lithiumtetrachloroaluminat
LiAsF ₆	Lithiumhexafluorarsenat
LiBOB	Lithiumbis(oxalato)borat
LiClO ₄	Lithiumperchlorat
LiDFOB	Lithiumdifluormono(oxalato)borat
LiBF ₄	Lithiumtetrafluorborat
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LiTfa	Lithiumtrifluormethansulphonat
LiTFSI	Lithiumbis(trifluormethylsulphonyl)imid
PC	Propylencarbonat
P(h3)t bob	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(oxalato)borat
P(h3)t fap	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat
P(h3)t ntf	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluormethylsulphonyl)imid
THF	Tetrahydrofuran

Symbole

Λ	molare Leitfähigkeit, Äquivalentleitfähigkeit
Λ_0	molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
Θ	Scherwinkel
ε	Permittivität
η	Viskosität
κ	spezifische Leitfähigkeit ¹
κ_{max}	maximale spezifische Leitfähigkeit
λ_0	Wellenlänge der Transversalwelle
μ	molare Konzentration bei der maximalen spezifischen Leitfähigkeit κ_{max}
μ_Q	Schermodul von Quarz
ω	Kreisfrequenz
φ	Phasenwinkel
ρ	Dichte
ρ_Q	Dichte von Quarz
ρ_{spez}	spezifischer Widerstand
τ	Scherspannung
ϑ	Temperatur
ϑ_{Flp}	Flammpunkt
ϑ_{Smp}	Schmelzpunkt
ϑ_{Sdp}	Siedepunkt
ϑ_{Zers}	Zersetzungspunkt
A	Oberfläche
C	Kapazität
C_f	Kalibrierfaktor der speziellen Sauerbrey-Gleichung
E	Energie
E	elektrisches Feld
E	Elektrodenpotential

¹Laut IUPAC sind neben κ auch die Symbole γ und σ erlaubt [1].

E_{Ox}	Oxidationspotential
E_{Pit}	Korrosionspotential, engl. “Pitting Potential” oder “Protection Potential”
E_{Red}	Reduktionspotential
F	Faradaykonstante
F	Kraft
G	Leitwert, Leitfähigkeit
I	elektrischer Strom
j	Stromdichte
I_{\sim}	Wechselstrom
K_{el}	elektrische Kraft
K_R	Reibungskraft
K_{Zelle}	Zellkonstante der Leitfähigkeitszelle
L	Induktivität
M	molare Masse
P	Leistung
$Q_{\Delta f}$	spezieller Qualitätsfaktor
Q_E	allgemeiner Qualitätsfaktor
R	elektrischer Widerstand
T	Schwingungsdauer
U	elektrische Potentialdifferenz, Spannung
U_{\sim}	Wechselspannung
V	Volumen
Z	Impedanz
Z'	reale Impedanz
Z''	imaginäre Impedanz
Z_{dyn}	Impedanz des dynamischen Zweigs des BVD-Schaltbildes
Z_{stat}	Impedanz des statischen Zweigs des BVD-Schaltbildes
a	Beschleunigung
c	molare Konzentration
d_Q	Dicke des Schwingquarzes
f	Frequenz
f_0	Grundresonanzfrequenz des Schwingquarzes
f_p	Parallelresonanzfrequenz des Schwingquarzes
f_s	Serienresonanzfrequenz des Schwingquarzes
f_{\sim}	Wechselspannungs frequenz

k	Federkonstante
l	Leiterlänge
m	Masse
m	molale Konzentration
m^*	molale Sättigungskonzentration
r	Reibungskoeffizient
u	elastische Verschiebung des Quarzes aufgrund der Scher-spannung
v	Fließgeschwindigkeit eines flüssigen Mediums
v	Potentialvorschubgeschwindigkeit
v_Q	Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversalwelle
w	Massenanteil
z	Ladungszahl

1. Einleitung und Motivation

Nichts ist unmöglich, solange man es sich vorstellen kann.

(Prof. Hubert J. Farnsworth (* 2841),
Futurama, US-amerikanische Zeichentrickserie, 2/24)

Lithium-Ionen-Batterien (LIBn) sind im alltäglichen Gebrauch kaum mehr wegzudenken. In den verschiedensten Geräten werden sie als Energiespeicher verwendet und der Markt für Lithium-Ionen-Batterien wächst ständig weiter [2]. Herkömmliche Nickelmetallhydrid- (NiMH) oder NiCd-Batterien, die unter anderem in portablen Musikplayern Anwendung fanden, sind nun aufgrund ihrer schlechten Umweltverträglichkeit bzw. ihrer geringeren Energiedichte weitestgehend durch LIBn ersetzt. In Mobilfunktelefonen und Notebooks haben sie die wässrigen Systeme bereits vollkommen verdrängt. Das Anwendungsspektrum von LIBn reicht jedoch über das Feld von Kleinanwendungen hinaus. In der Automobilindustrie rückt ihr Einsatz immer weiter in den Vordergrund. Der Übergang von Kleinanwendungen zu großen und leistungsstarken Batterien, wie z.B. für die Elektrotraktion, ist jedoch nicht so trivial. Es müssen viele Aspekte beachtet werden. Um eine konkurrenzfähige Alternative zu Verbrennungsmotoren zu schaffen, müssen Energie- und Leistungsdichte sowie die Sicherheit der Batterien stetig verbessert werden.

Dabei sind Elektromotoren in Automobilen bereits im 19. Jahrhundert zum Einsatz gekommen. Der US-Amerikaner Thomas Davenport konstruierte 1835 einen Motor für das erste elektrisch angetriebene Fahrzeug der Welt und reichte 1837 schließlich auch das erste Patent für einen Elektromotor ein [3]. Die Modelllok kam jedoch nur auf einem Schienenkreis von gut einem Meter Durchmesser zum Einsatz und konnte sich nicht gegen den Dampfantrieb durchsetzen. 1851 konstruierte der US-Amerikaner Charles Grafton Page die erste „richtige“ Elektrolok, die eine Spitzengeschwindigkeit von 24 km h^{-1} erreichte [4]. Den Grundstein aber für die Entwicklung von Elektrofahrzeugen legte der Franzose

Gaston Planté, als er 1860 mit dem Bleiakkumulator die erste wiederaufladbare Batterie erfand [5, 6]. 1881 folgte das erste Elektroauto der Welt mit einer wiederaufladbaren Batterie, das der Franzose Gustave Trouvé auf der Pariser Elektrizitätsausstellung vorstellt [7]. Das dreirädrige Gefährt erreichte damals eine Spitzengeschwindigkeit von 12 km h^{-1} . 1900 stellte Ferdinand Porsche sein 2,5 PS Modell vor, das bereits über einen Radnabenmotor verfügte [8]. Dadurch waren keine mechanischen Elemente und energieintensiven Getriebe zur Kraftübertragung mehr erforderlich. Eine weitere Neuerung an diesem Modell war die Kombination von Elektromotor und Verbrennungsmotor, mit der man größere Reichweiten erzielen konnte als mit einfachen Elektromotoren. Dieses Konzept wird auch heute wieder aufgegriffen, in sog. Hybrid-Elektrofahrzeugen.

Die Zeit um den Jahrhundertwechsel war dann auch die Blütezeit der Elektroautos. Obwohl bereits Automobile mit Verbrennungsmotoren auf dem Markt waren, wurde er dennoch von Elektroautos angeführt. Dieser Vorsprung schmolz jedoch Anfang des 20. Jahrhunderts und der Verbrennungsmotor konnte durch stetige Weiterentwicklungen und aufgrund des billigen Ölpreises die Spitzenposition übernehmen und den Elektromotor verdrängen. Der Elektroantrieb verlor zu einem Nischenprodukt und die Produktion kam fast zum Erliegen. Erst nach der Ölkrisen in den 70er Jahren und dem Golfkrieg Anfang der 90er Jahre stieg wieder das Interesse an Elektroautos. Zudem wurden große Fortschritte in der Batterietechnologie erzielt, als die ersten wiederaufladbaren LIBs auf den Markt kamen [9, 10]. Seither nimmt die Forschung weiter zu und es wird viel Geld investiert [11]. Elektroautos gelten als die zukunftsträchtigste Technologie im Automobilbereich. Als bevorzugteste und vielversprechendste Energiespeicher gelten dabei Lithium-Ionen-Batterien.

Als erstes Konzept wurde das bereits von Ferdinand Porsche angewendete Prinzip [8] aus einer Kombination von Elektroantrieb und Verbrennungsmotor umgesetzt, man spricht von sog. Hybrid-Elektrofahrzeugen (engl. “Hybrid-Electric-Vehicles”, HEVs) [12]. Bei Kurzstrecken oder im Stadtverkehr kann das Auto mit dem Elektroantrieb allein fahren. Wird mehr Leistung benötigt, schaltet sich zum Elektroantrieb der Verbrennungsmotor dazu. Beim Beschleunigungsvorgang kommen somit beide Antriebe zum Einsatz, während die bei Bremsvorgängen gewonnene Energie dem elektrochemischen Energiespeicher zugeführt und dieser so aufgeladen wird. Kraftstoffreduktion und ein reduzierter Energieverbrauch durch Rückgewinnung während des Bremsvorgangs sind die wesentlichen Vorteile dieser Technik. Nachteile sind die technische Komplexität solcher Systeme und die damit verbundene Gewichtszunahme des Fahrzeugs.

Eine Erweiterung zu dieser Technik stellen die Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (engl. “Plug-in-Hybrid-Electric-Vehicles”, PHEVs) dar, bei denen der Elektroantrieb extern am Stromnetz geladen werden kann. Damit können auch längere Strecken rein elektrisch zurückgelegt werden. Auch wenn die elektrische Reichweite der Batterien nicht sehr groß ist, so können doch deutliche Einsparungen beim Spritverbrauch erzielt werden [13]. Mit einem durchschnittlichen Energieinhalt von 15 kWh ist so eine Reichweite von 100 km rein elektrisch möglich [14].

Batterie-Elektrofahrzeuge (engl. “Battery-Electric-Vehicles”, BEVs) stellen in dieser Kette das Endglied dar [12, 15]. Diese Fahrzeuge werden ohne zusätzlichen Verbrennungsmotor und nur durch einen reinen Elektroantrieb betrieben. Die Vorteile bei diesem System liegen auf der Hand. Da keine Treibstoffverbrennung stattfindet, sinkt die Abgasproduktion auf Null — rechnet man nicht den Aufwand für die Stromgewinnung dazu. Ziel ist es daher, den Strom aus regenerativen Systemen wie Windkraft oder Solarenergie zu gewinnen. Auch bei BEVs kann die Batterie wieder extern geladen werden und durch effektive Energierückgewinnung können die Energiekosten weiter deutlich gesenkt werden. Zudem ist die Lärmelastigung durch BEVs im Vergleich zu Verbrennungsmotoren deutlich geringer. Die Entwicklung von marktfähigen Batterien steckt aber noch in den Kinderschuhen. Die maximalen Reichweiten sind noch sehr gering, sie liegen bei ca. 100 km, neueste Modelle erreichen bis zu 150 km mit einem rein elektrisch betriebenen Antrieb [16, 17]. Lange Ladezeiten von mehreren Stunden und eine hohe Temperaturempfindlichkeit sind immer noch große Probleme. Bisher auf dem Markt befindliche Systeme sind daher noch sehr teuer und die Branche ist auf hohe Subventionen angewiesen.

Derzeit gibt es jedoch viel Engagement, die Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit dieser Batterien zu erhöhen, sei es durch Verbesserungen am Elektrolyten oder auch an den Elektrodenmaterialien. Derzeit sind LIBn noch zu teuer und zu leistungsschwach, um sich auf dem Markt gegenüber konventionellen Antrieben wie dem Verbrennungsmotor vollständig durchzusetzen, auch wenn die Rohölpreise in Zukunft weiter steigen werden [18]. Wirtschaft und Politik müssen zusammenarbeiten, um eine ausreichende Infrastruktur aufzubauen, sei es ein flächendeckendes Netz für Ladestationen, eine ausreichende Energieversorgung oder die Förderung von Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet in Deutschland. Damit sich Lithium-Ionen-Batterien auch als Energiespeicher in Automobilen durchsetzen können, müssen noch große Anstrengungen unternommen werden.

2. Die Lithium-Ionen-Batterie

2.1. Prinzip und Aufbau

Das Prinzip der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) beruht in der reversiblen Insertion und Extraktion von Lithiumionen in Aktivmaterialien durch elektrochemische Redoxreaktionen.

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie. Diese besteht aus der Anode und der Kathode, an denen die elektrochemischen Prozesse während des Ladens und Entladens stattfinden. Beide Elektroden sind durch Stromableiter elektrisch über einen Verbraucher miteinander verbunden. Der Elektrolyt dient dabei als Ionenleiter für die Lithiumionen und schließt den Stromkreis. Der Separator verhindert einen direkten Kontakt zwischen den Elektroden und somit einen Kurzschluss.

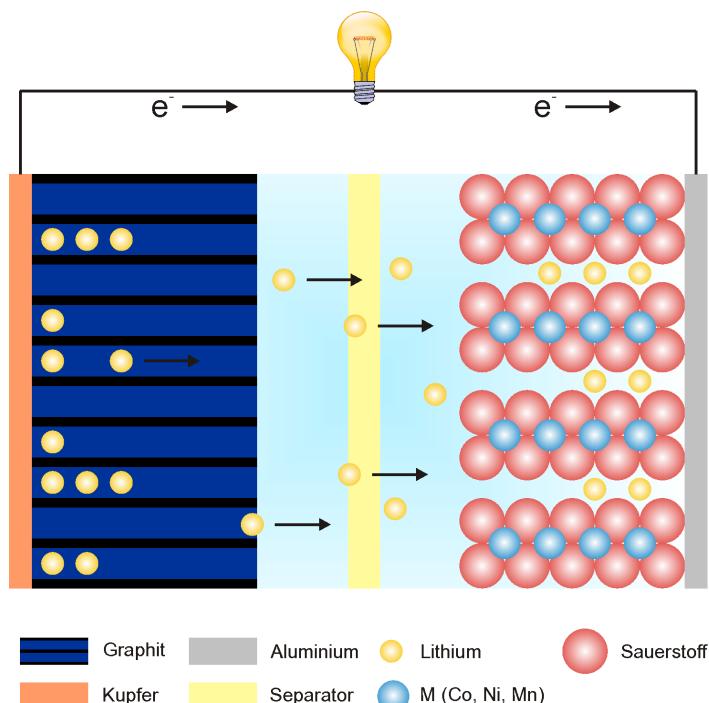
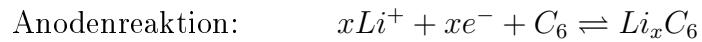


Abbildung 2.1.: Schema einer Lithium-Ionen-Batterie während des Entladevorgangs. Beim Laden findet der umgekehrte Prozess statt.

2. Die Lithium-Ionen-Batterie

Beim Ladevorgang findet an der Anode¹ die Reduktion statt, Lithiumionen werden in das Material interkaliert. An der Kathode findet währenddessen durch Oxidation des Aktivmaterials die Extraktion von Lithiumionen statt.



Die durch das Laden im System gespeicherte Energie kann anschließend wieder genutzt werden, indem die Batterie an einen externen Verbraucher angeschlossen wird. Während des Entladevorgangs finden die elektrochemischen Prozesse an den Elektroden in umgekehrter Richtung statt.

In diesem Kapitel soll nun etwas näher auf die einzelnen Komponenten der Lithium-Ionen-Batterie eingegangen werden.

¹Die Bezeichnungen für die beiden Elektroden beziehen sich auf den Entladevorgang, bei dem an der Kathode die Reduktion und an der Anode die Oxidation stattfindet. Die beiden Bezeichnungen werden auch beim Ladevorgang beibehalten.

2.2. Der Elektrolyt

Als Elektrolyt bezeichnet man die Lösung eines Leitsalzes in Lösemitteln oder Ionischen Flüssigkeiten. Er dient dazu, den Ionentransport zwischen den beiden Elektroden zu gewährleisten und den elektrischen Stromkreis so zu vervollständigen. In LIBn gibt es unterschiedliche Arten von Elektrolyten. Neben Feststoff- und Polymerelektrolyten, bei denen das Salz in Makromolekülen gelöst bzw. der Elektrolyt in einer Polymermatrix eingebettet ist, gibt es noch Flüssig-Elektrolyte. Das Lithiumsalz wird dabei in einem flüssigen Lösemittel vollständig gelöst. Flüssig-Elektrolyte können wiederum in zwei Gruppen unterteilt werden, in wässrige und nicht-wässrige Elektrolyte¹. Ein guter Elektrolyt muss folgende Eigenschaften erfüllen:

- Löslichkeit

Grundvoraussetzung für Salze flüssiger Elektrolyte ist eine gute Löslichkeit. Dazu muss die Gitterenergie zwischen dem Anion und dem Kation gering sein. Daher können auch nur polare Lösemittel mit Carbonyl-, Nitril- oder Sulphonylgruppen verwendet werden. Das Lösemittel muss eine hohe Permittivität ϵ besitzen.

- Elektrochemische Stabilität

Der Elektrolyt muss im Arbeitsbereich der beiden Elektroden, der zwischen 0 V und ca. 4,5 V vs. Li/Li⁺ liegt, elektrochemisch stabil sein. Innerhalb dieses Potentialbereichs darf sich der Elektrolyt nicht irreversibel zersetzen. Das sog. Spannungsfenster wird begrenzt vom Oxidationspotential E_{Ox} und dem Reduktionspotential E_{Red} . Sowohl die Energie E als auch die Leistung P sind davon direkt proportional abhängig.

$$E = UIt = UQ \quad (2.1)$$

$$P = UI \quad (2.2)$$

- Ionenmobilität

Für eine hohe Ionenbeweglichkeit muss die Ionenassoziation zwischen dem Lithium-Kation und dem dazugehörigen Anion gering sein. Dies kann durch eine hohe Ladungsverteilung am Anion erreicht werden, z.B. durch elektronenziehende Reste, die die negative Ladung verschmieren. Durch

¹Da in dieser Arbeit ausschließlich mit nicht-wässrigen Flüssig-Elektrolyten gearbeitet wird, wird auf die anderen Elektrolyttypen nicht näher eingegangen.

Vergrößern der Anionen und einer stärkeren Abschirmung der negativen Ladung kann die Assoziation zum Lithiumion weiter gesenkt werden. Die freien Ionen müssen aber auch eine hohe Beweglichkeit in dem Lösemittel besitzen (hohe spezifische Leitfähigkeit κ), um einen schnellen Ladungstransfer zu gewährleisten. Die Lösemittel dürfen daher keine hohe Viskosität η besitzen.

- Inertheit

Der Elektrolyt darf nicht mit den einzelnen Batterieelementen, z.B. mit den Stromableitern der Elektroden oder dem Separator, reagieren. Nebenreaktionen und daraus resultierende Verunreinigungen können zu weiteren irreversiblen Reaktionen an den beiden Elektroden führen, die die Leistungsfähigkeit deutlich verringern.

- Thermische Stabilität

Salz und Lösemittel dürfen sich nicht bei höheren Temperaturen zersetzen und bei zu niedrigen Temperaturen erstarren. Beim Einsatz in Automobilen werden die LIBn extremen Temperaturänderungen ausgesetzt. Im Sommer heizt sich das Auto stark auf und im Winter muss es Minusgrade standhalten. Thermische Zersetzungprodukte können zu erheblichen Leistungsverlusten und Schäden an der Zelle führen, nicht-wässrige Lösemittel können sich entzünden. Bei niedrigen Temperaturen muss eine ausreichende Ionenmobilität gewährleistet werden.

- Wirtschaftlichkeit

Die Herstellungskosten von Salzen und Lösemitteln dürfen nicht zu hoch sein, da sonst die Wettbewerbsfähigkeit auf dem Markt sinkt.

- Toxizität

Der Elektrolyt darf im Falle eines Austritts aus der Zelle nicht für Mensch und Umwelt gefährlich sein.

2.2.1. Das Lithiumsalz

Die obige Auflistung zeigt die Minimalanforderungen von Elektrolyten für LIBn. Jedoch werden von einem Salz nicht alle Anforderungen gleichzeitig erfüllt. Werden z.B. die Anionen vergrößert, um die Ionenassoziation zu verringern, nimmt die Leitfähigkeit aufgrund der stärkeren Behinderung der Anionen ab. Zudem wird die Löslichkeit solcher Salze oft deutlich verringert. Die Herstellung und

die Kosten komplexer Salze sind aufwendig und teuer. Aus den unterschiedlichen Lithiumsalzen muss daher für jede Anwendung das passende Salz gefunden werden. Nicht alle eignen sich für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien, vor allem nicht für Hochleistungsbatterien im Automobilsektor. Es muss daher ein Kompromiss gefunden werden. Tabelle 2.1 fasst die Eigenschaften einiger Lithiumsalze zusammen.

Die einfachste Lösung wäre, simple Lithiumsalze wie Lithiumhalogenide (z.B. LiF, LiCl) oder gar Lithiumoxid (LiO_2) zu verwenden, die in großem Maßstab und kostengünstig erhältlich sind. Der Einsatz scheitert jedoch an ihrer geringen Löslichkeit in nicht-wässrigen Lösemitteln. LiF zum Beispiel besitzt in THF nur eine maximale Löslichkeit von $0,09 \text{ mmol L}^{-1}$ [19].

Andere Salze, wie z.B. Lithiumaluminiumhalogenide (LiAlX_4 , $X = \text{F}, \text{Cl}, \dots$), sind aufgrund ihrer starken Lewis-Säure AlX_3 nicht für den praktischen Einsatz geeignet, da sie sowohl mit den nicht-wässrigen Lösemitteln als auch mit den Batteriekomponenten reagieren. Weitere Salze, die auf starker Lewis-Acidität basieren, sind Lithiumtrifluormethansulphonat (LiTfa) [20] und Lithiumbis(trifluormethylsulphonyl)imid (LiTFSI) [21]. Beide besitzen eine große thermische und elektrochemische Stabilität, sind nicht toxisch und auch unempfindlich gegenüber Hydrolyse. Jedoch ist ihr praktischer Einsatz in LIBn nicht möglich, da deren Anionen sehr reaktiv sind und zu erheblichen Korrosionsreaktionen an Stromableitermaterialien wie z.B. Aluminium [22] führen.

Daher verringerte man die Lewis-Acidität und entwickelte Lithiumsalze mit koordinierten Anionen. Die Salze überzeugten mit sehr guten Löslichkeiten und elektrochemischen Stabilitäten, wie z.B. Lithiumperchlorat (LiClO_4), Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumhexafluorarsenat (LiAsF_6) oder Lithiumhexafluorphosphat (LiPF_6). Die hohe Reaktivität des Perchlorats (ClO_4^-) [23, 24] bzw. die sehr geringe Leitfähigkeit von LiBF_4 [25] ermöglichen aber nur beschränkte Einsatzmöglichkeiten in Batterieanwendungen. LiAsF_6 scheidet wegen seiner Toxizität für den kommerziellen Gebrauch aus [26], da durch die Reduktion des kaum bedenklichen As(V) zu As(III) und As(0) sehr giftige Produkte entstehen. Selbst LiPF_6 ist mit seiner geringen thermischen Stabilität¹ in Lösung [30, 31] und seiner hohen Hydrolyseempfindlichkeit [32, 33] kein optimaler Kandidat. Es kann aber in seiner Gesamtheit, mit hoher Leitfähigkeit, guten Passivierungseigenschaften und hoher elektrochemischer Stabilität, überzeugen und ist derzeit das gebräuchlichste Salz in der Industrie [34, 35].

¹Die Werte für die thermischen Stabilitäten sind in der Literatur teilweise sehr unterschiedlich [27–29].

Tabelle 2.1.: Physikalische und elektrochemische Eigenschaften von Lithiumsalzen und ihren Lösungen.

Name	Anion	M g mol ⁻¹	E_{Ox} V	ϑ_{Zers} °C	κ mS cm ⁻¹	Korr. ¹
LiAlCl ₄		175,73	4,0 ^{2a}	-	1,7 ^{4a}	Ja
LiClO ₄		106,39	5,1 ^{2b}	≈240 ^{3a}	5,6 ^{4b}	Nein
LiAsF ₆		195,85	4,3 ^{2c}	150 ^{3b}	5,7 ^{4b}	Nein
LiPF ₆		151,91	5,5 ^{2d}	80 ^{3c} - 190 ^{3d}	5,8 ^{4b}	Nein
LiBF ₄		93,75	5,6 ^{2d}	>320 ^{3a}	3,4 ^{4b}	Nein
LiDFOB		143,77	5,0 ^{2e}	≈300 ^{3e}	4,3 ^{4c}	Nein
LiBOB		193,79	4,5 ^{2f}	>300 ^{3c}	3,4 ^{4d}	Nein
LiTfa		156,01	4,8 ^{2g}	≈240 ^{3a}	1,7 ^{4b}	Ja
LiTFSI		287,08	5,2 ^{2g}	≈240 ^{3a}	5,1 ^{4b}	Ja

¹ Korrosion von Aluminium.

² an GC vs. Li/Li⁺; a) in SO₂ [36]; an Pt vs. Li/Li⁺; b) in PC [37], c) in 2-Me-THF [38], d) in EC/γ-BL (1/1) [39], e) in EC/DEC (3/7) [40], f) in PC [41], g) in PC [42].

³ a) in PC [27], b) in EC/2-Me-THF (1/1) [43], c) in EC/EMC/DEC (1/1/1) [31], d) in PC [44], e) als IL [45].

⁴ bei 25 °C: a) 0,1 M in PC [46], b) 1 M in PC [47] c) 0,8 M in PC/EC/EMC (1/1/3) [48], d) 1 M in PC [49].

2.2.2. Das Lösemittel

Als Lösemittel für LIBn können nur nicht-wässrige Lösemittel verwendet werden. Im Vergleich zu Wasser besitzen diese eine deutlich größere elektrochemische Stabilität. Da die meisten Lithiumsalze außerdem in Wasser hydrolysieren, macht sie ihr Einsatz unverzichtbar. Nicht-wässrige Lösemittel lassen sich in zwei Gruppen unterteilen, in Ester und Ether, die man wieder in zyklische und nicht-zyklische Lösemittel unterteilen kann. Tabelle 2.2 fasst die wichtigsten Parameter der gebräuchlichsten Lösemittel zusammen.

Eine wichtige Eigenschaft für Lösemittel ist vor allem die Fähigkeit, das Salz ausreichend zu lösen. Voraussetzung dafür ist eine hohe Permittivität ϵ , die vor allem zyklische Ester aufweisen, wie z.B. Ethylenkarbonat (EC), Propylenkarbonat (PC) oder γ -Butyrolacton (γ -BL). Ein Nachteil dieser Lösemittel ist jedoch ihre höhere Viskosität η , EC besitzt zudem einen hohen Schmelzpunkt von 36,4 °C. Sowohl der Temperaturbereich als auch die Mobilität der Ionen sind damit eingeschränkt, was wiederum Auswirkungen auf die Leistung der Zelle hat. Um dieses Problem zu lösen, werden Lösemittelgemische verwendet. Durch Zugabe von nicht-zyklischen Estern (z.B. DMC, DEC, EMC) bzw. Ethern (DMM, DME), die allesamt sehr niedrige Schmelzpunkte und Viskositäten aufweisen, kann die Gesamviskosität deutlich reduziert und der praktische Temperaturbereich vergrößert werden. Für eine Verringerung der Gesamtpermittivität und Viskosität wird aber ein größeres Gefahrenpotential aufgrund des sinkenden Flammpunkts in Kauf genommen.

Um die Gesamteigenschaften eines Elektrolyten weiter zu verbessern, werden dem Elektrolyten Additive, z.B. Ionische Flüssigkeiten, zugegeben. In Abschnitt 2.2.3 wird darauf noch näher eingegangen werden.

Ein weiterer sehr wichtiger Punkt in Bezug auf Lösemittel ist ihre Eigenschaft, Filme auf den Elektrodenoberflächen zu bilden [50–52]. Da unter anderem für die Anode Schichtverbindungen benutzt werden, können neben Lithiumionen auch solvatisierte Lithiumionen interkalieren. Durch diese Co-Interkalation werden die einzelnen Schichten der Anode aufgeweitet und platzen ab. Diesen Effekt bezeichnet man als Exfoliation. Ein drastischer Verlust an Kapazität und Langlebigkeit ist die Folge. Als geeignetes Schichtbildungs-Solvent für die hochporösen Elektroden haben sich vor allem EC und γ -BL hervorgetan [53]. Beim ersten Ladevorgang zersetzen sich diese bei Potentialen um 0,9 V vs. Li/Li⁺ [54]. Die Zersetzungprodukte, vor allem Ethylenkarbonate, lagern sich auf der Anodenoberfläche ab und bilden eine lithiumionen-leitende Schicht, die sog.

Tabelle 2.2.: Physikalische Eigenschaften einer Auswahl nicht-wässriger Lösemittel.

Name	Struktur	ε	η cP	ρ g cm $^{-3}$	ϑ_{Smp} °C	ϑ_{Sdp} °C	ϑ_{Flp} °C
EC		89,78	1,9	1,321	36,4	248	160
PC		64,92	2,53	1,2	-48,8	242	132
γ -BL		39,0	1,73	1,199	-43,5	204	81
DMC		3,11	0,59	1,063	4,6	91	18
DEC		2,81	0,75	0,969	-74,3	126	31
EMC		2,96	0,65	1,006	-53	110	0
DMM		2,7	0,33	0,86	-105	41	-17
DME		7,2	0,46	0,86	-58	84	0
THF		7,4	0,46	0,88	-109	66	-17

“Solid Electrolyte Interface” (SEI). Diese verhindert, dass solvatisierte Lithiumionen in die Schichten des Anodenmaterials wandern können und diese aufweiten. EC ist daher zurzeit ein unersetzlicher Bestandteil in Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien.

Ein schlechtes Schichtbildungs-Solvent ist hingegen PC. Durch die zusätzliche Methylgruppe reagiert es aufgrund sterischer Effekte weniger stark als EC und zersetzt sich später, bei ca. 0,5 V vs. Li/Li⁺. Durch die spätere Reduktion können mehr solvatisierte Lithiumionen in die Graphen-Schichten wandern. Zudem reagiert das co-interkalierte Solvent mit dem Aktivmaterial, es bildet sich Propylengas, das weiter die Struktur belastet. Es kommt zur Exfoliation und der Zerstörung der Elektrode.

2.2.3. Additive

Wie in den beiden Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 beschrieben, gibt es keine idealen Salze und Lösemittel. Jedes von ihnen zeigt gewisse Vor- und Nachteile. Um die Gesamteigenschaft des Elektrolyten zu verbessern, werden daher oft Mischungen von Lösemitteln und Lithiumsalzen verwendet.

Die Zusammensetzung eines Elektrolyten ist jedoch noch weitaus komplexer. Di verse Additive mit spezifischen Eigenschaften werden zugegeben, um die Langlebigkeit und Stabilität des Elektrolyten zu verbessern und Sicherheitsmechanismen zu aktivieren.

Zum einen können geringe Zusätze von Alkylsulfiten wie z.B. Ethylen- oder Propylensulfat bereits dazu führen, dass Co-Interkalation von Lösemittelmolekülen bei PC-haltigen Elektrolyten unterdrückt wird [55, 56]. Die Zyklenstabilität einer Batterie kann somit deutlich verbessert werden.

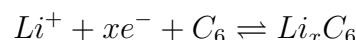
Meist werden dem Elektrolyten aromatische Verbindungen zugesetzt, z.B. Biphenyl oder Furan [57, 58]. Diese Substanzen polymerisieren bei höheren Temperaturen und können somit den Ladungstransport zwischen den Elektroden unterbrechen. Dadurch werden alle elektrochemischen Prozesse unterbrochen und die Batterie wird abgeschaltet. Dieser Schutzmechanismus bewahrt die Batterie vor zu hohen Temperaturen und einer Überhitzung, die zum Brand oder gar einer Explosion führen kann. Durch Zusätze von Additiven können auch die physikalischen Eigenschaften des Elektrolyten verändert werden, wie z.B. mit Dimethylmethylphosphonat (DMMP), das den Flammpunkt deutlich erniedrigt und so die Gefahr der Entzündung des Elektrolyten verringert [59].

Eine weitere interessante Möglichkeit sind Ionische Flüssigkeiten (engl. “Ionic Liquids”, ILs), die dem Elektrolyten zugegeben werden können. Aufgrund ihrer räumlich anspruchsvollen Ionen wird die Assoziation und auch der Schmelzpunkt deutlich gesenkt. Man spricht dabei von einfachen ILs, wenn der Schmelzpunkt der Salze unter 100 °C liegt. Sind die Salze bereits bei Raumtemperatur flüssig, so spricht man von Raumtemperatur-ILs (engl. “Room Temperature ILs”, RTILs). Ein weiterer großer Vorteil der ILs sind ihre sehr niedrigen Dampfdrücke und ihr hoher Flammpunkt von mehr als 250 °C, weshalb sie oft als möglicher Lösemittelersatz für nicht-wässrige und leicht entflammbare Lösemittel gelten [60, 61]. Mit ILs verspricht man sich zudem geringere Kapazitätsverluste aufgrund von Schichtbildungen auf den Elektrodenoberflächen. Lewandowski et al. haben eine Reihe von Untersuchungen zusammengefasst, siehe dafür Referenz [62] und die darin zitierte Literatur.

Man sieht, der Elektrolyt ist eine komplexe Mischung aus mehreren unterschiedlichen Stoffen. Es ist daher sehr schwierig, elektrochemische Prozesse vorherzusagen, da alle Komponenten miteinander wechselwirken. Sie tragen aber alle dazu bei, einer ausreichenden Leistungsfähigkeit sowie hohen Sicherheitsansprüchen gerecht zu werden. In der Industrie ist daher die genaue Zusammensetzung der Elektrolyte ein wohlgehütetes Geheimnis.

2.3. Die Anode

An der Anode der LIB findet beim Ladevorgang die Reduktion des Aktivmaterials statt und Lithiumionen werden in die Schichtverbindungen eingelagert. Beim Entladevorgang werden die Lithiumionen dann wieder aus dem Aktivmaterial extrahiert. Die entsprechende Reaktionsgleichung dafür lautet:



Das Aktivmaterial wird wiederum auf einen Stromableiter aufgebracht. Im Fall der Anode wird dafür Kupfer verwendet, da es bei niedrigen Potentialen keine Legierungen mit Lithium bildet und elektrochemisch stabil ist [63]. Abbildung 2.2 zeigt schematisch den industriellen Weg der Elektrodenherstellung.

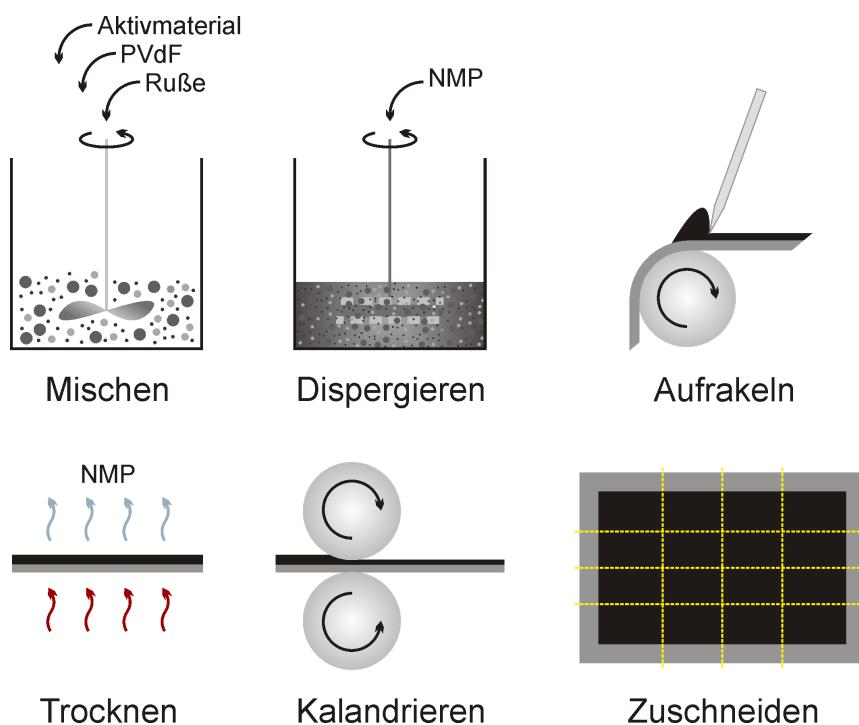


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte zur Elektrodenherstellung. Details, siehe Text.

Im ersten Schritt wird das Aktivmaterial mit einem Binder, meistens Polyvinylidenfluorid (PVdF), gemischt. Um die Leitfähigkeit des Materials zu verbessern werden zudem noch Ruß zugegeben. Im nächsten Schritt wird eine Dispersion hergestellt, als Dispersionsmittel dient dabei meistens N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Der sog. "Slurry" wird anschließend auf das Trägermaterial (Kupfer bei

der Anode, Aluminium bei der Kathode) aufgebracht und getrocknet. Durch Walzen wird die Oberfläche verdichtet und geglättet, man spricht dabei vom Kalander-Prozess. Die Folien mit dem Aktivmaterial können nun zu passenden Größen geschnitten und als Elektroden verwendet werden.

Mit der Wahl der Aktivmaterialien für die Elektroden wird die maximale Nennspannung einer Zelle festgelegt. Als Anodenmaterial würde Lithium aufgrund seines negativsten Standardpotentials mit -3,05 V vs. SHE am besten geeignet sein. Hohe Zellspannungen und eine theoretische Kapazität von 3860 mAh g^{-1} sprechen für dessen Anwendung. In Primär-Lithium-Batterien kommt das Metall auch als Anodenmaterial zum Einsatz. Jedoch weist Lithium auch viele Nachteile auf, wobei zuerst die hohe Reaktivität mit Wasser zu nennen ist. Dies macht den Einsatz von wässrigen Elektrolyten somit unmöglich. Ein weiteres Problem stellt die schlechte Zyklisierbarkeit aufgrund von Lithiumabscheidung auf der Oberfläche der Anode dar. Durch Überladen der Zelle scheidet sich metallisches Lithium dendritisch ab, die Kapazität verringert sich so deutlich. Zum anderen können die Dendrite durch den Separator wachsen und die gegenüberliegende Kathode erreichen. Durch den direkten Kontakt entsteht ein Kurzschluss in der Zelle, der einen drastischen Temperaturanstieg hervorruft und die Zelle zerstört. Da die nicht-wässrigen Lösemittel einen niedrigen Flammpunkt haben, kann es daher zum Brand und dem Bersten der Zelle kommen.

Um diese Nachteile zu umgehen, wird bei Lithium-Ionen-Batterien anstatt Lithium eine Interkalationsverbindung verwendet. Durch das Einlagern von Lithiumionen in die Schichtverbindung soll ein dendritisches Abscheiden von Lithiummetall vermieden werden. Niedrigere theoretische Kapazitäten nimmt man dabei in Kauf. Aufgrund des niedrigen Potentials und geringen Herstellungskosten sind Kohlenstoffverbindungen wie Graphit die bevorzugten Anodenmaterialien [64].

Die theoretische Kapazität von Graphit ist mit 372 mAh g^{-1} zwar um ein Vielfaches geringer als von Lithium, dennoch überwiegen die Vorteile; bessere Zyklisierbarkeit und Langlebigkeit der Zelle sowie ein geringeres Sicherheitsrisiko, da dendritische Abscheidungen verringert werden [65]. Es ist das am häufigsten eingesetzte Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien.

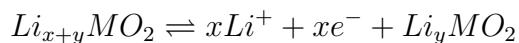
Ähnlich zu den Kathoden können auch für Anoden diverse Spinellstrukturen ($\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$, M = Mn, Ti, ...) [66, 67] verwendet werden. Die Lithium-Metalloxide zeigen sehr gute Zyklenstabilitäten und besitzen eine hohe thermische Stabilität im Vergleich zu Graphit-Elektroden [68]. Nachteile dieser Verbindungen sind die

geringe Kapazität von ca. 150 mAh g⁻¹ sowie niedrigere Energiedichten [69].

Ein weiterer Ansatz bei der Herstellung von Anodenmaterialien sind Lithium-Metall-Legierungen (Li_xM_y , M = Sn, Sb, ...) bzw. Metall-Graphit-Komposite [70, 71]. Da eine Vielzahl unterschiedlicher Metalle verwendbar ist, steht theoretisch eine große Bandbreite an neuen Anodenmaterialien zur Verfügung. Diese Materialien weisen höhere spezifische Kapazitäten als Graphit auf und verlieren auch nach mehreren hundert Zyklen kaum an Leistung. Jedoch haben sie auch einen großen Nachteil, da es durch die Einlagerung von Lithiumionen zu einer deutlichen Volumenexpansion kommt [72]. Diese strukturellen Änderungen führen zum Aufbrechen der Komposite und zur Zerstörung der Anode. Als Folge sinkt die Kapazität und so auch die Leistungsfähigkeit der Zelle. Mit intermetallischen Verbindungen, die eine bessere Volumenkontrolle ermöglichen und so eine größere Zellstabilität gewähren, will man dieses Problem umgehen [73].

2.4. Die Kathode

An der Kathode findet der entgegengesetzte Prozess zur Anode statt. Beim Ladevorgang werden Lithiumionen aus dem Elektrodenmaterial extrahiert. Während des Entladens wird durch Reduktion des Aktivmaterials Lithium wieder in die Struktur eingelagert. Eine allgemeine Reaktionsgleichung für den Lade- bzw. Entladeprozess an der Kathode kann folgendermaßen beschrieben werden:



Als Stromableiter für die Kathode wird Aluminium verwendet, da es günstig, leicht und in hoher Reinheit verfügbar ist. Zudem bildet es bei niedrigen Potentialen eine schützende Aluminiumoxidschicht, die die elektrochemische Stabilität des Substrats erhöht. Bei höheren Potentialen bilden sich weitere Schutzschichten auf der Oberfläche, die unter anderem aus AlF_3 bestehen [63]. Um ausreichend hohe Energie- und Leistungsdichten sowie Langzeitstabilitäten erreichen zu können, müssen Kathodenmaterialien mehrere Voraussetzungen erfüllen [74]. Damit der Übergang zwischen Ladungs- und Elektronentransport erfolgen kann, muss ein Redoxpaar vorhanden sein. Die Reduktion bzw. Oxidation des Redoxpaars muss schnell und reversibel sein, dazu muss das Material ein guter Elektronenleiter sein. Das Aktivmaterial der Kathode muss zudem den strukturellen Veränderungen standhalten können, die beim reversiblen Ein- und Auslagern der Lithiumionen auftreten. Geringe Herstellungskosten sowie eine gute Umweltverträglichkeit stellen Grundvoraussetzungen dar.

Als mögliche Kathodenmaterialien für wiederaufladbare LIBn wurden zu Beginn vor allem Chalcogenide und deren höheren Homologe aufgrund ihrer hohen theoretischen Kapazitäten untersucht. Die interessantesten Verbindungen waren Titandisulfid (TiS_2) und Vanadiumdisulfid (VS_2) [75]. Doch obwohl sie eine hohe Leitfähigkeit besitzen, konnten sie sich wegen ihres geringen Entladepotentials von ca. 2,1 V vs. Li/Li^+ nicht durchsetzen.

Nach den Chalcogeniden folgten die ersten Schichtoxide wie V_2O_5 und MoO_3 , die deutlich größere Potentiale von ca. 3,5 V vs. Li/Li^+ besitzen. Diese Verbindungen zeigen jedoch geringe Kapazitäten und Langzeitstabilitäten aufgrund mehrerer Phasenumwandlungen bei der Lithiumeinlagerung [76]. Vielversprechender waren hingegen Gele mit Vanadiumpentoxid, bei denen mehr Lithium eingelagert werden kann und so zu deutlich höheren Kapazitäten führen [77].

Erste große Erfolge, auch im kommerziellen Bereich, begannen aber erst mit den Lithium-Übergangsmetallkomplexen (LiMO_2 , M = Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ...) [78]. Mit ihnen konnten erstmals größere Arbeitspotentiale und Kapazitäten erreicht werden, zudem wurde der Kapazitätsverlust deutlich verringert. Die bekanntesten Vertreter der Übergangsmetallkomplexe sind Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2) [79, 80], Lithiumnickeloxid (LiNiO_2) [81, 82] und Lithiummanganoxid (LiMnO_2) [83].

Durch Kombination zu Mischoxiden ($\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) [79] und Variation der Metallzusammensetzungen können ausreichend hohe Kapazitäten von ca. 170 mAh g⁻¹ und ein Arbeitspotential von 4 V vs. Li/Li⁺ erreicht werden. Cho et al. [84, 85] zeigten, dass durch Beschichtung der Metalloxide eine weitere Steigerung der Kapazität erreicht werden kann. Hydrolyseprodukte von LiPF₆, wie z.B. HF, werden vorher abgefangen und können so die Reaktivität des Redoxpaars nicht reduzieren. Fluor-freie Salze wie LiBOB machen die Beschichtung sogar völlig unnötig [86].

Spinelle bilden eine andere interessante Gruppe der Übergangsmetalloxide. Verbindungen mit dieser Struktur können sowohl als Anoden- und Kathodenmaterial eingesetzt werden. Als bekanntestes Spinell gilt LiMn_2O_4 [87], bei dem der Entladeprozess in zwei Stufen bei 4 V und 3 V vs. Li/Li⁺ abläuft. In Batterieanwendungen wird nur das 4 V-Plateau benutzt.

1997 berichteten Padhi et al. [88–90] als erste von einem neuen vielversprechenden Kathodenmaterial für LIBn, Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4). Die Verbindung besitzt eine Olivinstruktur und ist aufgrund seiner Umweltverträglichkeit sowie seiner geringen Herstellungskosten eine interessante Alternative zu den Schichtoxiden. Es weist ein Arbeitspotential von 3,4 V vs. Li/Li⁺ mit einem flachen Potentialverlauf auf, wobei der Insertionsprozess von Lithium in einer Zwei-Phasen-Reaktion erster Ordnung stattfindet [91–93]. Da die Leitfähigkeit des Materials eingeschränkt ist, können nicht allzu große Ladeströme verwendet werden, jedoch sind maximale Kapazitäten von bis zu 170 mAh g⁻¹ erreichbar. Durch Mischen mit Kohlenstoff und der daraus resultierenden Zunahme der Leitfähigkeit kann die Zyklustabilität und das elektrochemische Verhalten von LiFePO_4 verbessert werden [94, 95].

Eine andere Variante der Olivine sind die Vanadiumphosphate, wobei hier vor allem $\epsilon\text{-VOPO}_4$ interessant ist, das ein Arbeitspotential von beinahe 4 V vs. Li/Li⁺ erreicht [96].

Das Ziel sind jedoch 5 V-Kathodenmaterialien, um ausreichend hohe Energie- und Leistungsdichten für Anwendungen in der Elektrotraktion zu erreichen.

2. Die Lithium-Ionen-Batterie

LiCoPO_4 uns LiNiPO_4 sind dabei interessante Vertreter, die mit 4,8 bzw. 5,1 V vs. Li/Li^+ sehr hohe Nennspannungen besitzen und somit auch hohe Energiedichten ermöglichen [97].

2.5. Der Separator

Der Separator ist für die Funktionsfähigkeit und auch in Fragen der Sicherheit ein wichtiges Element für Batterien [98]. Er befindet sich zwischen den beiden entgegengesetzt polarisierten Elektroden und dient dazu, den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden zu verhindern und gleichzeitig den Ionenfluss zu gewährleisten, damit der Stromkreis geschlossen ist. In Batterien mit Polymerelektrolyten dient der Elektrolyt selbst als Separator, während in Flüssig-Elektrolyten eine Membran mit dem Elektrolyten getränkt wird.

Voraussetzung für einen guten Separator ist zum einen eine gute elektrische Isolierung, damit zwischen den beiden Elektroden kein Kurzschluss entstehen kann. Scheidet sich beim Überladen der Batterie metallisches Lithium auf der Anode ab, muss der Separator Dendritenwachstum zur anderen Elektrode verhindern. Das Material muss dafür eine gewisse Festigkeit und mechanische Stabilität aufweisen. Die Dicke des Materials darf aber auch nicht zu groß sein. Zum einen bedeuten dickere Separatoren eine Gewichtszunahme und somit eine Erhöhung der Kosten, zum anderen muss das Material gut ionendurchlässig sein. Ein wichtiger Parameter dafür ist der innere Widerstand des Separators. Bei kommerziellen Zellen ist dieser Widerstand etwa zehnmal größer als der Elektrolytwiderstand. Die Poren sollten eine Größe von unter 1 µm aufweisen und der Widerstand sollte kleiner als $2 \Omega\text{cm}^2$ sein [99]. Für den praktischen Einsatz muss das Material zudem noch thermisch und chemisch stabil sein. Typische Separatormaterialien von Lithium-Ionen-Batterien sind mikroporöse Membranen aus Polyolefinen wie Polyethylen und Polypropylen [100, 101] oder auch keramische Verbindungen. Diese bestehen aus einer Edelstahl- oder Fiberglasmembran, die mit keramischen Materialien beschichtet ist, z.B. TiO_2 , ZrO_2 oder Al_2O_3 [102, 103].

3. Experimentelle Methoden

Zur Bestimmung der einzelnen physikalischen und elektrochemischen Parameter wurden mehrere Methoden verwendet. In diesem Kapitel soll auf die grundlegenden Prinzipien eingegangen und die Durchführungen beschrieben werden.

3.1. Die Impedanzspektroskopie

3.1.1. Grundlagen

Die Impedanzspektroskopie (engl. “Electrochemical Impedance Spectroscopy”, EIS) ist eine geeignete Messmethode, um ein System genauer zu charakterisieren [104, 105]. Das Prinzip der EIS beruht dabei auf einer Wechselspannungs- bzw. Wechselstrommethode. Elektrochemische Abläufe können so an einem definierten Zustand betrachtet werden (siehe Abbildung 3.1).

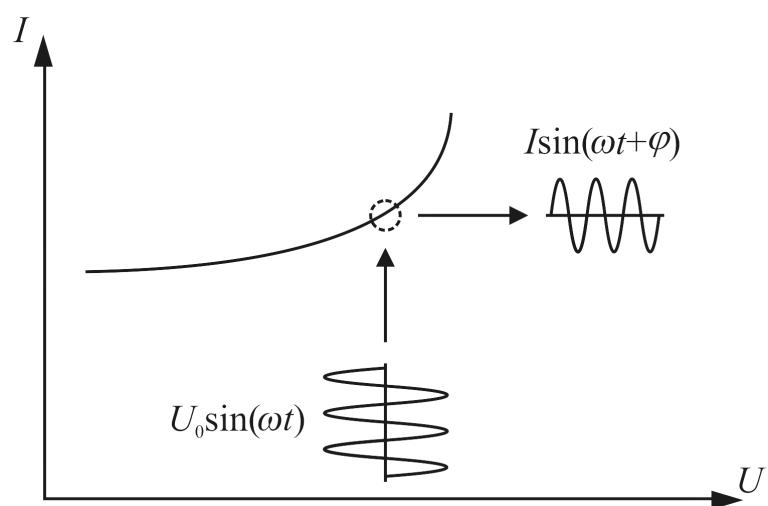


Abbildung 3.1.: Prinzip der Impedanzspektroskopie, hier potentiostatisch. Details, siehe Text.

Das System wird anhand physikalisch plausibler Modelle als Schaltbild mit elektronischen Komponenten wie einem Widerstand R , einem Kondensator mit der

3. Experimentelle Methoden

Kapazität C oder einer Spule mit der Induktivität L dargestellt. Jedes Bauteil beschreibt einen Teil des Systems und die dabei auftretenden Abläufe. Anhand eines mathematischen Fits können die einzelnen Parameter schließlich angepasst und berechnet werden.

Bei der potentiostatischen EIS (siehe Abbildung 3.1) wird an einem System eine Wechselspannung $U_{\sim} = U_0 \sin(\omega t + \varphi)$ angelegt, die um die Spannung U_0 oszilliert. Durch Variation der Frequenz f_{\sim} der Wechselspannung erhält man eine frequenzabhängige Wechselstromantwort $I_{\sim} = I \sin(\omega t + \varphi)$. Die Stromantwort ist um einen Betrag zwischen $\pm 90^{\circ}$ phasenverschoben. Für einen Ohm'schen Widerstand R beträgt die Phasenverschiebung 0° , der Widerstand ist unabhängig von der Frequenz. Betrachtet man das Ausgangssignal eines Kondensators, so wird die Stromantwort aufgrund des Auf- bzw. Entladens der Doppelschicht um $+90^{\circ}$ phasenverschoben. Der Kondensator ist bei hohen Frequenzen vollständig durchlässig, so dass nur der Ohm'sche Anteil zur Geltung kommt. Bei niedrigen Frequenzen nimmt der kapazitive Anteil zu und die Gesamtimpedanz wird zunehmend von dem Kondensator dominiert.

Aus der Wechselspannung U_{\sim} und dem Wechselstrom I_{\sim} lässt sich die frequenzabhängige Impedanz Z bestimmen.

$$Z(f_{\sim}) = \frac{U_{\sim}(f_{\sim})}{I_{\sim}(f_{\sim})} \quad (3.1)$$

Die Impedanz Z besteht aus einem Real- (\Re) und einem Imaginäranteil (\Im), die wiederum vom Phasenwinkel abhängen.

$$\begin{aligned} Z(f_{\sim}) &= \Re(f_{\sim}) + \Im(f_{\sim}) \\ &= |Z| \cos(\varphi) + i |Z| \sin(\varphi) \\ &= Z'(f_{\sim}) + i Z''(f_{\sim}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Daraus können der reale Anteil der Impedanz Z' und der imaginäre Anteil der Impedanz Z'' für jede Frequenz bestimmt werden. Durch Auftragen der beiden Impedanzanteile erhält man den sog. Nyquist-Plot [106]. Trägt man den Betrag der Impedanz $|Z|$ und den Phasenwinkel φ gegen die Frequenz oder deren Logarithmus auf, erhält man das sog. Bode-Diagramm [107]. Aus den Gleichungen für die Impedanz Z können dann mathematische Modelle berechnet und die für das Schaltbild verwendeten Komponenten bestimmt werden.

3.2. Die Cyclovoltammetrie

3.2.1. Grundlagen

Die Cyclovoltammetrie (engl. “Cyclic Voltammetry”, CV), oder auch veraltet Dreiecksspannungsmethode, ist die gebräuchlichste Methode, um elektrochemische Prozesse zu untersuchen [108]. Dabei wird ein Potential an der Arbeitselektrode angelegt und linear mit der Zeit zwischen zwei Potentialgrenzen verändert, der daraus resultierende Strom wird gemessen. Die Methode gehört somit zu den potentiodynamischen Methoden. Die lineare Änderung des Potentials mit der Zeit hat ihr auch den Namen “Dreiecksspannungsmethode” gegeben (siehe auch Abbildung 3.2).

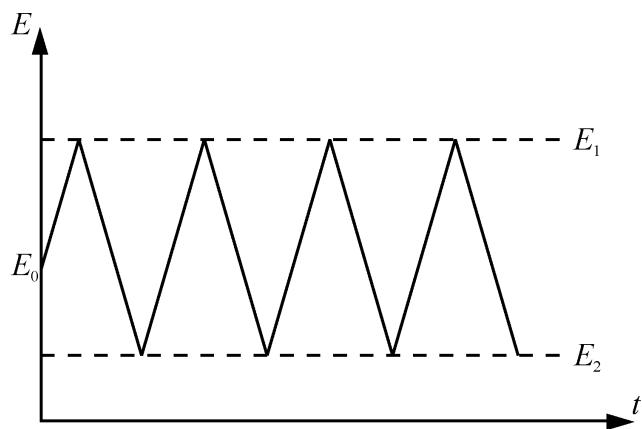


Abbildung 3.2.: Zeitlicher Potentialverlauf bei der Cyclovoltammetrie zwischen den beiden Potentialgrenzen E_1 und E_2 und dem Startpotential E_0 .

Die beiden Potentialgrenzen E_1 und E_2 geben den Potentialbereich an, der untersucht wird. Typischerweise wird bei einer Messung dieser Bereich mehrmals durchfahren, man spricht dabei von einem Zyklus.

Durch Anlegen eines Potentials wird die Arbeitselektrode polarisiert. Je nach Lage finden an der Elektrodenoberfläche Oxidationen oder Reduktionen statt, die im Cyclovoltammogramm als Stromantwort aufgezeichnet werden. Laut Definition der IUPAC [1] sind die Ströme bei Oxidationen positiv und bei Reduktionen negativ. Aufgrund von Diffusionslimitierung bilden sich Extrema aus, die sog. Peakpotentiale, die einzelnen Reaktionen zugeordnet werden können. Erhöht man das Potential, wandern mehr Ionen zur Elektrode und werden dort reduziert bzw. oxidiert. Wird das Peakpotential überschritten, ist die Umsetzung

3. Experimentelle Methoden

an der Elektrode so groß, dass nicht genug Teilchen nachdiffundieren können, der Strom nimmt wieder ab.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Potentialvorschubgeschwindigkeit v , die lineare Änderung des Arbeitselektrodenpotentials mit der Zeit.

$$v = \left| \frac{dE}{dt} \right| \quad (3.3)$$

Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten kann das System den elektrochemischen Umsetzungen an der Elektrode folgen. Somit können einzelne Prozesse genauer untersucht werden. Der Nachteil ist dabei die lange Dauer solcher Messungen. Größere Vorschubgeschwindigkeiten erlauben es, kinetische Daten zu ermitteln. Langsame Durchtrittsreaktionen sowie Gleichgewichtseinstellungen werden durch die höhere Geschwindigkeit verzögert, wodurch sich die Kinetik bestimmen lässt. Typischerweise werden CV-Messungen mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen $10 \text{ } \mu\text{V s}^{-1}$ bis 1 V s^{-1} durchgeführt.

John E. B. Randles [109] und A. Sevcik [110] schufen als erste mathematische Grundlagen zum besseren Verständnis der elektrochemischen Prozesse.

3.2.2. Apparativer Aufbau

Bei Elektrolyten mit niedrigen Widerständen und bei kleinen Strömen genügt eine Zwei-Elektroden-Anordnung aus Arbeits- und Referenzelektrode [111]. Bei größeren Elektrolytwiderständen kann es jedoch zu Verfälschungen des Potentials an der Arbeitselektrode kommen. Durch den widerstandsbedingten Spannungsabfall, den sog. IR-Drop, wird das vorgegebene Soll-Potential E_{Soll} um diesen Betrag verringert.

$$E(t) = E_{Soll}(t) - IR \quad (3.4)$$

Zudem können höhere Ströme die Referenzelektrode zerstören, deshalb wird auf die Drei-Elektroden-Anordnung zurückgegriffen. Diese besteht aus der Arbeitselektrode (engl. “Working Electrode”, WE), der Referenzelektrode (engl. “Reference Electrode”, RE) und der Gegenelektrode (engl. “Counter Electrode”, CE) [112, 113]. Der Strom wird über die Arbeits- und die Gegenelektrode

geführt. Zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode wird das Potential abgegriffen, das von der Referenzelektrode in Bezug zur Arbeitselektrode definiert wird. Um Spannungsabfälle zu verringern, wird die Referenzelektrode so nah wie möglich an der Arbeitselektrode platziert. Die Referenzelektrode besitzt einen hochohmigen Eingang, so dass nur ein sehr geringer Strom darüber fließen kann.

3.3. Die Dichtemessung

3.3.1. Grundlagen

Die Dichte des Elektrolyten wird in dieser Arbeit mit Hilfe eines Biegeschwingers (DMA 60 mit externer Dichtemesszelle DMA 602, Anton Paar GmbH) bestimmt. Das Prinzip beruht dabei auf einer elektronischen Frequenz- bzw. Schwingungsdauermessung. Der Schwingkörper, ein U-förmiges Glasröhren, wird zu einer ungedämpften Schwingung angeregt. Die Eigenfrequenz f des Schwingkörpers ist sowohl von der Masse als auch von der Dichte ρ des Elektrolyten, mit dem er gefüllt wird, abhängig.

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + \rho V}} \quad (3.5)$$

Die Schwingungsdauer T ist der reziproke Wert der Eigenfrequenz des Schwingkörpers. m und V sind die Masse und das innere Volumen des Hohlkörpers mit der Federkonstanten k . Die Messzelle kann zudem extern thermostatisiert und die Dichte für unterschiedliche Temperaturen gemessen werden.

3.3.2. Durchführung der Messung

Zur Bestimmung der Dichte eines Elektrolyten wird im Ar-Handschuhkasten (Mecaplex) eine Probe eines Elektrolyten von ca. 3 mL mit einer Spritze genommen. Der Elektrolyt wird in das Schwingrohr luftblasenfrei überführt und anschließend luftdicht verschlossen. Die Thermostatisierung der Zelle erfolgt extern mit einem Kryostaten (RK 8 KP, Lauda) auf ca. 0,01 °C genau.

Der Biegeschwinger zeigt direkt die Schwingungsdauer T an. Es werden 20 Werte aufgezeichnet und daraus für die anschließende Berechnung der Mittelwert genommen. Die unbekannte Dichte ρ_x eines Mediums wird mit folgender Gleichung berechnet.

$$\rho_x(\vartheta) = \rho_{H_2O}(\vartheta) + k' (T_x^2 - T_{H_2O}^2) \quad (3.6)$$

Da der Biegeschwinger nur für die Temperaturen 0 °C, +5 °C, +15 °C, +25 °C, +30 °C und +40 °C kalibriert wurde, werden die Dichten, die zwischen den Temperaturen oder außerhalb dieses Bereiches liegen, inter- bzw. extrapoliert.

Kalibrierung des Biegeschwingers

Die Kalibrierung des Biegeschwingers erfolgt mit Hilfe einer Differenzbestimmung zweier Medien. Dazu wird bei konstanter Temperatur die Schwingungsdauer T von Stickstoff [114] und Wasser [115–117] gemessen. Durch Differenzbildung von Gleichung 3.5 kann der Kalibrierparameter k' für Gleichung 3.6 bestimmt werden. Die Dichte der beiden Medien ist für die jeweilige Temperatur aus der Literatur bekannt. Bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt von Wasser kann stattdessen Acetonitril [116] verwendet werden.

3.4. Die Leitfähigkeitsmessung

3.4.1. Grundlagen

Die Leitfähigkeit von Elektrolyten ist eine wichtige Transporteigenschaft. Sie gibt Auskunft über die Beweglichkeit der Ionen in dem jeweiligen Lösemittelgemisch sowie über unterschiedlichste Wechselwirkungen im System. Dazu gehören Ionenassoziation und -dissoziation, Solvatation, Ionenpaarbildung und Tripelionenbildung. Die Leitfähigkeit hängt dabei von mehreren Variablen ab, unter anderem von der Temperatur und der Salzkonzentration des Elektrolyten sowie den Eigenschaften des Lösemittels, z.B. Viskosität und Permittivität.

Wirkt ein elektrisches Feld E auf einen Elektrolyten, so beginnen sich die Ionen an diesem auszurichten und zu den entgegengesetzt geladenen Elektroden unterschiedlich schnell zu wandern. Man spricht dabei von Migration. Das elektrische Feld übt eine elektrische Kraft K_{el} auf die Ionen aus. Dieser Kraft wirkt eine Reibungskraft K_R entgegen, ausgehend von den Lösemittelmolekülen und solvatisierten Ionen. Die Migration der Ionen führt zum elektrischen Stromfluss und der Stromkreis zwischen den Elektroden wird geschlossen. Der Stromfluss kann durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben werden.

$$I = \frac{El}{R} = \frac{1}{R}U \quad (3.7)$$

Die Spannung U ist dabei direkt proportional zum Strom I . Der Proportionalitätsfaktor ist der reziproke Wert des elektrischen Widerstands R . Dieser ist wiederum abhängig von der Geometrie des elektrischen Leiters. Er ist direkt proportional zur Länge l des Leiters und umgekehrt proportional zu dessen Fläche A .

$$R = \rho_{spez} \frac{l}{A} = \frac{1}{G} \quad (3.8)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist der spezifische Widerstand ρ_{spez} . Die Leitfähigkeit G , oder auch der Leitwert, ist der reziproke Widerstand. Als spezifische Leitfähigkeit κ wird der Kehrwert des spezifischen Widerstands ρ_{spez} bezeichnet. Somit ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit κ folgende Formel.

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{1}{R} K_{Zelle} \quad (3.9)$$

Der Quotient aus l und A wird zusammengefasst zur Zellkonstante K_{Zelle} . Dieser Wert kann durch Kalibrierung der Leitfähigkeitszellen ermittelt werden, siehe Abschnitt 3.4.3.2.

Da die spezifische Leitfähigkeit κ von der Salzkonzentration c abhängig ist, wurde die molare Leitfähigkeit bzw. Äquivalentleitfähigkeit Λ eingeführt [118, 119].

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (3.10)$$

Im Idealfall, also in unendlich verdünnten Lösungen, blockieren sich die Ionen nicht gegenseitig und sie können sich frei bewegen. Dieser Zusammenhang wurde von Friedrich Kohlrausch 1876 empirisch bestimmt [120, 121, Seite 170] und ist bekannt als das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen. Die Äquivalentleitfähigkeit in unendlich verdünnten Lösungen Λ_0 setzt sich aus den beiden Anteilen der Anionen (λ_0^-) und Kationen (λ_0^+) zusammen.

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (3.11)$$

Es zeigt sich aber, dass die molare Leitfähigkeit für kleine Konzentrationen ($c < 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) linear mit der Wurzel der Konzentration abnimmt. Diesen Zusammenhang stellte Kohlrausch 1900 empirisch fest und formulierte dafür eine Gleichung, bekannt als das Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz [122].

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \quad (3.12)$$

Die Konstante S hängt unter anderem von der Viskosität η und Permittivität ε des Elektrolyten sowie der Temperatur ab. Die Konzentrationsabhängigkeit bedeutet, dass sich die Ionen gegenseitig beeinflussen und miteinander wechselwirken. Vor allem zwei Effekte — die Elektrophorese ($\Delta\Lambda_{elpho}$) und die Relaxation ($\Delta\Lambda_{relax}$) — verringern die Leitfähigkeit bei höheren Konzentrationen.

$$\Lambda = \Lambda_0 - \Delta\Lambda_{elpho} - \Delta\Lambda_{relax} \quad (3.13)$$

Durch die Elektrophorese erhöht sich die der elektrischen Kraft entgegenwirkende Reibungskraft K_R . Da die Anionen und Kationen durch Anlegen eines

3. Experimentelle Methoden

elektrischen Feldes in die entgegengesetzten Richtungen wandern, stoßen sie aneinander, was zu einer Verringerung ihrer Beweglichkeit führt.

Zudem muss sich die Ionenwolke, also die solvatisierten Lösemittelmoleküle um dem Zentralion, während der Bewegung eines Ions ständig neu aufbauen. Diesen Effekt bezeichnet man als Relaxation. Peter Debye und Erich Hückel stellten 1923 die ersten grundlegenden Berechnungen zu den Wechselwirkungen von Ionen in Elektrolyten an [123, 124]. Lars Onsager erweiterte später das Modell und konnte weitere mathematische Berechnungen, u.a. elektrophoretische Effekte, miteinbringen [125, 126]. Daraus entstand schließlich das Debye-Hückel-Onsager-Modell, das die Leitfähigkeit von Ionen in verdünnten Lösungen beschreibt. Sie konnten damit auch die von Kohlrausch empirisch hergeleitete Gleichung mathematisch bestimmen. Darauf basieren auch alle späteren Modelle.

$$\Lambda = \Lambda_0 - (S_1 \Lambda_0 + S_2) \sqrt{c} = \Lambda_0 - S \sqrt{c} \quad (3.14)$$

Dieser lineare Verlauf gilt jedoch nur für verdünnte Lösungen mit Konzentrationen kleiner 10^{-2} mol L⁻¹. Bei höheren Konzentrationen weicht die Kurve von der Linearität ab und flacht ab. Eine erweiterte Form nach Fuoss und Hsia [127–129] beschreibt diesen Verlauf besser.

$$\Lambda(\vartheta) = \Lambda_0(\vartheta) - S \sqrt{c} + E c \log(c) + J_1 c - J_2 c^{\frac{3}{2}} \quad (3.15)$$

S , E , J_1 und J_2 sind Fit-Parameter. Mit Hilfe dieser Gleichung werden auch die Messzellen für die Leitfähigkeitsmessungen dieser Arbeit kalibriert. Die Parameter wurden unter anderem von Barthel et al. [130] bestimmt, siehe auch Abschnitt 3.4.3.2.

Durch Assoziation der Ionen können sich zudem höhere Assoziate bilden und zu einem abweichenden Kurvenverlauf führen. Die Bildung von Ionenpaaren, Ionentripeln und höheren Homologen bei stark assoziierenden Ionen führen dabei zu einem zwischenzeitlichen Anstieg der molaren Leitfähigkeit Λ . Da diese Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden, wird an dieser Stelle lediglich auf die Literatur verwiesen [131, 132].

Betrachtet man den Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit κ mit der Konzentration, kann man zunächst einen Anstieg der Leitfähigkeit beobachten. Der Kurvenverlauf geht anschließend in ein Maximum über und nimmt bei höheren

Konzentrationen wieder ab. Dieser Verlauf ist damit zu erklären, dass die Leitfähigkeit mit größerer Ionenzahl zuerst zunimmt, da auch die Zahl der Ladungsträger steigt. Jedoch nimmt mit steigender Konzentration auch die Viskosität des Elektrolyten zu, wodurch die Ionenbeweglichkeit abnimmt. Zudem wechselwirken die einzelnen Ionen immer mehr miteinander, da der durchschnittliche Abstand zwischen den Ionen sinkt und die Ionenassoziation steigt. Ab einer bestimmten Konzentration μ überwiegen diese Effekte und die Leitfähigkeit nimmt ab.

Um den Kurvenverlauf genauer beschreiben zu können, entwickelten 1969 A. Than und Edward S. Amis [133] eine Gleichung, mit der man den Maximalwert der Leitfähigkeit κ_{max} und die dazugehörige molale Konzentration μ bestimmen kann.

$$\kappa = \kappa_{max} e^{-a(m-\mu)^2} \quad (3.16)$$

m ist die molale Konzentration des Salzes mit der Einheit mol pro kg Lösemittel. Der Fit-Parameter a besitzt keine physikalische Bedeutung. Jedoch zeigt diese Gleichung noch deutliche Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werten. Vor allem bei niedrigen Konzentrationen sind die Unterschiede doch größer. 1972 erarbeiteten Amis und Jerry F. Casteel [134] schließlich eine Funktion, die sowohl für niedrigere als auch für größere Konzentrationen sehr gute Näherungen zeigen sollte. Für diese Funktion mussten folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. $\kappa(m=0) = 0$
2. $\kappa(m=\mu) = \kappa_{max}$
3. $\lim_{m \rightarrow m^*} \kappa(m) \neq \infty, \kappa \in \mathbb{R}_+$

m^* ist die molale Sättigungskonzentration, bei der das Löslichkeitsprodukt des Salzes überschritten wird. Man erkennt, dass Gleichung 3.16 den ersten Punkt bereits nicht erfüllen kann. Aus acht unterschiedlichen nicht-linearen Fits fanden Casteel und Amis schließlich folgende Ausgangsgleichung. a , b , c und d sind Fit-Parameter.

$$\kappa = m^a e^{b m^2 + c m + d} \quad (3.17)$$

3. Experimentelle Methoden

Um für den Fit die relevanten Größen κ_{max} und μ zu erhalten, muss Gleichung 3.17 zuerst nach dem Term e^d aufgelöst werden. Es gilt $\kappa = \kappa_{max}$ und $m = \mu$.

$$e^d = \frac{\kappa_{max}}{\mu^a} e^{-b\mu^2 - c\mu} \quad (3.18)$$

Die Ableitung von Gleichung 3.18 nach μ ist gleich Null und kann nach c aufgelöst werden.

$$\begin{aligned} \frac{\partial e^d}{\partial \mu} &= 0 \\ \Rightarrow c &= -\frac{a}{\mu} - 2b\mu \end{aligned} \quad (3.19)$$

Setzt man die beiden Ausdrücke für c und e^d in die Ausgangsfunktion 3.17 ein, erhält man eine Fit-Funktion für die spezifische Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der molalen Konzentration m , die sog. Casteel-Amis Gleichung [134].

$$\kappa = \kappa_{max} \left(\frac{m}{\mu} \right)^a e^{b(m-\mu)^2 - \frac{a}{\mu}(m-\mu)} \quad (3.20)$$

Den beiden Fit-Parametern a und b kann keine physikalische Bedeutung zugeordnet werden. Allerdings scheint sich zu zeigen, dass der Parameter a von der Viskosität η abhängt, sie zeigen reziprokes Verhalten. Der Parameter b scheint in direkter Beziehung zur Permittivität ε zu stehen. Bei sinkender Permittivität nimmt auch der Wert von b ab [134].

3.4.2. Apparativer Aufbau

Die komplette Leitfähigkeitsmessanlage zum Temperieren der Messzellen und zur Bestimmung der Leitfähigkeit beruht auf einem am Lehrstuhl zu J. Barthels Zeiten entwickelten Aufbau [135].

3.4.2.1. Die Thermostatenanlage

Die Thermostatenanlage zum Thermostatisieren der Messzellen besteht aus einem großen mit Styropor isolierten Bad, das wiederum von einem Polyethylenmantel umgeben ist. Das Bad, auf der Oberseite mit einer Polyacrylplatte

abgedeckt, ist mit Silikonöl (Baysilon M5, Bayer AG) gefüllt, das von einem Rührer ständig durchmischt wird. Der Temperaturbereich für das Öl liegt zwischen -100 und +120 °C.

Die Temperatur des Ölbades wird durch zwei getrennte Systeme, einem Kühl- und Heizsystem geregelt. Ein Kryostat (HM-90 EW, Holzwarth & Co. KG) sorgt dabei für eine gleichmäßige Kühlung. Über ein Ventil kann die Menge an Ethanol, das durch einen im Ölbade eintauchenden Wärmetauscher strömt, gesteuert werden. Die am Kryostaten eingestellte Temperatur sollte dabei ca. 15 bis 20 °C niedriger liegen als die Soll-Temperatur im Ölbade, damit dem System genügend Kühlleistung entgegenwirkt. Als Maximaltemperatur für den Kryostaten sollten 10 °C eingestellt werden.

Ein Leistungsverstärker (EA-PS 3065-10 B, Elektro-Automatik GmbH & Co. KG) dient zum Heizen und kontrolliert in Kombination mit einer Regeleinheit aus Sinus-Generator, Filter und PID-Regler die Temperatur des Ölbades. Über eine Wheatstone-Brücke [136] und ein im Ölbade befindliches PT100 Widerstandsthermometer erfolgt die Regelung der Temperatur. An einer Widerstandsdekade wird für die gewünschte Temperatur ein Widerstand eingestellt (Soll-Temperatur) und mit dem Widerstand des PT100 Widerstandsthermometers (Ist-Temperatur) verglichen. Abweichungen führen zur Anpassung der Heizleistung durch den PID-Regler. Durch die Regeleinheit ist somit eine Temperaturkonstanz von $\pm 1 \text{ mK}$ in einem Temperaturbereich von -70 bis +70 °C möglich. Die Temperatur im Ölbade wird mit Hilfe eines Pt-Präzisionsthermometers (F250 MKII, ASL Automatic Systems Laboratories) überwacht.

3.4.2.2. Die Leitfähigkeitsmessbrücke

Der Widerstand der Elektrolytlösung wird durch eine Wechselspannungsbrücke mit Wagner'schem Hilfszweig manuell mit einer Widerstandsdekade abgeglichen. Statt einer Gleichspannungsquelle wie bei der Wheatstone-Brücke [136] wird eine Wechselspannungsquelle verwendet. Mit der sog. Kohlrausch-Brücke [137] können so Polarisationseffekte an den Elektroden verringert werden. Die gemessene Impedanz, also der Wechselstromwiderstand, ist von der Frequenz f_{\sim} der Wechselspannung abhängig. Dadurch können kapazitive Effekte durch Variation der Wechselspannungsfrequenz f_{\sim} herausgefiltert werden. Die Frequenz wird mit Hilfe eines Sinus-Generators eingestellt und schrittweise vergrößert. Durch Extrapolation von $f_{\sim} \rightarrow \infty$, mit dem linearen Zusammenhang

3. Experimentelle Methoden

$R = R^\infty - a \frac{1}{f_\sim}$, erhält man den realen Widerstand des Elektrolyten R^∞ für unendlich hohe Frequenzen. Kapazitive Effekte werden so vollständig eliminiert. Damit lässt sich mit Gleichung 3.9 die Leitfähigkeit des Elektrolyten berechnen.

3.4.2.3. Die Leitfähigkeitszelle

Für die Leitfähigkeitsmessungen werden spezielle Kapillarzellen aus Glas [138, 139] verwendet, siehe Abbildung 3.3.

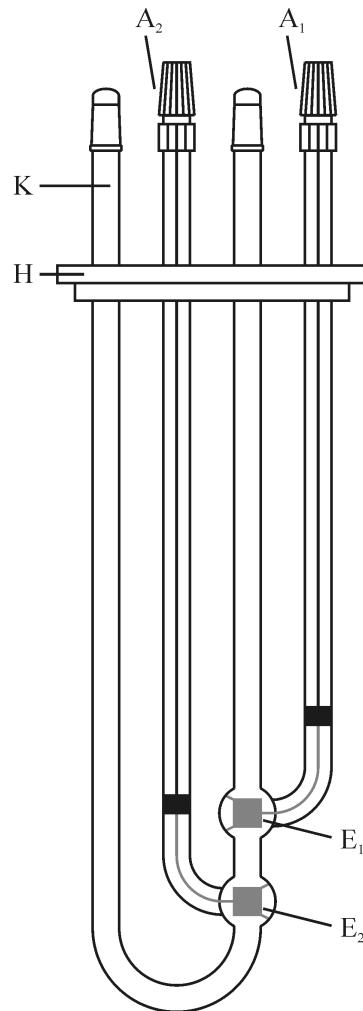


Abbildung 3.3.: Leitfähigkeitsmesszelle mit der Kapillare K aus Glas für den Elektrolyten, der Halterung H, und den beiden Ringelektroden E₁ und E₂ aus Platin mit den jeweiligen elektrischen Anschlüssen A₁ und A₂. Details, siehe Text.

Das Grundgerüst der Messzelle besteht aus einer U-förmigen Glaskapillare K, in die zwei Pt-Ringelektroden E₁ und E₂ in kleinen Auswölbungen eingeschmol-

zen sind¹. Die Pt-Ringelektroden sind im Abstand von ca. 3 cm mit dünnen Pt-Drähten an der Kapillarinnenwand angeschmolzen. Der elektrische Kontakt nach außen zu den beiden Anschlüssen A₁ und A₂ wird durch zwei weitere anliegende Glasrohre hergestellt. Damit sind die Zuleitungen nicht in direktem Kontakt mit dem Ölbad. Die Glaskapillare selbst kann mit ca. 3 mL Elektrolyt befüllt und mit Schliffkappen luftdicht verschlossen werden. Eine Halterung H dient zum stabilen Einhängen der Messzelle in das Ölbad. Der Aufbau von Messzelle und Messapparatur erlaubt es, dass bis zu 10 Zellen gleichzeitig in das Ölbad eingehängt und temperiert werden können.

Vor der Messung müssen die Elektroden jedoch noch speziell behandelt werden, um die Oberfläche zu säubern und zu glätten. Zur Reinigung werden die Elektroden zuerst mit analysenreiner, warmer und konzentrierter Salpetersäure gewaschen und anschließend mit Wasser gespült. Danach werden die Elektroden kurz in verdünntes Königswasser² getaucht, um restliche Verunreinigungen und ältere Platinierungen auf der Elektrodenoberfläche zu entfernen. Oxidverbindungen an der Oberfläche werden durch 15-minütige Reduktion mit Wasserstoff in verdünnter, 5 %-iger Schwefelsäure entfernt. Nach kräftigem Spülen mit destilliertem Wasser werden die Pt-Elektroden für ca. 10 bis 20 Minuten bei einer Stromdichte j von 10 bis 20 mA cm⁻² platinert. Dazu wird eine Platinierlösung aus 2 %-iger analysenreiner Hexachlorplatsäure H₂(PtCl₆) in 2 molarer Salzsäure verwendet [140, Seite 268]. Vor ihrer Anwendung wird die Lösung noch mit Chlorgas aktiviert. Nach wiederholtem Spülen mit dest. Wasser haben die Elektroden nun einen gräulichen Film auf ihrer Oberfläche und sind für die Leitfähigkeitsmessungen einsatzfähig.

3.4.3. Durchführung der Messung

Für die Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten werden die Messzellen im Ar-Handschruckkasten (Mecaplex) mit einer Spritze blasenfrei befüllt. Die Zellen werden danach luftdicht mit Schliffkappen verschlossen und in das Ölbad zum Thermostatisieren eingehängt. Jede Zelle wird an die Kohlrausch-Brücke angeschlossen, mit einem Tettexschalter kann zwischen den einzelnen Zellen umgeschaltet werden. Bei Temperaturkonstanz wird für jede Wechselspannungsfre-

¹An dieser Stelle möchte ich Herrn Hilbinger danken, der mir ausführlich zeigte, wie man solche Ringelektroden selbst anfertigen kann.

²3 Teile 12 M HCl, 1 Teil 16 M HNO₃ und 4 Teile Wasser.

3. Experimentelle Methoden

quenz f_{\sim} der Widerstandswert mit Hilfe einer Widerstandsdekade abgeglichen. Mit steigender Frequenz nimmt der Widerstandswert ab.

Aus der Funktion $R(\frac{1}{f_{\sim}})$ (siehe auch Abschnitt 3.4.2.2) lässt sich der reale Widerstand R^{∞} für unendlich hohe Frequenzen bestimmen. Mit Gleichung 3.9 kann so die spezifische Leitfähigkeit κ berechnet werden. Teilt man den Wert durch die molare Konzentration c ergibt sich die molare Leitfähigkeit Λ (siehe Gleichung 3.10).

3.4.3.1. Bestimmung der Wechselspannungsfrequenz

Um für die spätere Auswertung die genauen Frequenzen f_{\sim} der angelegten Wechselspannung zu erhalten, wird der Sinus-Generator an einen Frequenzzähler (HM8123, Hameg Instruments) angeschlossen. Jede Frequenz wird 30 Minuten aufgezeichnet und daraus der Mittelwert genommen. Mit diesen Werten wird anschließend auch bei der Auswertung weitergearbeitet. Tabelle 3.1 fasst alle gemessenen Werte für die Wechselspannungsfrequenzen f_{\sim} zusammen.

Tabelle 3.1.: Wechselspannungsfrequenzen f_{\sim} zur Leitfähigkeitsbestimmung.

f_{\sim} Hz
1677,05 3108,81 4945,52 6118,69 7120,15 9004,75

3.4.3.2. Bestimmung der Zellkonstante

Zur Kalibration der Leitfähigkeitsmesszellen und Bestimmung der Zellkonstanten K_{Zelle} wird die von Barthel beschriebene Methode [130] verwendet. Die Leitfähigkeit einer wässrigen Kaliumchloridlösung wird in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration gemessen und anschließend gefittet. Die Fit-Gleichung beruht auf der erweiterten Form der Onsager'schen Grenzgleichung für die molare Leitfähigkeit Λ nach Fuoss und Hsia (siehe Gleichung 3.15). Die dazugehörigen Fit-Parameter wurden von Barthel et al. [130] experimentell bestimmt, woraus sich folgende Gleichung für eine wässrige KCl-Lösung bei 25 °C ergibt.

$$\Lambda_{KCl,aq}^{25 \text{ } ^\circ\text{C}} = 149,873 - 95,01\sqrt{c} + 38,48c \log(c) + 183,1c - 176,4c^{\frac{3}{2}} \quad (3.21)$$

Aus der gefütteten molaren Leitfähigkeit $\Lambda_{KCl,aq}^{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ kann die Zellkonstante K_{Zelle} wie folgt berechnet werden.

$$K_{Zelle} = \Lambda_{KCl,aq} c_{KCl,aq} \left(\frac{1}{R_{KCl,aq}} - \frac{1}{R_{H_2O}} \right)^{-1} \quad (3.22)$$

R_{H_2O} ist der elektrische Widerstand von reinem Wasser¹ und wird zur Korrektur der Leitfähigkeit miteinbezogen.

Für die Kalibration der Messzellen wurde für diese Arbeit eine 0,1 molale Lösung KCl hergestellt und damit die Kalibration bei 25 °C durchgeführt. Für die Messungen standen sieben Messzellen zur Verfügung. Folgende Tabelle zeigt die ermittelten Zellkonstanten.

Tabelle 3.2.: Zellkonstanten K_{Zelle} der verwendeten Leitfähigkeitszellen.

K_{Zelle} cm^{-1}						
# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7
27,75	38,41	47,96	57,82	25,00	89,98	47,11

¹ Als Widerstand wurde der Wert 15,2 MΩ für tridestilliertes Wasser ermittelt. Zur Vereinfachung von Gleichung 3.22 kann der Term mit R_{H_2O} weggelassen werden, sodass für die Zellkonstante gilt: $K_{Zelle} = \Lambda_{KCl,aq} c_{KCl,aq} R_{KCl,aq}$.

3.5. Die Quarzmikrowaage - QCM

Das Hauptthema der Arbeit basiert auf Messungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCM) und der Entwicklung von weiteren Einsatzbereichen. In diesem Kapitel sollen die Prinzipien dazu erklärt und theoretische Grundlagen beschrieben werden.

3.5.1. Theoretische Grundlagen

3.5.1.1. Der Piezoeffekt

Die Quarzmikrowaage (QCM) erlaubt es, Massen-, Viskositäts- und Dichteänderungen in einem angrenzenden Medium durch die Änderung der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes zu bestimmen.

Die Grundlagen beruhen dabei auf dem Piezoeffekt, abgeleitet vom griechischen Wort „πιέζω“ („piezein“, zu deutsch drücken, pressen). Grundvoraussetzung für piezoelektrische Materialien ist das Fehlen eines Symmetriezentrums im Kristall. 1880 entdeckten die beiden französischen Physiker Jacques und Pierre Curie, dass durch mechanische Verformung bestimmter Kristalle eine der Belastung proportionale Spannung abfällt [141–143]. Diesen Effekt untersuchten sie zunächst an Turmalinen und später an Quarz. Durch die mechanische Belastung werden die einzelnen Ladungsschwerpunkte des Kristalls verschoben, was eine Polarisierung zur Folge hat. Im Grundzustand heben sich die Ladungsschwerpunkte aufgrund der Elektroneutralität auf. Durch mechanische Verformung kommt es zur Überlagerung der Schwerpunkte, der Ausbildung von Dipolen und der resultierenden Spannung.

In der Natur besitzen neben Rohrzucker, Kaliumnatriumtartrat (Rochellesalz) und Turmalin auch Knochen aufgrund ihres Apatitgehalts [144] piezoelektrische Eigenschaften. Der bekannteste Vertreter in der Natur und auch meist verwendete ist jedoch Quarz (SiO_2). Piezoelektrischen Charakter besitzt jedoch nur der bis 573°C stabile α -Quarz (Tiefquarz), der eine trigonal-trapezoedrische Kristallstruktur aufweist. Bei dieser Temperatur findet eine schnelle Phasenumwandlung zum hexagonal-trapezoedrischen β -Quarz (Hochquarz) statt [145]. In der Industrie werden als Piezomaterialien vor allem synthetisch hergestellte Keramiken verwendet, wie z.B. Lithiumniobat (LiNbO_3), Lithiumtantalat

(LiTaO_3), Barium- (BaTiO_3) und Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) oder auch Galliumorthophosphat (GaPO_4).

3.5.1.2. Der inverse Piezoeffekt

Umgekehrt kann aber auch durch Anlegen einer Spannung eine Verformung des Kristalls hervorgerufen werden. Dieser Effekt wurde 1881 von dem Franzosen Gabriel Lippmann zuerst postuliert. Kurze Zeit später, im Jahr 1882, wurde das Quarzverhalten von Jacques und Pierre Curie auch experimentell bestätigt [146]. Man spricht dabei vom „inversen Piezoeffekt“. Wird die Polarisation des Quarzes beendet, so geht dieser wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Der Piezoeffekt ist also vollkommen reversibel.

Die Quarzmikrowaage macht sich diesen inversen Piezoeffekt zu Nutze. Ein Schwingquarz wird mit einer Wechselspannung zum Oszillieren angeregt und die Schwingungsfrequenz verfolgt. Änderungen im System, z.B. Temperatur, Druck oder Dichte, führen schließlich zur Änderung der Schwingungsfrequenz des Quarzes. Einer der ersten, der daraus einen messtechnischen Nutzen zog, war Günter Sauerbrey im Jahr 1959 [147], der eine Methode zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung vorstellte.

3.5.1.3. Die elektrische und mechanische Modellierung des Schwingverhaltens

Das mechanische Verhalten eines Schwingquarzes und die Auswirkungen durch äußere Einflüsse können durch ein elektronisches Schaltbild besser verdeutlicht werden. Erste Versuche dazu unternahm 1914 Stephen Butterworth [148, 149], der als erster ein Schaltbild für einen Schwingquarz erstellte (siehe Abbildung 3.4).

Der Resonator kann dabei in einen statischen (engl. “static branch”) und einen dynamischen Zweig (engl. “dynamic branch”) aufgeteilt werden, die beide parallel zueinander angeordnet sind. Der statische Zweig wird dargestellt als Kondensator mit der Kapazität C_0 und beschreibt die Doppelschichtkapazität durch die Elektroden sowie weitere parasitäre Kapazitäten von Messleitungen und Steckverbindungen. Der dynamische Zweig beschreibt die elektromechanischen Eigenschaften des Schwingquarzes. Dieser ist eine Serienschaltung aus einem

Widerstand R , einem Kondensator mit der Kapazität C und einer Spule mit der Induktivität L .

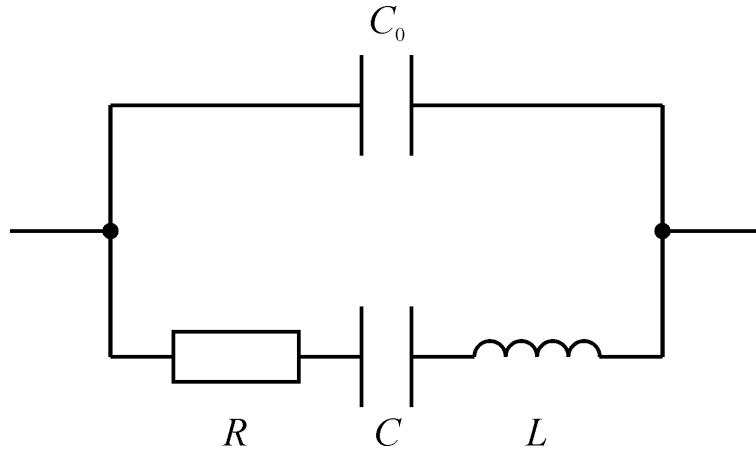


Abbildung 3.4.: Grundlegendes Schaltbild für einen piezoelektrischen Resonator, das sog. Butterworth-van-Dyke (BVD) Schaltbild. Details, siehe Text.

Das Schaltbild kann auch als Kombination mehrerer mechanischer Elemente dargestellt werden, bestehend aus einem Kolben, einer Feder und einer Masse. Wird eine Kraft auf diese Elemente ausgeübt, beginnt das System zu oszillieren, ähnlich wie der Schwingquarz.

Die Induktivität L kann dabei als reine Masse m angesehen werden, die auf dem System lastet. Sie entspricht der Masse, die sich auf der Quarzoberfläche befindet.

Die Feder mit der Federkonstanten k wird beschrieben durch die Kapazität C . Sie simuliert die gespeicherte Energie im System während der Oszillation.

Der Kolben mit dem Reibungskoeffizienten r stellt die während der Oszillation verlorene Energie aufgrund von Reibung dar. Im Schaltbild wird dafür der Widerstand R verwendet.

1922 stellte Walter G. Cady dazu fundamentale Gleichungen für den Strom und die Schwingung eines piezoelektrischen Resonators auf [150, 151]. Die Gesamtbewegung des Systems kann, wenn eine Kraft F bzw. eine Spannung U wirkt und es um x auslenkt, durch die allgemeine Bewegungsgleichung beschrieben und auf die elektronischen Komponenten angewendet werden.

$$\begin{aligned} F &= m \frac{d^2x}{dt^2} + r \frac{dx}{dt} + kx \\ U &= L \frac{d^2Q}{dt^2} + R \frac{dQ}{dt} + \frac{1}{C} Q \end{aligned} \quad (3.23)$$

Diese Gleichungen waren später die Grundlagen für Berechnungen der einzelnen Komponenten des sog. Butterworth-van-Dyke Schaltbildes [152–154] (siehe Abbildung 3.4), unter anderem durchgeführt von Karl S. van Dyke [155, 156]. Tabelle 3.3 fasst typische Werte für einen AT-Schwingquarz¹ zusammen.

Tabelle 3.3.: Typische Werte für die elektronischen Komponenten des BVD-Schaltbildes.

Komponente	Wert
R	100Ω
C	10^{-14} F
C_0	10^{-12} F
L	$75 \cdot 10^{-3} \text{ H}$

Die Gesamtimpedanz Z des Schwingquarzes lässt sich mit Hilfe des in Abbildung 3.4 gezeigten BVD-Schaltbildes berechnen. Diese setzt sich zusammen aus der Impedanz des statischen Z_{stat} und dynamischen Zweigs Z_{dyn} , die parallel angeordnet sind.

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_{stat}} + \frac{1}{Z_{dyn}} \quad (3.24)$$

Der statische Zweig besteht nur aus der Kapazität C_0 , als Ausdruck für Z_{stat} erhält man

$$Z_{stat} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (3.25)$$

Der dynamische Zweig ist eine Serienschaltung aus einem Widerstand R , einem Kondensator mit der Kapazität C und einer Spule mit der Induktivität

¹ „AT“ steht dabei für den Schnitt des Quarzkristalls. Dadurch treten nur sehr geringe Änderungen in der Resonanzfrequenz mit der Temperatur auf, das „T“ im Ausdruck soll dabei auf die geringe Temperaturrempfindlichkeit hinweisen.

3. Experimentelle Methoden

L. Die dynamische Impedanz Z_{dyn} ist die Summe aus den Impedanzen der drei Komponenten.

$$Z_{dyn} = R + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L \quad (3.26)$$

Setzt man die beiden Ausdrücke für die statische Impedanz Z_{stat} (Gleichung 3.25) und die dynamische Impedanz Z_{dyn} (Gleichung 3.26) in Gleichung 3.24 ein, erhält man daraus einen Ausdruck für die Gesamtimpedanz Z .

$$Z = \frac{2\pi f RC - i + i(2\pi f)^2 LC}{2\pi f(C + i2\pi f RCC_0 + C_0 - (2\pi f)^2 LCC_0)} \quad (3.27)$$

Die Magnitude $|Z|$, also der Betrag der Funktion, lässt sich aus dem Realteil \Re und Imaginärteil \Im mit der Formel $|Z| = \sqrt{\Re(Z)^2 + \Im(Z)^2}$ bestimmen. Somit lässt sich das Frequenzverhalten des Schwingquarzes simulieren. Um den Kurvenverlauf vor allem bei niedrigen Widerständen besser darstellen zu können, wird die Magnitude logarithmiert (siehe Abbildung 3.5).

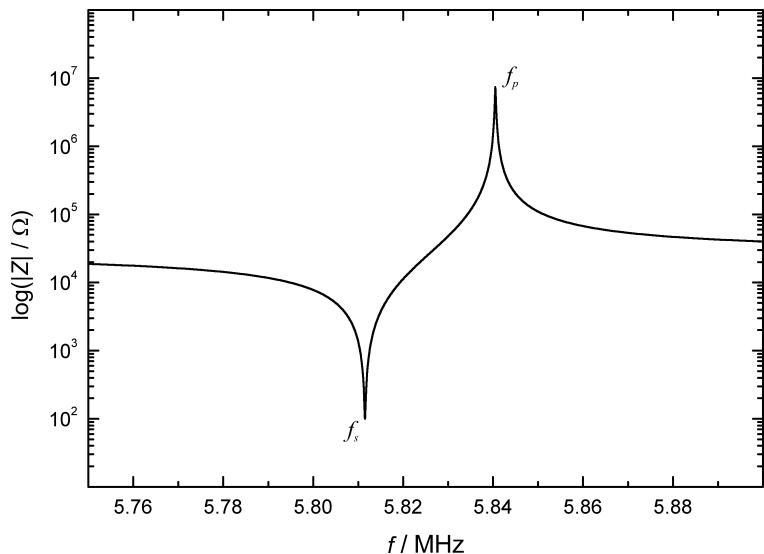


Abbildung 3.5.: Verlauf der Magnitude $|Z|$ in Abhängigkeit von der Frequenz, mit der Serienresonanzfrequenz f_s am Minimum und der Parallelresonanzfrequenz f_p am Maximum.

In Abbildung 3.5 kann man sehen, dass bei der Grundresonanzfrequenz f_0 des Schwingquarzes ein Minimum und ein Maximum zu finden sind. Die beiden Extrema werden als Serienresonanzfrequenz f_s (Minimum) und Parallelresonanzfrequenz f_p (Maximum) bezeichnet. Mit Hilfe einer Kurvendiskussion können

die Frequenzen an den Extrema berechnet werden. Die Frequenzen hängen sowohl vom Widerstand R als auch von den Kapazitäten C und C_0 sowie der Induktivität L ab. Im Falle eines ungedämpften Quarzes, also für R gleich Null, bilden sich für $\lim_{f \rightarrow f_s} (\log |Z|) = -\infty$ und $\lim_{f \rightarrow f_p} (\log |Z|) = +\infty$ Polstellen zweiter Ordnung aus. Für die beiden Frequenzen ergeben sich die Ausdrücke

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (3.28)$$

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC'}}$$

mit $C' = \frac{C+C_0}{CC_0}$.

Mit der QCM, die in dieser Arbeitsgruppe entwickelt wurde [157, 158], werden die beiden Frequenzen f_s und f_p mittels eines Fits bestimmt. Die QCM misst die Magnitude der Impedanz $|Z|$ und legt darüber eine Fit-Funktion, die eine Padé-Approximation quadratisch-kubischer Natur verwendet [159–161].

$$y = \frac{P(f)}{1+Q(f)} = \frac{A+Bf+Cf^2}{1+Df+Ef^2+Ff^3} \quad (3.29)$$

$P(f)$ und $Q(f)$ sind dabei Polynomfunktionen 2. bzw. 3. Grades in Abhängigkeit der Frequenz f . Die Koeffizienten A, B, C, D, E und F sind Fit-Parameter. Durch Pseudolinearisierung [162]

$$y = P(f) - Q(f)y \quad (3.30)$$

können die einzelnen Parameter schnell berechnet werden und man erhält die beiden Frequenzen f_s und f_p . Dieses Auswerteverfahren wurde auch patentiert [163].

3.5.1.4. Das Frequenzverhalten eines Schwingquarzes

Den Aufbau eines typischen Schwingquarzes zeigt Abbildung 3.6. Man unterscheidet dabei zwischen der Vorder- und der Rückseite des Quarzes mit den Elektroden, welche voneinander elektrisch isoliert sind.

Der Aufbau der Elektroden erfolgt schichtweise. Zunächst wird eine Chrom-

3. Experimentelle Methoden

bzw. Aluminiumoxidschicht auf die Quarzoberfläche aufgedampft und darauf das gewünschte Material für die Elektrode aufgebracht. Neben Reinmetallen wie Gold, Silber und Platin können auch unterschiedlichste Legierungen dafür verwendet werden. Um Nebenschwingungen und Frequenzsprünge zu vermeiden, sind Vorder- und Rückseite unterschiedlich geformt. Während die Vorderseite eben (plano) ist, wird die Rückseite meist leicht nach außen gewölbt (convex).

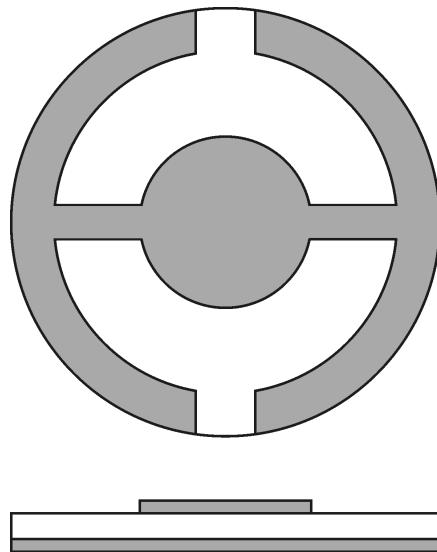


Abbildung 3.6.: Typischer Aufbau eines Schwingquarzes mit den Metallelektroden (grau), auf der Oberseite in Ankerform und auf der Rückseite üblicherweise ganzflächig.

In welcher Weise der Quarz schwingt hängt dabei stark davon ab, wie er aus dem Kristall herausgeschnitten wurde. Sauerbrey griff dabei auf den AT-Schnitt bzw. BT-Schnitt zurück [147]. Diese besitzen den Vorteil, dass zum einen Änderungen der Resonanzfrequenz mit der Temperatur am geringsten sind und die Eigenfrequenz nicht nur von der Quarzdicke, sondern auch von der Schichtdicke auf der Oberfläche abhängt. Es kommt bei diesem Schnitt zu Dickenscherschwingungen, wie in Abbildung 3.7 verdeutlicht ist. Dieser Schwingungstyp ruft eine Transversalwelle hervor, die senkrecht zu den beiden Quarzoberflächen verläuft.

Im unbeladenen Zustand oszilliert der Schwingquarz mit seiner Grundresonanzfrequenz f_0 . Diese hängt dabei von mehreren Parametern ab. Werden diese verändert, ändert sich auch die Schwingungsfrequenz des Quarzes. Allgemein kann für die Frequenzänderung Δf folgende Gleichung geschrieben werden.

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_L + \Delta f_R + \Delta f_T + \Delta f_\varepsilon + \Delta f_\kappa + \Delta f_S + \dots \quad (3.31)$$

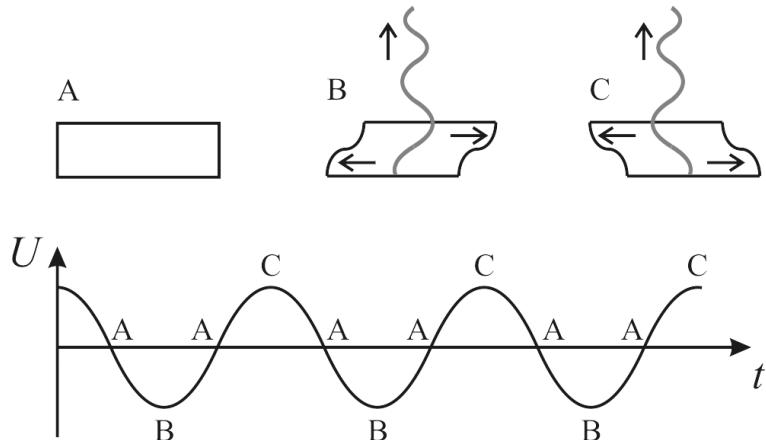


Abbildung 3.7.: Schema einer Dickenscherschwingung eines Quarzes, der durch ein Wechselfeld angeregt wird und eine Transversalwelle erzeugt. Details, siehe Text.

Man kann erkennen, dass das Schwingungsverhalten stark von den äußeren Parametern und Prozessen, die auf der Quarzoberfläche stattfinden, abhängig ist [164, 165].

Scheidet man z.B. auf der Quarzoberfläche einen dünnen Film ab, so ändert sich die Dicke des Quarzes und somit auch die Resonanzfrequenz (Δf_m). Die QCM kann daher als sehr empfindlicher Massendetektor eingesetzt werden. Dieses Prinzip wurde von Sauerbrey [147] als erstes beschrieben, zu dem auf den Seiten 65 ff. näher eingegangen wird. Auch die Oberflächenrauigkeit und die Beschaffenheit des Films spielt dabei eine wichtige Rolle (Δf_R) [166–168].

Wird der Schwingquarz in einem flüssigen Medium angeregt, hängt die Frequenz auch von den Elektrolyteigenschaften ab. Änderungen in Viskosität η und Dichte ρ führen zu einer Dämpfung der Transversalwelle und so zu einer Änderung der Frequenz (Δf_L). Erste Berechnungen zu Frequenzänderungen durch Dämpfung in einem flüssigen Medium wurden von Kay K. Kanazawa und Joseph G. Gordon [169, 170] durchgeführt, die auf den Seiten 67 ff. genauer erläutert werden.

Da die Änderung der Frequenz von den Elektrolyteigenschaften abhängt, spielen somit auch Änderungen der Temperatur (Δf_T), der Permittivität ε (Δf_ε) und der Leitfähigkeit κ (Δf_κ) des Elektrolyten [171–173] eine Rolle. All diese Eigenschaften können schließlich zu Änderungen im Schwingungsverhalten des Quarzes führen [174–178]. Die Liste an Parametern, die die Frequenz des Schwingquarzes beeinflussen, kann beliebig verlängert werden (z.B. Druck, Polarität, viskoelastische Effekte, ...) [179–181]. Viele Faktoren können jedoch aufgrund ihres geringen Einflusses vernachlässigt oder bei konstanten Messbedingungen

minimiert werden. Tabelle 3.4 fasst einige Faktoren zusammen.

Tabelle 3.4.: Auswahl an Parametern, die für die Änderung der Resonanzfrequenz verantwortlich sind, mit ihren mathematischen Ausdrücken.

Bezeichnung	Parameter	Ausdruck	Literatur
Δf_m	Masse m	$-\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_Q\rho_Q}}\Delta m$	[147]
Δf_L	Viskosität η_L Dichte ρ_L	$-\frac{f_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi\rho_Q\mu_Q}}\sqrt{\rho_L\eta_L}$	[169, 170]
Δf_R	Rauigkeit	$-\frac{f_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi\rho_Q\mu_Q}}\sqrt{\rho_L\eta_L}\left\{1 + \frac{h^2}{l^2}F(\frac{l}{\delta})\right\}$	[167, 182] ¹
$\Delta f_\varepsilon, \Delta f_\kappa$	Permittivität ε Leitfähigkeit κ	$c_0 + c_1\sqrt{\rho_L\eta_L} - c_2\varepsilon - c_3\kappa$	[172] ²
Δf_S	Schwingung	$\frac{2af_0}{r_e^2\pi\sqrt{\rho_Q\mu_Q}}\frac{\eta_L}{\alpha}$	[177] ³

¹ Die Beschreibung der Oberflächenrauigkeit erfolgt mit der rms-Höhe h , der lateralen Länge l und einer Normierungsfunktion F in Abhängigkeit von l und der Dämpfungslänge δ der Fluidgeschwindigkeit.

² c_0, c_1, c_2 und c_3 sind Konstanten.

³ Die Beschreibung der Änderung des Schwingungsverhaltens in einem Medium erfolgt mit dem Elektrodenradius r_e und dem Absorptionskoeffizienten α des Mediums. a ist eine Konstante.

Man sieht, die QCM ist ein sehr empfindliches Messgerät, es können somit aber auch sehr genaue Messungen durchgeführt werden. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit ist ihr Einsatzbereich sehr variabel [183]. Die häufigste Anwendung ist die Verfolgung von Massenänderungen, sei es bei Gas-Sensoren in der Analytik [184, 185], Untersuchung von Metallkorrosion oder Polymerisation in der Elektrochemie [186–188] oder Immuno- und DNA-Biosensoren in der Biochemie [189, 190].

In den beiden folgenden Abschnitten soll nun genauer auf die Theorien der beiden wichtigsten Faktoren eingegangen werden. Zum einen die Frequenzabhängigkeit durch Änderung der Masse auf der Quarzoberfläche (Prinzip nach Sauerbrey), zum anderen die Dämpfung des Schwingquarzes durch ein flüssiges Medium (Prinzip nach Kanazawa).

Prinzip nach Sauerbrey

Durch Abscheidung eines dünnen Films auf der Quarzoberfläche ändert sich die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes. 1959 beschrieb Günter Sauerbrey als erster diesen Effekt [147].

Wie bereits vorher erläutert, wird durch die Dickenscherschwingung des Quarzes eine Transversalwelle senkrecht zur Schwingungsrichtung des Quarzes hervorgerufen. Die Wellenlänge λ_0 dieser Schwingung ist gleich der doppelten Dicke d_Q des Quarzes.

$$d_Q = \frac{1}{2}\lambda_0 \quad (3.32)$$

Für die Grundresonanzfrequenz des Schwingquarzes f_0 ergibt sich somit die Formel

$$f_0 = \frac{v_Q}{\lambda_0} = \frac{v_Q}{2d_Q} \quad (3.33)$$

mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit v_Q der Transversalwelle in Quarz.

Ändert sich z.B. durch metallische Abscheidung auf der Quarzoberfläche die Masse des Quarzes (siehe Abbildung 3.8) so ändert sich auch dessen Dicke. Dadurch hat die Transversalwelle der Dickenscherschwingung einen längeren Weg durch den Quarz, die Wellenlänge nimmt zu. Die Resonanzfrequenz nimmt folglich durch Vergrößerung der Dicke nach Gleichung 3.33 ab.

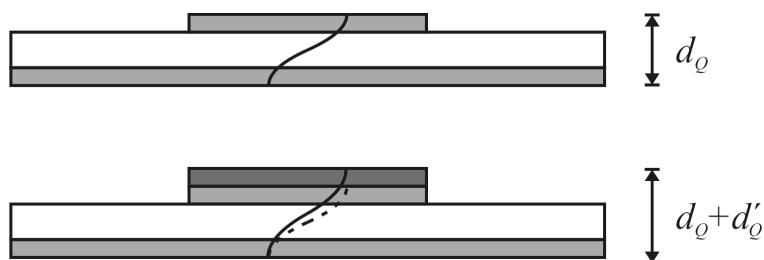


Abbildung 3.8.: Oben: Schwingquarz im Ausgangszustand mit der Dicke d_Q . Unten: Nach Abscheidung einer neuen Schicht (dunkelgrau) mit der Dicke d'_Q .

Folgende mathematische Überlegungen sollen diesen Sachverhalt verdeutlichen. Die Änderung der Resonanzfrequenz Δf_m eines Schwingquarzes aufgrund der Änderung der Quarzdicke um Δd_Q kann durch Ableitung von Gleichung 3.33 wie folgt beschrieben werden.

$$\frac{\Delta f_m}{\Delta d_Q} = -\frac{v_Q}{2d_Q^2} \quad (3.34)$$

$$\Delta f_m = -\frac{v_Q}{2d_Q^2} \Delta d_Q$$

Teilt man das Ergebnis von Gleichung 3.34 durch Gleichung 3.33 erhält man den Ausdruck.

$$\frac{\Delta f_m}{f_0} = -\frac{v_Q}{2d_Q^2} \Delta d_Q \frac{2d_Q}{v_Q} = -\frac{\Delta d_Q}{d_Q} \quad (3.35)$$

Setzt man den Ausdruck für d_Q von Gleichung 3.33 ein und löst nach Δf_m auf, erhält man eine Gleichung für die Frequenzänderung in Abhängigkeit der Quarzdicke d_Q .

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2}{v_Q} \Delta d_Q \quad (3.36)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_Q der Transversalwelle kann man mit den beiden Stoffkonstanten, dem Schermodul $\mu_Q = 2,947 \cdot 10^{10}$ N m⁻² [164, 191] und der Dichte des Quarzes $\rho_Q = 2,64822$ g cm⁻³ [192, 193], beschreiben.

$$v_Q = \sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}} = 3336 \text{ m s}^{-1} \quad (3.37)$$

Die Änderung der Schichtdicke kann durch die Massenänderung Δm auf dem Quarz, der Elektrodenoberfläche A und der Dichte des abgeschiedenen Materials ρ_M beschrieben werden.

$$\Delta d_Q = \frac{\Delta m}{A\rho_M} \quad (3.38)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 3.37 und 3.38 in Gleichung 3.36 erhält man die allgemeine Sauerbrey-Gleichung [147].

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2}{A\rho_M \sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}}} \Delta m \quad (3.39)$$

Mit der Annahme, dass die Dichte des abgeschiedenen Mediums gleich der Dichte des Quarzes ist ($\rho_M = \rho_Q$), lässt sich daraus die spezielle Sauerbrey-Gleichung herleiten. Durch Einführen des Kalibrierfaktors C_f kann die Gleichung weiter vereinfacht werden.

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_Q\rho_Q}}\Delta m = -C_f\Delta m \quad (3.40)$$

Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Die Änderung der Frequenz ist direkt proportional zur Massenänderung. Nimmt die Masse auf der Quarzoberfläche zu, nimmt die Frequenz ab und umgekehrt.
- Je größer die Grundresonanzfrequenz f_0 des Schwingquarzes ist, umso größer ist die Frequenzänderung und auch die Massenauflösung.
- Da die Dicke des Quarzes d_Q umgekehrt proportional zur Grundresonanzfrequenz f_0 des Quarzes ist, erhält man durch dünne Quarze eine bessere Frequenzauflösung. Jedoch kann der Quarz aus praktischen Gründen nicht unendlich dünn gearbeitet werden.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Sauerbrey-Gleichung ist, dass sich bei der Abscheidung eines Films auf der Quarzoberfläche die Rauigkeit nicht verändern darf. Durch die Änderung der Rauigkeit wird eine größere Masse an Elektrolyt auf der Oberfläche „festgehalten“, die auch mitbewegt werden muss [194, 195]. Bei niedrigerer Rauigkeit spielt vor allem der Flüssigkeitsdruck eine Rolle und bewirkt eine Frequenzverlagerung [182]. Eine weitere Voraussetzung für die Gültigkeit des Gesetzes ist, dass der abgeschiedene Film rigide, starr und sehr dünn sein muss. Zudem dürfen sich die Viskosität und die Dichte auf der Quarzoberfläche nicht ändern, da die Frequenzänderung sonst einen zusätzlichen Faktor bekommt [169, 170].

Prinzip nach Kanazawa

Das Schwingungsverhalten eines Quarzes ändert sich auch, wenn dieser sich in Kontakt mit einer Flüssigkeit befindet. Kanazawa et al. stellten 1985 eine mathematische Beziehung zum Schwingungsverhalten eines Quarzkristalls in

3. Experimentelle Methoden

Kontakt mit einer Flüssigkeit auf [169, 170]. Dabei berechneten sie die Abhängigkeit der Serienresonanzfrequenz von der Dichte ρ_L und der Viskosität η_L des Elektrolyten.

Ausgegangen wird von der allgemeinen Gleichung für das Schermodul μ_Q eines Schwingquarzes. μ_Q ist zusammengesetzt aus dem Verhältnis der Scherspannung τ und dem Tangens des Scherwinkels Θ , die sog. Gleitung. Die Scherspannung τ ist dabei die Kraft pro Fläche, die parallel zur Oberfläche in x -Richtung auf den Quarz wirkt und ihn um die Strecke u_x verformt (siehe Abbildung 3.9). Diese Kraft wird als Scherkraft $F_{x,Q}$ bezeichnet.

$$\mu_Q = \frac{\tau}{\tan \Theta} = \frac{\frac{F_{x,Q}}{A}}{\frac{u_x}{d_Q}} \quad (3.41)$$

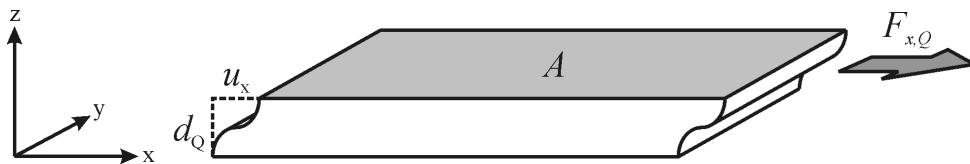


Abbildung 3.9.: Modell zur Veranschaulichung der Berechnungen von Kanazawa. Details, siehe Text.

Aus der Gleichung für das Schermodul lässt sich somit für die Scherkraft $F_{x,Q}$ der folgende Ausdruck schreiben.

$$F_{x,Q}(z, t) = \mu_Q A \frac{\partial u_x(z, t)}{\partial z} \quad (3.42)$$

Die allgemeine Formel der Kraft ist das Produkt aus der Masse m^1 und der Beschleunigung a .

$$F = ma = m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \quad (3.43)$$

Somit lässt sich die Änderung der Kraft $F_{x,Q}$ über eine bestimmte Dicke dz auch als Beschleunigung auf den Quarz beschreiben.

$$\frac{\partial F_{x,Q}}{\partial z} = \rho_Q A \frac{\partial^2 u_x(z, t)}{\partial t^2} \quad (3.44)$$

¹ $m = \rho V = \rho A dz$.

Durch Kombination von Gleichung 3.42 und 3.44 erhält man eine Gleichung, die das Schwingungsverhalten des Quarzes, also die Änderung von u_x um dz , beschreibt.

$$\frac{\partial^2 u_x(z, t)}{\partial z^2} = \frac{\rho_Q}{\mu_Q} \frac{\partial^2 u_x(z, t)}{\partial t^2} \quad (3.45)$$

Die Gleichung ist eine lineare partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung und lässt sich mit der allgemeinen Lösung für Differentialgleichungen dieses Typs¹ lösen. Die allgemeine Lösung für die elastische Verschiebung u_x lautet daher

$$u_x(z, t) = A_+^Q e^{-i(kz-\omega t)} + A_-^Q e^{i(kz+\omega t)} \quad (3.46)$$

mit den beiden Schwingungsamplituden A_+^Q und A_-^Q der Scherwelle in $+z$ - und $-z$ -Richtung und dem Wellenfaktor $k = \omega \sqrt{\frac{\rho_Q}{\mu_Q}} = k_Q$.

Als Randbedingung für u_x muss gelten, dass am unteren Ende des Quarzes bei $z = 0$ keine Scherkraft wirkt, $F_{x,Q}(0, t) = 0$. Das wiederum bedeutet nach Gleichung 3.42, dass auch die Änderung der Auslenkung $\frac{\partial u_x(0, t)}{\partial z}$ an dieser Stelle gleich Null sein muss.

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial u_x(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} &= -ik_Q A_+^Q e^{-i(k_Q z - \omega t)} + ik_Q A_-^Q e^{i(k_Q z + \omega t)} \\ &= -ik_Q A_+^Q e^{i\omega t} + ik_Q A_-^Q e^{i\omega t} = 0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

Die beiden Schwingungsamplituden A_+^Q und A_-^Q müssen somit identisch sein. Die Gleichung entspricht an dieser Stelle der Grundgleichung für eine Schwingung, daher gilt $A_+^Q = A_-^Q = A_0^Q$, die maximale Amplitude der Scherwelle in z -Richtung. Für das Schwingungsverhalten des Quarzes lässt sich somit folgender Ausdruck schreiben.

$$\begin{aligned} u_x(z, t) &= A_0^Q (e^{-ik_Q z} + e^{ik_Q z}) e^{i\omega t} \\ &= 2A_0^Q \cos(k_Q z) e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (3.48)$$

¹ $y(x, t) = Ae^{-i(kx-\omega t)} + Be^{i(kx+\omega t)}$.

3. Experimentelle Methoden

Betrachtet man die Oberseite des Schwingquarzes bei $z = d_Q$, so ist an einem freien Schwingquarz auch hier die Kraft gleich Null, $F_{x,Q}(d_Q, t) = 0$ und somit auch Änderung der Verschiebung.

$$\left| \frac{\partial u_x(z, t)}{\partial z} \right|_{z=d_Q} = 2A_0^Q k_Q \sin(k_Q z) e^{i\omega t} = 0 \quad (3.49)$$

Damit diese Gleichung erfüllt wird, muss der Sinus bei $z = d_Q$ gleich Null sein. Es muss also gelten: $k_Q d_Q = n\pi$ für $n \in \mathbb{N}^*$. Setzt man für diesen Ausdruck $n = 1$, erhält man daraus die Grundschwingung ω_0 des Quarzes.

$$\omega_0 = \frac{\pi}{d_Q} \sqrt{\frac{\mu_Q}{\rho_Q}} \quad (3.50)$$

In den meisten Fällen jedoch ist der Quarz mit einem flüssigen Medium in Kontakt. Wird der Quarz einer Scherkraft ausgesetzt, so wirkt diese auch im flüssigen Medium. Die Kraft, die auf den Elektrolyten mit der Viskosität η_L in x -Richtung wirkt, beeinflusst somit die Fließgeschwindigkeit v_x .

$$F_{x,L}(z, t) = \eta_L A \frac{\partial v_x(z, t)}{\partial z} \quad (3.51)$$

Analog zum Quarz kann auch die Änderung der Kraft in z -Richtung als Beschleunigung des Elektrolyten betrachtet werden.

$$\frac{\partial F_{x,L}}{\partial z} = \rho_L A \frac{\partial v_x(z, t)}{\partial t} \quad (3.52)$$

Durch Kombination der beiden Gleichungen 3.51 und 3.52 ergibt sich wieder eine partielle Differentialgleichung.

$$\frac{\partial^2 v_x(z, t)}{\partial z^2} = \frac{\rho_L}{\eta_L} \frac{\partial v_x(z, t)}{\partial t} \quad (3.53)$$

Diese Gleichung ist eine parabolische Differentialgleichung und lässt sich mit dem dafür passenden allgemeinen Lösungsansatz¹ berechnen. Da jetzt der Bereich über dem Quarz betrachtet wird, verschiebt sich dieser auf der z -Achse für die Werte $z \geq d_Q$.

¹ $y(x, t) = Ae^{-\sqrt{i\kappa x + i\omega t}} + Be^{\sqrt{i\kappa x + i\omega t}}$.

$$v_x(z, t) = A_+^L e^{-\sqrt{ik}(z-d_Q)+i\omega t} + A_-^L e^{\sqrt{ik}(z-d_Q)+i\omega t} \quad (3.54)$$

A_+^L und A_-^L sind die Schwingungsamplituden des Elektrolyten, die in $+z$ - und $-z$ -Richtung auftreten. Der Wellenfaktor k ist definiert als $k = \sqrt{\omega \frac{\rho_L}{\eta_L}}$.

Mit der zusätzlichen Randbedingung, dass die Fließgeschwindigkeit auch in unendlicher Entfernung zur Quarzoberfläche einen endlichen Wert besitzen muss ($\lim_{z \rightarrow \infty} v_x(z, t) \neq \infty$), kann Gleichung 3.54 weiter vereinfacht werden.

A_-^L muss daher gleich Null sein und der zweite Term in Gleichung 3.54 fällt weg. Betrachtet man sich das Schwingungsverhalten auf der Quarzoberfläche ($z = d_Q$) passt sich die Bewegung des Elektrolyten der Schwingung des Quarzes an. Man erhält die allgemeine Gleichung für eine Schwingung, A_+^L ist somit gleich der maximalen Amplitude A_0^L .

$$\begin{aligned} v_x(d_Q, t) &= A_+^L e^{-\sqrt{ik}(d_Q-d_Q)+i\omega t} \\ &= A_0^L e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Durch Einsetzen von A_0^L und Umformen¹ von Gleichung 3.54 erhält man einen Ausdruck für die Fließgeschwindigkeit, mit $k_L = \sqrt{\omega \frac{\rho_L}{2\eta_L}}$.

$$v_x(z, t) = A_0^L e^{-k_L(z-d_Q)} e^{-ik_L(z-d_Q)} e^{i\omega t} \quad (3.56)$$

Mit den beiden Ausdrücken für das Schwingungsverhalten des Quarzes u_x (Gleichung 3.48) und der Fließgeschwindigkeit v_x (Gleichung 3.56) können die Bewegungen beider Teile des Systems beschrieben werden. Bei $z = d_Q$ können diese nun zusammengeführt werden, da dieser Bereich als feste Grenzschicht betrachtet werden kann, bei dem die Fließgeschwindigkeit gleich der Bewegung des Quarzes ist.

$$v_x(d_Q, t) = \frac{\partial u_x(d_Q, t)}{\partial t} \quad (3.57)$$

Für die maximale Amplitude A_0^L erhält man damit folgenden Ausdruck.

¹ $\sqrt{i} = \frac{\sqrt{2}}{2} + i \frac{\sqrt{2}}{2}$.

$$A_0^L = 2i\omega A_0^Q \cos(k_Q d_Q) \quad (3.58)$$

Laut dem dritten Newton'schen Gesetz und dem Prinzip von „*actio*“ gleich „*reactio*“ wirken die beiden Kräfte $F_{x,Q}(z, t)$ (Gleichung 3.42) und $F_{x,L}(z, t)$ (Gleichung 3.51) gegeneinander. Es gilt somit

$$|F_{x,Q}(z, t)|_{z=d_Q} = -|F_{x,L}(z, t)|_{z=d_Q} \quad (3.59)$$

$$\mu_Q \left| \frac{\partial u_x(z, t)}{\partial z} \right|_{z=d_Q} = -\eta_L \left| \frac{\partial v_x(z, t)}{\partial z} \right|_{z=d_Q}$$

Setzt man nun die Funktionen für $u_x(d_Q, t)$ und $v_x(d_Q, t)$ ein, erhält man durch Umformen den Ausdruck

$$\tan(k_Q d_Q) = -\omega \frac{\eta_L}{\mu_Q} \frac{k_L}{k_Q} \quad (3.60)$$

$$\tan \left(\omega \sqrt{\frac{\rho_Q}{\mu_Q}} d_Q \right) = -\sqrt{\frac{\omega \rho_L \eta_L}{2 \rho_Q \mu_Q}}$$

Für die Winkelfrequenz kann nun der Ausdruck $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ geschrieben werden, die Änderung der Grundfrequenz um $\Delta\omega$. Mit Gleichung 3.50 kann man den Term weiter umformen.

$$\tan \left((\omega_0 + \Delta\omega) \sqrt{\frac{\rho_Q}{\mu_Q}} d_Q \right) = -\sqrt{\omega_0 + \Delta\omega} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{2 \rho_Q \mu_Q}} \quad (3.61)$$

$$\tan \left(\pi + \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \pi \right) = -\sqrt{\omega_0 + \Delta\omega} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{2 \rho_Q \mu_Q}}$$

Da die Änderung der Frequenz $\Delta\omega$ im Vergleich zur Grundfrequenz ω_0 viel kleiner ist, kann die Gleichung weiter vereinfacht werden¹.

¹ $\tan(x + n\pi) = \tan x$; für kleine Winkel im Bogenmaß gilt zudem die Näherung $\tan x = x$.

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\pi &= -\sqrt{\omega_0} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{2\rho_Q \mu_Q}} \\ \Rightarrow \Delta\omega &= -\frac{\omega_0^{\frac{3}{2}}}{\pi} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{2\rho_Q \mu_Q}}\end{aligned}\quad (3.62)$$

Nach Substitution ($\omega = 2\pi f$) erhält man am Ende einen Ausdruck für die Änderung der Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes in Kontakt mit einem flüssigen Medium, die sog. Kanazawa-Gleichung [170].

$$\Delta f_L = \frac{-f_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi \rho_Q \mu_Q}} \sqrt{\rho_L \eta_L} \quad (3.63)$$

Die Gleichung besagt, dass die Frequenzänderung eines Schwingquarzes in Kontakt mit einer Flüssigkeit von dessen Dichte ρ_L und Viskosität η_L abhängig ist. Voraussetzung dabei ist eine konstante Temperatur sowie ein konstanter Druck. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde unter anderem an wässrigen Lösungen von Glucose und Ethanol untersucht [169, 170].

3.5.2. Die elektrochemische Quarzmikrowaage - EQCM

3.5.2.1. Kopplung zur EQCM

Durch Kombination der QCM mit einem Potentiostaten / Galvanostaten können auf einem Schwingquarz elektrochemische Messungen, z.B. Abscheidungen, durchgeführt werden. Dadurch ist die gleichzeitige Aufnahme der Resonanzfrequenz und der elektrochemischen Daten möglich, wodurch der Informationsgehalt einer Messung vergrößert werden kann. Die Kopplung dieser beiden Systeme wird als elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM) bezeichnet. Somit erhält man neben der Stromantwort des Potentiostaten / Galvanostaten auch die Frequenzantwort der QCM.

Für die Messungen dieser Arbeit wird die schnelle, Impedanz scannende QCM von Franz Wudy und Michael Multerer [157, 158, 196, 197] benutzt, die in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde. Die Kopplung zur EQCM erfolgt über den Arbeitselektrodenanschluss des Potentiostaten / Galvanostaten, der an den Arbeitselektrodeneingang der QCM angeschlossen wird. Dadurch wird die obere

3. Experimentelle Methoden

Seite, die mit dem Elektrolyten in Kontakt ist, zur Arbeitselektrode für elektrochemische Messungen. Die Rückseite des Quarzes ist mit der QCM verbunden, elektrisch isoliert von der Vorderseite. Somit kann ein Wechselfeld an die beiden Quarzseiten angelegt werden, wodurch der Quarz zum Oszillieren angeregt wird. Abbildung 3.10 zeigt den schematischen Aufbau der EQCM — die Kopplung aus einem Potentiostaten und der QCM.

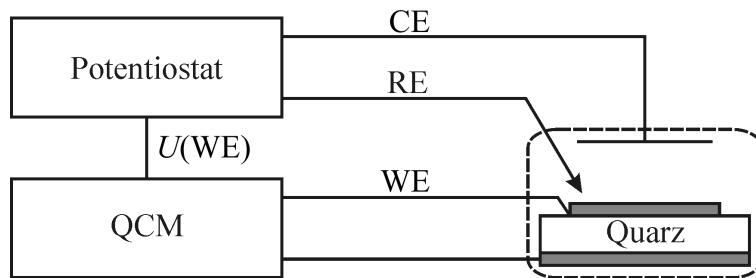


Abbildung 3.10.: Vereinfachter Aufbau der EQCM aus Potentiostat und QCM. Die Anordnung entspricht einer Dreielektrodenanordnung mit Arbeitselektrode (WE), Gegenelektrode (CE) und Referenzelektrode (RE).

3.5.2.2. Messparameter

Aus der Frequenzänderung können einerseits Aussagen über Massenänderungen getroffen, andererseits auch Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit beschrieben werden. Für die Auswertung sind daher die beiden Resonanzfrequenzen f_s und f_p wichtig.

Massenänderung

Die Änderung der Resonanzfrequenz gibt Aufschluss über Massenänderungen aufgrund von Filmbildung auf der Quarzoberfläche. Für die Messungen wird die Änderung der Serienresonanzfrequenz Δf_s in Bezug zur Startfrequenz $f_s(0)$ verwendet. Im Gegensatz zur Parallelresonanzfrequenz f_p wird f_s nicht von parasitären Nebenkondensatoren beeinträchtigt (siehe auch Gleichung 3.28).

$$\Delta f_s = f_s(t) - f_s(0) \quad (3.64)$$

Damit man die Frequenzänderungen auch spezifischen Massen zuordnen kann, muss die spezielle Sauerbrey-Gleichung [147] mit dem Faraday'schen Gesetz

kombiniert werden. Das Faraday'sche Gesetz beschreibt dabei den Stoffumsatz an der Elektrode, während Ladung fließt [198, 199].

$$\Delta Q = \frac{zF}{M} \Delta m \quad (3.65)$$

F ist die Faradaykonstante (96485 C mol^{-1}) und z die Ladungszahl. Durch Auflösen nach Δm und Einsetzen in die Sauerbrey-Gleichung erhält man anschließend den Ausdruck

$$\Delta f_s = -C_f \frac{M}{zF} \Delta Q \quad (3.66)$$

Der Term $\frac{M}{z}$ bezeichnet die durchschnittliche molare Masse pro geflossener Ladung und wird im weiteren Verlauf als mpe-Wert bezeichnet, engl. "equivalent mass change per mole of electrons" [200].

$$\text{mpe} = - \left(\frac{\Delta f_s}{\Delta Q} \right) \frac{F}{C_f} \quad (3.67)$$

Der mpe-Wert gibt somit die durchschnittlichen molaren Massen von den Spezies an, die sich auf der Oberfläche ablagern. Der Kalibrierfaktor C_f ist bekannt. Durch Berechnung der Ladung und der Auftragung von Δf_s gegen ΔQ können bei linearen Verläufen für kleine Potentialabschnitte die Steigungen berechnet und in die Gleichung eingesetzt werden.

Bei dieser Methode muss jedoch beachtet werden, dass der mpe-Wert nur ein Durchschnittswert ist. Abschätzungen von Massen sollten daher am besten in Kombination mit Oberflächenanalysemethoden durchgeführt werden. Damit erhält man eine sehr gute Methode, mit der sich genaue Aussagen über mögliche Reaktionsabläufe und die dabei beteiligten Spezies treffen lassen.

Qualitätsfaktor

Eine weitere aussagekräftige Größe ist der Qualitätsfaktor Q_E , der Informationen über die Amplitude und die Dämpfung eines Messsignals gibt. Der allgemeine Qualitätsfaktor Q_E ist definiert als das Verhältnis zwischen der in der Oszillation gespeicherten und der dissipierten Energie [175].

$$Q_E = 2\pi \frac{\text{Maximale gespeicherte Energie}}{\text{Dissipierte Energie}} \quad (3.68)$$

3. Experimentelle Methoden

Diese beiden Größen sind mit der EQCM jedoch nicht zugänglich. Daher wird auf andere Messgrößen zurückgegriffen, die auch messtechnisch erfassbar sind. Eine Möglichkeit besteht darin, die Änderung der beiden Extrema f_s und f_p zu betrachten.

$$Q_{\Delta f} = \frac{f_s}{f_p - f_s} \quad (3.69)$$

Die Änderung von f_s gibt Aufschluss über Massenänderungen im System, während die Frequenzdivergenz ($f_p - f_s$) Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit gibt. Nimmt die Masse auf der Quarzoberfläche z.B. durch einen abgeschiedenen Film zu, verringert sich die Resonanzfrequenz. Wird die Oberfläche zusätzlich rauer, nimmt auch die Differenz zwischen den beiden Resonanzfrequenzen f_s und f_p zu. Der Qualitätsfaktor $Q_{\Delta f}$ verringert sich somit stärker durch die Zunahme der Rauigkeit auf der Quarzoberfläche.

3.5.2.3. Apparativer Aufbau

Die Messzellen für die EQCM-Messungen wurden in der Mechanikwerkstatt der Universität Regensburg angefertigt. Diese müssen den Schwingquarz dicht einpassen, damit nur die Vorderseite mit dem Elektrolyten in Kontakt ist und keine weiteren Zellbestandteile oder die Quarzrückseite. Andererseits darf der Schwingquarz auch nicht zu stark befestigt werden, da er leicht brechen kann. Vorder- und Rückseite müssen elektrisch voneinander isoliert sein. Abbildung 3.11 zeigt einen schematischen Aufbau der Messzelle.

Die Zellen wurden derart entwickelt, dass Messungen mit einer Dreielektrodenanordnung möglich sind. Die Öffnung der Messzelle kann mit einem Deckel (A) aus Teflon verschlossen werden, der gleichzeitig die Halterung für die Gegen- und Referenzelektrode ist. Für die Referenzelektrode (B₁) dient ein VA-Stahlgewinde, an dessen Unterseite Lithiummetall angebracht werden kann. Mit einem Schraubgewinde aus PEEK, das chemisch inert und mechanisch stabil ist, wird der Metallstift vom Elektrolyten isoliert, sodass nur das Lithiummetall Kontakt zum Elektrolyten hat. Als Halterung für die Gegenelektrode (B₂) dient eine kleine Schraubklemme, an die ein Lithiummetallstreifen befestigt werden kann. Der Stift aus VA-Stahl hat keinen direkten Kontakt mit dem Elektrolyten.

Der Zellkörper (C) besteht wie der Deckel ebenfalls aus Teflon, an dem sich

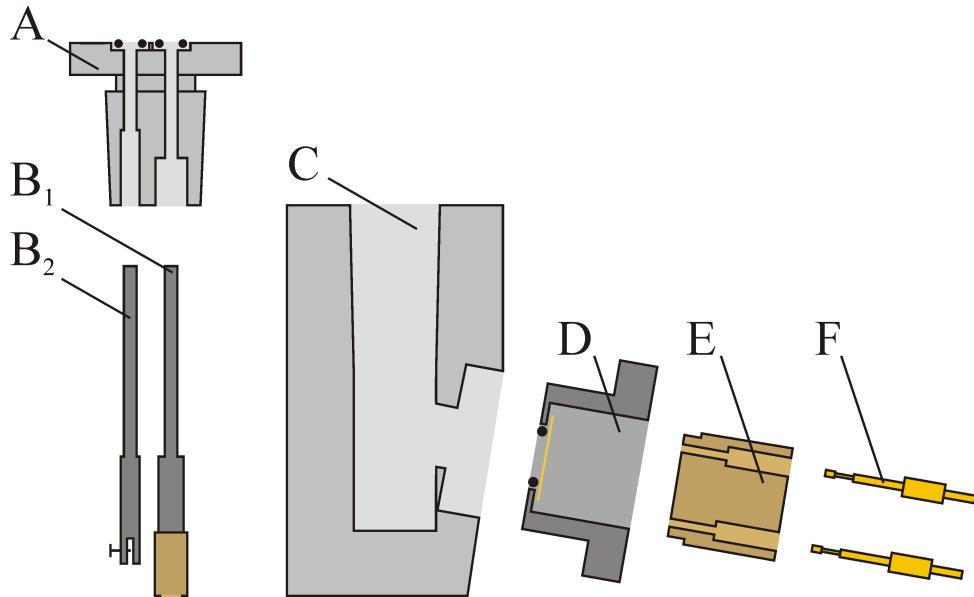


Abbildung 3.11.: Schematischer Aufbau der Messzelle für die Messungen mit der EQCM. Details, siehe Text.

seitlich eine Öffnung für den Schwingquarz befindet. In diese Öffnung wird eine Halterung (D) aus VA-Stahl geschraubt, in die ein O-Ring aus Kalrez (Höfert) eingelegt wird. Auf den O-Ring wird der Schwingquarz platziert und mit einem Schraubgewinde (E) aus PEEK befestigt. Dadurch wird der Schwingquarz plan auf den O-Ring gepresst und dichtet die Zelle ab. Die Vorderseite des Quarzes, die in Kontakt mit dem Elektrolyten ist und als Arbeitselektrode dient, ist mit dem Metallgewinde elektrisch verbunden. Über einen 2 mm-Steckverbinder am Gewinde kann der Arbeitselektrodenausgang des Potentiostaten / Galvanostaten und der QCM angeschlossen werden. Die Rückseite des Quarzes wird mit zwei Kontaktstiften (F) elektrisch isoliert von der Vorderseite kontaktiert und mit dem QCM-Ausgang verbunden.

Für die Löslichkeitsmessungen mit der QCM wurde der Aufbau der Messzelle abgeändert und es wurde eine Thermostatisierung hinzugefügt. Wasser- und Ölühlung mussten verworfen werden, da im Handschuhkasten gearbeitet werden soll. Stattdessen wurde auf ein Peltier-Element zurückgegriffen, mit dem die Temperatur geregelt werden soll. Der genaue Aufbau der Zelle wird später besprochen (siehe Kapitel 4.3.1).

4. Messungen und Ergebnisse

4.1. Materialien und Geräte

Geräte

Alle Messungen mussten aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Lithiumsalze unter Luft- und Wasserausschluss durchgeführt werden. Die Elektrolyte wurden daher im Argon-Handschuhkasten (Mecaplex GB80) hergestellt. Der Wassergehalt betrug weniger als 1 ppm und der Sauerstoffgehalt lag unter 5 ppm. Der Wassergehalt wurde für jeden Elektrolyten mittels Karl-Fischer-Titration (DL18, Mettler, Gießen) bestimmt. Die Dichten der Lösungen wurden mit einem Präzisions-Densitometer (DMA 60/DMA 602, Anton Paar, Ostfildern) gemessen und daraus die genauen Konzentrationen bestimmt.

Für die Impedanzmessungen wurde das Impedanzspektrometer Solartron SI 1260 von Solartron Analytical (Hampshire, Vereinigtes Königreich) benutzt. Die potentiostatischen Messungen wurden mit drei unterschiedlichen Potentiostaten / Galvanostaten durchgeführt. Zum einen wurde der CubePOT verwendet, ein an der Arbeitsgruppe entwickeltes Messgerät [158], zum anderen der Autolab PGSTAT30 mit FRA2-Modul und BOOSTER10A von ECO CHEMIE (Utrecht, Niederlande) sowie der Reference 600 von Gamry Instruments (Warminster, PA, USA).

Für die EQCM-Messungen wurde die an der Arbeitsgruppe von Multerer und Wudy [157, 158, 197] entwickelte QCM verwendet.

Chemikalien

In dieser Arbeit wurden fünf unterschiedliche Lithiumsalze untersucht. Tabelle 4.1 fasst die Reinheiten und die Bezugsquellen der Salze zusammen.

Tabelle 4.1.: Reinheiten und Bezugsquellen der untersuchten Lithiumsalze.

Lithiumsalz	Reinheit	Bezugsquelle
LiTfa	p.A.	Merck KGaA (Darmstadt)
LiPF ₆	p.A.	Stella Chemifa Corp. (Osaka, Japan)
LiBF ₄	p.A.	Stella Chemifa Corp. (Osaka, Japan)
LiDFOB	>99 %	AG „Elektrochemie und Elektrolyte“
LiBOB	p.A.	Chemetall (Frankfurt a.M.)

Als Lösemittel wurden für die Messungen Ethylenkarbonat (EC), Diethylkarbonat (DEC), Dimethylkarbonat (DMC) und Ethylmethylkarbonat (EMC) verwendet. Sie wurden in der Reinheit Selectipur von Merck KGaA (Darmstadt) bezogen.

Die untersuchten ionischen Flüssigkeiten (ILs) mit ihren Strukturen und Bezeichnungen sind in Tabelle A.1 im Anhang zusammengefasst. Alle ILs sind hochrein und wurden von Merck KGaA (Darmstadt) bezogen.

Elektrodenmaterialien

Für die EQCM- und Löslichkeitsmessungen wurden 6MHz-Schwingquarze der Firma Eller (Hammersbach) verwendet. Der Durchmesser der Quarze betrug 14 mm, die aktive Oberfläche 0,357 cm². Zum Einsatz kamen dabei mit Gold und mit einer Aluminiumlegierung (Reinheit 99,999 %) besputterte Quarze.

Als Elektrodenmaterialien dienten zum einen Aluminiumfolien, wie sie auch bei der Batterieherstellung in der Industrie verwendet werden. Als Kathodenmaterial wurde Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) verwendet. Alle Elektrodenkomponenten wurden von der Universität Münster bereitgestellt¹.

¹Dank an Rene Schmitz, Raphael Schmitz und Alexandra Lex-Balducci.

4.2. Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeit ist ein wichtiger Parameter für Elektrolyte. Er bestimmt u.a. die Joule'sche Wärme und die Leistung der Zelle, siehe auch Kapitel 3.4. Daher wurden in dieser Arbeit die Leitfähigkeiten von vier unterschiedlichen Lithiumsalzen verglichen. Zudem wurde der Einfluss von Ionischen Flüssigkeiten (ILs) auf die Gesamtleitfähigkeit von Lithiumelektrolyten untersucht, um somit erste Abschätzungen zu machen, welche ILs für spätere Anwendungen, z.B. als Lösemittelersatz, in Frage kommen.

Der Messaufbau zur Leitfähigkeitsbestimmung und die Messdurchführung wurden bereits in den Kapiteln 3.4.2 und 3.4.3 erläutert. Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse zu den Messungen dieser Arbeit besprochen werden.

4.2.1. Lösungen reiner Salze

Die Leitfähigkeit von nicht-wässrigen Elektrolyten reiner Lithiumsalze wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und der molalen Konzentration bestimmt. Als Lösemittel wurde eine Mischung aus EC und DEC verwendet, mit einem Massenverhältnis w von 3/7. Der Wassergehalt für die Elektrolyte lag unter 50 ppm.

Für die Untersuchungen wurden vier Lithiumsalze verwendet. Als Standard diente Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), welches das gebräuchlichste Salz für LIB-Anwendungen ist. Zudem wurde die Leitfähigkeit der Boratsalze Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4), Lithiumdifluormono(oxalato)borat (LiDFOB) und Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB) gemessen. Dabei ist vor allem LiDFOB interessant, ein neues vielversprechendes Lithiumsalz, das mit einer an der Arbeitsgruppe entwickelten chlorid-freien Syntheseroute¹ [45] hergestellt wurde.

Die Abbildungen 4.1 bis 4.4 zeigen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen von LiPF_6 , LiBF_4 , LiDFOB und LiBOB in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen +50 und -20 °C in einem Abstand von 10 °C durchgeführt. Die Einwaagen zu den Elektrolyten sind im Anhang in den Tabellen A.2, A.4, A.6 und A.8 zu finden. Die vorangegangene Zellkalibrierung und Bestimmung der Wechselspannungsfrequenzen wurde bereits in Kapitel 3.4.3 beschrieben.

¹Dank an Marius Amereller, der das Salz LiDFOB synthetisierte.

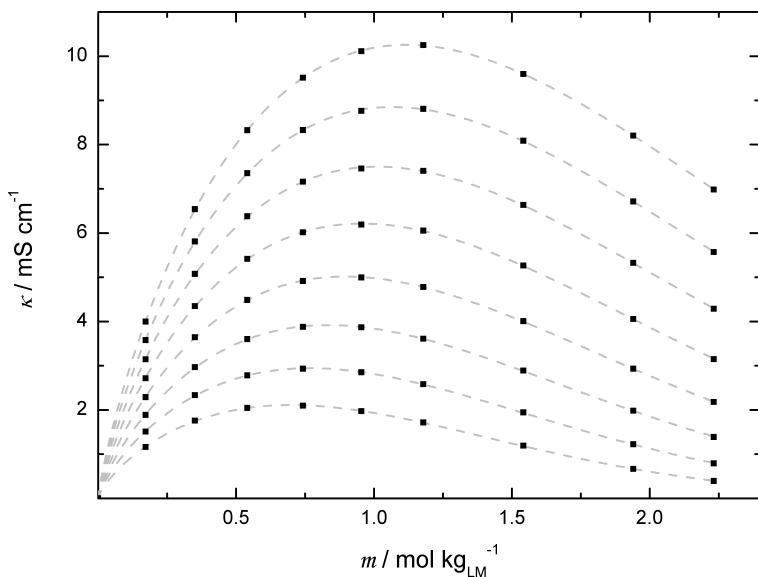


Abbildung 4.1.: Spezifische Leitfähigkeit κ von LiPF₆ in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der molalen Konzentration m und der Temperatur. Von oben nach unten: +50 °C, +40 °C, +30 °C, +20 °C, +10 °C, 0 °C, -10 °C und -20 °C.

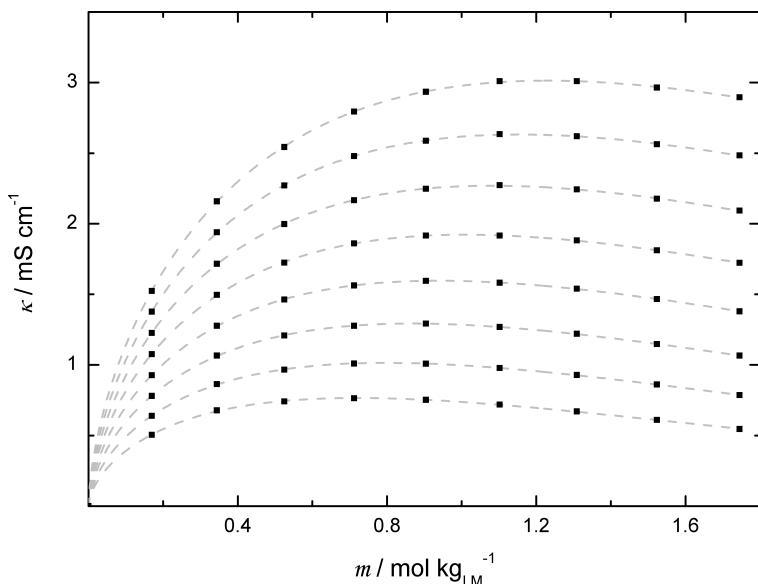


Abbildung 4.2.: Spezifische Leitfähigkeit κ von LiBF₄ in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der molalen Konzentration m und der Temperatur. Von oben nach unten: +50 °C, +40 °C, +30 °C, +20 °C, +10 °C, 0 °C, -10 °C und -20 °C.

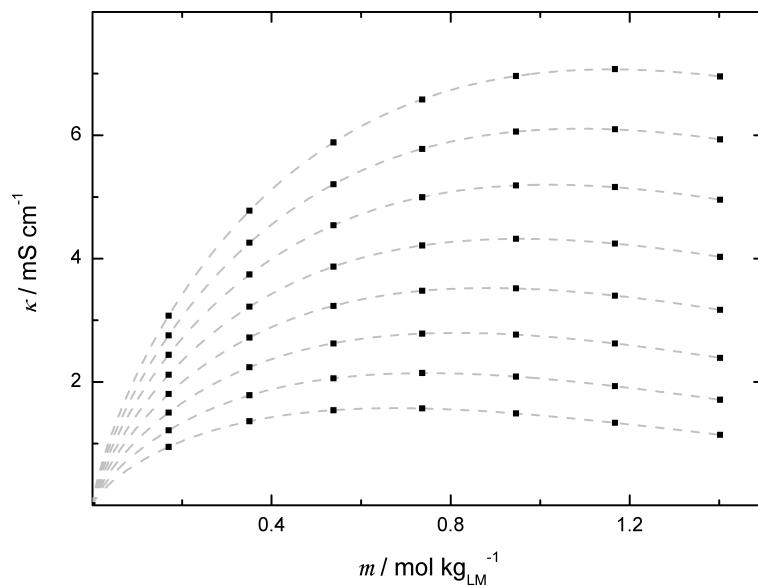


Abbildung 4.3.: Spezifische Leitfähigkeit κ von LiDFOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der molalen Konzentration m und der Temperatur. Von oben nach unten: +50 °C, +40 °C, +30 °C, +20 °C, +10 °C, 0 °C, -10 °C und -20 °C.

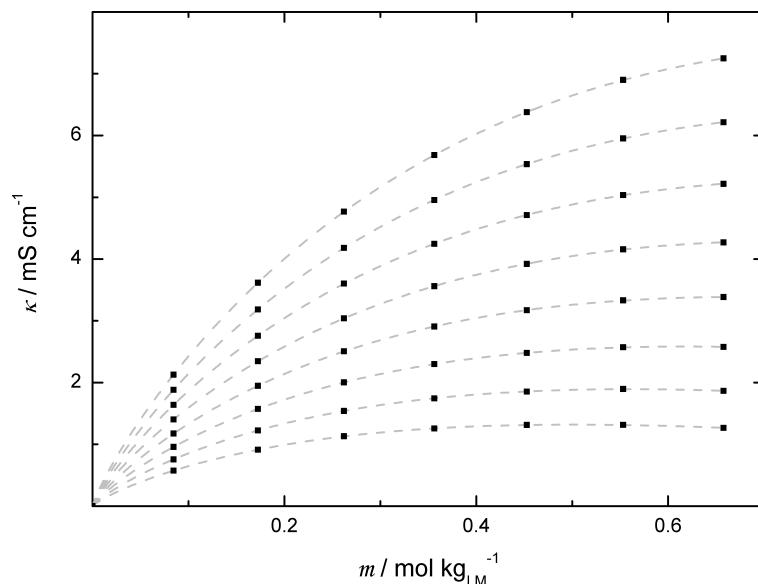


Abbildung 4.4.: Spezifische Leitfähigkeit κ von LiBOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit der molalen Konzentration m und der Temperatur. Von oben nach unten: +50 °C, +40 °C, +30 °C, +20 °C, +10 °C, 0 °C, -10 °C und -20 °C.

4. Messungen und Ergebnisse

Die Messungen zeigen, dass LiPF₆ im Vergleich zu den anderen Salzen die höchsten Leitfähigkeiten aufweist. Von den Boratsalzen hat LiBF₄ die mit Abstand niedrigste Leitfähigkeit. LiDFOB und LiBOB besitzen ähnliche Leitfähigkeiten, deren Werte zwischen denen von LiPF₆ und LiBF₄ liegen. LiDFOB besitzt jedoch bessere Tieftemperatureigenschaften, erst bei Temperaturen über 20 °C ist die Leitfähigkeit von LiBOB größer als von LiDFOB. Tabelle 4.2 fasst einige Werte für verschiedene Temperaturen zusammen.

Betrachtet man den Verlauf der Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration, steigt diese aufgrund der Zunahme von Ladungsträgern im Elektrolyten zunächst an. Ab einem bestimmten Konzentrationswert wird ein Maximum erreicht und κ nimmt wieder ab. Dieses Verhalten, das im Buch “Handbook of Battery Materials” [201, Seite 485] genau diskutiert wurde, beschrieb Molenat [202] folgendermaßen: steigende Konzentration gleich steigende Ladungsträgerzahl — steigende Konzentration gleich abnehmende Beweglichkeit. Mit Hilfe der Casteel-Amis Gleichung (Gleichung 3.20) können die Maxima der Kurven und die dazugehörigen Konzentrationen bestimmt werden. Eine ausführliche Auflistung aller Leitfähigkeiten und Fit-Parameter ist in den Tabellen A.3, A.5, A.7 und A.9 des Anhangs zu finden.

Tabelle 4.2.: Maximale spezifische Leitfähigkeiten der untersuchten Lithiumsalze in EC/DEC (3/7).

ϑ °C	κ_{max} mS cm ⁻¹			
	LiPF ₆	LiBF ₄	LiDFOB	LiBOB
-20	2,11	0,77	1,57	1,32 ¹
20	6,21	1,92	4,32	4,29
50	10,26	3,01	7,07	7,53
$\text{LiPF}_6 > \text{LiDFOB} \approx \text{LIBOB} > \text{LiBF}_4$				

¹ Bei Temperaturen unter 20 °C zeigt der Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit kein Maximum, die Werte für κ_{max} mussten daher extrapoliert werden. Daher ist dieser Wert nur eingeschränkt gültig.

Der Grund für die höhere Leitfähigkeit von LiPF₆ liegt in der geringeren Ionenassoziation. LiBF₄ hingegen weist von den Salzen aufgrund der geringen Ionengröße des Anions zwar die höchste Ionenmobilität auf [203], die Leitfähigkeit wird jedoch durch die starke Assoziation deutlich verringert [47, 203].

Durch Substitution der Fluoratome mit Oxalatgruppen am Boratom wird die Ionenassoziation deutlich verringert, erkennbar an den höheren Leitfähigkeiten

von LiDFOB und LiBOB im Vergleich zu LiBF₄. Die negative Ladung wird durch die Oxalatgruppe besser vom Lithiumion abgeschirmt. Bei LiBOB steigt die Leitfähigkeit nicht mehr weiter, da durch die doppelte Substitution auch die Ionengröße weiter zunimmt. Dem Effekt der geringeren Assoziationskonstante wirkt die Zunahme der Ionengröße entgegen, mit der Folge, dass bei LiBOB die Leitfähigkeit nicht weiter zunimmt.

Das bessere Tieftemperaturverhalten von LiDFOB gegenüber LiBOB liegt vermutlich in der unsymmetrischen Struktur des DFOB-Anions. Dadurch kommt es zur späteren Auskristallisation des Salzes, wodurch bei niedrigeren Temperaturen noch mehr freie Ionen vorhanden sind.

Ein weiterer Effekt durch die Substitution am Boratom mit Oxalat ist die Abnahme der Salzlöslichkeit in nicht-wässrigen Lösemitteln. Das fluor-freie Salz LiBOB besitzt die niedrigste Löslichkeit aller untersuchten Salze. Zudem nimmt die Löslichkeitsrate stark ab, die ebenfalls bei LiBOB am geringsten ist. Für eine 0,7 molare Lösung von LiBOB in EC/DEC (3/7) muss man bereits eine Woche röhren, damit eine klare Lösung vorliegt. Die geringe Löslichkeit von LiBOB ist auch der Grund dafür, dass der Kurvenverlauf der spezifischen Leitfähigkeit (siehe Abbildung 4.4) kein Maximum im untersuchten Konzentrationsbereich aufweist. Eine maximale Leitfähigkeit κ_{max} kann somit bei Temperaturen über 25 °C nicht erreicht werden.

Mit steigendem Fluorgehalt nimmt die Löslichkeit jedoch deutlich zu, LiDFOB löst sich bereits viel schneller und es sind Lösungen mit einer doppelt so großen Konzentration möglich. Der Kurvenverlauf der Leitfähigkeit von LiDFOB (siehe Abbildung 4.3) zeigt hier bereits das charakteristische Maximum. Die größte Löslichkeit der vier untersuchten Salze besitzt LiPF₆.

Zusammenfassend kann man sagen, dass LiDFOB eine interessante Alternative zu LiPF₆ und LiBOB darstellt. Aufgrund der Struktur des Anions mit den zwei Fluoratomen und der Oxalatgruppe wird die Assoziation der Ionen soweit gesenkt, dass die Leitfähigkeit im Vergleich zu LiBF₄ deutlich zunimmt. Andererseits wird die Mobilität nicht zu stark beeinträchtigt wie bei LiBOB, bei dem keine weitere Leitfähigkeitszunahme mehr zu beobachten ist. Zudem zeigt LiDFOB auch bei niedrigen Temperaturen noch eine erhöhte Leitfähigkeit.

Weiter lässt sich schlussfolgern, dass mit zunehmendem Fluorgehalt auch die Salzlöslichkeit zunimmt. Im Gegensatz zu LiBOB zeigt LiDFOB bereits eine sehr gute Löslichkeit. In Kapitel 4.3 wird auf die Bestimmung der Löslichkeit mit der QCM genauer eingegangen werden.

4.2.2. Einfluss von IL-Additiven auf die Leitfähigkeit

Die vorherigen Messungen zeigten, dass LiDFOB eine ausreichende Leitfähigkeit für praktische Anwendungen aufweist. Im Vergleich zu LiPF₆ sind die Werte zwar geringer, dennoch besitzt LiDFOB einige Vorteile. Der wichtigste Aspekt ist dabei dessen größere thermische Stabilität [45], wodurch sich der Arbeitsbereich des Elektrolyten deutlich vergrößert. Neben dem Salz ist jedoch auch die thermische Stabilität des Lösemittelgemischs wichtig. Vor allem bei nicht-wässrigen Elektrolyten muss dieser Aspekt beachtet werden, da die meisten Carbonate einen niedrigen Siede- und Flammpunkt besitzen. Dadurch kann es zu ernsten Zwischenfällen kommen, bei denen die Zellen in Brand geraten und explodieren können.

Ionische Flüssigkeiten (engl. “Ionic Liquids”, ILs) sind daher schon seit längerem als mögliche Alternative zu nicht-wässrigen Lösemitteln im Gespräch. Diese Salze sind aufgrund der Strukturen von Anion und Kation unter 100 °C flüssig. Werden diese Strukturen noch unregelmäßiger, können die Salze schon bei Raumtemperatur flüssig sein, man spricht dann von “Room Temperature Ionic Liquids” (RTILs). Dadurch, dass sie einen geringen Dampfdruck besitzen und thermisch sehr stabil sind, wird die Brand- und Explosionsgefahr einer Batterie deutlich verringert. Diese Eigenschaften spielen bei Sicherheitsfragen in der Herstellung und für den kommerziellen Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien eine bedeutende Rolle.

Ein Problem von ILs ist die oft aufwendige Synthese und deren oft geringe Reinheit. Die Kosten für ILs sind daher noch sehr hoch und schmälern den großtechnischen Einsatz. Ein weiterer Nachteil von ILs ist ihre hohe Viskosität, die die Leitfähigkeit eines Elektrolyten deutlich verringern kann. Bisher konnten noch keine ILs mit annehmbaren Viskositäten synthetisiert werden. Durch Mischen mit nicht-wässrigen Lösemitteln, die eine geringe Viskosität besitzen, kann man jedoch die Gesamtviskosität reduzieren.

Die Messungen dieser Arbeit, zusammen mit Sandra Zugmann durchgeführt, können erste Einblicke über den Einsatz von ILs in Lithiumelektrolyten geben [40]. Dazu wurden mehreren Elektrolyten ILs zugegeben und die Auswirkungen auf die Gesamtleitfähigkeit untersucht. So konnte geklärt werden, welche ILs grundsätzlich für den Einsatz in Elektrolyten geeignet sind und welche die besten Voraussetzungen mitbringen.

Zunächst wurden auch hier die Leitfähigkeiten der reinen Salzelektrolyte in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur in einem Bereich von -35

bis +30 °C gemessen. Dabei wurden die beiden Salze LiPF₆ und LiDFOB miteinander verglichen. Als Lösemittelgemisch wurde ein ternäres Gemisch aus EC, DMC und EMC im Massenverhältnis w von 1/2,5/6,5 verwendet. Das Lösemittelgemisch besitzt einen weiten Temperaturbereich bis -60 °C [204] und ermöglicht vor allem bei niedrigen Temperaturen noch sehr hohe Leitfähigkeiten [205]. Die Einwaagen der Lösungen sind in den Tabellen A.10 und A.13 des Anhangs zusammengefasst. Der Wassergehalt der Elektrolyte lag unter 50 ppm.

Die Leitfähigkeitsmessungen der reinen Elektrolyte in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die dazugehörigen Casteel-Amis Fit-Parameter sind in den Tabellen A.11 und A.14 aufgelistet. Wie schon bei den Messungen in Kapitel 4.2.1 gezeigt, besitzt LiPF₆ aufgrund seiner höheren Dissoziationskonstante eine größere Leitfähigkeit als LiDFOB. Die Leitfähigkeit von LiPF₆ bei 25 °C beträgt 8,28 mS cm⁻¹, für LiDFOB liegt der Wert bei 4,78 mS cm⁻¹. Die Werte liegen also um mehr als 40 % auseinander.

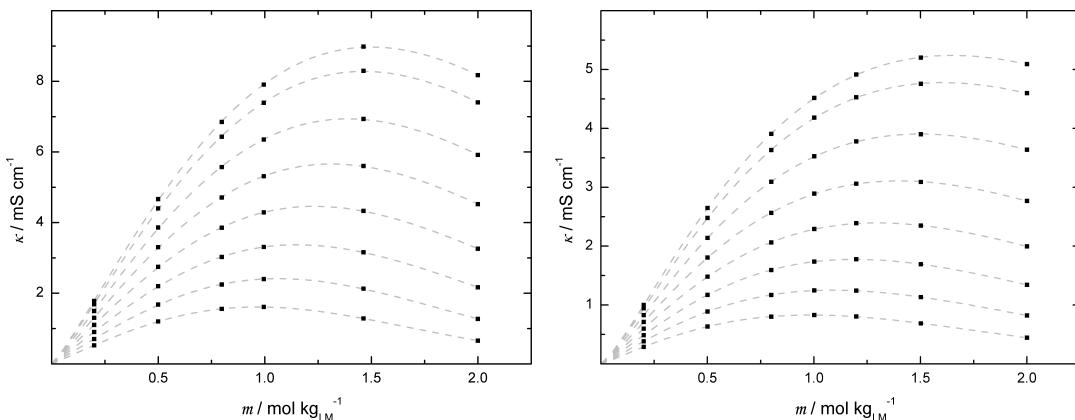


Abbildung 4.5.: Spezifische Leitfähigkeit κ von LiPF₆ (links) und LiDFOB (rechts) in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5) in Abhängigkeit der molalen Konzentration m und der Temperatur. Von oben nach unten: +30 °C, +25 °C, +15 °C, +5 °C, -5 °C, -15 °C, -25 °C und -35 °C.

Um den Effekt von ILs auf die Gesamtleitfähigkeit zu untersuchen, wurden zu den Elektrolyten unterschiedliche ILs mit einem Massenanteil w von 10 % zugegeben. Die Konzentration des Lithiumsalzes betrug 1,45 mol kg_{LM}⁻¹. Die Bezeichnungen und Strukturen der Additive sind in Tabelle A.1 des Anhangs aufgelistet, die Einwaagen zu den Elektrolyten finden sich in den Tabellen A.12

und A.15. Der Wassergehalt der Elektrolyte lag unter 50 ppm. Die Leitfähigkeiten der Elektrolyte wurden in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich zwischen +60 °C und -15 °C gemessen.

Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen mit den IL-Additiven.

Man kann erkennen, dass sich die Gesamtleitfähigkeit mit LiPF₆ als Elektrolytsalz nicht durch Zugabe von ILs verbessern lässt. Im Gegenteil, die Leitfähigkeiten liegen deutlich unter den Werten des reinen Elektrolyten.

Geringe Zunahmen konnten nur bei höheren Temperaturen mit den beiden ILs bmpl fap und bmpl ntf beobachtet werden. Diese beiden ILs zeigen auch bei niedrigeren Temperaturen die geringsten Abnahmen. Zu erklären ist das einerseits mit der Größe des Kations bmpl, welches das kleinste der drei untersuchten ist. Dadurch ist die Viskosität am geringsten und die Ionenmobilität wird nicht zu stark eingeschränkt. Die ILs mit den größten Kationen, hier P(h3)t, zeigen alle zusammen deutliche Leitfähigkeitserniedrigungen von bis zu 29 %, vor allem bei niedrigen Temperaturen. Der Elektrolyt mit dem IL-Zusatz P(h3)t fap kristallisiert bereits vorzeitig unter -10 °C aus.

Unterschiede in der Leitfähigkeit entstehen auch aufgrund der Größe des Anions. Zeigen bmpl fap und bmpl ntf nur geringe Abnahmen, so erkennt man mit bmpl tfa einen stärkeren Abfall. Aufgrund der geringen Größe des Triflat-Anions wird die Assoziationskonstante deutlich vergrößert, wodurch die Leitfähigkeit ebenso deutlich abnimmt. Werden die Anionen vergrößert, bzw. wird die negative Ladung besser delokalisiert, steigt die Dissoziationskonstante und somit auch die Leitfähigkeit.

Ganz anders ist die Situation mit LiDFOB, bei dem teilweise deutliche Verbesserungen in der Leitfähigkeit erzielt werden. Auch hier sind die bmpl-ILs mit den kleinsten Kationen die mit den größten Zunahmen. Vor allem bei höheren Temperaturen kann die Elektrolytleitfähigkeit um bis zu 26 % verbessert werden und auch bei Minusgraden sind noch Steigerungen von 19 % zu verzeichnen. Je größer die Kationen werden, umso deutlicher wird der Leitfähigkeitsabfall. Die Phosphonium-ILs können auch hier nicht zu Steigerungen in der Leitfähigkeit beitragen. Der Abfall fällt aber im Vergleich zu LiPF₆ nicht so deutlich aus.

ILs mit größeren Anionen und einer geringen Assoziationskonstante zeigen auch hier wieder die besten Ergebnisse. Dabei fällt auf, dass die Elektrolyte mit bob-ILs eine stärkere Temperaturabhängigkeit besitzen. Zeigen Elektrolyte mit bmpl bob als Zusatz noch deutliche Steigerungen bei hohen Temperaturen, so sinkt die Leitfähigkeit bei Minusgraden sogar unter die Werte des reinen Elektrolyten.

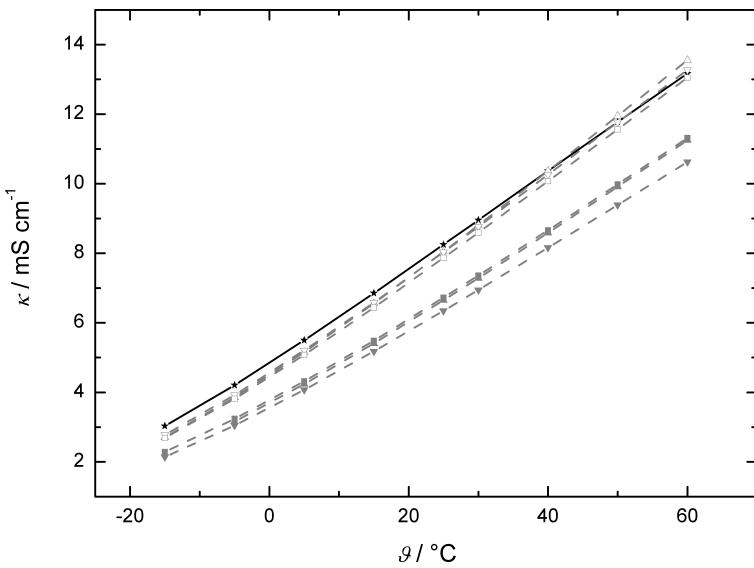


Abbildung 4.6.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ einer 1,45 molalen Lösung LiPF_6 in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5) mit 10 w-% IL-Additiv. ★ ohne Additiv, \triangle +bmpl fap, \triangledown +bmpl ntf, ■ +bmpl tfa, \square +hmim ntf, \blacktriangle +P(h3)t fap, \blacktriangledown +P(h3)t ntf.

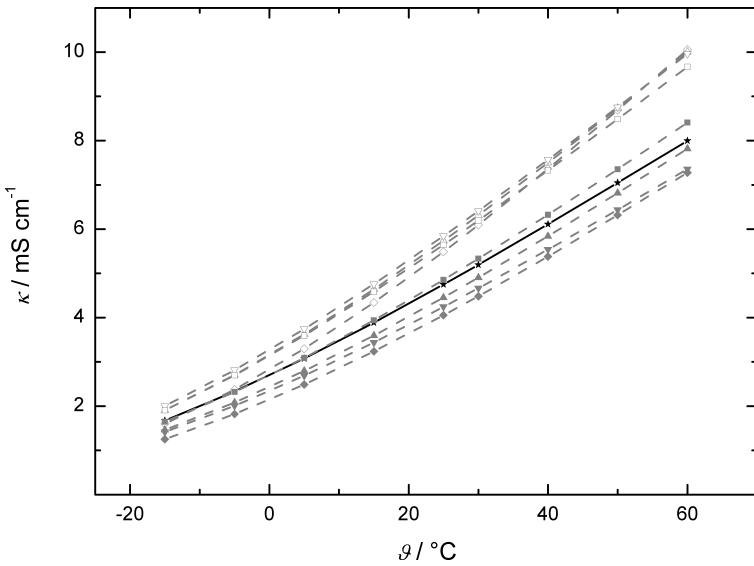


Abbildung 4.7.: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ einer 1,45 molalen Lösung LiDFOB in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5) mit 10 w-% IL-Additiv. ★ ohne Additiv, \diamond +bmpl bob, \triangle +bmpl fap, \triangledown +bmpl ntf, ■ +bmpl tfa, \square +hmim ntf, \blacklozenge P(h3)t bob, \blacktriangle +P(h3)t fap, \blacktriangledown +P(h3)t ntf.

4. Messungen und Ergebnisse

trolyten von LiDFOB. Ein Grund für diesen Effekt ist vermutlich der hohe Schmelzpunkt dieser IL, die keine Raumtemperatur-IL (engl. “Room Temperature Ionic Liquid”, RTIL) ist, im Gegensatz zu den anderen Additiven.

Die Tabellen 4.3 und 4.4 fassen die Änderungen der Leitfähigkeiten gegenüber den reinen Elektrolyten nochmals zusammen. Man erkennt, dass bei den Elektrolyten mit LiPF₆ keine erwähnenswerten Verbesserungen zu erreichen sind. Bei den Elektrolyten mit LiDFOB jedoch sind Steigerungen von bis zu 26 % möglich. Durch diese Steigerung kann die Lücke in der Leitfähigkeit von Elektrolyten mit LiPF₆ und LiDFOB deutlich verringert werden. Der Einsatz von ILs als Lösemittel begünstigt so auch die Verwendung des Salzes LiDFOB.

Tabelle 4.3.: Vergleich der Leitfähigkeitsänderungen durch IL-Additive in Elektrolyten mit LiPF₆ in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5).

ϑ °C	LiPF ₆	κ mS cm ⁻¹			
		bmpl bob ¹	bmpl fap	bmpl ntf	bmpl tfa
-15	3,0324	-	2,7029 -11 % ▼	2,7775 -8 % ▼	2,2859 -25 % ▼
25	8,2513	-	8,0444 -3 % ▼	8,0314 -3 % ▼	6,7270 -18 % ▼
60	13,1675	-	13,5545 3 % ▲	13,2760 1 % ▲	11,3183 -14 % ▼
ϑ °C	hmim ntf	P(h3)t bob ¹	P(h3)t fap	P(h3)t ntf	
		2,6890 -11 % ▼	- ²	2,1403 -29 % ▼	
25	7,8678 -5 % ▼	-	6,6478 -19 % ▼	6,3471 -23 % ▼	
60	13,0556 -1 % ▼	-	11,2508 -15 % ▼	10,6236 -19 % ▼	

¹ Bildung eines weißen Niederschlags, vermutlich LiBOB.² Bei einer Temperatur von -10 °C kristallisiert der Elektrolyt bereits vollkommen aus.

Tabelle 4.4.: Vergleich der Leitfähigkeitsänderungen durch IL-Additive in Elektrolyten mit LiDFOB in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5).

ϑ °C	LiDFOB	κ mS cm ⁻¹			
		bmpl bob	bmpl fap	bmpl ntf	bmpl tfa
-15	1,6750	1,5982 -5 % ▼	1,9041 14 % ▲	2,0003 19 % ▲	1,6474 -2 % ▼
25	4,7498	5,4883 16 % ▲	5,7378 21 % ▲	5,8450 23 % ▲	4,8543 2 % ▲
60	7,9971	10,0564 26 % ▲	10,0013 25 % ▲	9,9652 25 % ▲	8,4101 5 % ▲
ϑ °C	hmim ntf	P(h3)t bob	P(h3)t fap	P(h3)t ntf	
		1,9064 14 % ▲	1,2526 -25 % ▼	1,4627 -13 % ▼	1,4173 -15 % ▼
25	5,6437 19 % ▲	4,0538 -15 % ▼	4,4546 -6 % ▼	4,2455 -11 % ▼	
60	9,6663 21 % ▲	7,2761 -9 % ▼	7,8177 -2 % ▼	7,3554 -8 % ▼	

4.3. Löslichkeitsmessungen von Lithiumsalzen

Die Löslichkeit von Salzen ist eine wichtige Eigenschaft. Nur wenn sich ein Salz in einem Lösemittelgemisch ausreichend löst, ist der praktische Einsatz eines Salzes überhaupt möglich. In der Industrie spielt zudem die Geschwindigkeit der Salzlöslichkeit eine große Rolle, da längere Herstellungsprozesse für Elektrolyte mit steigenden Kosten verbunden sind.

In kompliziert aufgebauten Gemischen nimmt die Zahl der mit vernünftigem Zeitaufwand einsetzbaren Methoden schnell ab. Messungen mit der QCM sind eine neue und interessante Methode, um die Löslichkeit von Salzen zu bestimmen.

Wie bereits vorher beschrieben (siehe Abschnitt 3.5.1.4, Seite 67 ff.) hängt die Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes auch von der Dichte ρ und der Viskosität η des Elektrolyten ab. Bei Zunahme der Salzkonzentration steigen ρ und η , die Frequenz nimmt dabei ab. Wird nun das Löslichkeitsprodukt eines Salzes überschritten, so ändert sich die Konzentration in der überstehenden Lösung nicht mehr, ρ und η bleiben konstant. Die Frequenzänderung zeigt hier einen Knick, der die maximale Konzentration eines Salzes in einem Lösemittelgemisch wiedergibt.

Christoph Stock zeigte erstmals anhand einer Löslichkeitsmessung von KCl in Wasser, welche Möglichkeiten dieser Ansatz bietet [206]. Der von ihm mit der QCM bestimmte Grenzwert der Konzentration passte sehr gut mit Literaturwerten überein. Diese Methode eröffnet nun die Möglichkeit, die Löslichkeiten in unterschiedlichen Systemen zu untersuchen.

4.3.1. Temperierbare Messzelle

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Lithiumsalzen in nicht-wässrigen Lösemitteln wurde die QCM-Messzelle (siehe Abschnitt 3.5.2.3) etwas modifiziert. Da die Salzlöslichkeit stark von der Temperatur abhängig ist, wurde zur Messzelle eine Thermostatisierung hinzugefügt. Dabei musste auf eine Öl- oder Wasser-temperierung verzichtet werden, um auch im Handschuhkasten sicher arbeiten zu können. Stattdessen wurde ein Peltier-Element benutzt, um eine konstante Temperatur zu gewährleisten. Abbildung 4.8 zeigt den Aufbau der Messzelle für die Löslichkeitsmessung.

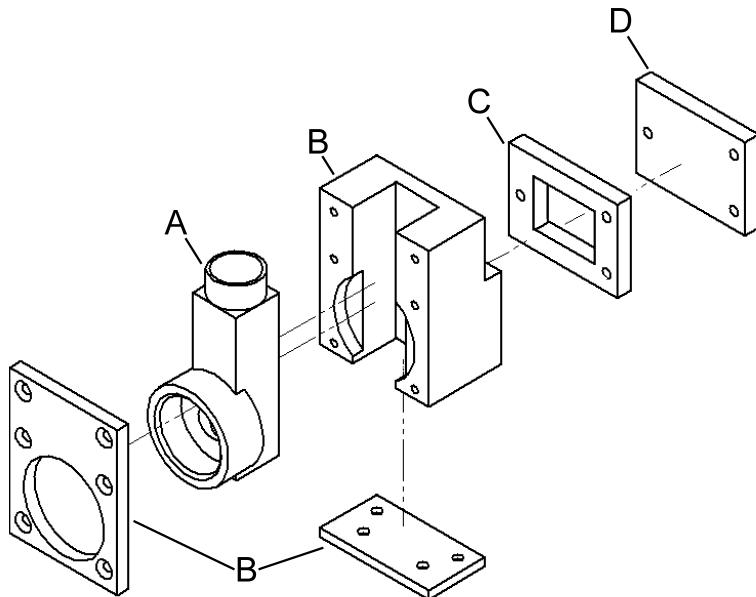


Abbildung 4.8.: Schema der Messzelle für die Löslichkeitsmessungen. (A) Messzelle aus PEEK, (B) Kupfermantel der Zelle, (C) Thermische Isolierung aus Teflon, (D) Kühlkörper aus Aluminium. Details, siehe Text.

Der Zellkörper (A) ist aus PEEK angefertigt, da dieses Material eine bessere Wärmeleitfähigkeit als Teflon aufweist. Mit einem Deckel kann die Zelle dicht verschlossen werden. Die Unterseite sowie die vier seitlichen Flächen sind mit einem Kupfermantel (B) bedeckt, der für eine ausreichende und gleichmäßige Thermostatisierung in der Zelle sorgen soll. Der Schwingquarz wird analog zu den EQCM-Messungen mit einem VA-Stahlgewinde eingepasst und mit einem O-Ring abgedichtet. An der Rückseite der Zelle wird das Peltier-Element angebracht. Die gegenüberliegende Seite des Peltier-Elements wird direkt mit einem Kühlkörper aus Aluminium (D) verbunden, um überschüssige Wärme abzuleiten. Um die Kühlleistung zu verstärken wird zudem ein Lüfter am Kühlkörper montiert. Damit es zu keinem direkten Kontakt zwischen der Heiz- und Kühlseite aus Kupfer bzw. Aluminium und somit einem thermischen Kurzschluss kommt, wird ein Zwischenstück aus Teflon (C) eingebaut. Die Temperatur der Messzelle wird durch eine Bohrung am Heizkörper gemessen. Als Temperaturfühler dient dabei ein PT1000-Präzisionswiderstand. Ein zweiter Messfühler kontrolliert die Temperatur am Kühlkörper.

Die Regelung der Temperatur erfolgt über einen PID-Regler, wobei der Differentialanteil (D-Anteil) vernachlässigt wird und nur mit dem Proportional- (P-Anteil) und Integralanteil (I-Anteil) die Sollgröße eingestellt wird. Über ei-

ne Bediensoftware, die von der Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg erstellt wurde, können der P- und I-Anteil bestimmt werden. Mit dem Aufbau kann in einem Temperaturbereich von 15 bis 50 °C und einer Temperaturkonstanz von ca. 0,01 °C gemessen werden.

4.3.2. Messdurchführung

Die Messung der Löslichkeit erfolgt unter Luft- und Wasserausschluss in einer Stickstoff-Atmosphäre bei 25 °C. Für die Messungen werden 6 MHz-Goldquarze der Firma Eller (Hammersbach) verwendet. Der Quarz wird in die Messzelle eingespannt und die Thermostatisierung angebaut. Zunächst wird in die Messzelle eine definierte Menge an Lösemittel gegeben, dessen genaue Masse durch Zurückwiegen bestimmt wird. Anschließend wird das Lösemittel thermostatisiert und bei Temperaturkonstanz eine Grundlinie mit der QCM aufgezeichnet. Das Lithiumsalz wird in kleinen Fläschchen abgewogen und kann so portionsweise in die Zelle überführt werden. Nach Verschließen und Temperieren der Zelle wird die Frequenzänderung mit der QCM verfolgt. Durch Salzzugabe verringert sich die Frequenz (siehe Abbildung 4.9), die solange gemessen wird, bis sich ein konstanter Wert einstellt, f_s^* . Danach kann eine erneute Salzzugabe erfolgen. Bei Erreichen der Sättigungskonzentration, bei der keine Verringerung der Frequenz mehr zu beobachten ist, wird die Messzelle auf 35 °C aufgeheizt, wieder auf 25 °C abgekühlt und die Frequenz erneut aufgezeichnet. Dieser Schritt wird mehrmals wiederholt.

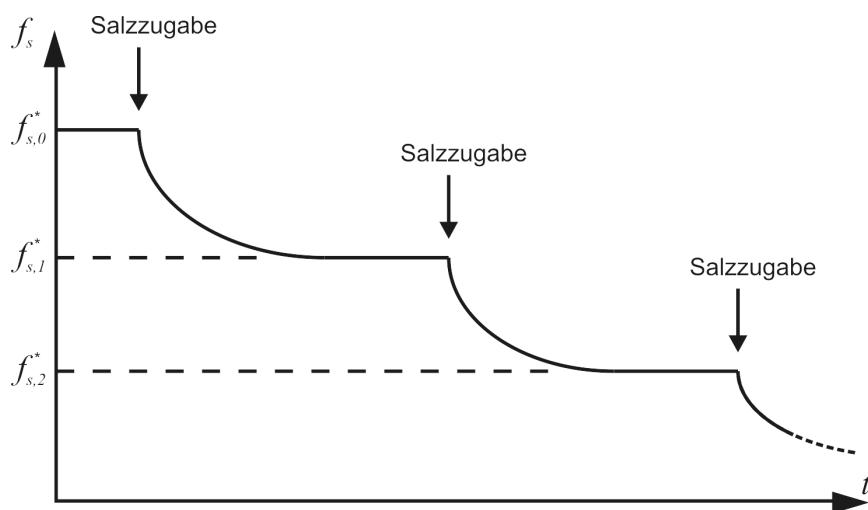


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung der Serienresonanzfrequenzänderung durch Salzzugabe und die Bestimmung von f_s^* .

Um die Methode der Löslichkeitsbestimmung mit der QCM mit anderen Verfahren vergleichen zu können, wird parallel die spezifische Leitfähigkeit¹ κ^* mit einem Konduktometer (LF 597-S, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim) gemessen. Das Konduktometer passt exakt in die Öffnung der Messzelle und kann in den Elektrolyten eingetaucht werden.

Die ermittelten Frequenz- f_s^* und Leitfähigkeitswerte κ^* werden anschließend gegen die Konzentration aufgetragen. Am Knick des Verlaufs befindet sich die Löslichkeitsgrenze, die man aus dem Schnittpunkt einer Polynomfunktion dritten Grades und einer Geraden erhält. Bei der Leitfähigkeitsmessung ist dieser Wert der Schnittpunkt der Casteel-Amis Fit-Funktion (siehe Gleichung 3.20) und einer Geraden.

4.3.3. Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Lithiumsalze untersucht, LiDFOB und LiBF₄. Als Lösemittelgemisch wurde eine Mischung aus EC und DEC mit einem Massenverhältnis von 3/7 verwendet, der Wassergehalt betrug 60 ppm. Die Löslichkeit wurde bei 25 °C gemessen.

Abbildung 4.10 zeigt das Ergebnis der Messung mit LiDFOB bei 25 °C. Die Einwaagen für das Salz sowie die Werte für die Resonanzfrequenz f_s^* und die spezifische Leitfähigkeit κ^* sind in Tabelle A.16 des Anhangs zusammengefasst. Die eingewogene Masse des Lösemittelgemischs betrug 4,7235 g.

An der Frequenzänderung kann man sehr gut den Abfall mit steigender Konzentration erkennen. Da die Viskosität und die Dichte des Elektrolyten mit zunehmendem Salzgehalt steigen, sinkt nach dem Prinzip von Kanazawa [169, 170] die Serienresonanzfrequenz des Quarzes (siehe auch Abschnitt 3.5.1.4, Seite 67 ff.). Bei der Sättigung der Lösung gibt es einen Knick im Verlauf der Frequenz, da sich die Konzentration und somit die Dichte und Viskosität der Lösung nicht mehr ändern. Für LiDFOB ergibt sich somit für die maximale Löslichkeit ein Wert von $1,850 \pm 0,026 \text{ mol kg}_{LM}^{-1}$ in EC/DEC bei 25 °C.

Auch im Verlauf der Leitfähigkeit ist ein Knick zu erkennen. Die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit nimmt, wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, mit steigender Konzentration zu. Nach Überschreiten eines Leitfähigkeitsmaximums sinkt κ^* wieder, bis sich auch hier ab der Löslichkeitsgrenze ein konstanter Wert

¹Da es sich lediglich um eine Eintauchzelle handelt, sind die gemessenen Leitfähigkeiten nicht exakt bestimmbar und nur als relative Werte zu betrachten. Daher wird bei diesen Messungen die Bezeichnung κ^* verwendet.

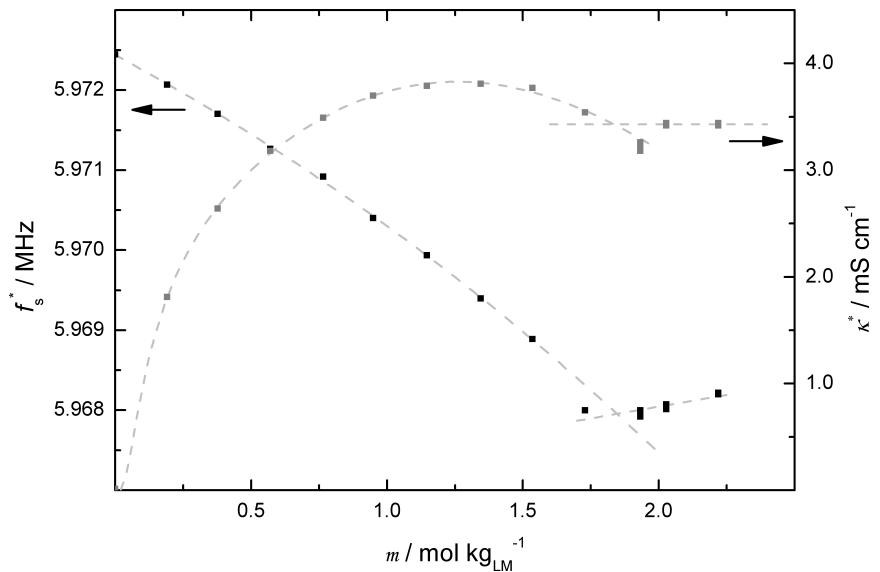


Abbildung 4.10.: Löslichkeitsmessung von LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.
 ■ Serienresonanzfrequenz f_s^* . ■ spezifische Leitfähigkeit κ^* .

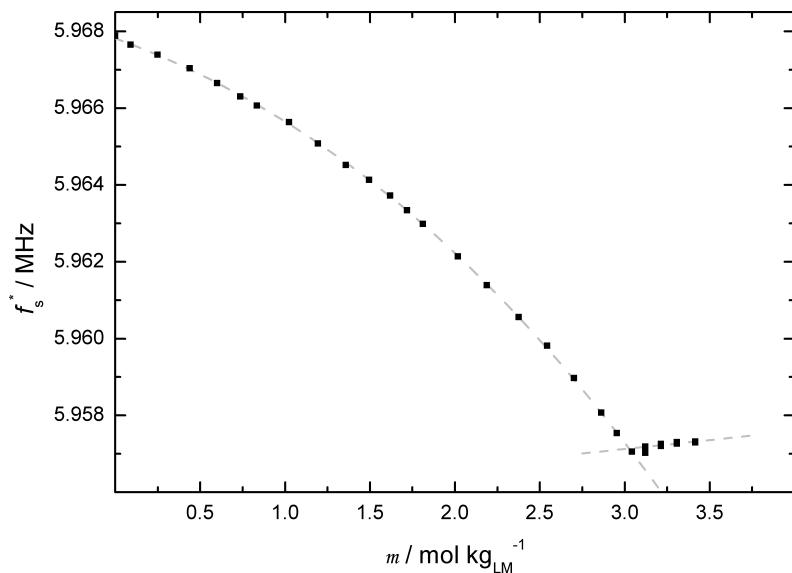


Abbildung 4.11.: Löslichkeitsmessung von LiBF₄ in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.
 ■ Serienresonanzfrequenz f_s^* .

einstellt. Die Löslichkeit des Salzes ergibt sich aus dem Schnittpunkt eines linearen Fits und der Fit-Funktion nach Casteel und Amis (siehe Gleichung 3.20). Mit der Leitfähigkeitsmessung ergibt sich ein Wert von $1,835 \pm 0,027 \text{ mol kg}_{LM}^{-1}$ für die maximale Löslichkeit von LiDFOB. Die Abweichung zwischen den beiden Messmethoden beträgt damit nur $0,015 \text{ mol kg}_{LM}^{-1}$.

Abbildung 4.11 zeigt die Löslichkeitsmessung von LiBF_4 . Die Einwaagen für das Salz sowie die gemessenen Werte sind in Tabelle A.17 des Anhangs zusammengefasst. Die Masse des Lösemittelgemischs betrug 4,50 g. Aus technischen Gründen wurde diese Messung noch ohne Leitfähigkeitszelle durchgeführt.

Auch hier kann man den kontinuierlichen Abfall der Serienresonanzfrequenz f_s^* mit steigender Salzkonzentration gut erkennen. Wie man schon bei den Leitfähigkeitsmessungen der Boratsalze (siehe Kapitel 4.2.1) erahnen konnte, nimmt die Löslichkeit mit steigendem Fluorgehalt zu. Die QCM-Messungen bestätigen das und zeigen, dass LiBF_4 mit $3,0253 \pm 0,0072 \text{ mol kg}_{LM}^{-1}$ eine deutlich größere Löslichkeit als LiDFOB besitzt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Methode der Löslichkeitsbestimmung mit der QCM sehr vielversprechend ist. Die Abweichung zwischen der QCM-Messung und der Leitfähigkeitsbestimmung ist nicht sehr groß. Die Messungen mit LiBF_4 und LiDFOB haben veranschaulicht, wie gut diese Methode funktioniert. Es konnte gezeigt werden, dass durch Oxalat-Substitution am Boratom die Salzlöslichkeit deutlich abnimmt. LiBF_4 zeigt mit $3,025 \text{ mol kg}_{LM}^{-1}$ eine sehr viel größere Sättigungskonzentration als LiDFOB mit $1,850 \text{ mol kg}_{LM}^{-1}$.

Messungen mit LiPF_6 und LiBOB wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, werden aber im späteren Verlauf folgen. Aus den Erfahrungen mit den Leitfähigkeitsmessungen kann man aber daraus schließen, dass LiPF_6 ähnlich wie LiBF_4 eine sehr große Löslichkeit besitzt. LiBOB wird aufgrund seiner beiden Oxalatgruppen die geringste Löslichkeit aufweisen, die auch deutlich unter der Löslichkeit von LiDFOB liegen wird.

Um zusätzliche Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Methoden zu schaffen und die Zuverlässigkeit der QCM-Methode zu überprüfen, sollen weitere Analysemethoden hinzugefügt werden. Die Konzentration der gesättigten Lösung soll dabei mit der Methode der Optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Hochfrequenzplasma (ICP-OES, engl. “Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry”) exakt bestimmt werden. Dennoch haben die Messungen hier gezeigt, dass sich mit der QCM Salzlöslichkeiten einfach, schnell und genau bestimmen lassen.

4.4. CV-Messungen an Aluminium

4.4.1. Grundlegendes

Aluminium wird in Lithium-Ionen-Batterien als Stromableiter für die Kathode benutzt. Auf das Substrat wird das Aktivmaterial der Elektrode aufgebracht. Aufgrund seines geringen Preises, der guten Verfügbarkeit sowie seiner passivierenden Eigenschaften ist Aluminium dafür sehr gut geeignet [207–209]. Thermodynamisch betrachtet kann Aluminium bereits bei Potentialen von 1,4 V vs. Li/Li⁺ (-1,66 V vs. SHE) oxidiert werden und korrodieren [210], jedoch ist es gewöhnlich von einem natürlichen Passivfilm geschützt. Hauptbestandteile dieser Schicht sind Oxide und Hydroxide. In Batterien kann dieser Film auch durch anodische Polarisation entstehen. Dadurch wird die elektrochemische Stabilität von Aluminium weiter erhöht und die Adhäsion von organischen Beschichtungen verbessert [211].

Primär ist das Aktivmaterial in Kontakt mit dem Elektrolyten, jedoch kann es durch Unregelmäßigkeiten im Material auch zum Kontakt zwischen dem Elektrolyten und dem Stromableiter kommen [212, 213]. Dort finden dann ebenso elektrochemische Reaktionen statt. Korrosive Salze können Aluminium schnell auflösen und damit die Zelle zerstören. Bei höheren Potentialen kann es zu lokalen Korrosionserscheinungen kommen, der sog. Loch-Korrosion [214]. Irreversible Reaktionen auf der Elektrodenoberfläche führen zum Abplatzen des Aktivmaterials an den korrodierten Stellen und Zersetzungprodukte können auf den Elektrodenoberflächen adsorbieren. Dadurch steigt der Durchtrittswiderstand und der Ladungstransport wird behindert. Leistungsfähigkeit und Langlebigkeit einer Zelle werden drastisch reduziert.

Das elektrochemische Verhalten von Aluminium hängt dabei stark vom Elektrolyten ab [215]. In diesem Kapitel sollen daher vier unterschiedliche Salze und deren Verhalten an Aluminium untersucht werden. Zudem sollen den Elektrolyten Ionische Flüssigkeiten (ILs) zugegeben und auch hier die Veränderungen gegenüber den Reinelektrolyten untersucht werden. In Kapitel 4.2.2 wurde bereits der Einfluss von ILs auf die Leitfähigkeit erläutert.

4.4.2. Die elektrochemische Stabilität von Aluminium

Für die Untersuchungen an Aluminium wurde eine Al-Folie verwendet, wie sie auch in der Industrie und der Batterieherstellung benutzt wird. Es wurden vier Lithiumsalze untersucht, LiPF_6 , LiBF_4 , LiDFOB und LiBOB. Dazu wurden jeweils 1 molare Lösungen im Lösemittelgemisch EC/DEC (3/7) hergestellt. Für die CV-Messungen diente als Arbeitselektrode ein kreisrundes Stück der Aluminiumfolie mit einer Fläche von $0,785 \text{ cm}^2$. Als Gegen- und Referenzelektrode wurde Lithiummetall verwendet.

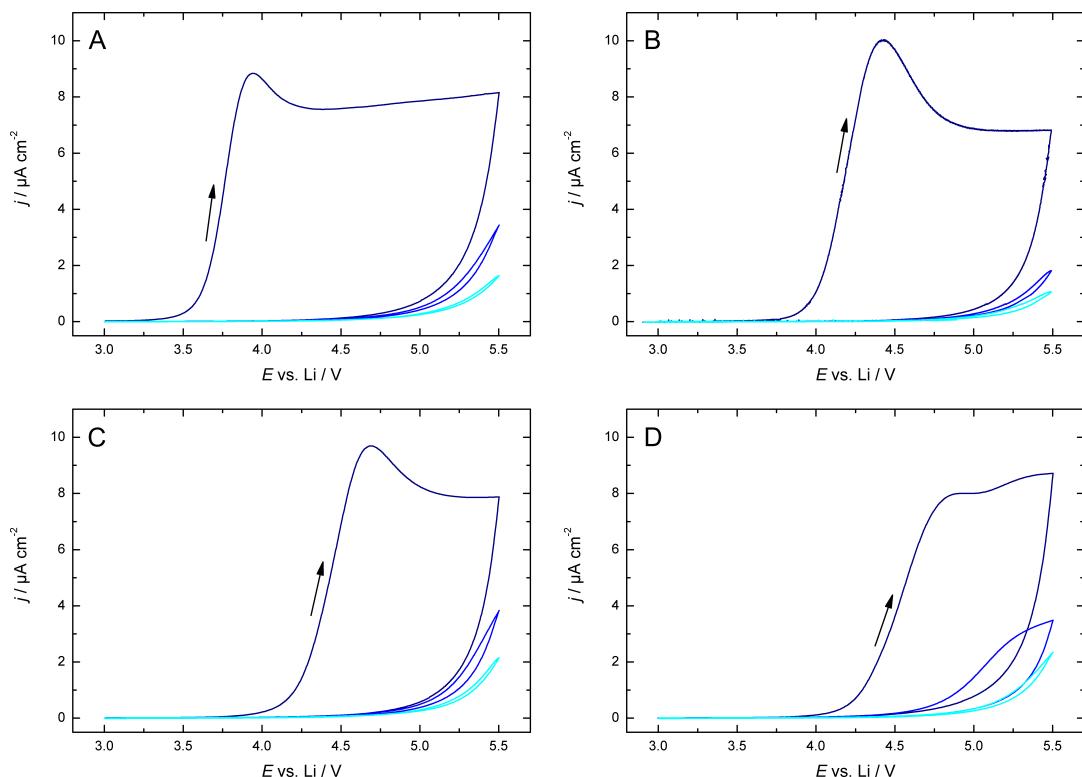


Abbildung 4.12.: CV einer 1 M Lösung von (A) LiPF_6 , (B) LiBF_4 , (C) LiDFOB und (D) LiBOB in EC/DEC (3/7) an Aluminium. ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Abbildung 4.12 zeigt die Ergebnisse der CV-Messungen und den vier Salzen LiPF_6 , LiBF_4 , LiDFOB und LiBOB. Der Verlauf ist bei allen Salzen der selbe, im ersten Zyklus beginnt sich nach einem Anstieg des Stroms ein Gleichgewicht einzustellen und der Strom bleibt konstant. Ab diesem Zeitpunkt beginnt sich der Elektrolyt zu zersetzen. Reaktionsprodukte reagieren mit der Aluminiumoberfläche und bilden eine Passivschicht, die diese vor weiteren Zersetzungreaktionen schützt. Der Rückscan zeigt einen für Passivierungen typischen Verlauf,

4. Messungen und Ergebnisse

der Strom fällt auf Null ab. Die Folgezyklen zeigen erst bei höheren Potentia- len von über 5,0 V vs. Li/Li⁺ einen weiteren Stromanstieg, der jedoch deutlich geringer ausfällt.

Größere Unterschiede zwischen den Salzen gibt es bei der elektrochemischen Stabilität an Aluminium. LiPF₆ beginnt sich von den vier untersuchten Salzen ab ca. 3,50 V vs. Li/Li⁺ als erstes zu zersetzen. Die Boratsalze besitzen im Vergleich dazu eine deutlich größere Stabilität, die mit abnehmendem Fluorgehalt steigt. LiBOB zeigt dabei mit 4,12 V vs. Li/Li⁺ die höchste Stabilität aller Salze. LiDFOB und LiBF₄ besitzen mit 3,95 V bzw. 3,87 V vs. Li/Li⁺ etwas geringere Stabilitäten. Allerdings fällt auf, dass sich bei LiBOB erst nach mehreren Zyklen eine stabile Schicht komplett ausgebildet hat. Im zweiten Zyklus setzt die Zersetzung bereits bei 4,6 V vs. Li/Li⁺ ein, wohingegen der Strom bei den anderen Salzen erst über 5 V vs. Li/Li⁺ ansteigt.

Tabelle 4.5 fasst nochmal alle Oxidationspotentiale der vier Salze zusammen.

Tabelle 4.5.: Oxidationspotentiale E_{Ox} der untersuchten Lithiumsalze in EC/DEC (3/7) an Aluminium.

E_{Ox} vs. Li/Li ⁺			
V			
LiPF ₆	LiBF ₄	LiDFOB	LiBOB
3,50	3,87	3,95	4,12

Die CV-Messungen haben gezeigt, dass die Boratsalze eine deutlich größere elektrochemische Stabilität an Aluminium besitzen als LiPF₆. Dabei steigt mit abnehmendem Fluorgehalt die elektrochemische Stabilität der Salze. LiBOB besitzt die höchste Stabilität aller untersuchten Salze, die Passivschicht benötigt aber mehrere Zyklen, damit sie sich vollständig ausbilden kann. LiDFOB hingegen zeigt mit 3,95 V vs. Li/Li⁺ ebenfalls ein hohes Oxidationspotential an Aluminium, im Vergleich zu LiPF₆ ist es um 0,45 V größer. Die größere Stabilität bedeutet für praktische Anwendungen sowohl größere Energiedichten als auch erhöhte Langzeitstabilitäten.

4.4.3. Der Einfluss von ILs auf die elektrochemische Stabilität von Aluminium

In diesem Abschnitt soll auf die elektrochemischen Einflüsse an Aluminium durch Zugabe von Ionischen Flüssigkeiten eingegangen werden. Die Effekte von ILs auf die Leitfähigkeit von Lithiumelektrolyten wurde bereits in Kapitel 4.2.2 besprochen. Die selben ILs sollen nun auch für CV-Messungen an Aluminium verwendet werden.

Für die CV-Messungen wurden 1 molare Lösungen der beiden Salze LiPF_6 und LiDFOB mit dem Lösemittelgemisch EC/DEC (3/7) hergestellt. Zu den Salzlösungen wurden ILs mit einem Massenanteil von 10 % zugegeben. Die Bezeichnungen und die Strukturen der ILs finden sich im Anhang in der Tabelle A.1. Die CV-Messungen wurden an Aluminiumfolien durchgeführt, Lithiummetall wurde für die Gegen- und Referenzelektrode verwendet.

Abbildung 4.13 zeigt die Cyclovoltammogramme der untersuchten Elektrolyte. Wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, bilden die beiden Salze LiPF_6 und LiDFOB eine Passivschicht auf der Aluminiumoberfläche. Diese schützt sie vor weiterer Korrosion und auch die Zersetzung des Elektrolyten wird dadurch verringert. Die elektrochemische Stabilität von LiDFOB ist dabei um ca. 0,45 V vs. Li/Li^+ größer als von LiPF_6 .

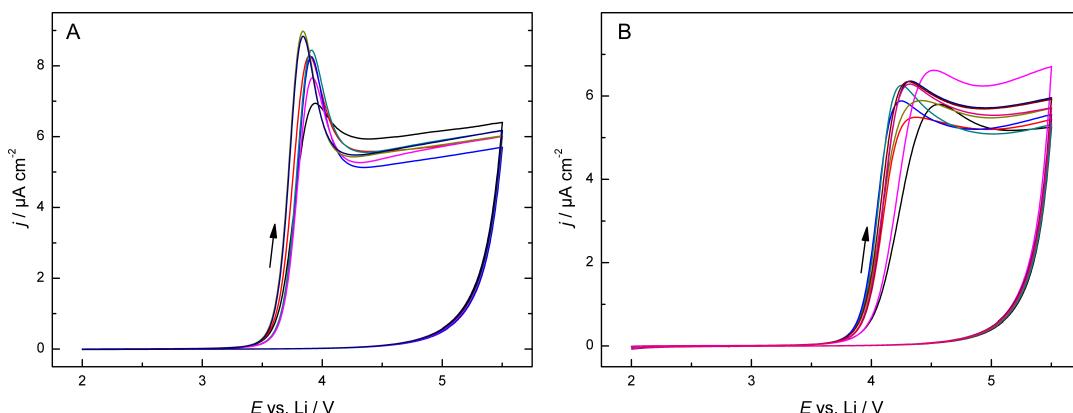


Abbildung 4.13.: CV einer 1 M Lösung von (A) LiPF_6 und (B) LiDFOB in EC/DEC (3/7) an Aluminium mit 10 w-% IL-Zugabe. ■ ohne Additiv, ■ +bmpl bob, ■ +bmpl fap, ■ +bmpl ntf, ■ +bmpl tfa, ■ +hmim ntf, ■ +P(h3)t bob, ■ +P(h3)t fap, ■ +P(h3)t ntf. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsmessungen, mit Steigerungen von bis zu 26 % (siehe Kapitel 4.2.2), zeigt die Zugabe von 10 w-% an ILs keinen nennenswerten

4. Messungen und Ergebnisse

Effekt. Es zeigen sich sowohl bei LiPF₆ als auch bei LiDFOB keine Verbesserungen in der Passivierung noch in der elektrochemischen Stabilität. Die Stabilität des Elektrolyten wird weiterhin vom Lithiumsalz limitiert.

Bemerkenswert ist jedoch, dass der Einsatz von ILs mit hochkorrosiven Spezies, wie dem Triflat-Anion (tfa) oder Sulphonylimid (ntf), keine negativen Auswirkungen auf die Stabilität von Aluminium zeigt. Beide Salze führen eigentlich zu starken Korrosionserscheinungen (siehe später Abschnitt 4.5.2.3), die die Stabilität einer Elektrode deutlich reduzieren. Ihr praktischer Einsatz ist somit kaum möglich. Jedoch zeigen sowohl LiPF₆ als auch LiDFOB, dass die gebildete Passivschicht stabil genug ist, um verstärkte Korrosion zu unterdrücken. Der Einsatz von korrosiven ILs ist somit in diesem Konzentrationsbereich ohne weiteres möglich.

4.5. EQCM-Messungen an Elektrodenmaterialien

Im vorherigen Kapitel wurde bereits auf die Passivierung der Aluminiumoberfläche eingegangen. An den Elektroden einer Lithium-Ionen-Batterie finden jedoch noch mehr Prozesse statt. Um diese genauer zu untersuchen und Reaktionsabläufe detailliert verfolgen zu können, reichen einfache CV-Messungen jedoch nicht aus.

Um weitergehende Erkenntnisse gewinnen zu können, werden in dieser Arbeit die Untersuchungen an Kathodenmaterialien mit EQCM-Messungen kombiniert. Die Vorteile dabei sind, dass so zwei unterschiedliche Messtechniken kombiniert werden und sich der Informationsgehalt damit vergrößert, da aus der Frequenzantwort Schlüsse über Massenänderungen und den beteiligten Spezies gezogen werden können. Die Theorie zur EQCM wurde bereits in Kapitel 3.5 genauer erörtert. Eine Reihe von elektrochemischen Prozessen kann so genauer untersucht werden:

- Korrosion
- Schichtbildung
- Insertion und Extraktion

Zudem soll eine schrittweise Annäherung an reale Systeme ermöglicht werden. Das heißt, es sollen schließlich statt Modellmaterialien auch Elektrodenmaterialien verwendet werden, die auch in kommerziellen Batterien zum Einsatz kommen. In der Literatur finden sich oft Messungen an Elektrodenmaterialien, die kaum etwas mit den in der Industrie verwendeten Materialien zu tun haben. Elektrochemische Untersuchungen an Gold [191] oder an aufgesputterten Metallschichten [213, 215] können das reale Verhalten jedoch nie komplett wiedergeben.

Zunächst wird der Stromableiter Aluminium genauer mit der EQCM untersucht. Kommerziell erhältliche Schwingquarze sollen dabei erste Informationen über Reaktionen geben. Im weiteren Verlauf soll der Übergang zu industriellen Batteriekomponenten stattfinden. Aluminiumfolien sollen dann ebenfalls mit der EQCM untersucht und mögliche Spezies der Passivierungsschicht identifiziert werden. Im letzten Schritt wird zu den Aktivmaterialien übergegangen. Insertions- und Extraktionsprozesse von Lithiumionen sowie parasitäre Reaktionen sollen dabei mit der EQCM verfolgt und differenziert werden.

4.5.1. 1. Schritt: Korrosionsmessungen an kommerziell erhältlichen Al-Quarzen

Mit Hilfe der EQCM soll die Korrosion bzw. die Passivierung von Aluminium untersucht werden, um daraus erste Schlüsse über das elektrochemische Verhalten unterschiedlicher Salze zu ziehen. Es soll zudem geprüft werden, inwiefern einfache Schwingquarze für die Untersuchung von Aluminiumkorrosion bzw. -passivierung geeignet sind.

4.5.1.1. Impedanzmessungen an einfachen Schwingquarzen

Zunächst wurde das Schwingverhalten der Quarze mittels Impedanzmessung (EIS) untersucht. Für die Messungen wurden dafür einfache 6 MHz-Goldquarze verwendet. Die EIS-Messungen wurden mit dem Impedanzspektrometer Solartron SI 1260 von Solartron Analytical (Hampshire, Vereinigtes Königreich) an Luft und unter Wasser durchgeführt. Damit sollte das Oszillationsverhalten eines ungedämpften und eines mit einem Elektrolyten gedämpften Schwingquarzes simuliert werden. Die Anregungsamplitude für den Schwingquarz betrug 200 mV.

Die beiden Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die Messungen an Luft und unter Wasser. Erstere zeigt den typischen Impedanzverlauf eines Schwingquarzes im Bereich seiner Resonanzfrequenz. Man kann erkennen, dass die Amplitude der Impedanz an Luft größer ist als unter Wasser und die beiden Extrema für die Serienresonanzfrequenz f_s und Parallelresonanzfrequenz f_p deutlicher ausgeprägt sind als unter Wasser. Betrachtet man sich den Phasenwinkel φ sieht man, dass beide Extrema an den Stellen liegen, an denen φ einen Vorzeichenwechsel aufweist.

Ganz anders ist der Kurvenverlauf jedoch unter Wasser. Die Schwingungskurve des Schwingquarzes ist durch das flüssige Medium gedämpft worden und es tritt eine geringe Verschiebung hin zu niedrigeren Frequenzen auf. Auch der Betrag der Impedanz ist viel geringer und die beiden Extrema sind schwächer ausgeprägt. Der Phasenwinkel φ weist keinen Vorzeichenwechsel mehr auf, während er sich im ungedämpften Zustand noch in einem Bereich von -90 bis +90° erstreckt.

Das Nyquist-Diagramm in Abbildung 4.15 zeigt ebenfalls deutliche Unterschiede. Der typisch kreisrunde Verlauf von Realteil und Imaginärteil ist weiter nach unten verschoben, sodass die Realteil-Achse nicht mehr geschnitten wird. An

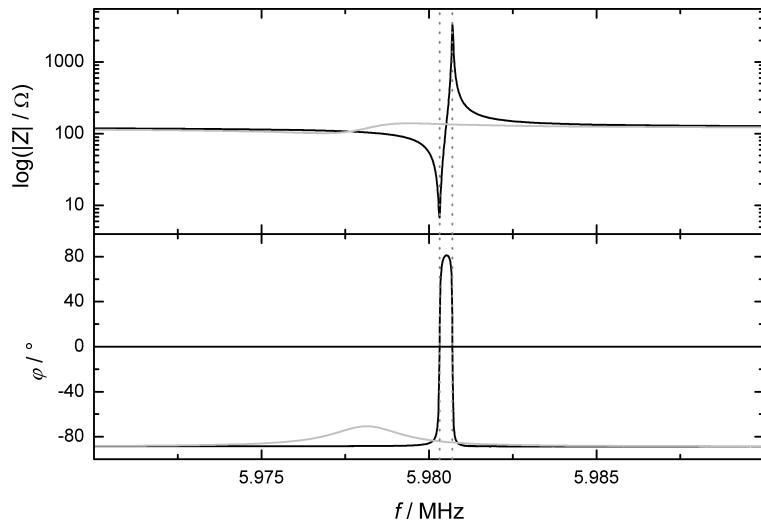


Abbildung 4.14.: Impedanzmessung an einem Goldquarz. Oben: Magnitude der Impedanz $|Z|$. Unten: Phasenwinkel φ . ■ an Luft, ■ unter Wasser.

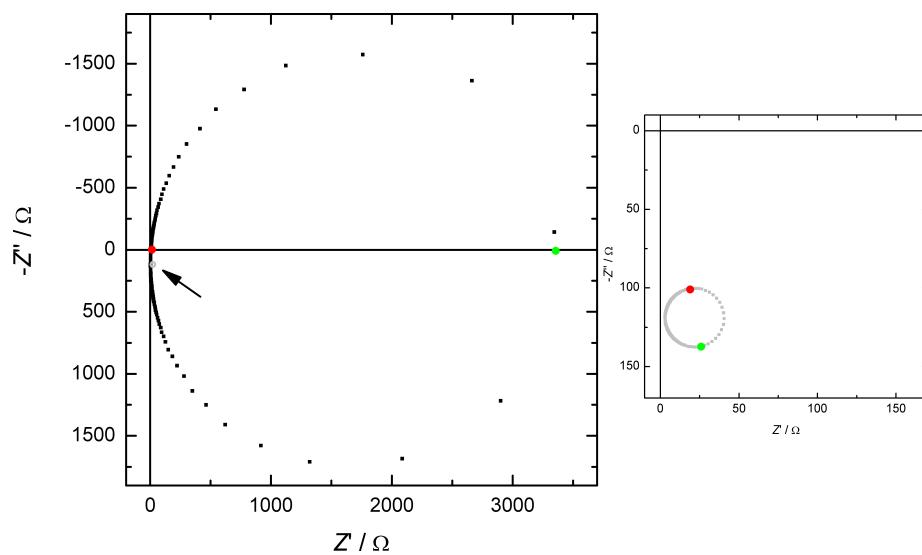


Abbildung 4.15.: Nyquist-Diagramm eines Goldquarzes: ■ an Luft, ■ unter Wasser. ● Serienresonanzfrequenz f_s , ● Parallelresonanzfrequenz f_p .

Luft sind diese Schnittpunkte die beiden Resonanzfrequenzen f_s und f_p . Durch die Dämpfung sind diese Punkte, im Vergleich zum ungedämpften Quarz, um fast -90° verschoben.

Die Abschwächung des Messsignals liegt in der Zunahme des Dämpfungsfaktors R , der mit zunehmender Viskosität und Dichte des flüssigen Mediums steigt. Abbildung 4.16 zeigt eine Simulation des Verlaufs der Magnitude der Impedanz $|Z|$ in Abhängigkeit vom Dämpfungsfaktor R . Die Berechnung erfolgte nach dem BVD-Schaltbild und Gleichung 3.27. Die Parameter für C , C_0 und L wurden von Tabelle 3.3 übernommen, der Dämpfungsparameter R wurde in einem Bereich von 0 und 50000Ω variiert. Die Berechnungen wurden mit MAPLE 8 durchgeführt.

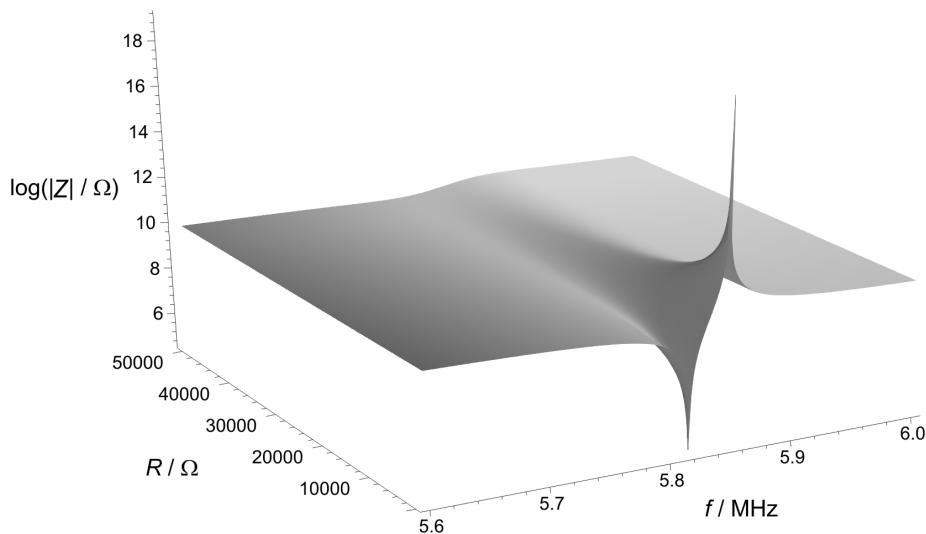


Abbildung 4.16.: Verhalten der Magnitude der Impedanz $|Z|$ mit zunehmender Dämpfung des Schwingquarzes (R steigt).

Man kann erkennen, dass mit zunehmender Dämpfung die Signalstärke stark abnimmt. Je stärker die Dämpfung ist, umso schwieriger wird es daher, das Signal richtig auszuwerten. Die in der Arbeitsgruppe entwickelte QCM, die auch für die Messungen dieser Arbeit verwendet wird, wertet daher nur die Magnitude der Gesamtimpedanz $|Z|$ aus und verzichtet auf die zeitaufwendige Bestimmung des Phasenwinkels φ . Aus der Magnitude werden anschließend mit einer Fit-Funktion die Serienresonanzfrequenz f_s und die Parallelresonanzfrequenz f_p bestimmt (siehe Abschnitt 3.5.1.3, Seite 61).

4.5.1.2. Ergebnisse der EQCM-Messungen an Al-Quarzen

Für die EQCM-Messungen wurden kommerziell erhältliche Al-Schwingquarze verwendet. Der Kalibrierparameter C_f wird zur Bestimmung der Massenänderung pro Elektron (mpe) benötigt, mit der man die abgeschiedenen Spezies abschätzen kann. Nach Wudy und Multerer beträgt der Parameter $246 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$ [157].

Als Elektrolyte wurden 1 molare Lösungen von LiPF₆ und LiTfa in EC/DEC (3/7) verwendet. Mit den beiden literaturbekannten Salzen [208, 216–218] soll die Tauglichkeit von Al-Schwingquarzen für Korrosionsmessungen überprüft werden. Dafür wurden Cyclovoltammogramme beginnend vom “Open Circuit Potential” (OCP) bis 5,5 V vs. Li/Li⁺ in mehreren Zyklen gemessen. Der apparative Aufbau der Messzelle wurde bereits in Abschnitt 3.5.2.3 beschrieben. Als Gegen- und Referenzelektrode wurde Lithiummetall verwendet, die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 5 mV s⁻¹. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration auf 46 ppm bestimmt. Die EQCM-Messungen wurden mit der in der Arbeitsgruppe entwickelten QCM [157, 158, 197] und dem Potentiostaten Reference 600 von Gamry Instruments (Warminster, PA, USA) durchgeführt.

Die Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen mit den CVs und den Frequenzänderungen Δf_s die Ergebnisse der EQCM-Messungen von LiPF₆ und LiTfa an Aluminiumquarzen. Beide Salze unterscheiden sich in ihrem elektrochemischen Verhalten deutlich voneinander. Sowohl die CVs als auch die Frequenzantwort sind komplett unterschiedlich.

Lithiumhexafluorophosphat

LiPF₆ zeigt im Vergleich zu LiTfa nur sehr geringe oxidative Ströme bis ca. $20 \mu\text{A cm}^{-2}$. Im ersten Zyklus nimmt der Strom aufgrund der eintretenden Zersetzung des Elektrolyten an der Aluminiumoberfläche ab ca. 3,8 V vs. Li/Li⁺ (Limit für $j = 0,25 \mu\text{A cm}^{-2}$) zu [216]. Zhang et al. fanden für Aluminium mit einer Aluminiumoxidschicht einen Wert von 3,7 V vs. Li/Li⁺ [214]. Ab ca. 4,0 V vs. Li/Li⁺ nimmt der Strom wieder ab und steigt anschließend nur noch gering an. Der Grund dafür liegt in der Bildung einer Passivierungsschicht, die sich auf der Aluminiumoberfläche bildet [215]. Einen ähnlichen Verlauf zeigen

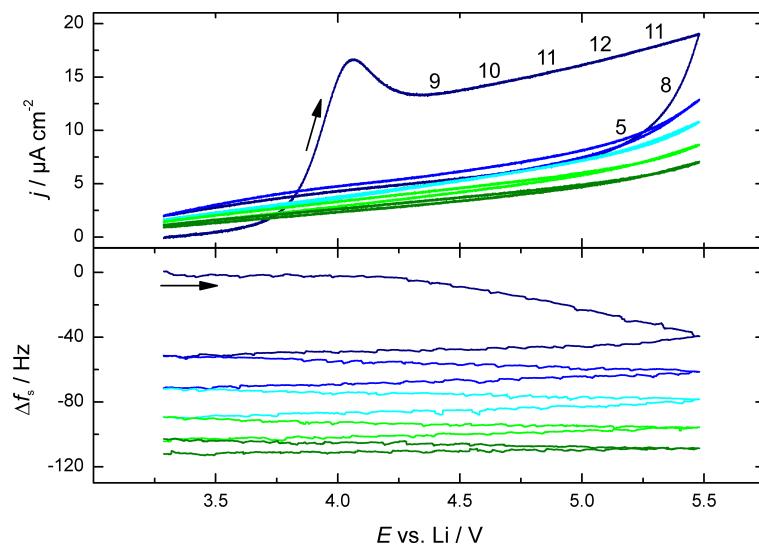


Abbildung 4.17.: EQCM-Messung an einem Al-Quarz mit LiPF_6 in EC/DEC (3/7). Oben: CV mit mpe-Werten. Unten: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

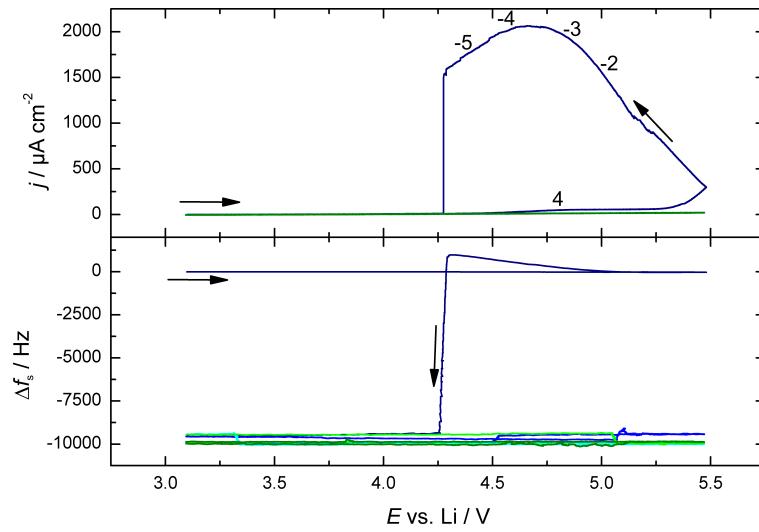
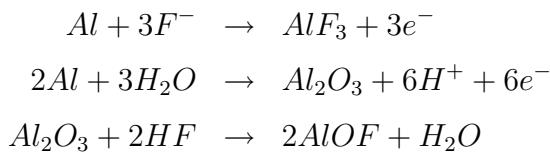


Abbildung 4.18.: EQCM-Messung an einem Al-Quarz mit LiTfa in EC/DEC (3/7). Oben: CV mit mpe-Werten. Unten: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

bis zu diesem Potential auch die CV-Messungen an den Aluminiumfolien (siehe Kapitel 4.4.2). Wird das Potential wieder erniedrigt, sinkt der Strom weiter und auch die Folgezyklen zeigen im Vergleich zum ersten Zyklus deutlich geringere Ströme. Jedoch gehen die Ströme nicht wieder auf Null zurück, was im Widerspruch zu den Messungen in Kapitel 4.4.2 und der Literatur steht [214]. Die gebildete Passivschicht scheint somit nur sehr dünn und nicht vollständig ausgebildet zu sein.

Der Frequenzverlauf der QCM zeigt bei LiPF₆ ab ca. 4,2 V vs. Li/Li⁺ eine konstante Abnahme. Ab hier beginnt die Bildung einer Passivierungsschicht auf dem Aluminiumquarz. Mit ca. 50 Hz nimmt die Serienresonanzfrequenz f_s im ersten Zyklus ab, in den Folgezyklen fällt die Abnahme geringer aus.

Betrachtet man sich die durchschnittlichen molaren Massen (mpe) der Spezies, die sich auf der Oberfläche in den einzelnen Potentialbereichen ablagern, kann man nur sehr geringe Massen beobachten (siehe Abbildung 4.17). Im ersten Zyklus liegen die berechneten mpe-Werte zunächst zwischen 9 und 12 g mol⁻¹, was dafür spricht, dass sich Spezies mit geringen molaren Massen wie Aluminiumoxid (Al₂O₃), Aluminiumoxyfluorid (AlOF) oder auch Aluminiumfluorid (AlF₃) bilden [63, 216, 217]. Mögliche Reaktionen dazu lauten:



Während des Rückscans verringern sich die Werte weiter und auch bei den Folgezyklen bleiben sie kaum verändert. Höhere mpe-Werte, die für Zersetzungprodukte des Elektrolyten sprechen, können also ausgeschlossen werden [219]. Auch kann die Bildung von schwerlöslichen Salzen wie LiOCH₃ oder Li₂CO₃ mit theoretischen mpe-Werten von ca. 40 g mol⁻¹ nicht beobachtet werden. In der Literatur konnten diese Spezies jedoch mit diversen Oberflächenanalysen bestimmt werden [22] (siehe auch Abschnitt 4.5.2.3).

Die Ergebnisse von den CV-Messungen und der Frequenzantwort zeigen, dass die gebildete Schicht nicht mit Messungen in der Literatur vergleichbar ist. Die Stabilität der Schicht ist nur sehr gering, wodurch der Verlauf der Folgezyklen im CV zu erklären ist. Es finden zwar Zersetzungreaktionen statt, jedoch scheiden sich kaum Spezies auf der Aluminiumoberfläche ab, um eine stabile Passivierungsschicht auszubilden.

Lithiumtrifluormethansulphonat

Bei der Messung mit LiTfa (siehe Abbildung 4.18) zeigt sich ein komplett anderes elektrochemisches Verhalten. Man erkennt sowohl beim Vorwärts- als auch beim Rückscan des ersten Zyklus einen deutlichen oxidativen Stromanstieg bis in den mA-Bereich. Zum Vergleich, bei LiPF₆ wurden nur einige µA erreicht. An der sehr geringen Frequenzabnahme zwischen 4,5 und 5,0 V vs. Li/Li⁺ ist erkennbar, dass sich zunächst eine dünne Schicht auf der Aluminiumoberfläche bildet. In diesem Bereich findet die Elektrolytzersetzung statt [217–219] und Zersetzungsprodukte scheiden sich auf der Oberfläche ab. Die molaren Massen sind in diesem Potentialbereich nicht sehr groß ($mpe = 4 \text{ g mol}^{-1}$), da gleichzeitig unterschiedliche Prozesse stattfinden. Neben der Abscheidung von Zersetzungsprodukten findet bereits die Auflösung der Aluminiumschicht statt [220].

Der Rückscan zeigt schließlich eine deutliche Zunahme des Stroms und der Frequenz. Die mpe-Werte sind auch hier noch sehr gering ($mpe = -5 \text{ g mol}^{-1}$), jedoch muss man aufgrund des hohen oxidativen Stroms annehmen, dass starke Auflösungerscheinungen zusammen mit Abscheidevorgängen stattfinden [220]. Unterhalb von 4,30 V vs. Li/Li⁺ brechen der Strom und auch die Frequenz drastisch ein. Dieser Effekt ist mit der starken Korrosionswirkung des Lithiumsalzes und der dünnen Beschichtung auf dem Quarz zu erklären. Nach der Messung besitzt der Quarz keine metallische Beschichtung mehr, sowohl die Aluminium- als auch die darunterliegende Chromschicht sind vollständig aufgelöst worden. Dies führt einerseits zum Erliegen des Stroms und andererseits zu einer drastischen Veränderung des Schwingungsverhaltens des Quarzes, wodurch dieser starke Frequenzabfall zu erklären ist. Die Messung musste daher vorzeitig abgebrochen werden.

Zusammenfassung

Die Messungen mit den Aluminiumquarzen haben gezeigt, dass diese nicht bzw. nur bedingt für Korrosionsmessungen geeignet sind. Die Beschichtung der Quarzoberfläche ist nicht für solche Messungen tauglich. Man konnte zwar feststellen, dass LiPF₆ eine Passivierungsschicht bildet und LiTfa hochkorrosiv auf Aluminium wirkt, jedoch sind die berechneten mpe-Werte zu gering, so dass die Produkte nicht in Zusammenhang mit der Literatur gebracht werden können. Das elektrochemische Verhalten unterscheidet sich deutlich von den in der

Industrie verwendeten Materialien. Dies liegt vermutlich an der Beschichtung des Quarzes, an der sich keine stabile Passivierungsschicht ausbilden kann. Die Messungen mit hochkorrosiven Salzen wie LiTfa konnten nicht einmal beendet werden, da es zu einem vorzeitigen Abbruch aufgrund des Verlusts des elektrischen Kontakts kam. Die aufgesputterte Aluminiumlegierung ist zu dünn, um damit Korrosionsmessungen durchführen zu können.

Mit kommerziellen Aluminium-Quarzen können also keine Vergleiche zu Materialien angestellt werden, wie sie auch in der Batterie-Herstellung verwendet werden.

4.5.2. 2. Schritt: Korrosionsmessungen an Folien-Quarzen

Da einfache Aluminiumquarze nicht für Korrosions- bzw. Passivierungsmessungen geeignet sind, muss eine andere Methode gefunden werden. Die beste Lösung wäre dabei, direkt die Materialien zu verwenden, die auch in der Industrie benutzt werden. Im Fall der Kathode wäre das zunächst Aluminium, auf das das jeweilige Aktivmaterial später aufgebracht wird. Mit einer Aluminiumfolie können zwar einfache CVs gemessen werden (siehe Kapitel 4.4), Massenänderungen können jedoch nicht verfolgt werden. Um diese ebenfalls aufzeichnen zu können, müssen die Quarze derart präpariert werden, dass EQCM-Messungen ermöglicht werden.

Es wurden mehrere Versuche unternommen, die Folie auf den Quarz aufzubringen. Als beste Lösung bot sich an, die Folie direkt auf den Schwingquarz aufzukleben [221]. Dabei muss jedoch gewährleistet werden, dass der Quarz durch die Folie nicht zu stark beladen wird und das Messsignal weiterhin auszuwerten ist.

Das Schwingungsverhalten des Quarzes und die Auswirkungen auf die Signallstärke werden anhand von Impedanzmessungen genauer untersucht. Analog zu den Messungen mit den Aluminiumschwingquarzen werden anschließend EQCM-Messungen durchgeführt und die Passivschichtbildung bzw. die Aluminiumkorrosion untersucht.

4.5.2.1. Präparation der Quarze

Zunächst soll auf die Präparation der „Folien-Quarze“ genauer eingegangen werden. Als Grundlage dienen einfache Schwingquarze, als Elektrodenmaterial wird eine Aluminiumfolie verwendet, wie sie auch in der Industrie zur Kathodenherstellung benutzt wird. Aus der Folie werden kreisrunde Scheiben mit einem Durchmesser von 16 mm ausgestanzt, gereinigt und getrocknet. Die Folien werden danach auf einem einfachen Schwingquarz mit Kleber befestigt, so dass die komplette Quarzoberfläche mit der Aluminiumfolie bedeckt ist. Damit wird sichergestellt, dass nur die Folie direkten Kontakt mit dem Elektrolyten besitzt, nicht aber die Quarzoberfläche oder der Kleber selbst. Die aktive Oberfläche des Schwingquarzes vergrößert sich somit von $0,357 \text{ cm}^2$ auf $0,785 \text{ cm}^2$.

Für die Präparation kann jedoch nicht jeder Kleber verwendet werden. Dieser muss mehrere Voraussetzungen erfüllen. Eine wichtige Eigenschaft ist, dass er

inert gegenüber den anderen Materialien, also Quarzoberfläche und Aluminiumfolie, ist. Andernfalls könnten parasitäre Reaktionen zu Verfälschungen der Messung führen. Ein weiterer wichtiger Punkt, um Messungen mit der EQCM durchführen zu können, ist die Festigkeit des Klebers. Dieser muss vollkommen rigide sein, damit keine störenden Nebenschwingungen das Messsignal verfälschen. Der Kleber sollte zudem dünn auf der Oberfläche verteilt sein, da bei hohen Beladungen das Signal der QCM ansonsten zu stark gedämpft wird.

Für die EQCM-Messungen mit den Folien-Quarzen erwies sich ein in der Elektronenmikroskopie verwendeter farb- und geruchloser Kleber als geeignet. Der Kleber mit der Bezeichnung Crystalbond 509 von Gatan Inc. (Pleasanton, CA, USA) besitzt einen Schmelzpunkt von über 107 °C und ist bei Raumtemperatur starr. Die thermische Zersetzung beginnt erst bei Temperaturen über 150 °C [222]. Aufgrund seiner Löslichkeit in Aceton kann er zudem einfach auf der Oberfläche des Quarzes aufgebracht werden. Die Durchführung zur Präparation der Folien-Quarze beinhaltet folgende vier Schritte:

- Lösen des Klebers

Der Crystalbond-Kleber ist bei Raumtemperatur fest. Durch Lösen in Aceton p.a. ($w = 1/1$) kann der Kleber später besser auf den Quarz aufgebracht werden.

- Auftröpfen des Klebers

Auf das aktivste Zentrum des Quarzes wird mit einer feinen Pipette eine kleine Menge der Kleberlösung getropft. Dadurch kann eine gute Verteilung gewährleistet werden¹.

- Entfernen des Lösemittels

Das Lösemittel kann anschließend durch Trocknen im Vakuumtrockenschrank entfernt werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt nur noch der feste Klebstoff dünn verteilt auf der Quarzoberfläche zurück.

- Anbringen des Elektrodenmaterials

Der Quarz mit dem getrockneten Kleber wird auf ca. 110 °C aufgeheizt, sodass der Kleber zu schmelzen beginnt. Die gesäuberte Aluminiumfolie kann nun zentral auf den Quarz geklebt werden. Durch Beschweren und

¹Bucur et al. [221] verwenden eine Sprühmethode, um den Kleber auf der Oberfläche zu immobilisieren. Eigene Versuche mit dieser Technik haben jedoch gezeigt, dass dadurch die Verteilung des Klebers uneinheitlich ist und unregelmäßige Zwischenräume auf der Quarzoberfläche entstehen.

Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Folie fest mit der Oberfläche verbunden.

4.5.2.2. Impedanzmessungen an Folien-Quarzen

Um die Auswirkungen auf das Signal der Folien-Quarze zu untersuchen, wurden auch Impedanzmessungen an Luft und unter Wasser durchgeführt und mit den Ergebnissen der kommerziellen Schwingquarze (siehe Abschnitt 4.5.1.1) verglichen. Die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen die Ergebnisse der Impedanzmessungen der Folien-Quarze an Luft und unter Wasser. Die Anregungsamplitude betrug 200 mV.

Es fällt auf, dass der Unterschied zwischen den beiden Verläufen nicht sehr groß ist. Bereits an Luft ist die Signalstärke deutlich gedämpft. Die Magnitude ist in etwa so groß wie bei den einfachen Goldquarzen unter Wasser. Die Dämpfung unter Wasser fällt jedoch nicht so stark aus, die Magnitude der Impedanz $|Z|$ nimmt etwa um die Hälfte ab. Die Stärke des Messsignals reicht aber dennoch aus, um die Lage der beiden Extrema f_s und f_p zu bestimmen.

So gering auch die Dämpfung ausfällt, umso stärker ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz f des Quarzes. Durch die Folie auf dem Quarz nimmt die Frequenz deutlich um ca. 0,44 MHz auf 5,54 MHz ab. Dadurch, dass die Folie fest mit der Quarzoberfläche verbunden ist und einen „Film“ bildet, vergrößert sich die Dicke des Quarzes. Die Resonanzfrequenz nimmt nach dem Prinzip von Sauerbrey (siehe Seite 65 ff.) ab.

Dieser Effekt kann mit Hilfe des BVD-Schaltbildes (siehe Abschnitt 3.5.1.3) modelliert und berechnet werden. Die Induktivität L beschreibt dabei das Verhalten des Schwingquarzes, wenn sich durch Filmbildung die Masse ändert. Für die Berechnungen der Impedanz wurde Gleichung 3.27 verwendet und die dazugehörigen Parameter R , C , C_0 aus Tabelle 3.3 eingesetzt. Die Induktivität L wurde zwischen 75 und 150 mH variiert. Abbildung 4.21 zeigt das Verhalten der Magnitude $|Z|$ mit zunehmender Filmdicke, die Berechnungen wurden mit MAPLE 8 durchgeführt.

Man erkennt, dass mit zunehmender Beladung bzw. steigender Induktivität L die Resonanzfrequenz f des Schwingquarzes abnimmt. Die Änderung der Signalstärke ist, wie bereits bei den Impedanzmessungen gesehen, nur sehr gering. Aufgrund der starken Verschiebung der Resonanzfrequenz und der Änderung der aktiven Oberfläche des Schwingquarzes muss der Kalibrierfaktor C_f neu

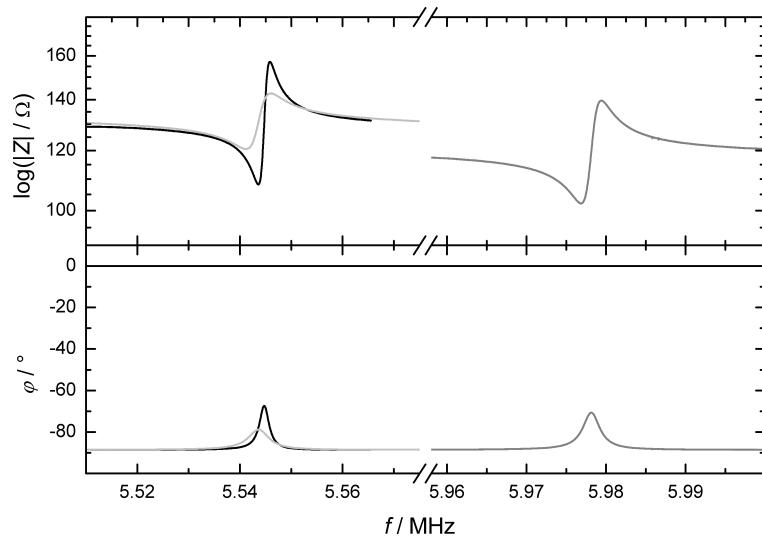


Abbildung 4.19.: Impedanzmessung an einem Folien-Quarz. Oben: Magnitude der Impedanz $|Z|$. Unten: Phasenwinkel φ . ■ an Luft, ■ unter Wasser, ■ einfacher Quarz unter Wasser.

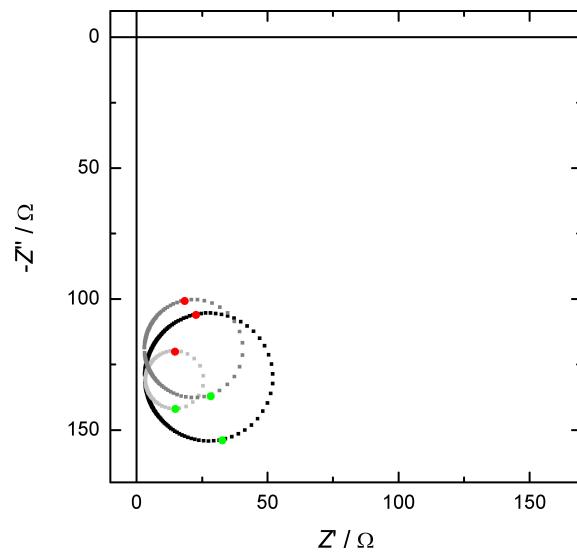


Abbildung 4.20.: Nyquist-Diagramm eines Folien-Quarzes: ■ an Luft, ■ unter Wasser, ■ einfacher Quarz unter Wasser. ● Serienresonanzfrequenz f_s , ● Parallelresonanzfrequenz f_p .

berechnet werden. Für einen einfachen Quarz beträgt der Kalibrierparameter $246 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$, der durch Abscheidung von Kupfer bestimmt wurde [157]. Setzt man in die allgemeine Sauerbrey-Gleichung (siehe Gleichung 3.39) die veränderten Werte für die aktive Fläche $A = 0,785 \text{ cm}^2$ und die Grundresonanzfrequenz $f_0 = 5,54 \text{ MHz}$ ein, erhält man für C_f einen neuen reduzierten Wert von $86,9 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$.

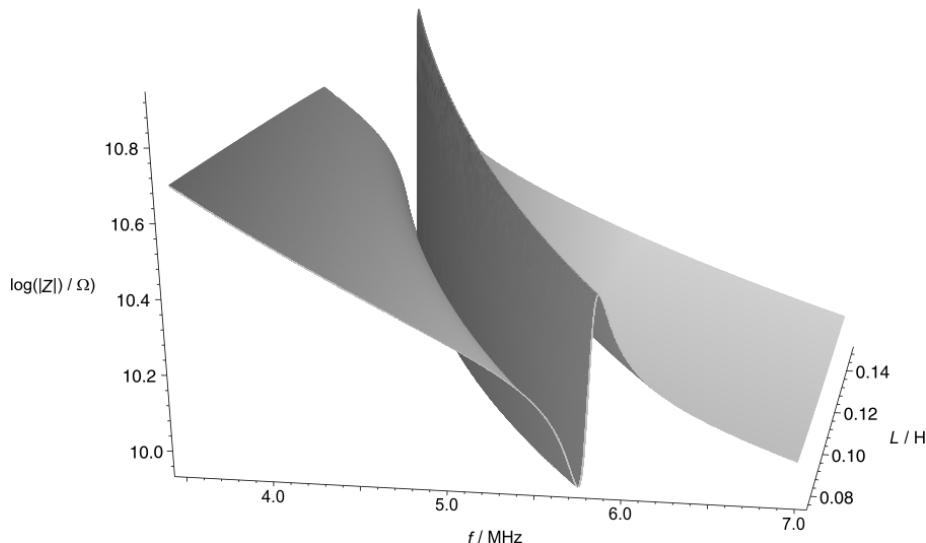


Abbildung 4.21.: Verhalten der Magnitude der Impedanz $|Z|$ mit zunehmender Filmdicke des Schwingquarzes (L steigt).

4.5.2.3. Ergebnisse der EQCM-Messungen an Al-Folien-Quarzen

Die Impedanzmessungen haben gezeigt, dass trotz der hohen Beladung mit der Folie dennoch eine Auswertung des Messsignals der QCM möglich ist. Nun sollen analog zu den Aluminiumquarzen EQCM-Messungen an Folien-Quarzen mit den beiden Salzen LiPF_6 und LiTfa durchgeführt werden. Dafür wurden 1 molare Lösungen dieser Salze in EC/DEC (3/7) hergestellt. Der Wassergehalt der Elektrolyten betrug 46 ppm. Als Gegen- und Referenzelektrode diente Lithiummetall.

Die berechneten mpe-Werte sollen wieder Aufschluss über mögliche Reaktionen geben. Der reduzierte Kalibrierfaktor zur Bestimmung der mpe-Werte beträgt $86,9 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}$. Zudem wird der Qualitätsfaktor $Q_{\Delta f}$ bestimmt (siehe Gleichung 3.69), welcher Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit geben kann.

Lithiumhexafluorophosphat

Die Abbildungen 4.22 und 4.23 zeigen die Ergebnisse zu den Messungen mit LiPF₆. Das Cyclovoltammogramm von LiPF₆ ist nun mit anderen Messungen in der Literatur [213, 214] und auch mit den vorher durchgeföhrten CV-Messungen an einfachen Aluminiumfolien (siehe Kapitel 4.4.2) identisch. Somit kann man ausschließen, dass Verunreinigungen durch die Präparation der Folien-Quarze die Messungen verfälschen.

Im CV lässt sich die Zersetzung des Elektrolyten bei ca. 3,50 V vs. Li/Li⁺ erkennen, etwa 0,3 V früher als an den Aluminiumquarzen. Ab 4 V vs. Li/Li⁺ nimmt der Strom wieder ab, es tritt eine Passivierung der Oberfläche ein. Gleichzeitig sinkt auch die Frequenz des Schwingquarzes kontinuierlich aufgrund der Zunahme der Masse. Beim Rückscan nimmt der Strom weiter ab, bis er fast wieder auf Null abfällt. Vergleicht man diese Messung mit den Ergebnissen an den Aluminiumquarzen, erkennt man bereits am Stromverlauf deutliche Unterschiede. Die Passivierungsschicht, die sich auf der Folie bildet, ist viel stabiler als an den einfachen Quarzen.

Auch bei den berechneten mpe-Werten können Unterschiede festgestellt werden. Da die Werte viel größer sind als an den Aluminiumquarzen, unterscheidet sich auch die Zusammensetzung der Passivschicht deutlich. Zu Beginn liegen die mpe-Werte bei ca. 37 g mol⁻¹. In diesem Potentialbereich beginnt auch der Strom aufgrund von Elektrolytzersetzung zu steigen. Die mpe-Werte lassen daher darauf schließen, dass sich durch Zersetzung des Lösemittels hier vor allem Salze wie Li₂CO₃ und LiOCH₃ bilden und sich auf der Oberfläche abscheiden. Oberflächenuntersuchungen haben bereits gezeigt, dass bei Elektrolyten mit LiPF₆ deutliche Gehalte an Carbonaten, vor allem Li₂CO₃, in der Schicht vorhanden sind [22]. Bei Erhöhung des Potentials nehmen auch die mpe-Werte weiter zu und steigen bis durchschnittlich 131 g mol⁻¹. Diese hohen Werte sprechen dafür, dass sich schwere Spezies auf der Oberfläche abscheiden, wie z.B. Al(PF₆)₃ (mpe = 144 g mol⁻¹) [215, 219]. Im weiteren Verlauf sinken die mpe-Werte wieder aufgrund der weiteren Oxidation des Lithiumsalz-Anions. Die geringer werdenden mpe-Werte stehen in Zusammenhang mit der zusätzlichen Bildung von Spezies geringer Molmassen, wie z.B. Al(OH)₃ und AlF₃ [214, 216, 223, 224]. Vor allem Aluminiumfluorid soll dabei für die passivierende Wirkung verantwortlich sein [225–227].

Es fällt zudem auf, dass auch im späteren Verlauf der Messung die Frequenz weiter abnimmt, die Masse also steigt. Auch nach mehreren Zyklen nimmt die

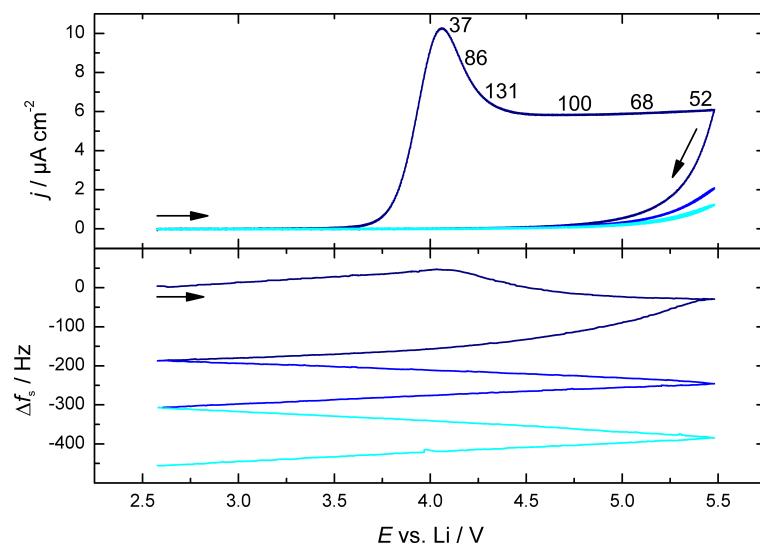


Abbildung 4.22.: EQCM-Messung an einem Aluminium-Folien-Quarz mit LiPF_6 in EC/DEC (3/7). Oben: CV mit mpe-Werten. Unten: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

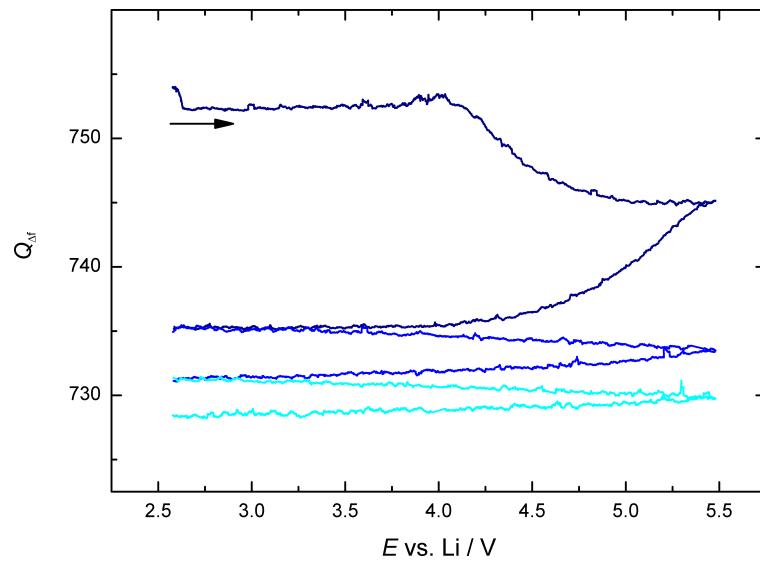


Abbildung 4.23.: EQCM-Messung an einem Aluminium-Folien-Quarz mit LiPF_6 in EC/DEC (3/7). Qualitätsfaktor $Q_{\Delta f}$. ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

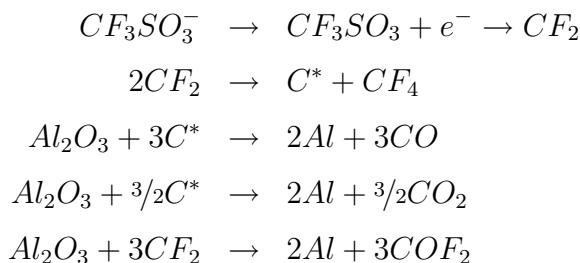
Frequenz weiter stark ab. Das ist umso erstaunlicher, da der Stromverlauf hier beinahe gleich Null ist und erst über 5 V vs. Li/Li⁺ wieder ansteigt. Dieses Phänomen wurde auch in der Literatur beobachtet, jedoch wurde es dort nicht weiter diskutiert [215, 220]. Es findet also noch weiter Filmbildung an der Aluminiumoberfläche statt.

Betrachtet man sich den Qualitätsfaktor $Q_{\Delta f}$ (siehe Abbildung 4.23), so ist dessen Verlauf ähnlich zur Frequenz. Ab 4,0 V vs. Li/Li⁺ nimmt der Faktor im ersten Zyklus stärker ab, in den folgenden Zyklen wird die Abnahme geringer. Durch die Bildung der Passivschicht nimmt die Oberflächenrauigkeit etwas zu, im weiteren Verlauf ändert sie sich nur noch wenig.

Lithiumtrifluormethansulphonat

Im Gegensatz zu LiPF₆ ist LiTfa ein hochkorrosives Salz. Die vorherigen Messungen an einfachen Aluminiumquarzen haben das schon angedeutet, weshalb auch die Messung vorzeitig unterbrochen werden musste. Die Messungen an den Folien-Quarzen konnten hingegen ohne weitere Probleme durchgeführt werden, wie die Abbildungen 4.24 und 4.25 zeigen.

Im CV des ersten Zyklus ist ab ca. 4,5 V vs. Li/Li⁺ eine leichte Zunahme des Stroms zu erkennen. Der Elektrolyt beginnt sich zu zersetzen, unter anderem bilden sich Carbonate. Nakajima et al. [218] fanden zudem C-F-aktive Verbindungen wie CF₂ auf der Aluminiumoberfläche, die aus der Disproportionierung des Triflat-Anions entstehen. Bei noch höheren Potentialen bilden sich COF₂, CO und CO₂ [215]. Erste Auflösungen resultieren also aus der Reduktion der oberen Aluminiumoxidschicht, folgende Reaktionen wurden dafür vorgeschlagen.



Im Rückscan des ersten Zyklus steigt der Strom weiter deutlich an, die Aluminiumoberfläche korrodiert zunehmends. Ab 4,25 V vs. Li/Li⁺ sinkt der Strom

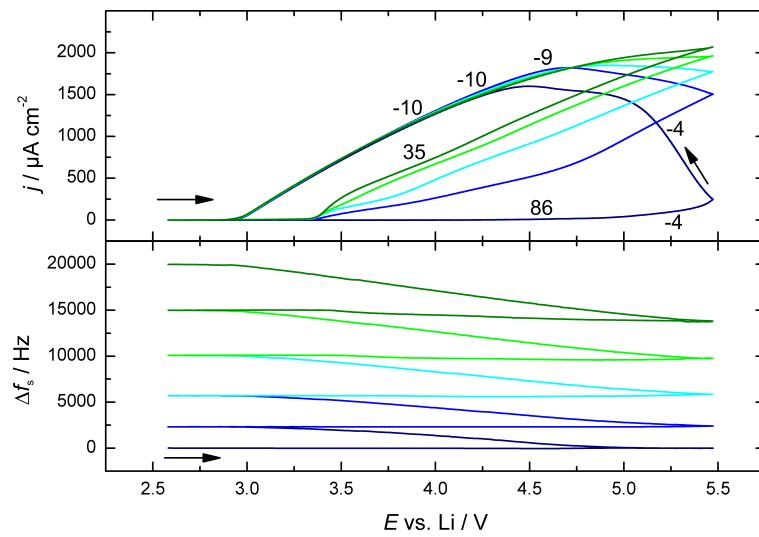


Abbildung 4.24.: EQCM-Messung an einem Aluminium-Folien-Quarz mit LiTfa in EC/DEC (3/7). Oben: CV mit mpe-Werten. Unten: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

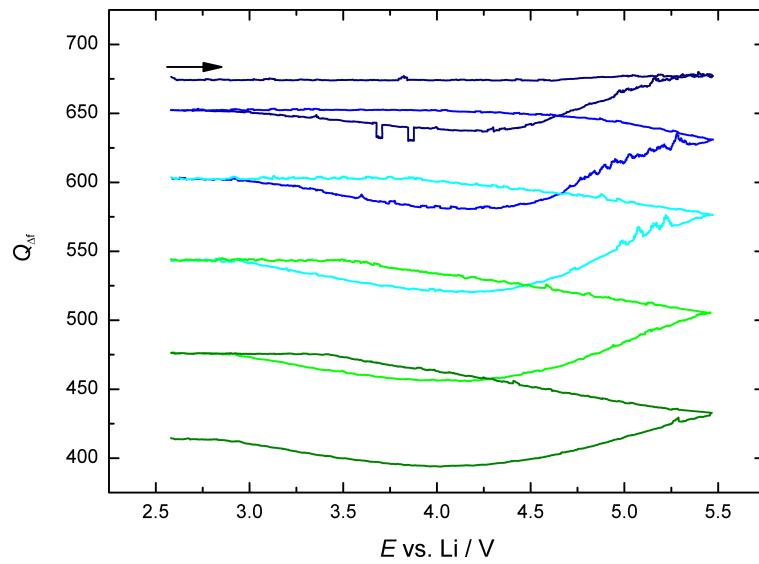


Abbildung 4.25.: EQCM-Messung an einem Aluminium-Folien-Quarz mit LiTfa in EC/DEC (3/7). Qualitätsfaktor $Q_{\Delta f}$. ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

linear, bis er bei unter 2,9 V vs. Li/Li⁺ wieder auf Null abfällt. Das Korrosionspotential E_{Pit} (engl. “Pitting Potential” oder “Protection Potential”), das Grenzpotential, ab dem die Aluminiumoberfläche weiter korrodiert [22], setzt in den Folgezyklen früher ab ca. 3,3 V vs. Li/Li⁺ ein. Mit fortschreitender Zyklenzahl nimmt auch der Strom weiter zu, die Auflösungserscheinungen am Aluminium werden stärker. Die Auflösung wird durch die Oberflächenaktivierung im ersten Zyklus angetrieben [217].

Betrachtet man die Frequenzänderung, erkennt man auf den ersten Blick eine deutliche Frequenzzunahme aufgrund der Auflösung der Aluminiumoberfläche. Im ersten Zyklus beträgt diese ca. 2300 Hz, eine viel größere Zunahme im Vergleich zu den Messungen mit LiPF₆, bei denen die Änderungen nur einige 100 Hz betragen. Die Frequenzzunahme steigt von Zyklus zu Zyklus weiter an, so dass die Frequenzänderung am Ende 20000 Hz beträgt.

Im Frequenzverlauf sieht man zudem, dass bei jedem Vorwärtsscan die Frequenz zunächst sinkt, bevor durch Korrosion der starke Anstieg beginnt. Mit zunehmender Zyklenzahl wird die Frequenzabnahme in dem Potentialbereich ausgeprägter und setzt früher ein. Es müssen sich also auch Spezies an der Oberfläche ablagern.

Die berechneten mpe-Werte legen nahe, dass mehrere Prozesse gleichzeitig stattfinden. Die mpe-Werte sind für diese Reaktionen und hohen Ströme relativ gering. Dies liegt daran, dass zwei Mechanismen gleichzeitig auftreten. Abbildung 4.26 zeigt den Vorgang bei diesem Adsorptions/Desorptions-Mechanismus [215, 218, 228]. Dieser Prozess führt zur schrittweisen Auflösung der Aluminiumoberfläche.

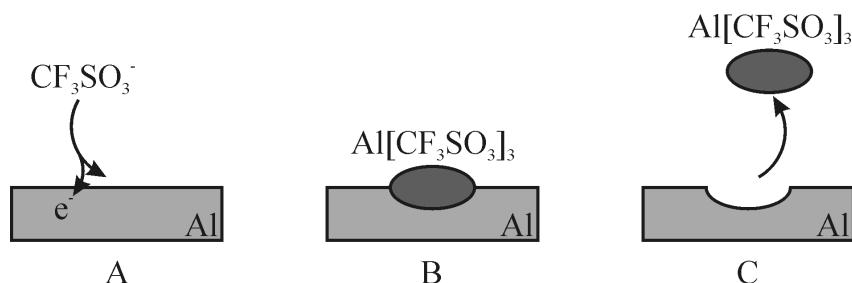
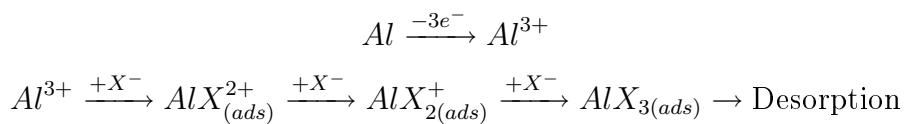


Abbildung 4.26.: Möglicher Mechanismus der Aluminiumkorrosion mit LiTfa.

Im ersten Zyklus ist der mpe-Wert mit ca. 86 g mol⁻¹ zunächst sehr hoch. Die Salzanionen werden an der Oberfläche reduziert (A) und bilden mit Aluminium ein Salz, das auf der Oberfläche adsorbiert (B). Bei höheren Potentialen nimmt der Anteil der Desorption zu und der mpe-Wert kehrt ins Negative auf

-4 g mol^{-1} . Die gebildeten Adsorbate desorbieren wieder (C), mit der Folge, dass sich die obere Al_2O_3 -Schicht auflöst. Dadurch kommt es zu der charakteristischen Loch-Korrosion [229] am Aluminium.

Beim Rückscan steigen Strom und Frequenz weiter stark an, die mpe-Werte bleiben jedoch auf niedrigem Niveau mit Werten um -9 g mol^{-1} . Der Nettoverlust aus dem Adsorptions/Desorptions-Mechanismus entspricht also dem von Aluminium. Folgende Gleichungen zeigen nochmals einen schematischen Überblick über den stufenweisen Mechanismus [208].



Während der Folgezyklen tritt die Elektrolytzersetzung früher ein. Auch die mpe-Werte sind zunächst niedriger (ca. 35 g mol^{-1}), was auf die Bildung von schwerlöslichen Salzen wie Li_2CO_3 und LiOCH_3 schließen lässt. Bei steigendem Potential sinken die mpe-Werte wieder ins Negative und zeigen den selben Verlauf wie im ersten Zyklus mit Werten von ca. -10 g mol^{-1} .

Der Qualitätsfaktor $Q_{\Delta f}$ (siehe Abbildung 4.25) weist diesmal, im Gegensatz zu der Messung mit LiPF_6 (Abbildung 4.23), einen zur Frequenz deutlich abweichenden Verlauf auf. Insgesamt fällt der Faktor mit steigender Zyklenzahl immer weiter ab, die Rauigkeit auf der Oberfläche nimmt demnach deutlich aufgrund der Oberflächenkorrosion zu. Neben abfallenden Bereichen gibt es aber auch ansteigende Abschnitte.

Im ersten Zyklus beginnt der Abfall von $Q_{\Delta f}$ erst beim Rückscan, wenn erste stärkere Korrosionserscheinungen auftreten und sich die Rauigkeit vergrößert. Ab $4,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ steigt der Wert dann wieder etwas an, die Oberflächenrauigkeit nimmt geringfügig ab. Bei den Folgezyklen fällt der Qualitätsfaktor $Q_{\Delta f}$ aufgrund der Oberflächenaktivierung im ersten Zyklus bereits bei steigenden Potentialen ab, bis er wieder im Rückscan bei ca. $4,0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ zunimmt.

Boratsalze

Die Messungen haben gezeigt, dass die Folien-Methode für unterschiedliche Salze verwendet werden kann. Sowohl Passivierungen als auch extreme Korrosionserscheinungen können damit untersucht werden. Dabei finden keine störenden

Nebenreaktionen statt und es können Materialien untersucht werden, die auch in der Industrie eingesetzt werden. Durch die Berechnung der mpe-Werte können zudem weitere Aussagen über stattfindende Prozesse getroffen werden.

Da die Tauglichkeit der Folien-Methode nun überprüft und bestätigt wurde, sollen schließlich auch die drei Boratsalze LiBF_4 , LiDFOB und LiBOB damit untersucht und das elektrochemische Verhalten der Salze gegenüber Aluminium beschrieben werden. Abbildung 4.27 zeigt von allen drei Salzen die EQCM-Messungen an den Aluminium-Folien-Quarzen.

Wie bereits in Kapitel 4.4 an Aluminiumfolien gezeigt wurde, schützen auch die Boratsalze die Aluminiumoberfläche. Im Stromverlauf erkennt man den zuerst typischen Anstieg. Nach Ausbildung der Passivschicht verläuft der Strom konstant weiter, bis er im Rückscan wieder abfällt. LiBF_4 besitzt dabei mit 3,87 V vs. Li/Li^+ ($j = 0,25 \mu\text{A cm}^{-2}$) eine geringfügig niedrigere Stabilität als LiDFOB mit 3,95 V vs. Li/Li^+ und LiBOB mit 4,12 V vs. Li/Li^+ .

Auch der Frequenzverlauf zeigt eine Zunahme der Masse auf der Elektrodenoberfläche an. Bei allen drei Salzen nimmt die Frequenz aufgrund der Schichtbildung im ersten Zyklus um ca. 75 bis 80 Hz ab. Dabei fällt auf, dass bei LiBF_4 die Frequenz, ähnlich wie bei LiPF_6 , nach mehreren Zyklen weiter verstärkt abnimmt. Es findet also auch nach fünf Zyklen immer noch Filmbildung an der Aluminiumoberfläche statt. Bei LiDFOB stagniert die Frequenzabnahme nach vier bis fünf Zyklen, bei LiBOB bereits nach drei Zyklen. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Dies lässt daraus schließen, dass sich mit sinkendem Fluorgehalt und steigendem Oxalatgehalt schneller eine Passivierungsschicht bildet. In der Literatur gibt es zwar einige Autoren, die sich mit der Zusammensetzung des Passivfilms auseinandergesetzt haben, jedoch unterscheiden und widersprechen sich deren Ergebnisse teilweise deutlich. Mit der Berechnung der mpe-Werte können diese Beobachtungen genauer interpretiert werden.

Grundsätzlich lässt sich nach den durchgeföhrten EQCM-Messungen sagen, dass bei LiBF_4 die durchschnittlichen mpe-Werte deutlich geringer sind als bei den beiden Oxalatsalzen LiDFOB und LiBOB. Das lässt daraus schließen, dass vor allem Moleküle mit geringen molaren Massen an der Filmbildung beteiligt sind. Es sind keine größeren Spezies wie z.B. $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ ($\text{mpe} = 87 \text{ g mol}^{-1}$) zu erwarten wie bei LiPF_6 [219]. Die mpe-Werte liegen im Bereich von 20 bis 35 g mol^{-1} und sind somit mit Messungen in der Literatur vergleichbar [215, 220]. Aufgrund von Spuren von Wasser bilden sich zunächst Lithiumoxide und durch Elektrolytzersetzung Salze wie LiOCH_3 oder Li_2CO_3 [220]. Im weiteren Verlauf sinken

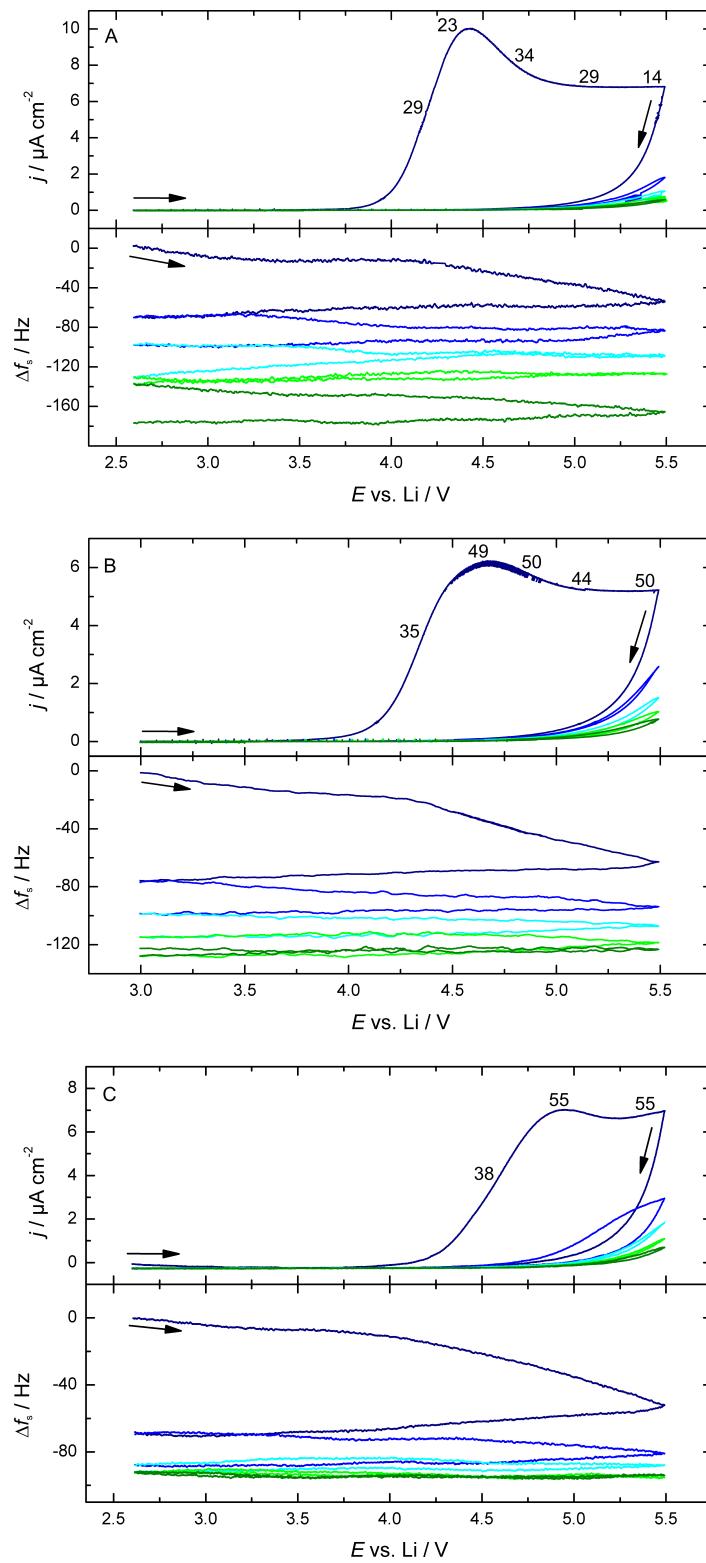


Abbildung 4.27.: EQCM-Messung an einem Aluminium-Folien-Quarz mit (A) LiBF₄, (B) LiDFOB und (C) LiBOB in EC/DEC (3/7). Oben: CV mit mpe-Werten. Unten: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

die Werte etwas und es bildet sich analog zu LiPF₆ verstärkt Aluminiumfluorid [209, 230].

Die beiden Boratsalze LiDFOB und LiBOB zeigen höhere mpe-Werte als LiBF₄. Sie liegen zunächst bei durchschnittlich 50 g mol⁻¹, sinken danach etwas und steigen bei Potentialen von 5,5 V vs. Li/Li⁺ wieder über 50 g mol⁻¹ an. Da LiBOB ein fluor-freies Salz ist, können Verbindungen wie AlF₃ ausgeschlossen werden. Die passivierende Wirkung hängt also nicht nur von Fluorverbindungen ab, wie in der Literatur oft geschrieben wird [225, 226], sondern auch von anderen Spezies. Die berechneten mpe-Werte liegen auch deutlich über den theoretischen Werten von AlF₃ (mpe = 19 g mol⁻¹). Vielmehr bilden sich aus den Zersetzungspprodukten des Oxalatanions und des Lösemittels bevorzugt Salze wie LiOCH₃ (mpe = 38 g mol⁻¹) und Li₂CO₃ (mpe = 37 g mol⁻¹) sowie auch Oxalate (Li₂C₂O₄, mpe = 102 g mol⁻¹). Weitere Zersetzungsprodukte des Salzanions bilden Boroxide wie B₂O₃ (mpe = 68 g mol⁻¹), wie bereits von Markowski et al. beschrieben [231]. Diese bilden sich bei Potentialen um 5,5 V vs. Li/Li⁺ und sorgen für eine Zunahme der mpe-Werte [232]. Vor allem diese B-O-Verbindungen tragen bei LiBOB zur Passivierung der Aluminiumschicht bei [32, 233, 234]. Zhang et al. [235] vermuten AlBO₃ (mpe = 20 g mol⁻¹) als Hauptbestandteil der Schicht. Jedoch zeigen die Messungen, dass die berechneten mpe-Werte dafür zu hoch sind und ausgeschlossen werden müssen. Myung et al. [236] bestätigen dies mit ihren Oberflächenuntersuchungen.

Betrachtet man die mpe-Werte von LiDFOB, so liegen diese zwischen den Werten von LiBF₄ und LiBOB. Da dessen Struktur eine Mischung der beiden Salze ist, besteht die Passivschicht daher sowohl aus unterschiedlichen Lithiumsalzen wie LiOCH₃ und Li₂CO₃, Fluorverbindungen und zudem auch aus Oxalaten wie Li₂C₂O₄. Die Passivschicht von LiDFOB-Elektrolyten kombiniert somit die Komponenten beider Salze.

Zusammenfassung

Die Messungen mit den Folien-Quarzen zeigen, dass mit der EQCM elektrochemische Prozesse an Elektrodenmaterialien, wie sie in der Industrie verwendet werden, genauer untersucht werden können.

Aus den CV-Messungen allein kann man erkennen, dass LiTfa die Aluminiumoberfläche stark angreift und korrodert. Die drei Boratsalze hingegen passivieren wie LiPF₆ die Oberfläche, deren elektrochemische Stabilität ist jedoch um

4. Messungen und Ergebnisse

fast 0,5 V größer. Mit Hilfe der EQCM kann zudem auch die Frequenzänderung gemessen werden, wodurch Massenänderungen auf der Oberfläche verfolgt werden können. Tabelle 4.6 fasst die mpe-Werte zu den einzelnen Potentialabschnitten und die möglichen Spezies zusammen.

Tabelle 4.6.: Hauptprodukte der Reaktionen von Lithiumsalzen an Aluminium.

Salz	E vs. Li/Li ⁺ V	Hauptprodukte	mpe g mol ⁻¹
LiTfa	2,90	Korrosionspotential E_{Pit}	
	4,50	C-F-aktive Verbindungen (CF ₂ , COF ₂)	86
	5,5 - 2,9	Al-Auflösung, Adsorption/Desorption	-9
	3,3 - 3,6	LiOCH ₃ , Li ₂ CO ₃	35 ¹
LiPF ₆	3,50	Elektrolytzersetzung	
	>4,0	LiOCH ₃ , Li ₂ CO ₃	37
	4,50	Al(PF ₆) ₃	131
	>5,0	Al(PF ₆) ₃ , AlF ₃	68, 52
LiBF ₄	3,87	Elektrolytzersetzung	
	4,00	Lithiumoxide	29
	4,50	LiOCH ₃ , Li ₂ CO ₃	34
	5,00	AlF ₃	14
LiDFOB	3,95	Elektrolytzersetzung	
	4,50	LiOCH ₃ , Li ₂ CO ₃ , Li ₂ C ₂ O ₄	35, 50
	>5,0	B ₂ O ₃ , (AlF ₃)	44, 50
LiBOB	4,12	Elektrolytzersetzung	
	4,50	LiOCH ₃ , Li ₂ CO ₃ , Li ₂ C ₂ O ₄	38, 55
	>5,0	B ₂ O ₃	55

¹ 5. Zyklus

Die Messungen zeigen unterschiedliche elektrochemische Reaktionen an der Aluminiumoberfläche, deren Produkte stark vom Lithiumsalz abhängen. Bei den Messungen mit LiTfa, das zu starker Korrosion der Oberfläche führt, kann dabei der Adsorptions/Desorptions-Mechanismus sehr gut beschrieben werden. An der Passivierung der Oberfläche hingegen sind neben Fluorverbindungen auch schwerlösliche Lithiumsalze beteiligt. Da LiBOB jedoch als fluor-freies Salz ebenfalls passivierende Eigenschaften besitzt, müssen auch andere Spezies beteiligt sein. Aus den Messungen geht hervor, dass auch Oxalate und Bor-Verbindungen zum Schutz der Oberfläche beitragen.

4.5.3. 3. Schritt: Messungen an Aktivmaterialien

Die Messungen mit den Folien-Quarzen haben gezeigt, dass sich damit einfach Untersuchungen an Elektrodenkomponenten, in diesem Fall dem Aluminium-Stromableiter, durchführen lassen. Das Signal der QCM wird nicht allzu stark gedämpft, so dass sich die Messungen sehr gut auswerten lassen. Durch Berechnung der durchschnittlichen molaren Massen können zudem Aussagen über mögliche Spezies, die an den Reaktionen beteiligt sind, gemacht werden.

Der Stromableiter ist jedoch nur ein Teil der Elektrode. Wie bereits schon erklärt, wird auf dem Stromableiter das Aktivmaterial aufgebracht, in das beim Laden und Entladen Lithiumionen reversibel aus- und eingelagert werden. Bis-her konnten nur CV-Messungen oder galvanostatische Messungen genutzt werden, um die Insertion und Extraktion von Lithiumionen zu untersuchen oder um die Stabilität des Elektrolyten und des Aktivmaterials herauszufinden. Besser wäre es, diese Reaktionen zusätzlich mit Hilfe der EQCM zu studieren. In der Literatur sind nur sehr wenige Messungen an Aktivmaterialien mit der EQCM bekannt. Man versuchte es mit mehreren Verfahren, das Material auf dem Quarz zu immobilisieren, z.B. Spray-Deposition [237, 238]. Jedoch sind diese Dünn-Filme nicht mit den realen Materialien zu vergleichen, da u.a. Pseudo-Kapazitäten die Messungen stören können.

4.5.3.1. Schwierigkeiten

Die beste und einfachste Methode für die Quarzpräparation wäre, wie bei der Methode mit den Folien-Quarzen (siehe Abschnitt 4.5.2.1), kreisrunde Proben der Elektroden auf dem Quarz aufzubringen. Jedoch zeigt sich, dass das Signal des Schwingquarzes zu stark gedämpft wird. Die Serien- (f_s) und Parallelresonanzfrequenz (f_p) sind nicht mehr mit dem Fit-Verfahren der QCM auswertbar.

Der Grund dafür liegt nicht an der Folie selbst, diese bewirkt vor allem eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu niedrigeren Werten, sondern in der rauen Oberfläche des porösen Aktivmaterials. Was bei Zunahme der Dämpfung geschieht, zeigt Abbildung 4.16 auf Seite 106. Das Signal wird mit zunehmendem Widerstand immer schwächer, bis die beiden Extrema von Serien- und Parallelresonanzfrequenz nicht mehr erkennbar sind. Das selbe passiert auch, wenn man Folien mit Aktivmaterial auf den Quarz gibt.

Um erste Untersuchungen an Aktivmaterialien mit der EQCM durchzuführen, wurde das Substrat direkt auf die Quarzoberfläche aufgebracht. Ähnlich wie bei der Elektrodenherstellung (siehe Abbildung 2.2) wurde das Material auf den Quarz gerakelt¹. Die Dämpfung des Quarzsignals war jedoch immer noch zu stark, sodass nur eine einfache CV-Messung durchgeführt werden konnte.

Abbildung 4.28 zeigt das Ergebnis einer Messung an Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) auf einem Goldquarz. Als Elektrolyt wurde eine 1 molare Lösung von LiPF_6 in EC/DEC (3/7) verwendet. Vor der Messung wurde der beschichtete Quarz im Hochvakuum getrocknet.

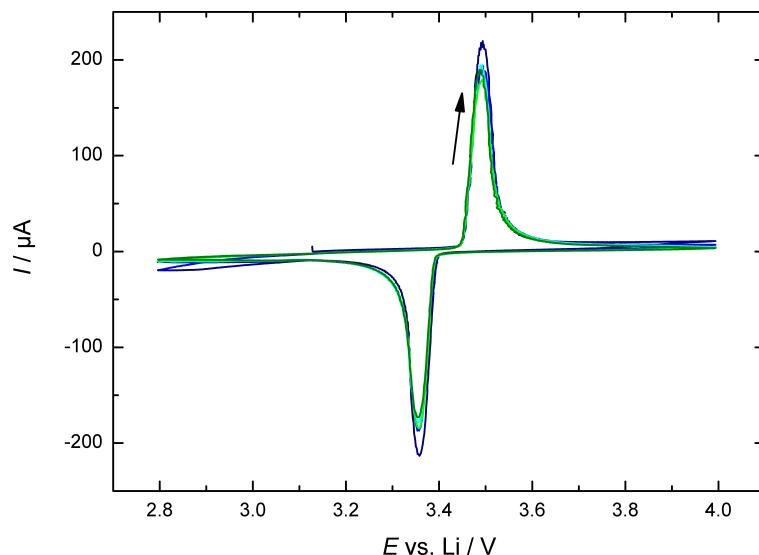


Abbildung 4.28.: CV-Messung an einem Goldquarz mit LiFePO_4 (aufgerakelt) mit LiPF_6 in EC/DEC (3/7). ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5. $v = 0,05 \text{ mV s}^{-1}$.

Die CV-Messung zeigt den Extraktions- und Insertionsvorgang von Lithiumionen an LiFePO_4 . Der Oxidationspeak um 3,5 V vs. Li/Li^+ beschreibt den Ladevorgang, also die Oxidation des Aktivmaterials und die gleichzeitige Extraktion von Lithiumionen. Bei ca. 3,36 V vs. Li/Li^+ findet die Reduktion des Aktivmaterials statt, Lithiumionen werden wieder in das Material eingelagert. Diese Werte stimmen auch sehr gut mit der Literatur überein [88]. Die Reversibilität des Systems ist sehr gut, es findet nur ein geringer Kapazitätsverlust statt.

¹Dank an Rene Schmitz, Raphael Schmitz und Alexandra Lex-Balducci von der Universität Münster, die die Quarze präparierten.

4.5.3.2. Dezentrale Immobilisierung

Durch das direkte Aufbringen von Aktivmaterial auf die Quarze lassen sich, wie eben gezeigt, reproduzierbare CV-Messungen durchführen. Jedoch wird die Signalstärke zu stark gedämpft, was EQCM-Messungen weiter ausschließt. Aus diesem Grund muss eine andere Möglichkeit gefunden werden, die Quarze mit Aktivmaterialien zu präparieren.

Mehrere Versuche zeigten, dass zur Verringerung der Signaldämpfung die Beladung am aktivsten Zentrum des Quarzes, bei dem die Signalamplitude am stärksten ist, nicht zu groß sein darf. Durch dezentrale Immobilisierung des Aktivmaterials kann dies erreicht werden (siehe Abbildung 4.29).

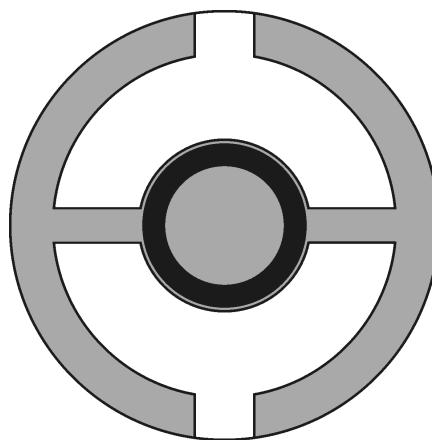


Abbildung 4.29.: Schema eines Schwingquarzes mit Aktivmaterial (schwarz), das ringförmig um das aktivste Zentrum aufgebracht wurde.

Der Vorteil an dieser Methode ist, dass das aktivste Zentrum nicht beladen und das Signal somit kaum gedämpft wird, da der Anteil an der Stärke des Messsignals vom Zentrum nach außen hin abnimmt. Serien- und Parallelresonanzfrequenz können somit bestimmt und Massenänderungen berechnet werden.

Für die Präparation der Quarze wird das Ausgangsmaterial zur Elektrodenherstellung verwendet, der sog. Slurry. Dies ist eine Dispersion aus dem Aktivmaterial, versetzt mit einem Binder und mit Leittrüß zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Der Slurry wird dabei mit einer Pipette aufgenommen und kreisförmig auf der Quarzoberfläche um dessen aktivstes Zentrum aufgebracht. Um eine einheitliche Fläche mit Aktivmaterial zu bedecken, wurde eine Schablone aus PEEK angefertigt. Damit lässt sich eine gleichmäßige Beschichtung mit einer Breite von ca. 1 mm herstellen.

4.5.3.3. Ergebnisse der EQCM-Messungen an Aktivmaterialien

Die EQCM-Messungen mit Aktivmaterialien beschränken sich in dieser Arbeit auf die Kathodenseite. Als Aktivmaterial wurde zunächst Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) [88–90] verwendet, das ringförmig auf die Oberfläche eines 6 MHz-Goldquarzes aufgebracht wurde. Als Elektrolyt wurde eine 1 molare Lösung von LiPF_6 in EC/DEC (3/7) verwendet, der Wassergehalt betrug 46 ppm. Für die EQCM-Messungen diente Lithiummetall als Gegen- und Referenzelektrode.

Abbildung 4.30 zeigt die erste EQCM-Messung an LiFePO_4 . Das Aktivmaterial wurde bei der Quarzpräparation dabei vorerst nur im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Das OCP liegt zu Beginn bei ca. 3,39 V vs. Li/Li^+ . Durch Erhöhung des Potentials wird die Halbzelle geladen. Im CV erkennt man bei ca. 3,48 V vs. Li/Li^+ eine Oxidation, dabei gehen Lithiumionen aus dem Aktivmaterial heraus und es bildet sich FePO_4 . Während des Rückscans findet der Entladeprozess statt. Der Reduktionspeak bei ca. 3,36 V vs. Li/Li^+ zeigt die Insertion von Lithiumionen in das Aktivmaterial an. Auch diese Werte stimmen sehr gut mit der Literatur überein [88].

Die Folgezyklen zeigen eine verringerte Kapazität, erkennbar an den flacher verlaufenden Peaks. Zudem weisen die Reduktionspeaks eine geringe Verschiebung hin zu negativeren Potentialen auf. Es müssen also irreversible Reaktionen am Aktivmaterial stattfinden, die den Kapazitätsverlust hervorrufen. Aus dem CV allein ist das jedoch nicht eindeutig erkennbar.

Mehr Aufschluss darüber kann die Änderung der Serienresonanzfrequenz geben, verbunden mit der Berechnung der mpe-Werte. Betrachtet man sich den Frequenzverlauf über alle fünf Zyklen, kann man insgesamt eine deutliche Frequenzabnahme von mehr als 12000 Hz beobachten. Im Idealfall würde die Frequenzänderung nach jedem Zyklus gleich Null sein. Neben der reversiblen Lithiuminsertion bzw. -extraktion müssen demnach auch noch andere Prozesse stattfinden, bei denen sich Spezies auf der Oberfläche ablagern und den Kapazitätsverlust bewirken.

Während des Vorwärtsscans zeigt der Frequenzverlauf zunächst eine Zunahme aufgrund der Extraktion von Lithiumionen aus dem Aktivmaterial und der damit verbundenen Massenabnahme. Die berechneten mpe-Werte liegen in dem Bereich zunächst um -7 g mol^{-1} , was der molaren Masse von Lithium entspricht.

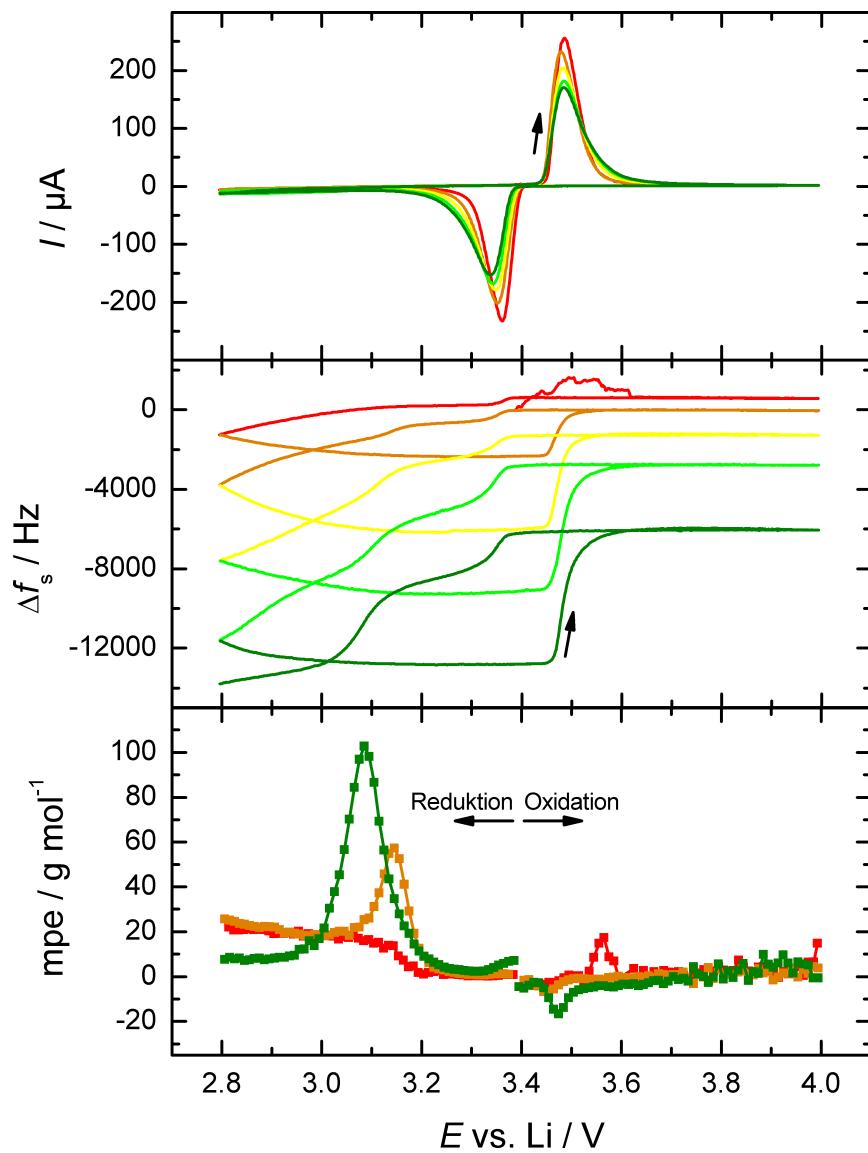


Abbildung 4.30.: EQCM-Messung an einem Goldquarz mit LiFePO_4 (nicht vollständig trocken) mit LiPF_6 in EC/DEC (3/7). Oben: CV. Mitte: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . Unten: mpe-Werte.
■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5.
 $v = 0,05 \text{ mV s}^{-1}$.

4. Messungen und Ergebnisse

Wird das Potential weiter erhöht, findet ab ca. 3,8 V vs. Li/Li⁺ ein Vorzeichenwechsel statt und die mpe-Werte werden positiv. Ab diesem Potential finden Nebenreaktionen statt, bei denen sich Spezies an der Oberfläche des Aktivmaterials abscheiden. Im Cyclovoltammogramm können hier keine elektrochemischen Reaktionen beobachtet werden. Der kleine Peak bei ca. 3,55 V vs. Li/Li⁺ mit mpe-Werten von ca. 20 g mol⁻¹ ist verknüpft mit der kurzfristigen Frequenzabnahme im ersten Zyklus. Dies lässt daraus schließen, dass sich eine dünne Schicht auf der Oberfläche des Aktivmaterials abgeschieden hat. In den Folgezyklen taucht dieser Peak nicht mehr auf. Dafür werden beim Oxidationspeak die mpe-Werte mit steigender Zyklenzahl negativer. Bei der Extraktion müssen neben Lithium also noch andere Spezies beteiligt sein. Vermutlich stammen diese Reaktionsspezies von Verunreinigungen, siehe später im Text.

Im Rückscan nimmt die Frequenz ab dem Einsetzen des Reduktionspeaks kontinuierlich ab. An der Frequenzänderung in Abbildung 4.30 erkennt man weiter, dass der Reduktionsprozess in zwei Prozesse unterteilt werden kann, was im CV kaum zu erkennen ist. Der Frequenzverlauf weist hier zwei Wendepunkte bei ca. 3,34 und 3,08 V vs. Li/Li⁺ auf. Der erste Wendepunkt ist der Insertion von Lithiumionen in das Aktivmaterial zuzuordnen, was auch die berechneten mpe-Werte vermuten lassen. Der zweite Prozess, im ersten Zyklus nur schwach ausprägt, wird mit zunehmender Zyklenzahl immer stärker und ist für den Hauptteil der negativen Frequenzänderung verantwortlich. Bei den mpe-Werten ist in diesem Bereich ein scharfer Peak zu erkennen, der mit steigender Zyklenzahl zunimmt. Die mpe-Werte steigen auf 100 g mol⁻¹ an. Erst bei geringeren Potentialen, wenn auch der Frequenzverlauf wieder flacher wird, nehmen die mpe-Werte wieder ab. Dieser Prozess könnte durch Verunreinigungen von Wasser begünstigt sein, da der Quarz nur im Vakuumtrockenschrank getrocknet wurde und das Aktivmaterial somit noch Restfeuchte enthielt.

Dass die gemessenen Ströme und Massenänderungen nur vom Aktivmaterial stammen, zeigt Abbildung 4.31, bei der ein einfacher Goldquarz ohne Beschichtung im selben Potentialbereich untersucht wurde. Der Elektrolyt zeigt keine Zersetzungreaktionen und ist in diesem Potentialbereich elektrochemisch stabil. Ebenso finden keine zusätzlichen Ablagerungsvorgänge an der Quarzoberfläche statt. Die Frequenzänderungen bei der Messung mit dem beschichteten Quarz stammen daher vom Aktivmaterial und nicht von der noch freien Goldoberfläche des Quarzes.

In einem weiteren Versuch wurde der Quarz, analog zu den vorherigen Messungen, mit LiFePO₄ präpariert. Um das Aktivmaterial diesmal vollständig zu

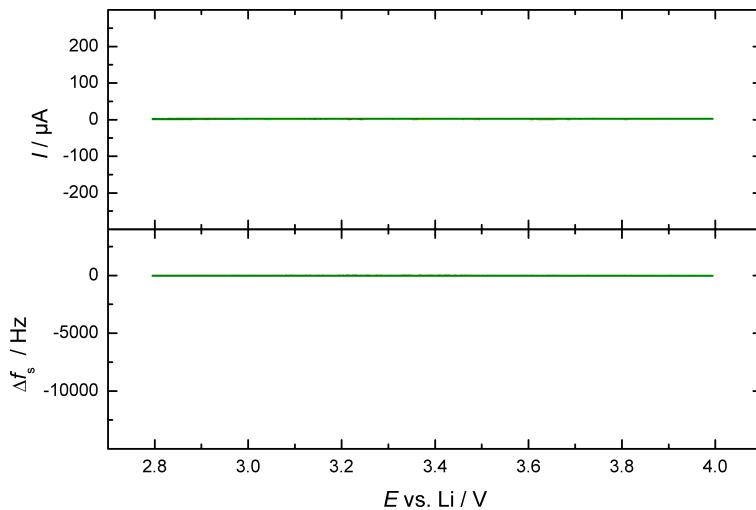


Abbildung 4.31.: EQCM-Messung an einem Goldquarz mit LiPF_6 in EC/DEC (3/7). Oben: CV. Unten: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5. $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

trocknen, wurde der Quarz in einen luftdichten Metallzylinder gegeben und für eine Woche ans Hochvakuum (HV) unter einem Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar getrocknet. Der Zylinder konnte anschließend in diesem Zustand in den Handschuhkasten geschleust und darin die Messzelle aufgebaut werden. Abbildung 4.32 zeigt das Ergebnis dieser Messung.

Das CV der Messung zeigt die Extraktion und Insertion von Lithiumionen in das Aktivmaterial LiFePO_4 . Wieder zeigt sich ein Kapazitätsverlust und eine geringe Verschiebung des Reduktionspeaks zu niedrigeren Potentialen. Man beachte jedoch, dass die Potentialvorschubgeschwindigkeit v mit $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ um den Faktor 10 größer ist als bei der vorherigen Messung.

Dass der Kapazitätsverlust aufgrund von Nebenreaktionen jedoch viel geringer ist, kann man an der Änderung der Resonanzfrequenz Δf_s und den berechneten mpe-Werten sehr gut erkennen. Die Frequenzabnahme fällt mit ca. -110 Hz pro Zyklus deutlich geringer aus als bei der Messung vorher, als das Aktivmaterial nicht vollständig getrocknet wurde. Beim Rückwärtsscan sind die beiden Wendepunkte weniger stark ausgeprägt, die zweite Teilreaktion findet kaum statt. Noch deutlicher erkennt man das an den mpe-Werten. Die beiden Peaks der vorherigen Messung tauchen gar nicht auf. Das bestätigt die Annahme, dass die irreversible Reaktion der vorherigen Messung bei ca. 3,1 V vs. Li/Li^+ auf Wasserreste zurückzuführen ist.

Die Messungen an den Aktivmaterialien zeigen, dass durch Kombination mit der

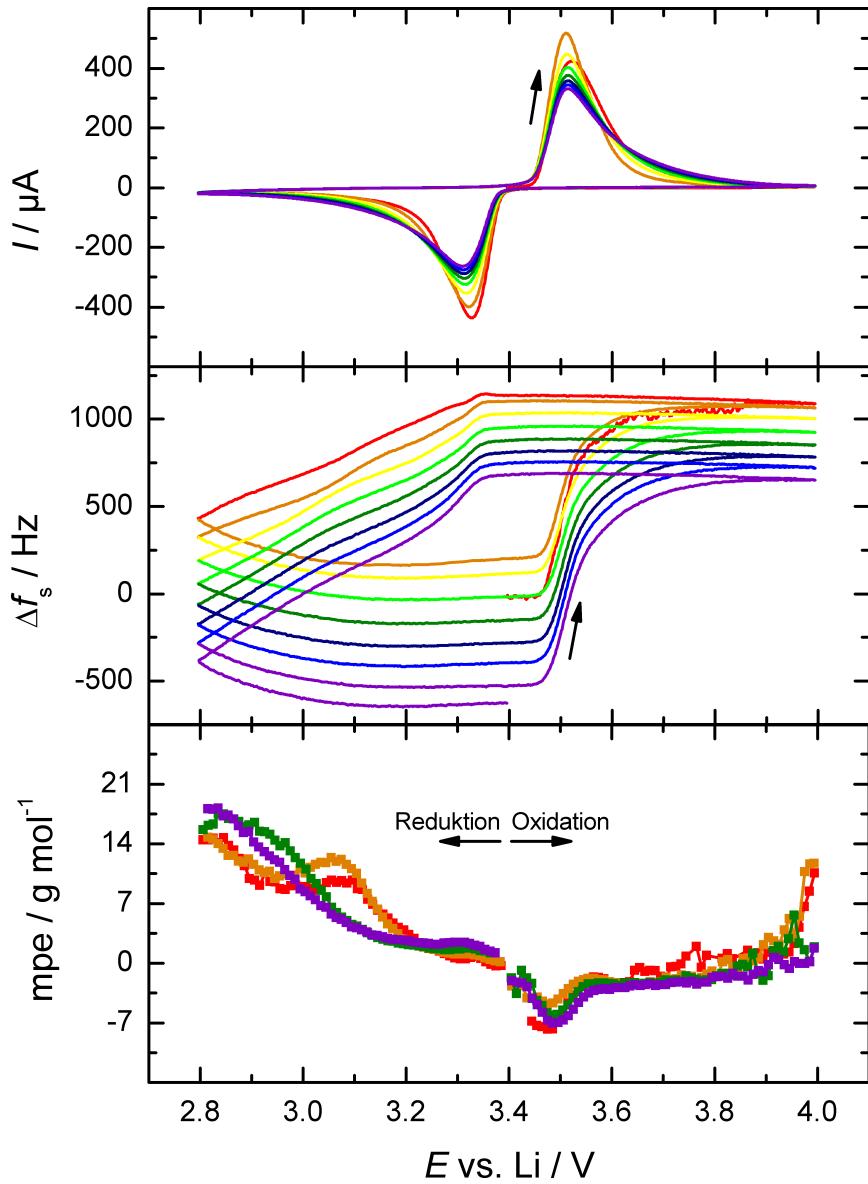


Abbildung 4.32.: EQCM-Messung an einem Goldquarz mit LiFePO_4 (HV-getrocknet) mit LiPF_6 in EC/DEC (3/7). Oben: CV. Mitte: Serienresonanzfrequenzänderung Δf_s . Unten: mpe-Werte.
 ■ Zyklus 1, ■ Zyklus 2, ■ Zyklus 3, ■ Zyklus 4, ■ Zyklus 5,
 ■ Zyklus 6, ■ Zyklus 7, ■ Zyklus 8. $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

EQCM der Informationsgehalt deutlich steigt. Neben Cyclovoltammogrammen können durch die Messung der Resonanzfrequenz Prozesse untersucht werden, die auf den ersten Blick nicht erkennbar sind. An der Frequenzänderung kann man deutlich einzelne Reaktionen unterscheiden, die zu Änderungen an der Elektrodenoberfläche führen.

Durch die Berechnung der mpe-Werte lassen sich einzelnen Reaktionen Spezies zuordnen, wie im Falle der Lithiumextraktion bzw. -insertion. Kombiniert mit anderen Oberflächenanalysemethoden können Spezies somit besser zugeordnet werden.

An den mpe-Werten kann man zudem feststellen, ab welchen Potentialen das Aktivmaterial an die Grenzen seiner Stabilität kommt. Im Falle von LiFePO₄ kann man davon ausgehen, dass ab ca. 3,8 V vs. Li/Li⁺ weitere Reaktionen am Material stattfinden, die ebenfalls zu Kapazitätsverlusten beitragen.

Durch die dezentrale Immobilisierung wird die Möglichkeit geschaffen, auch raue und poröse Materialien mit der EQCM zu untersuchen. Vor allem bei Elektrodenmaterialien kann diese Methode dazu beitragen, komplexe elektrochemische Mechanismen detaillierter zu studieren.

5. Zusammenfassung oder „Was ist neu in dieser Arbeit?“

5.1. Zielsetzung der Arbeit

Lithium-Ionen-Batterien spielen im alltäglichen Leben eine immer wichtigere Rolle als mobiler Energiespeicher, sei es bei Kleinanwendungen oder bei Hochleistungsanwendungen wie der Elektrotraktion in der Automobilindustrie. Die Anforderungen an die Batterien steigen zunehmend, Energie- und Leistungsdichte müssen stetig gesteigert werden, um auf dem Markt konkurrenzfähig zu sein. Dabei dürfen Langlebigkeit und vor allem Sicherheitsaspekte nicht vernachlässigt werden.

Um eine bestmögliche Effizienz zu erreichen, müssen alle Komponenten einer Batterie weiterentwickelt und verbessert werden. Dazu zählt unter anderem der Elektrolyt, der für den Ladungstransport in der Batterie verantwortlich ist. Die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten spielen dabei für die Leistungsfähigkeit einer Batterie eine wichtige Rolle. Die Elektroden wiederum stellen die Verbindung zwischen Ladungs- und Elektronentransport dar. Durch Reduktion bzw. Oxidation des Aktivmaterials werden Lithiumionen reversibel ein- bzw. ausgelagert. Kapazität und Energiedichte einer Batterie werden dadurch maßgeblich bestimmt. Daher ist es wichtig, die elektrochemischen Prozesse zwischen Elektrolyt und Elektrodenmaterial genau zu kennen.

Die Zielsetzung dieser Arbeit war daher die elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten und Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Neben den Transporteigenschaften von Salzen sollte dabei vor allem das elektrochemische Verhalten an Elektrodenmaterialien untersucht werden.

Um mehr Informationen aus den Untersuchungen zu erhalten, sollte zusätzlich die elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM), die in der Arbeitsgruppe entwickelt wurde, miteinbezogen werden. In diesem Zusammenhang war es erforderlich, neue Methoden zu finden, mit denen Elektrodenkomponenten —

5. Zusammenfassung oder „Was ist neu in dieser Arbeit?“

Stromableiter und Aktivmaterial — auch mit der EQCM untersucht werden konnten. Dadurch war es schließlich möglich, Prozesse wie Korrosion, Passivierung und Lithium-Insertion bzw. -Extraktion genauer zu beschreiben.

5.2. Überblick über die Arbeit

In dieser Arbeit wurden mehrere Lithiumsalze bezüglich ihrer Transporteigenschaften und elektrochemischen Eigenschaften untersucht sowie die theoretischen Aspekte dazu genauer behandelt. Des Weiteren wurde mit der EQCM eine Methode entwickelt, mit der sich einzelne Prozesse an der Elektrode während des Lade- und Entladevorgangs differenzieren lassen. Die folgenden Punkte sollen einen Überblick über die Arbeit verschaffen und kurz auf die wichtigsten Ergebnisse eingehen.

Kapitel 2 behandelt unter anderem den grundlegenden Aufbau und das Prinzip einer Lithium-Ionen-Batterie. Die einzelnen Komponenten werden dabei genauer beschrieben. Dazu gehören der Elektrolyt, die beiden Elektroden und der Separator.

Kapitel 3 beschreibt im Detail die theoretischen Grundlagen zu den Messmethoden, die in dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Es werden wichtige Gleichungen, die unter anderem zur Auswertung der Messdaten notwendig sind, beschrieben und mathematisch hergeleitet. Zudem werden Messaufbauten und die Durchführung genauer erklärt.

Kapitel 3.4 gibt einen Überblick über die Leitfähigkeitsmessung.

- Abschnitt 3.4.1 beschreibt die Grundlagen zur Leitfähigkeit, beginnend vom Ohm'schen Gesetz bis hin zu erweiterten Modellen, die den Verlauf der Leitfähigkeit besser beschreiben.
- Abschnitt 3.4.2 erklärt den gesamten Messaufbau zur Leitfähigkeitsbestimmung, bestehend aus der Thermostatenanlage, der Messbrücke und der Leitfähigkeitszelle.
- Abschnitt 3.4.3 beschreibt die Messdurchführung sowie die Bestimmung der Wechselspannungsfrequenz und Kalibrierung der Messzelle.

Kapitel 3.5 beschreibt ausführlich die wichtigsten Aspekte zur Quarzmikrowaage.

- Abschnitt 3.5.1 befasst sich mit den theoretischen Grundlagen der QCM. Dabei wird auf das Schwingungs- und Frequenzverhalten eines Quarzes eingegangen. Mit den Modellen nach Sauerbrey und Kanazawa werden zwei wichtige Prinzipien mathematisch behandelt.

5. Zusammenfassung oder „Was ist neu in dieser Arbeit?“

- Abschnitt 3.5.2 geht über zur Kopplung zwischen der QCM mit einem Potentiostaten zur EQCM. Dazu werden wichtige Messparameter eingeführt und der Aufbau der Messzelle für die EQCM-Messungen beschrieben.

Kapitel 4 fasst alle Ergebnisse dieser Arbeit zusammen. Diese werden detailliert ausgewertet und diskutiert.

- Kapitel 4.1 gibt einen Überblick über die eingesetzten Materialien und die für die Messungen verwendeten Geräte.
- Kapitel 4.2 befasst sich mit den Leitfähigkeitsmessungen reiner Salzelektrolyte und dem Einfluss von ILs auf die Leitfähigkeit. Von den untersuchten Salzen besitzt LiPF₆ die höchste und LiBF₄ die niedrigste Leitfähigkeit. Durch Substitution mit Oxalatgruppen kann die Assoziationskonstante verringert werden. LiDFOB und LiBOB besitzen daher akzeptable Leitfähigkeitswerte.

Zudem konnte festgestellt werden, dass bei Zugabe von ILs die Leitfähigkeit von Elektrolyten mit LiDFOB um bis zu 26 % erhöht werden kann. Elektrolyte mit LiPF₆ zeigten keine Verbesserungen. Der Einsatz von ILs, z.B. als möglicher Lösemittlersatz, macht LiDFOB somit zu einer interessanten Alternative für praktische Anwendungen in der Batterieherstellung.

- Kapitel 4.3 zeigt die ersten Ergebnisse zu Löslichkeitsmessungen von Lithiumsalzen in nicht-wässrigen Lösemitteln mit der QCM. Die Messungen wurden zunächst an LiDFOB und LiBF₄ durchgeführt und zeigen, dass die Löslichkeit mit steigendem Fluorgehalt deutlich zunimmt. LiBF₄ besitzt eine Löslichkeit von 3,025 mol kg_{LM}⁻¹, bei LiDFOB beträgt der Wert 1,850 mol kg_{LM}⁻¹. Empirische Beobachtungen zeigten zudem, dass die Löslichkeit von LiBOB deutlich unter diesen Werten liegt.
- Kapitel 4.4 zeigt die ersten CV-Messungen an Aluminium. Die drei Boratsalze zeigen dabei sehr gute Passivierungseigenschaften. Mit sinkendem Fluorgehalt steigt zudem die elektrochemische Stabilität des Salzes. LiBOB besitzt von den untersuchten Salzen mit 4,12 V vs. Li/Li⁺ die größte Stabilität und ist damit geringfügig größer als von LiBF₄ und LiDFOB. Die Stabilität von LiPF₆ hingegen ist um ca. 0,45 V deutlich geringer als von den drei Boratsalzen.

Auch hier wurde der Einfluss von ILs untersucht. Dabei zeigte sich, dass

ILs keinen Einfluss auf die Stabilität des Elektrolyten an Aluminium besitzen. Diese wird weiter vom Lithiumsalz limitiert. Jedoch konnte man zeigen, dass der Einsatz von ILs mit hochkorrosiven Anionen zu keinen Auflösungerscheinungen führt. Die Passivierungsschicht von LiPF₆ und auch LiDFOB ist somit stabil genug, um Korrosion zu unterdrücken.

- Kapitel 4.5 geht über zu den EQCM-Messungen an Elektrodenkomponenten.

Zunächst wurden in Abschnitt 4.5.1 Korrosionsmessungen an einfachen, kommerziell erhältlichen Aluminiumquarzen durchgeführt. Die Messungen zeigten jedoch, dass diese Quarze nicht für solche Untersuchungen geeignet sind. Korrosive Salze wie LiTfa greifen die dünne Aluminiumschicht sofort an und lösen diese vollständig auf. Auch passivierende Salze wie LiPF₆ zeigen keine optimalen Ergebnisse.

In Abschnitt 4.5.2 wurde dazu übergegangen, Elektrodenmaterialien zu verwenden, wie sie auch in der Batterieherstellung zum Einsatz kommen. Um weiter EQCM-Messungen durchführen zu können, mussten die Quarze speziell präpariert werden. Als beste Methode erwies sich, Folien direkt auf die Quarzoberfläche zu kleben. Die Folien-Quarze liefern dadurch repräsentative CV-Messungen, zudem sind aber auch Frequenz- und Massenänderungen zu verfolgen. Mit dieser Methode können genauere Analysen zu Schichtbildungen durchgeführt, Mechanismen erklärt und mögliche Spezies zugeordnet werden.

In Abschnitt 4.5.3 wurde zu Messungen mit Aktivmaterialien übergegangen. Um Messungen damit zu ermöglichen, musste eine Möglichkeit gefunden werden, die Dämpfung des Messsignals zu verringern. Durch dezentrale Immobilisierung des Materials bleibt die Signalstärke erhalten, wodurch EQCM-Messungen an Aktivmaterialien durchgeführt werden können. Damit können Prozesse wie Lithium-Insertion und -Extraktion sowie Schichtbildungen auf der Oberfläche des Aktivmaterials untersucht werden. Elektrochemische Prozesse können damit genauer differenziert und Ursachen von irreversiblen Kapazitätsverlusten gefunden werden.

Anhang A gibt eine Auflistung der verwendeten ILs wieder, zusammen mit den Strukturen und ihren Bezeichnungen. Des Weiteren werden die Einwaagen der Elektrolyte und die dazugehörigen Messwerte und Fit-Parameter für die Leitfähigkeits- und Löslichkeitsmessungen tabellarisch zusammengefasst.

5.3. Ausblick

Die QCM kann für viele unterschiedliche Messungen eingesetzt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch Messungen mit der EQCM elektrochemische Prozesse an Elektrodenkomponenten genauer untersucht werden können. Es ist möglich, verschiedene Reaktionen zu unterscheiden und das elektrochemische Verhalten zwischen Elektrolyt und Elektrode genauer zu verstehen.

Mit den Folien-Quarzen können Materialien untersucht werden, die in Batterien ihren praktischen Einsatz finden. Man ist dabei nicht auf käufliche Elektroden beschränkt, sondern kann eigene Materialien auf die Quarze aufbringen.

Ebenso können auch diverse Aktivmaterialien auf den Quarz aufgebracht werden, um damit Untersuchungen durchzuführen. Dabei ist man nicht nur auf Kathodenmaterialien beschränkt, auch Anodenmaterialien können auf den Quarz aufgebracht werden. Prozesse wie die Bildung der SEI, Metallabscheidungen oder auch Lithium-Interkalation können somit genau studiert werden.

Um die Messungen reproduktiver zu machen, kann man die Quarzpräparation weiter verbessern. Durch Aufrakeln des Aktivmaterials können bessere Kapazitäten erzielt werden. Die Elektrodenoberfläche ähnelt somit mehr realen Elektroden, was einen besseren Vergleich ermöglicht.

Eine interessante Idee ist zudem der Aufbau einer kompletten Batterie mit Quarzelektroden. Kathoden- und Anodenprozesse können somit simultan untersucht werden.

Da jedes Material auf die Quarze aufgebracht werden kann, ist auch ein Wechsel zu anderen Energiespeichersystemen möglich, z.B. Doppelschichtkondensatoren. Da durch kapazitive Ströme die Bestimmung der Elektrolytstabilität erschwert wird, ist die EQCM eine sehr gute Methode, diese zu bestimmen. Durch Aufzeichnung der Frequenzänderung können Massenänderungen an der Oberfläche untersucht werden, die u.a. von Abscheidungen aus Zersetzungreaktionen stammen.

6. Veröffentlichungen, Poster und Vorträge

Im Rahmen der Dissertation entstanden mehrere Publikationen in Fachzeitschriften und Büchern. Bei Tagungen und Projekttreffen wurden Poster mit den durchgeführten Arbeiten präsentiert und diese in Vorträgen erörtert:

6.1. Veröffentlichungen

- D. Moosbauer, S. Jordan, M. Schmidt, F. Wudy, S. S. Zhang, and H. J. Gores, "Determination of electrochemical windows of novel electrolytes for double layer capacitors by stepwise cyclic voltammetry experiments", *Acta Chimica Slovenica*, vol. 56, pp. 218-224, 2009. Festschrift J. Barthel.
- A. Lex-Balducci, R. Schmitz, R. W. Schmitz, R. A. Müller, M. Amereller, D. Moosbauer, H. J. Gores, and M. Winter, "Lithium Borates for Lithium-Ion Battery Electrolytes", *ECS Transactions*, 216th ECS Meeting Vienna, Austria, vol. 25, no. 36, pp. 13-17, 2009.
- D. Moosbauer, S. Zugmann, M. Amereller, and H. J. Gores, "Effect of Ionic Liquids as Additives on Lithium Electrolytes: Conductivity, Electrochemical Stability, and Aluminum Corrosion", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 55, pp. 1794-1798, 2010.
- F. Wudy, D. Moosbauer, M. Multerer, G. Schmeer, H.-G. Schweiger, C. Stock, and H. J. Gores, "Fast micro-Kelvin resolution thermometer based on NTC thermistors", *Sensors and Actuators, A*, submitted 2010.
- C. Stock, D. Moosbauer, S. Zugmann, T. Simbeck, and H. J. Gores, "In situ measurement of salt solubility via quartz crystal microbalance studies", in preparation 2010.

- S. Zugmann, D. Moosbauer, M. Amereller, C. Schreiner, F. Wudy, R. Schmitz, R. W. Schmitz, P. Isken, C. Dippel, R. A. Müller, M. Kunze, A. Lex-Balducci, M. Winter, and H. J. Gores, “Synthesis and electrochemical characterization of electrolytes for lithium-ion batteries based on lithium difluoromono(oxalato)borate”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 1417-1424, 2011.
-

- D. Moosbauer, H. J. Gores, “Lithium-Hochleistungsbatterien”, *η-energie*, succidia AG, vol. 7, 2009.
- H. J. Gores, J. Barthel, S. Zugmann, D. Moosbauer, M. Amereller, R. Hartl, and A. Maurer, New chapter “Liquid Nonaqueous Electrolytes”, in *Handbook of battery materials*, 2nd edition, C. Daniel (Ed.) (former editor: J. O. Besenhard), VCH, Weinheim, VCH, New York, submitted 2010.

6.2. Poster

- D. Moosbauer, H. J. Gores, “Electrochemical Characterisation and Impedance Studies of Electrolytes for Double-layer Capacitors”, Electrochemistry - Crossing boundaries, 6. - 8. Oktober, Gießen (2008).
- S. Zugmann, M. Amereller, D. Moosbauer und H. J. Gores, “Einfluss von Additiven auf Leitfähigkeit und das Stabilitätsverhalten von Elektrolyten und Elektroden”, DFG-Workshop, 9. - 11. März, Wissenschaftszentrum Schloss Reisensburg, Ulm (2009).
- C. Schreiner, M. Amereller, R. Hartl, D. Moosbauer, F. Wudy, and H. J. Gores, “Recent work from the workgroup Electrochemistry and Electrolytes at the University of Regensburg”, 25th One-Day-Symposium, 6. Mai, Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz (2009).
- C. Schreiner, M. Amereller, R. Hartl, D. Moosbauer, F. Wudy, and H. J. Gores, “Sustainable Mobility and Sustainable Energy Production and Transformation”, Tag der Chemie, 28. Mai, Universität Regensburg (2009).
- M. Amereller, R. Hartl, D. Moosbauer, C. Schreiner, F. Wudy, and H. J. Gores, “Sustainable Mobility and Sustainable Energy Production and Transformation - Recent Work from the Workgroup Electrochemistry and

Electrolytes at the University of Regensburg”, Tag der Naturwissenschaften, Universität Regensburg (2009).

- D. Moosbauer, M. Amereller, S. Zugmann und H. J. Gores, DFG-Statusmeeting und Summerschool der DFG-Forschungsinitiative “Lithium high-performance batteries”, 31. August - 2. September, Schloss Rauschholzhausen, Gießen (2009).
- D. Moosbauer, T. Schedlbauer, F. Wudy, R. Schmitz, R. W. Schmitz, A. Lex, W. Haselrieder, A. Kwade, M. Winter und H. J. Gores, DFG-Statusmeeting und Summerschool der DFG-Forschungsinitiative “Lithium high-performance batteries”, 31. August - 2. September, Schloss Rauschholzhausen, Gießen (2009).
- D. Moosbauer, T. Schedlbauer, F. Wudy, R. Schmitz, R. W. Schmitz, A. Lex, W. Haselrieder, A. Kwade, M. Winter und H. J. Gores, “Modifikation von Schwingquarzen für Messungen mit Elektrodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien”, 5. Regensburger Elektrochemietage, 28. September - 1. Oktober, Universität Regensburg (2009).
- D. Moosbauer, M. Amereller, S. Zugmann und H. J. Gores, “Einfluss von Ionischen Flüssigkeiten als Additive für Lithium-Elektrolyte: Stabilität, Leitfähigkeit und Korrosion”, 5. Regensburger Elektrochemietage, 28. September - 1. Oktober, Universität Regensburg (2009).
- H. J. Gores, D. Moosbauer, M. Amereller, S. Zugmann, T. Schedlbauer, F. Wudy und C. Schreiner, “Synthese von Lithiumsalzen und ionischen Fluiden, deren Formulierung zu Elektrolyten für Li-Ionen-Zellen, sowie elektrochemische Untersuchungen daran”, DFG-Meeting, Bonn (2010).
- D. Moosbauer, T. Schedlbauer, R. Schmitz, R. W. Schmitz, A. Lex-Baldacci, A. Thomas, M. Winter, H. Ehrenberg und H. J. Gores, “Entwicklung einer Messmethode zur Untersuchung von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien mit der EQCM”, DFG-Statusmeeting und Summerschool der DFG-Forschungsinitiative “Lithium high-performance batteries”, 7. - 9. Juni, Schloss Rauschholzhausen, Gießen (2010).
- D. Moosbauer, S. Zugmann, M. Amereller und H. J. Gores, “Entwicklung einer Messmethode zur Untersuchung von Elektrodenmaterialien für

Lithium-Ionen-Batterien mit der EQCM”, DFG-Statusmeeting und Summerschool der DFG-Forschungsinitiative “Lithium high-performance batteries”, 7. - 9. Juni, Schloss Rauischholzhausen, Gießen (2010).

- M. Amereller, D. Moosbauer, C. Schreiner, and H. J. Gores, “Oxalato-Borate Anions for Lithium-Ion-Batteries”, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 26. September - 1. Oktober, Nizza, Frankreich (2010).
- D. Moosbauer, S. Zugmann, M. Amereller, and H. J. Gores, “Influence of Ionic Liquids as Additives for Lithium Electrolytes”, 218th ECS Meeting Las Vegas, 10. - 15. Oktober, Las Vegas, NV, USA (2010).

6.3. Vorträge

- D. Moosbauer, M. Amereller und S. Zugmann, “Synthese neuer Salze und ILs, elektrochemische Charakterisierung von Elektrolyten”, DFG-Statusmeeting, 19. Juni, WWU Münster (2008).
- D. Moosbauer, M. Amereller, T. Schedlbauer, S. Zugmann, F. Wudy und H. J. Gores, “Überblick über die Arbeitsgruppe Elektrochemie und Elektrolyte der Universität Regensburg”, DFG-Mitarbeitertreffen, 8. Juni, WWU Münster (2009).
- D. Moosbauer, M. Amereller, T. Schedlbauer, S. Zugmann und H. J. Gores, “Ausblick auf zukünftige Planungen der Arbeitsgruppe Elektrochemie und Elektrolyte im Rahmen der DFG-Projektinitiative (PAK 177)”, DFG-Mitarbeitertreffen, 25. - 26. Januar, Haus Hainstein, Eisenach (2010).
- D. Moosbauer, “Characterization of lithium salts - Development of new measurement techniques for electrodes of lithium ion batteries”, Lehrstuhlsseminar, 7. Juli, Universität Regensburg (2010).

A. Anhang

Tabelle A.1.: Akronyme und Strukturen der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten (ILs).

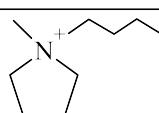
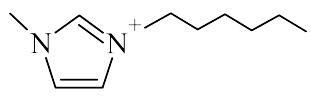
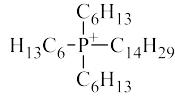
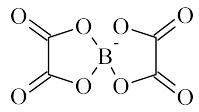
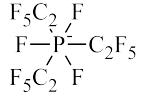
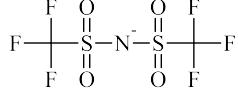
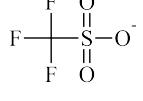
Kation	Name	Struktur
bmpl	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium	
hmim	1-Hexyl-3-methylimidazolium	
P(h3)t	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium	
Anion	Name	Struktur
bob	Bis(oxalato)borat	
fap	Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat	
ntf	Bis(trifluormethylsulphonyl)imid	
tfa	Trifluormethansulphonat	

Tabelle A.2.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen: LiPF₆ in EC/DEC (3/7).

#	m_{LiPF_6} g	m_{LM} g	m_{IL} g	$\rho_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ g cm ⁻³	$c_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ mol L ⁻¹	\mathfrak{m} mol kg _{LM} ⁻¹
1	0,1838	7,0454	-	1,0818	0,1811	0,1717
2	0,3639	6,8337	-	1,0997	0,3660	0,3506
3	0,5467	6,6554	-	1,1183	0,5588	0,5408
4	0,7301	6,4718	-	1,1374	0,7591	0,7427
5	0,9114	6,2887	-	1,1571	0,9642	0,9541
6	1,0945	6,1118	-	1,1772	1,1770	1,1789
7	1,3672	5,8379	-	1,2081	1,5091	1,5417
8	1,6408	5,5664	-	1,2397	1,8579	1,9405
9	1,8236	5,3780	-	1,2614	2,1027	2,2322

Tabelle A.3.: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiPF₆ in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit von der Temperatur.

ϑ $^\circ\text{C}$	κ_{max} mS cm ⁻¹	μ mol kg _{LM} ⁻¹	a	b
-20	$2,1100 \pm 0,0049$	$0,6992 \pm 0,0036$	$0,747 \pm 0,020$	$-0,381 \pm 0,017$
-10	$2,9435 \pm 0,0059$	$0,7685 \pm 0,0037$	$0,765 \pm 0,018$	$-0,308 \pm 0,014$
0	$3,9177 \pm 0,0063$	$0,8342 \pm 0,0033$	$0,782 \pm 0,015$	$-0,251 \pm 0,010$
10	$5,0166 \pm 0,0065$	$0,8964 \pm 0,0030$	$0,795 \pm 0,012$	$-0,2079 \pm 0,0079$
20	$6,2140 \pm 0,0076$	$0,9567 \pm 0,0031$	$0,795 \pm 0,011$	$-0,1785 \pm 0,0071$
30	$7,4999 \pm 0,0082$	$1,0131 \pm 0,0029$	$0,802 \pm 0,010$	$-0,1519 \pm 0,0062$
40	$8,8499 \pm 0,0087$	$1,0666 \pm 0,0027$	$0,8101 \pm 0,0090$	$-0,1282 \pm 0,0054$
50	$10,2566 \pm 0,0062$	$1,1178 \pm 0,0017$	$0,8230 \pm 0,0055$	$-0,1065 \pm 0,0032$

Tabelle A.4.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen: LiBF₄ in EC/DEC (3/7).

#	m_{LiBF_4} g	m_{LM} g	m_{IL} g	$\rho_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ g cm ⁻³	$c_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ mol L ⁻¹	\mathfrak{m} mol kg _{LM} ⁻¹
1	0,1127	7,0899	-	1,0741	0,1793	0,1696
2	0,2250	6,9830	-	1,0838	0,3609	0,3437
3	0,3377	6,8624	-	1,0936	0,5471	0,5249
4	0,4504	6,7517	-	1,1035	0,7361	0,7116
5	0,5627	6,6371	-	1,1133	0,9282	0,9044
6	0,6745	6,5288	-	1,1230	1,1217	1,1020
7	0,7877	6,4184	-	1,1332	1,3213	1,3091
8	0,8999	6,3005	-	1,1432	1,5241	1,5236
9	1,0130	6,1925	-	1,1533	1,7296	1,7450

Tabelle A.5.: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiBF₄ in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit von der Temperatur.

ϑ $^\circ\text{C}$	κ_{max} mS cm ⁻¹	μ mol kg _{LM} ⁻¹	a	b
-20	0,7658 ± 0,0019	0,7196 ± 0,0079	0,601 ± 0,023	-0,010 ± 0,022
-10	1,0147 ± 0,0013	0,7968 ± 0,0047	0,600 ± 0,012	-0,012 ± 0,011
0	1,2929 ± 0,0011	0,8691 ± 0,0034	0,6024 ± 0,0081	-0,0070 ± 0,0074
10	1,5966 ± 0,0011	0,9392 ± 0,0029	0,6069 ± 0,0067	-0,0015 ± 0,0059
20	1,9220 ± 0,0018	1,0102 ± 0,0038	0,6087 ± 0,0086	0,0019 ± 0,0075
30	2,2695 ± 0,0018	1,0805 ± 0,0032	0,6114 ± 0,0072	0,0030 ± 0,0062
40	2,6322 ± 0,0020	1,1528 ± 0,0032	0,6143 ± 0,0070	0,0070 ± 0,0059
50	3,0132 ± 0,0027	1,2297 ± 0,0044	0,6163 ± 0,0084	0,0078 ± 0,0071

Tabelle A.6.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen: LiDFOB in EC/DEC (3/7).

#	m_{LiDFOB}	m_{LM}	m_{IL}	$\rho_{25\text{ °C}}$	$c_{25\text{ °C}}$	\mathfrak{m}
	g	g	g	g cm $^{-3}$	mol L $^{-1}$	mol kg $_{LM}^{-1}$
1	0,1719	7,0292	-	1,0770	0,1788	0,1701
2	0,3456	6,8607	-	1,0900	0,3636	0,3504
3	0,5177	6,6882	-	1,1030	0,5512	0,5384
4	0,6899	6,5159	-	1,1162	0,7434	0,7365
5	0,8625	6,3414	-	1,1296	0,9407	0,9460
6	1,0346	6,1661	-	1,1431	1,1424	1,1671
7	1,2081	5,9946	-	1,1569	1,3497	1,4018

Tabelle A.7.: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiDFOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit von der Temperatur.

ϑ °C	κ_{max} mS cm $^{-1}$	μ mol kg $_{LM}^{-1}$	a	b
-20	$1,5742 \pm 0,0007$	$0,6767 \pm 0,0011$	$0,7587 \pm 0,0054$	$-0,1137 \pm 0,0070$
-10	$2,1428 \pm 0,0007$	$0,7455 \pm 0,0009$	$0,7653 \pm 0,0041$	$-0,0804 \pm 0,0051$
0	$2,7948 \pm 0,0009$	$0,8148 \pm 0,0009$	$0,7700 \pm 0,0037$	$-0,0558 \pm 0,0046$
10	$3,5230 \pm 0,0009$	$0,8843 \pm 0,0007$	$0,7742 \pm 0,0029$	$-0,0348 \pm 0,0035$
20	$4,3199 \pm 0,0010$	$0,9545 \pm 0,0006$	$0,7755 \pm 0,0026$	$-0,0222 \pm 0,0031$
30	$5,1984 \pm 0,0026$	$1,0202 \pm 0,0016$	$0,7655 \pm 0,0058$	$-0,0319 \pm 0,0068$
40	$6,1064 \pm 0,0025$	$1,0901 \pm 0,0018$	$0,7665 \pm 0,0049$	$-0,0220 \pm 0,0056$
50	$7,0680 \pm 0,0029$	$1,1573 \pm 0,0026$	$0,7650 \pm 0,0052$	$-0,0183 \pm 0,0059$

Tabelle A.8.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen: LiBOB in EC/DEC (3/7).

#	m_{LiBOB} g	m_{LM} g	m_{IL} g	$\rho_{25\text{ °C}}$ g cm^{-3}	$c_{25\text{ °C}}$ mol L^{-1}	\mathfrak{m} mol kg_{LM}^{-1}
1	0,1159	7,0822	-	1,0726	0,0891	0,0844
2	0,2327	6,9664	-	1,0809	0,1803	0,1724
3	0,3481	6,8538	-	1,0892	0,2717	0,2621
4	0,4654	6,7404	-	1,0979	0,3659	0,3563
5	0,5805	6,6165	-	1,1061	0,4604	0,4527
6	0,6978	6,5094	-	1,1150	0,5570	0,5532
7	0,8142	6,3863	-	1,1238	0,6557	0,6579

Tabelle A.9.: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiBOB in EC/DEC (3/7) in Abhängigkeit von der Temperatur.

ϑ $^{\circ}\text{C}$	κ_{max}^1 mS cm^{-1}	μ^1 mol kg_{LM}^{-1}	a^1	b^1
-20	$1,3196 \pm 0,0011$	$0,5001 \pm 0,0013$	$0,832 \pm 0,011$	$-0,253 \pm 0,055$
-10	$1,8922 \pm 0,0012$	$0,5588 \pm 0,0020$	$0,8411 \pm 0,0090$	$-0,183 \pm 0,044$
0	$2,5833 \pm 0,0013$	$0,6180 \pm 0,0029$	$0,8475 \pm 0,0071$	$-0,129 \pm 0,034$
10	$3,3866 \pm 0,0022$	$0,6776 \pm 0,0039$	$0,8529 \pm 0,0057$	$-0,085 \pm 0,027$
20	$4,2911 \pm 0,0045$	$0,7292 \pm 0,0057$	$0,8502 \pm 0,0059$	$-0,089 \pm 0,028$
30	$5,2903 \pm 0,0069$	$0,7843 \pm 0,0067$	$0,8522 \pm 0,0048$	$-0,068 \pm 0,022$
40	$6,372 \pm 0,010$	$0,8379 \pm 0,0074$	$0,8534 \pm 0,0039$	$-0,050 \pm 0,018$
50	$7,527 \pm 0,015$	$0,8908 \pm 0,0093$	$0,8531 \pm 0,0037$	$-0,039 \pm 0,017$

¹ Die Werte für die maximale Leitfähigkeit κ_{max} , die dazugehörige Konzentration μ und die beiden Fit-Parameter a und b sind für Temperaturen unter 20 °C nur eingeschränkt gültig, da kein Maximum im untersuchten Konzentrationsbereich vorhanden ist.

Tabelle A.10.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen: LiPF₆ in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5).

#	m_{LiPF_6} g	m_{LM} g	m_{IL} g	$\rho_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ g cm ⁻³	$c_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ mol L ⁻¹	\mathfrak{m} mol kg _{LM} ⁻¹
1	0,3038	10,0078	-	1,0062	0,1951	0,1998
2	0,7623	10,0398	-	1,0368	0,4816	0,4999
3	1,2146	10,0145	-	1,0651	0,7584	0,7985
4	1,5146	10,0176	-	1,0787	0,9326	0,9954
5	2,2299	10,0308	-	1,1960	1,4319	1,4635
6	3,0384	10,0018	-	1,2438	1,9078	1,9999

Tabelle A.11.: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiPF₆ in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5) in Abhängigkeit von der Temperatur.

ϑ °C	κ_{max} mS cm ⁻¹	μ mol kg _{LM} ⁻¹	a	b
-35	1,6113 ± 0,0027	0,9681 ± 0,0028	1,047 ± 0,021	-0,506 ± 0,015
-25	2,4139 ± 0,0081	1,0617 ± 0,0056	1,059 ± 0,042	-0,424 ± 0,027
-15	3,3717 ± 0,0076	1,1499 ± 0,0038	1,101 ± 0,027	-0,327 ± 0,016
-5	4,462 ± 0,011	1,2335 ± 0,0041	1,125 ± 0,030	-0,269 ± 0,017
5	5,660 ± 0,016	1,3131 ± 0,0044	1,141 ± 0,033	-0,226 ± 0,018
15	6,939 ± 0,020	1,3894 ± 0,0047	1,156 ± 0,034	-0,193 ± 0,018
25	8,281 ± 0,023	1,4626 ± 0,0048	1,170 ± 0,033	-0,165 ± 0,017
30	8,971 ± 0,025	1,4992 ± 0,0053	1,176 ± 0,034	-0,153 ± 0,018

Tabelle A.12.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen mit IL-Additiven: LiPF₆ in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5).

#	m_{LiPF_6} g	m_{LM} g	m_{IL} g	$\rho_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ g cm ⁻³	$c_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ mol L ⁻¹	\mathfrak{m} mol kg _{LM} ⁻¹
bmpl fap	1,3679	5,8364	0,7199	1,2283	1,3959	1,3735
bmpl ntf	1,3708	5,8347	0,7252	1,2166	1,3843	1,3756
bmpl tfa	1,3686	5,8360	0,7208	1,2043	1,3690	1,3741
hmim ntf	1,3720	5,8388	0,7222	1,2157	1,3841	1,3766
P(h3)t fap	1,3741	5,8357	0,7221	1,1995	1,3679	1,3794
P(h3)t ntf	1,3672	5,8332	0,7239	1,1870	1,3481	1,3726
ohne Additiv	1,0253	4,3744	-	1,2039	1,5048	1,5429

Tabelle A.13.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen: LiDFOB in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5).

#	m_{LiDFOB} g	m_{LM} g	m_{IL} g	$\rho_{25\text{ °C}}$ g cm $^{-3}$	$c_{25\text{ °C}}$ mol L $^{-1}$	\mathfrak{m} mol kg $_{LM}^{-1}$
1	0,2893	10,0065	-	1,0662	0,2084	0,2011
2	0,7210	10,0128	-	1,0885	0,5086	0,5008
3	1,1517	10,0105	-	1,1099	0,7966	0,8001
4	1,4420	10,0137	-	1,1236	0,9837	1,0014
5	1,7254	10,0095	-	1,1367	1,1624	1,1987
6	2,1606	10,0051	-	1,1556	1,4275	1,5017
7	2,8769	10,0026	-	1,1850	1,8410	2,0001

Tabelle A.14.: Casteel-Amis Fit-Parameter für LiDFOB in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5) in Abhängigkeit von der Temperatur.

ϑ °C	κ_{max} mS cm $^{-1}$	μ mol kg $_{LM}^{-1}$	a	b
-35	$0,8295 \pm 0,0014$	$0,9849 \pm 0,0035$	$1,142 \pm 0,022$	$-0,249 \pm 0,014$
-25	$1,2522 \pm 0,0011$	$1,0890 \pm 0,0021$	$1,197 \pm 0,013$	$-0,1774 \pm 0,0076$
-15	$1,7754 \pm 0,0017$	$1,1933 \pm 0,0023$	$1,231 \pm 0,014$	$-0,1281 \pm 0,0076$
-5	$2,3955 \pm 0,0026$	$1,2959 \pm 0,0025$	$1,255 \pm 0,015$	$-0,0930 \pm 0,0079$
5	$3,1082 \pm 0,0035$	$1,3977 \pm 0,0026$	$1,274 \pm 0,015$	$-0,0669 \pm 0,0079$
15	$3,9049 \pm 0,0043$	$1,4984 \pm 0,0029$	$1,289 \pm 0,015$	$-0,0476 \pm 0,0077$
25	$4,7784 \pm 0,0054$	$1,6037 \pm 0,0042$	$1,304 \pm 0,016$	$-0,0293 \pm 0,0081$
30	$5,2405 \pm 0,0055$	$1,6493 \pm 0,0047$	$1,305 \pm 0,016$	$-0,0271 \pm 0,0077$

Tabelle A.15.: Einwaagen für die Leitfähigkeitsmessungen mit IL-Additiven: LiDFOB in EC/DMC/EMC (1/2,5/6,5).

#	m_{LiDFOB} g	m_{LM} g	m_{IL} g	$\rho_{25\text{ °C}}$ g cm $^{-3}$	$c_{25\text{ °C}}$ mol L $^{-1}$	\mathfrak{m} mol kg $_{LM}^{-1}$
bmpl bob	1,2913	5,9029	0,7186	1,1689	1,3268	1,3565
bmpl fap	1,2926	5,9079	0,7234	1,1860	1,3457	1,3558
bmpl ntf	1,2947	5,9131	0,7170	1,1792	1,3400	1,3583
bmpl tfa	1,2955	5,9134	0,7236	1,1635	1,3217	1,3577
hmim ntf	1,2936	5,9040	0,7171	1,1759	1,3368	1,3590
P(h3)t bob	1,2909	5,9051	0,7194	1,1409	1,2942	1,3554
P(h3)t fap	1,2927	5,9051	0,7225	1,1576	1,3141	1,3567
P(h3)t ntf	1,2950	5,9053	0,7252	1,1467	1,3033	1,3585
ohne Additiv	1,2955	5,9131	-	1,1566	1,4458	1,5239

Tabelle A.16.: Einwaagen und Messwerte für die Löslichkeitsmessung von LiDFOB in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.

Zugabe g	m_{LiDFOB} g	\mathfrak{m} mol kg $_{LM}^{-1}$	f_s^* MHz	κ^* mS cm $^{-1}$
0,0000	0,0000	0,0000	5,972458	0,00
0,1300	0,1300	0,1914	5,972067	1,80
0,1265	0,2565	0,3777	5,971704	2,63
0,1309	0,3874	0,5705	5,971269	3,17
0,1323	0,5197	0,7653	5,970919	3,48
0,1249	0,6446	0,9492	5,970399	3,69
0,1342	0,7788	1,1468	5,969934	3,78
0,1345	0,9133	1,3449	5,969395	3,80
0,1294	1,0427	1,5355	5,968884	3,76
0,1311	1,1738	1,7285	5,968014	3,53
0,1381	1,3119	1,9319	5,967998	3,25
-	-	-	5,967930 ¹	3,22 ¹
-	-	-	5,967943 ¹	3,17 ¹
0,0652	1,3771	2,0279	5,968071	3,41
-	-	-	5,968032 ¹	3,42 ¹
-	-	-	5,968012 ¹	3,43 ¹
0,1301	1,5072	2,2195	5,968213	3,41
-	-	-	5,968209 ¹	3,42 ¹
-	-	-	5,968197 ¹	3,43 ¹

¹ Resonanzfrequenz f_s^* und spezifische Leitfähigkeit κ^* nach Erwärmen auf 35 °C und anschließendem Abkühlen auf 25 °C.

Tabelle A.17.: Einwaagen und Messwerte für die Löslichkeitsmessung von LiBF₄ in EC/DEC (3/7) bei 25 °C.

Zugabe g	m_{LiBF_4} g	\mathfrak{m} mol kg _{LM} ⁻¹	f_s^* MHz
0,0000	0,0000	0,0000	5,967881
0,0380	0,0380	0,0901	5,967653
0,0670	0,1050	0,2489	5,967392
0,0797	0,1847	0,4378	5,967038
0,0683	0,2530	0,5997	5,966648
0,0578	0,3108	0,7367	5,966307
0,0411	0,3519	0,8342	5,966066
0,0800	0,4319	1,0238	5,965635
0,0717	0,5036	1,1938	5,965053
0,0694	0,5730	1,3583	5,964518
0,0574	0,6304	1,4944	5,964134
0,0527	0,6831	1,6193	5,963721
0,0415	0,7246	1,7177	5,963341
0,0397	0,7643	1,8118	5,962985
0,0868	0,8511	2,0175	5,962135
0,0716	0,9227	2,1872	5,961395
0,0794	1,0021	2,3755	5,960557
0,0709	1,0730	2,5435	5,959814
0,0665	1,1395	2,7012	5,958971
0,0678	1,2073	2,8619	5,958076
0,0385	1,2458	2,9531	5,957540
0,0378	1,2836	3,0427	5,957058
0,0330	1,3166	3,1210	5,957010
-	-	-	5,957158 ¹
-	-	-	5,957185 ¹
0,0388	1,3554	3,2130	5,957199
-	-	-	5,957242 ¹
-	-	-	5,957252 ¹
0,0396	1,3950	3,3068	5,957298
-	-	-	5,957260 ¹
0,0460	1,4410	3,4159	5,957296
-	-	-	5,957316 ¹

¹ Resonanzfrequenz f_s^* nach Erwärmen auf 35 °C und anschließendem Abkühlen auf 25 °C.

Literaturverzeichnis

Die hier zitierte Literatur wird in der Reihenfolge des Auftretens im Text numerisch aufgeführt.

- [1] McNaught, A. D. and A. Wilkinson: *IUPAC Compendium of Chemical Terminology - The Gold Book*. Blackwell Science, 2nd edition, 1997.
- [2] Brodd, Ralph J.: *Comments on the History of Lithium-Ion Batteries*. Abstract No. 259 of the 201st Electrochemical Society Meeting - Philadelphia, PA, 2002.
- [3] Davenport, Thomas: *Improvement in propelling machinery by magnetism and electro-magnetism*. Patent, February 1837.
- [4] Page, Charles G.: *Electro-magnetic Locomotive*. The American Journal of Science and Arts, 12:139–141, November 1851.
- [5] Planté, Gaston: *Polarisation voltaïque*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 50:640–642, 1860.
- [6] Planté, Gaston: *Recherches sur l'Électricité: de 1859 à 1879*. Gauthier-Villars (Paris), 1883.
- [7] Wakefield, Ernest H.: *History of the Electric Automobile*. Society of Automotive Engineers, pages 1–2, 1994.
- [8] Porsche, F. und L. Lohner: *Antriebslenkrad mit Elektromotor*. Patent, 1903.
- [9] Nagaura, T. Proceedings of the 5th International Seminar on Lithium Battery Technology and Application - Deerfield Beach, FL, March 1990.
- [10] Dahn, J. R., Ulrich von Sacken, and Rosamaria Fong: *Primary and Secondary Lithium Batteries Symposium*. Abstract No. 42 of the 178th Meeting of the Electrochemical Society - Seattle, WA, October 1990.

- [11] Vincent, Colin A.: *Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009.* Solid State Ionics, 134(1-2):159–167, 2000.
- [12] Naunin, Dietrich: *Hybrid-, Batterie- und Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuge: Technik, Strukturen und Entwicklungen.* Expert Verlag, 2007.
- [13] Schürmann, Gregor, Reinhard Madlener und Andre Hackbarth: *Plug-in Hybridfahrzeuge: Marktentwicklung, Marktchancen und ökonomisch interessante Fragestellungen.* Report, 6. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien, 2009.
- [14] Leitinger, C. und G. Brauner: *Nachhaltige Energiebereitstellung für elektrische Mobilität.* e & i: Elektrotechnik und Informationstechnik, 125(11):387–392, November 2008.
- [15] Hofer, K.: *Elektrotraktion: Elektrische Antriebe in Fahrzeugen.* VDE Verlag, 2006.
- [16] *Produktneuheiten - Ford Focus BEV.* Ford Motor Company, 2010.
- [17] *Pressemitteilungen - Volvo C30 BEV: Erstes Elektrofahrzeug im Test.* Volvo Group, 2010.
- [18] Aleklett, Kjell: *Peak Oil.* Report, ASPO International - The Association for the Study of Peak Oil and Gas, October 2009.
- [19] Wynn, David A., Marie M. Roth, and Bruce D. Pollard: *The solubility of alkali-metal fluorides in non-aqueous solvents with and without crown ethers, as determined by flame emission spectrometry.* Talanta, 31(11):1036–1040, 1984.
- [20] Senning, Alexander: *N-, O-, and S-Trihalomethyl Compounds.* Chemical Reviews, 65(4):385–412, 1965.
- [21] Foropoulos, Jerry and Darryl D. DesMarteau: *Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide, $(CF_3SO_2)_2NH$.* Inorganic Chemistry, 23(23):3720–3723, 1984.
- [22] Krause, Larry J., William M. Lamanna, John Summerfield, Mark Engle, Gary Korba, Robert Loch, and Radoslav Atanasoski: *Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells.* Journal of Power Sources, 68:320–325, 1997.

- [23] Jasinski, Raymond and Susan Carroll: *Thermal stability of a propylene carbonate electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 117(2):218–219, 1970.
- [24] Newman, G. H., R. W. Francis, L. H. Gaines, and B. M. L. Rao: *Hazard Investigations of LiClO₄/Dioxolane Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 127(9):2025–2027, 1980.
- [25] Ding, Michael S.: *Electrolytic Conductivity and Glass Transition Temperatures as Functions of Salt Content, Solvent Composition, or Temperature for LiBF₄ in Propylene Carbonate Diethyl Carbonate*. Journal of Chemical & Engineering Data, 49(4):1102–1109, 2004.
- [26] Koch, V. R.: *Reactions of tetrahydrofuran and lithium hexafluoroarsenate with lithium*. Journal of The Electrochemical Society, 126(2):181–187, 1979.
- [27] Katayama, Noriko, Tetsuya Kawamura, Yasunori Baba, and Jun Ichi Yamaki: *Thermal stability of propylene carbonate and ethylene carbonate-propylene carbonate-based electrolytes for use in Li cells*. Journal of Power Sources, 109(2):321–326, 2002.
- [28] Zinigrad, Ella, L. Larush-Asraf, J. S. Gnanaraj, M. Sprecher, and Doron Aurbach: *On the thermal stability of LiPF₆*. Thermochimica Acta, 438(1–2):184–191, 2005.
- [29] Larush-Asraf, L., M. Biton, H. Teller, Ella Zinigrad, and Doron Aurbach: *On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) solutions*. Journal of Power Sources, 174(2):400–407, December 2007.
- [30] Gnanaraj, J. S., Ella Zinigrad, Mikhail D. Levi, Doron Aurbach, and M. Schmidt: *A comparison among LiPF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP), and LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ (LiBETI) solutions: electrochemical and thermal studies*. Journal of Power Sources, 119–121:799–804, 2003. Selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries.
- [31] Yu, Bi Tao, Wei Hua Qiu, Fu Shen Li, and Li Cheng: *Comparison of the electrochemical properties of LiBOB and LiPF₆ in electrolytes for LiMn₂O₄/Li cells*. Journal of Power Sources, 166(2):499–502, April 2007.
- [32] Xu, Kang, Sheng Shui Zhang, T. Richard Jow, Wu Xu, and C. Austen Angell: *LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for*

- High Temperature Operation.* Electrochemical and Solid-State Letters, 5(1):A26–A29, 2002.
- [33] Amereller, Marius, Michael Multerer, Christian Schreiner, J. Lodermeyer, A. Schmid, J. Barthel, and Heiner Jakob Gores: *Investigation of the Hydrolysis of Lithium Bis[1,2-oxalato(2)-O,O'] Borate (LiBOB) in Water and Acetonitrile by Conductivity and NMR Measurements in Comparison to Some Other Borates.* Journal of Chemical & Engineering Data, 54(2):468–471, 2009.
- [34] Hassoun, J., Priscilla Reale, and Bruno Scrosati: *Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries.* Journal of Materials Chemistry, 17(35):3668–3677, 2007.
- [35] Scrosati, Bruno and Jürgen Garche: *Lithium batteries: Status, prospects and future.* Journal of Power Sources, 195(9):2419–2430, 2010.
- [36] Goledzinowski, M., R. J. Doré, and I. R. Hill: *Cyclic voltammetric and Raman spectroscopic studies of the Li/LiAlCl₄/SO₂ and Li/LiGaCl₄/SO₂ rechargeable systems.* Journal of Power Sources, 54(2):356–361, 1995.
Proceedings of the 7th International Meeting on Lithium Batteries.
- [37] Mann, C. K.: *Nonaqueous Solvents for Electrochemical Use in Electroanalytical Chemistry.* Dekker, New York, 1969.
- [38] Venkatasetty, H. V. (editor): *Lithium Batteries*, number PV81-4. Proceedings of the Symposium on Lithium Batteries, Pennington, NJ, 1981.
- [39] Chagnes, A., H. Allouchi, B. Carre, G. Odou, P. Willmann, and D. Lemordant: *γ-Butyrolactone-ethylene carbonate based electrolytes for lithium-ion batteries.* Journal of Applied Chemistry, 33:589–595, 2003.
- [40] Moosbauer, Dominik, Sandra Zugmann, Marius Amereller, and Heiner Jakob Gores: *Effect of ionic liquids as additives on lithium electrolytes: Conductivity, electrochemical stability, and aluminum corrosion.* Journal of Chemical & Engineering Data, 55(5):1794–1798, February 2010.
- [41] Xu, Wu, Alan J. Shusterman, Robert Marzke, and C. Austen Angell: *LiMOB, an Unsymmetrical Nonaromatic Orthoborate Salt for Nonaqueous Solution Electrochemical Applications.* Journal of The Electrochemical Society, 151(4):A632–A638, 2004.

- [42] Kita, Fusaji, Hideo Sakata, Sayaka Sinomoto, Akira Kawakami, Haruki Kamizori, Takaaki Sonoda, Hideo Nagashima, Jin Nie, Natalya V. Pavlenko, and Yurii L. Yagupolskii: *Characteristics of the electrolyte with fluoro organic lithium salts.* Journal of Power Sources, 90(1):27–32, 2000.
- [43] Gee, M. A. and F. C. Laman: *Thermal Stability Study of LiAsF₆ Electrolytes Using Accelerating Rate Calorimetry.* Journal of The Electrochemical Society, 140(4):L53–L55, 1993.
- [44] Wang, Qingsong, J. H. Sun, Xiaolin Yao, and Chun Hua Chen: *Thermal stability of LiPF₆/EC+DEC electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries.* Thermochimica Acta, 437(1-2):12–16, 2005.
- [45] Schreiner, Christian, Marius Amereller, and Heiner Jakob Gores: *Chloride-Free Method to Synthesise New Ionic Liquids with Mixed Borate Anions.* Chemistry A European Journal, 15(10):2270–2272, 2009.
- [46] Breivogel, F. W. and M. Eisenberg: *The conductivity of AlCl₃ and its coordination complexes in cyclic esters.* Electrochimica Acta, 14(6):459–465, June 1969.
- [47] Ue, Makoto and Shoichiro Mori: *Mobility and ionic association of lithium salts in a propylene carbonate-ethyl methyl carbonate mixed solvent.* Journal of the Electrochemical Society, 142(8):2577–2581, 1995.
- [48] Zhang, Sheng Shui: *Lithium oxalyldifluoroborate as a salt for the improved electrolytes of li-ion batteries.* ECS Transactions, 3(27):59–68, 2007.
- [49] Kaneko, Hiroaki, Kyoichi Sekine, and Tsutomu Takamura: *Power capability improvement of LiBOB/PC electrolyte for Li-ion batteries.* Journal of Power Sources, 146(1-2):142–145, 2005. Selected papers presented at the 12th International Meeting on Lithium Batteries.
- [50] Chusid, Orit (Youngman), Yair Ein-Ely, Doron Aurbach, Matsliach Babai, and Yaakov Carmeli: *Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems.* Journal of Power Sources, 43(1-3):47–64, 1993. This volume contains the Proceedings of the 6th International Meeting on Lithium Batteries.
- [51] Simon, B., J. P. Boeve, and M. Broussely: *Electrochemical study of the passivating layer on lithium intercalated carbon electrodes in nonaqueous solvents.* Journal of Power Sources, 43(1-3):65–74, 1993. This volume

contains the Proceedings of the 6th International Meeting on Lithium Batteries.

- [52] Dahn, J. R., A. K. Sleigh, Hang Shi, Jan N. Reimers, Q. Zhong, and B. M. Way: *Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon.* Electrochimica Acta, 38(9):1179–1191, 1993.
- [53] Lanz, Martin and Petr Novák: *DEMS study of gas evolution at thick graphite electrodes for lithium-ion batteries: the effect of γ -butyrolactone.* Journal of Power Sources, 102(1-2):277–282, 2001.
- [54] Aurbach, Doron, Yosef Gofer, Moshe Ben-Zion, and Pinchas Aped: *The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 339(1-2):451–471, 1992.
- [55] Wrodnigg, Gerhard H., J. O. Besenhard, and Martin Winter: *Ethylene sulfite as electrolyte additive for lithium-ion cells with graphitic anodes.* Journal of The Electrochemical Society, 146(2):470–472, 1999.
- [56] Wrodnigg, Gerhard H., Tanja M. Wrodnigg, J. O. Besenhard, and Martin Winter: *Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries.* Electrochemistry Communications, 1(3-4):148–150, 1999.
- [57] Mao, Huanyu: *Polymerizable aromatic additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries.* Patent, March 1999.
- [58] Reimers, Jan N. and B. M. Way: *Additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries.* Patent, June 2000.
- [59] Xiang, H. F., Q. Y. Jin, Chun Hua Chen, X. W. Ge, S. Guo, and J. H. Sun: *Dimethyl methylphosphonate-based nonflammable electrolyte and high safety lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, 174(1):335–341, 2007.
- [60] Fredlake, Christopher P., Jacob M. Crosthwaite, Daniel G. Hert, Sudhir N. V. K. Aki, and Joan F. Brennecke: *Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids.* Journal of Chemical & Engineering Data, 49(4):954–964, 2004.

- [61] Valderrama, J. O. and P. A. Robles: *Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46(4):1338–1344, 2007.
- [62] Lewandowski, Andrzej and Agnieszka Swiderska-Mocek: *Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - An overview of electrochemical studies*. Journal of Power Sources, 194(2):601–609, 2009.
- [63] Myung, S. T., Yusuke Sasaki, Shuhei Sakurada, Y. K. Sun, and Hitoshi Yashiro: *Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS*. Electrochimica Acta, 55(1):288–297, 2009.
- [64] Scrosati, Bruno: *Recent advances in lithium ion battery materials*. Electrochimica Acta, 45(15-16):2461–2466, May 2000.
- [65] Aurbach, Doron, K. Gamolsky, Boris Markovsky, Yosef Gofer, M. Schmidt, and U. Heider: *On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 47(9):1423–1439, 2002.
- [66] Ferg, E., R. J. Gummow, A. de Kock, and Michael M. Thackeray: *Spinel anodes for lithium-ion batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 141(11):L147–L150, 1994.
- [67] Thackeray, Michael M.: *Spinel Electrodes for Lithium Batteries*. Journal of the American Ceramic Society, 82(12):3347–3354, 1999.
- [68] Yao, X. L., S. Xie, C. H. Chen, Q. S. Wang, J. H. Sun, Y. L. Li, and S. X. Lu: *Comparisons of graphite and spinel $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 50(20):4076–4081, 2005.
- [69] Prosini, Pier Paolo, Rita Mancini, Lorenzo Petrucci, Vittoria Contini, and Paola Villano: *$Li_4Ti_5O_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications*. Solid State Ionics, 144(1-2):185–192, 2001.
- [70] Wang, G. X., Jung Ho Ahn, M. J. Lindsay, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu: *Graphite-tin composites as anode materials for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 97-98:211–215, 2001.

- [71] Hassoun, J., S. Panero, and Bruno Scrosati: *Metal alloy electrode configurations for advanced lithium-ion batteries.* Fuel Cells, 9(3):277–283, 2009.
- [72] Besenhard, J. O., Jun Yang, and Martin Winter: *Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?* Journal of Power Sources, 68(1):87–90, 1997.
- [73] Thackeray, Michael M., J. T. Vaughey, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, and R. Benedek: *Intermetallic insertion electrodes derived from NiAs-, Ni₂In-, and Li₂CuSn-type structures for lithium-ion batteries.* Electrochemistry Communications, 1(3-4):111–115, 1999.
- [74] Whittingham, M. Stanley: *Lithium Batteries and Cathode Materials.* Chemical Reviews, 104:4271–4301, 2004.
- [75] Gamble, F. R., J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. DiSalvo, and T. H. Geballe: *Intercalation Complexes of Lewis Bases and Layered Sulfides: A Large Class of New Superconductors.* Science, 174(4008):493–497, 1971.
- [76] Delmas, C., H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier, and J. P. Doumerc: *The Li_xV₂O₅ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation.* Solid State Ionics, 69(3-4):257–264, 1994.
- [77] Le, D. B., Stefano Passerini, J. Guo, J. Ressler, Boone B. Owens, and William H. Smyrl: *High Surface Area V₂O₅ Aerogel Intercalation Electrodes.* Journal of The Electrochemical Society, 143(7):2099–2104, 1996.
- [78] Hewston, T. A. and B. L. Chamberland: *A Survey of first-row ternary oxides LiMO₂ (M = Sc-Cu).* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 48(2):97–108, 1987.
- [79] Goodenough, John B. and K. Mizushima: *Fast ion conductors.* Patent, March 1980.
- [80] Mizushima, K., P. C. Jones, P. J. Wiseman, and John B. Goodenough: *Li_xCoO₂ (0 < x < -1): A new cathode material for batteries of high energy density.* Materials Research Bulletin, 15(6):783–789, 1980.
- [81] Yamada, Shuji, Masashi Fujiwara, and Motoya Kanda: *Synthesis and properties of LiNiO₂ as cathode material for secondary batteries.* Journal

- of Power Sources, 54(2):209–213, 1995. Proceedings of the 7th International Meeting on Lithium Batteries.
- [82] Arai, Hajime, Shigeto Okada, Yoji Sakurai, and Jun Ichi Yamaki: *Reversibility of LiNiO₂ cathode*. Solid State Ionics, 95(3-4):275–282, 1997.
- [83] Chen, Rongji and M. Stanley Whittingham: *Cathodic Behavior of Alkali Manganese Oxides from Permanganate*. Journal of The Electrochemical Society, 144(4):L64–L67, 1997.
- [84] Cho, Jaephil and Geunbae Kim: *Enhancement of Thermal Stability of LiCoO₂ by LiMn₂O₄ Coating*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2(6):253–255, 1999.
- [85] Cho, Jaephil, Yong Jeong Kim, and Byungwoo Park: *Novel LiCoO₂ Cathode Material with Al₂O₃ Coating for a Li Ion Cell*. Chemistry of Materials, 12(12):3788–3791, December 2000.
- [86] Chen, Zhaohui and J. R. Dahn: *Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO₂ cycled to 4.5 V*. Electrochimica Acta, 49(7):1079–1090, 2004.
- [87] Thackeray, Michael M., W. I. F. David, P. G. Bruce, and John B. Goodenough: *Lithium insertion into manganese spinels*. Materials Research Bulletin, 18(4):461–472, 1983.
- [88] Padhi, Akshaya K., K. S. Nanjundaswamy, and John B. Goodenough: *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 144(4):1188–1194, 1997.
- [89] Padhi, Akshaya K., K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, Shigeto Okada, and John B. Goodenough: *Effect of Structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple in Iron Phosphates*. Journal of The Electrochemical Society, 144(5):1609–1613, 1997.
- [90] Goodenough, John B., Akshaya K. Padhi, C. Masquelier, and K. S. Nanjundaswamy: *Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries*. Patent, June 1999.
- [91] Meethong, Nonglak, Hsiao Ying Shadow Huang, W. Craig Carter, and Y. M. Chiang: *Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale*

- $Li_{(1-x)}FePO_4$. Electrochemical and Solid-State Letters, 10(5):A134–A138, 2007.
- [92] Sauvage, F., E. Baudrin, L. Laffont, and Jean Marie Tarascon: *Origin of electrochemical reactivity enhancement of post-annealed LiFePO₄ thin films: Preparation of heterosite-type FePO₄*. Solid State Ionics, 178(1-2):145–152, 2007.
- [93] Roscher, Michael A., J. Vetter, and Dirk Uwe Sauer: *Cathode material influence on the power capability and utilizable capacity of next generation lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 195(12):3922–3927, 2010.
- [94] Huang, H., S. C. Yin, and L. Nazar: *Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates*. Electrochemical and Solid-State Letters, 4(10):A170–A172, 2001.
- [95] Chen, Zhaohui and J. R. Dahn: *Reducing Carbon in LiFePO₄/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density*. Journal of The Electrochemical Society, 149(9):A1184–A1189, 2002.
- [96] Kerr, T. A., J. Gaubicher, and L. Nazar: *Highly Reversible Li Insertion at 4 V in ϵ -VOPO₄/ α -LiVOPO₄ Cathodes*. Electrochemical and Solid-State Letters, 3(10):460–462, 2000.
- [97] Wohlfahrt-Mehrens, Margret: *Lithium ion batteries: battery materials and ageing processes*. Conference: Advanced Battery Technologies for Automobiles and Their Electric Power Grid Integration, Mainz, February 2010.
- [98] Arora, Pankaj and Zhengming Zhang: *Battery Separators*. Chemical Reviews, 104(10):4419–4462, October 2004.
- [99] United States Advanced Battery Consortium, USABC: *PNGV: Development of Low-cost Separators For Lithium-ion Batteries*. Request For Proposal Information, June 2001.
- [100] Hoffmann, D. K. and K. M. Abraham. Proceedings of the 5th International Seminar on Lithium Battery Technology and Applications - Deerfield Beach, FL, 1991.
- [101] Sachan, S., C. A. Ray, and S. A. Perusich: *Lithium ion transport through nonaqueous perfluorooionomeric membranes*. Polymer Engineering & Science, 42(7):1469–1480, 2002.

- [102] Penth, Bernd: *Herstellung eines Keramik-Edelstahlgewebe-Verbundes*. Patent, 1999.
- [103] Augustin, Sven, Volker Hennige, Gerhard Hörpel, and Christian Hying: *Ceramic but flexible: new ceramic membrane foils for fuel cells and batteries*. Desalination, 146(1-3):23–28, 2002.
- [104] Barsoukov, Evgenij and J. Ross MacDonald: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley and Sons. Inc., 2005.
- [105] Orazem, Mark E. and Bernard Tribollet: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons. Inc., 2008.
- [106] Nyquist, H.: *Regeneration Theory*. Bell System Technical Journal, 11(1):126–147, January 1932.
- [107] Bode, H. W.: *Relations Between Attenuation and Phase in Feedback Amplifier Design*. Bell System Technical Journal, 19(3):421, July 1940.
- [108] Heinze, Jürgen: *Cyclovoltammetrie - die “Spektroskopie” des Elektrochemikers*. Angewandte Chemie, 11:823–916, 1984.
- [109] Randles, John E. B.: *A cathode ray polarograph. Part II. - The current-voltage curves*. Transactions of the Faraday Society, 44:327–338, 1948.
- [110] Sevcik, A.: *Oscillographic polarography with periodical triangular voltage*. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 13:349–377, 1948.
- [111] Meites, L.: *Polarographic Techniques*. Interscience, New York, 2nd edition, 1965.
- [112] Fraunhofer, J. A. von and C. H. Banks: *Potentiostats and its Applications*. Butterworth, London, 1972.
- [113] Sawyer, D. T. and J. L. Roberts Jr.: *Experimental Electrochemistry for Chemists*. Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [114] Duschek, W., R. Kleinrahm, W. Wagner, and M. Jaeschke: *Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of nitrogen in the temperature range from 273.15 to 323.15 K at pressures up to 8 MPa*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 20(9):1069–1077, 1988.

- [115] Wagenbreth, H. und W. Blanke: *Die Dichte des Wassers im Internationalen Einheitensystem und in der Internationalen Praktischen Temperaturskala von 1968.* PTB Mitteilungen, 6:412–415, 1971.
- [116] Meurs, N. and G. Somsen: *Excess and apparent molar volumes of mixtures of water and acetonitrile between 0 and 25 °C.* Journal of Solution Chemistry, 22(5):427–436, May 1993.
- [117] Stott, V. and Philip H. Bigg: *Density and Specific Volume of Water.* Knovel, Norwich, New York, 1st edition, 2003.
- [118] Kohlrausch, Friedrich: *Thermoelektricität, Wärme- und Elektricitätsleitung.* Göttinger Nachrichten, Seite 418, 1874.
- [119] Kohlrausch, Friedrich und O. Grotrian: *Das elektrische Leitungsvermögen der Chloride von den Alkalien und alkalischen Erden, so wie der Salpetersäure in wässerigen Lösungen.* Annalen der Physik und Chemie, 230(154):215–239, 1875.
- [120] Kohlrausch, Friedrich: *Leitvermögen.* Göttinger Nachrichten, Seite 213, 1876.
- [121] Kohlrausch, Friedrich: *Das electrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle, sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter.* Annalen der Physik und Chemie, 242(6):145–210, 1879.
- [122] Kohlrausch, Friedrich: *Über das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkali-Jodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen.* Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, Seiten 1002–1008, 1900.
- [123] Debye, Peter und Erich Hückel: *Zur Theorie der Elektrolyte I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen.* Physikalische Zeitschrift, 24:185–206, 1923.
- [124] Debye, Peter und Erich Hückel: *Zur Theorie der Elektrolyte II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit.* Physikalische Zeitschrift, 24:305–325, 1923.
- [125] Onsager, Lars: *Zur Theorie der Elektrolyte I.* Physikalische Zeitschrift, 27:388–392, 1926.

- [126] Onsager, Lars: *Zur Theorie der Elektrolyte II.* Physikalische Zeitschrift, 28:277–298, 1927.
- [127] Lind, John E., James J. Zwolenik, and R. M. Fuoss: *Calibration of Conductance Cells at 25 °C with Aqueous Solutions of Potassium Chloride.* Journal of the American Chemical Society, 81(7):1557–1559, April 1959.
- [128] Fuoss, R. M.: *Conductance of Dilute Solutions of 1-1 Electrolytes.* Journal of the American Chemical Society, 81(11):2659–2662, 1959.
- [129] Fuoss, R. M. and K. L. Hsia: *Association of 1-1 salts in water.* National Academy of Sciences of the USA, 57(6):1550–1557, 1967.
- [130] Barthel, J., F. Feuerlein, R. Neueder, and R. Wachter: *Calibration of conductance cells at various temperatures.* Journal of Solution Chemistry, 9(3):209–219, 1980.
- [131] Barthel, J., H. Krienke, and W. Kunz: *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, volume 5. Steinkopff Verlag, Darmstadt, Germany, 1998.
- [132] Marcus, Yizhak and G. T. Hefter: *Ion Pairing.* Chemical Reviews, 106(11):4585–4621, 2006.
- [133] Than, A. and Edward S. Amis: *The specific conductance of concentrated solutions of magnesium chloride in the water-ethanol system.* Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 31(6):1685–1695, 1969.
- [134] Casteel, Jerry F. and Edward S. Amis: *Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water-ethanol system.* Journal of Chemical & Engineering Data, 17:55–59, 1972.
- [135] Wachter, R. and J. Barthel: *Temperature-Dependence of the Properties of Electrolyte-Solutions. 2. Determination of the Conductance over a Wide Temperature-Range.* Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 83(6):634–642, 1979.
- [136] Wheatstone, Charles: *The Bakerian Lecture: An Account of Several New Instruments and Processes for Determining the Constants of a Voltaic Circuit.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 133:303–327, 1843.
- [137] Kohlrausch, Friedrich und W. A. Nippoldt: *Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des*

- Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme.* Annalen der Physik und Chemie, 214(138):280–298, 1869.
- [138] Barthel, J., R. Wachter, and Heiner Jakob Gores: *Modern aspects of electrochemistry*, volume 13. Springer, Plenum, New York, 1979.
- [139] Carl, Edith: *Neue Elektrolyte in organischen Carbonatlösungen zur Anwendung in sekundären Lithium-Ionen-Batterien*. Dissertation, Universität Regensburg, 1998.
- [140] Treadwell, Frederick Pearson: *Bereitung von Chlorplatinwasserstoffsäure als Reagens*, Band 12. Franz Deuticke Verlag, 1922.
- [141] Curie, Jacques and Pierre Curie: *Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées*. Comptes rendus hebdomadaires de séances l'Académic des sciences, 91:294–295, 1880.
- [142] Curie, Pierre and Jacques Curie: *Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces*. Bulletin de la Société Chimique de France, 3:90, 1880.
- [143] Curie, Jacques and Pierre Curie: *Les cristaux hémièdres à faces inclinées, comme sources constantes d'électricité*. Comptes rendus hebdomadaires de séances l'Académic des sciences, 93:204–207, 1881.
- [144] Fukada, Eiichi and Iwao Yasuda: *On the piezoelectric effect of bone*. Journal of the Physical Society of Japan, 12(10):1158–1162, 1957.
- [145] Flick, H. und N. Weissenbach: *Magmatische Würfelquarze in Rhyolithen (Quartzkeratophyren) des Rheinischen Schiefergebirges*. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 25(2):117–129, Juni 1978.
- [146] Curie, Jacques and Pierre Curie: *Déformations électriques du quartz*. Comptes rendus hebdomadaires de séances l'Académic des sciences, 95:914–917, 1882.
- [147] Sauerbrey, Günter: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 155(2):206–222, April 1959.
- [148] Butterworth, Stephen: *On a null method of testing vibration galvanometers*. Proceedings of the Physical Society of London, 26(1):264, 1914.

- [149] Butterworth, Stephen: *On electrically-maintained vibrations*. Proceedings of the Physical Society of London, 27:410–424, 1914.
- [150] Cady, Walter Guyton: *Theory of longitudinal vibrations of viscous rods*. The Physical Review, 19(1):1–6, January 1922.
- [151] Cady, Walter Guyton: *The Piezo-Electric Resonator*. Proceedings of the IRE, 10(2):83–114, April 1922.
- [152] Dye, D. W.: *The piezo-electric quartz resonator and its equivalent electrical circuit*. Proceedings of the Physical Society of London, 38(1):399–458, 1925.
- [153] Cady, Walter Guyton: *Piezoelectricity: An introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena*, volume 2. Dover, New York, 1964.
- [154] Bottom, V. G.: *Introduction to Quartz Crystal Unit Design*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
- [155] Van Dyke, Karl S.: *The electrical network equivalent of a piezo-electric resonator*. The American Physical Society, 25(6):895, June 1925.
- [156] Van Dyke, Karl S.: *The piezo-electric resonator and its equivalent network*. Proceedings of the Physical Society of London, 16:728–764, 1928.
- [157] Wudy, Franz, Michael Multerer, Christoph Stock, Georg Schmeer, and Heiner Jakob Gores: *Rapid impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high-performance curve fitting*. Electrochimica Acta, 53(22):6568–6574, 2008.
- [158] Wudy, Franz: *Beiträge zur Entwicklung neuer physikalisch-chemischer Messinstrumente*. Dissertation, Universität Regensburg, 2009.
- [159] Cabannes, H. (editor): *Padé Approximants Method and Its Applications to Mechanics*, volume 47 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Verlag, Berlin, 1976.
- [160] Krasnopol'sky, V. M., V. I. Kukulin, and J. Horáček: *Padé approximant technique for processing scattering data i. theory, models and parametrization of the scattering data*. Czechoslovak Journal of Physics, 39(6):593–613, June 1989.

- [161] Stevens, Richard E., James L. Kinsey, and Bruce R. Johnson: *Rational approximants as analytic polyatomic potential surfaces.* Journal of Physical Chemistry, 96(19):7619–7624, 1992.
- [162] NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. published online, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, 2010.
- [163] Wudy, Franz, Michael Multerer, Georg Schmeer und Heiner Jakob Gores: *Impedanz scannende Quarzmikrowaage.* Patent, Mai 2009.
- [164] Bunde, Renee L., Eric J. Jarvi, and Jeffrey J. Rosentreter: *Piezoelectric quartz crystal biosensors.* Talanta, 46(6):1223–1236, 1998.
- [165] Itoh, Atsushi and Motoko Ichihashi: *A frequency of the quartz crystal microbalance (QCM) that is not affected by the viscosity of a liquid.* Measurement Science and Technology, 19(7):075205, 2008.
- [166] Beck, Ralf, Udo Pittermann, and Konrad G. Weil: *Influence of the surface microstructure on the coupling between a quartz oscillator and a liquid.* Journal of The Electrochemical Society, 139(2):453–461, 1992.
- [167] Urbakh, Michael and Leonid Daikhin: *Influence of the Surface Morphology on the Quartz Crystal Microbalance Response in a Fluid.* Langmuir, 10(8):2836–2841, August 1994.
- [168] Urbakh, Michael and Leonid Daikhin: *Surface morphology and the quartz crystal microbalance response in liquids.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 134(1-2):75–84, 1998.
- [169] Kanazawa, Kay Keiji and Joseph G. Gordon: *Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid.* Analytical Chemistry, 57(8):1770–1771, July 1985.
- [170] Kanazawa, Kay Keiji and Joseph G. Gordon: *The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid.* Analytica Chimica Acta, 175:99–105, 1985.
- [171] Nomura, T. and A. Minemura: *Behavior of a piezoelectric quartz crystal in an aqueous solution and the application to the determination of minute amount of cyanide.* Nippon Kagaku Kaishi, (10):1621–1625, 1980.
- [172] Yao, S. Z. and T. A. Zhou: *Dependence of the oscillation frequency of a piezoelectric crystal on the physical parameters of liquids.* Analytica Chimica Acta, 212:61–72, 1988.

- [173] Rodahl, Michael, Fredrik Hook, and Bengt Kasemo: *QCM operation in liquids: An explanation of measured variations in frequency and Q factor with liquid conductivity*. Analytical Chemistry, 68(13):2219–2227, 1996.
- [174] Martin, B. A. and H. E. Hager: *Flow profile above a quartz crystal vibrating in liquid*. Journal of Applied Physics, 65(7):2627–2629, 1989.
- [175] Martin, B. A. and H. E. Hager: *Velocity profile on quartz crystals oscillating in liquids*. Journal of Applied Physics, 65(7):2630–2635, 1989.
- [176] Martin, Stephen J., Victoria Edwards Granstaff, and Gregory C. Frye: *Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading*. Analytical Chemistry, 63(20):2272–2281, 1991.
- [177] Lin, Zuxuan and Michael D. Ward: *The role of longitudinal waves in quartz crystal microbalance applications in liquids*. Analytical Chemistry, 67(4):685–693, 1995.
- [178] Schneider, Thomas W. and Stephen J. Martin: *Influence of compressional wave generation on thickness-shear mode resonator response in a fluid*. Analytical Chemistry, 67(18):3324–3335, 1995.
- [179] Heusler, K. E., A. Grzegorzewski, L. Jackel, and J. Pietrucha: *Measurement of Mass and Surface Stress at One Electrode of a Quartz Oscillator*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 92(11):1218–1225, November 1988.
- [180] Granstaff, Victoria Edwards and Stephen J. Martin: *Characterization of a thickness-shear mode quartz resonator with multiple nonpiezoelectric layers*. Journal of Applied Physics, 75(3):1319–1329, 1994.
- [181] Bandey, Helen L., A. Robert Hillman, Mark J. Brown, and Stephen J. Martin: *Viscoelastic characterization of electroactive polymer films at the electrode/solution interface*. Faraday Discussions, 107:105–121, 1997.
- [182] Urbakh, Michael and Leonid Daikhin: *Roughness effect on the frequency of a quartz-crystal resonator in contact with a liquid*. Physical Review B, 49(7):4866–4870, February 1994.
- [183] O'Sullivan, C. K. and G. G. Guilbault: *Commercial quartz crystal microbalances - theory and applications*. Biosensors and Bioelectronics, 14(8-9):663–670, 1999.

- [184] King, W. H.: *Piezoelectric Sorption Detector.* Analytical Chemistry, 36(9):1735–1739, 1964.
- [185] Guilbault, G. G. and J. Ngeh-Ngwainbi: *Use of protein coatings on piezoelectric crystals for assay of gaseous pollutants.* Reidel, 1988. Proceedings of the NATO Advanced Research Workgroup.
- [186] Stellnberger, Karl Heinz, Michael Wolpers, Thomas Fili, Cedric Reinartz, Thomas Paul, and Martin Stratmann: *Electrochemical quartz crystal microbalance in modern corrosion research study of the pretreatment of galvanized steel.* Faraday Discussions, 107:307–322, 1997.
- [187] Kvarnström, C., R. Bilger, A. Ivaska, and Jürgen Heinze: *An electrochemical quartz crystal microbalance study on polymerization of oligo-p-phenylenes.* Electrochimica Acta, 43(3-4):355–366, 1998.
- [188] Eahoun, Herve, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, Y. Cetre, and L. Diguet: *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Corrosion Sensor for Solid Metals and Metal Alloys.* Journal of The Electrochemical Society, 148(9):B333–B336, 2001.
- [189] Shons, A., F. Dorman, and J. Najarian: *An immunospecific microbalance.* Journal of Biomedical Materials Research, 6(6):565–570, 1972.
- [190] Fawcett, Newton C., Jeffrey A. Evans, Liang Chy Chien, and Naomi Flowers: *Nucleic Acid Hybridization Detected by Piezoelectric Resonance.* Analytical Letters, 21(7):1099–1114, 1988.
- [191] Aurbach, Doron and Arie Zaban: *The application of EQCM to the study of the electrochemical behavior of propylene carbonate solutions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 393(1-2):43–53, 1995.
- [192] Müller, R. M. and W. White: *Direct gravimetric calibration of a quartz crystal microbalance.* Review of Scientific Instruments, 39(3):291–295, 1968.
- [193] Ward, Roger W.: *The Constants of Alpha Quartz.* 14th Piezoelectric Devices Conference and Exhibition, September 1992.
- [194] Schumacher, R., G. Borges, and Kay Keiji Kanazawa: *The quartz microbalance: A sensitive tool to probe surface reconstructions on gold electrodes in liquid.* Surface Science, 163(1):L621–L626, 1985.

- [195] Schumacher, R., Joseph G. Gordon, and Owen R. Melroy: *Observation of morphological relaxation of copper and silver electrodes in solution using a quartz microbalance*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 216(1-2):127–135, 1987.
- [196] Multerer, Michael: *Untersuchung an Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen sowie Entwicklung und Test eines computergesteuerten, modular aufgebauten, elektrochemischen Meßsystems mit Quarzmikrowaage*. Dissertation, Universität Regensburg, 2007.
- [197] Wudy, Franz, Christoph Stock, and Heiner Jakob Gores: *Basics: Measurement techniques: Electrochemical quartz crystal microbalance*. In Garche, Jürgen, C. K. Dyer, Patrick Moseley, Zempachi Ogumi, David Rand, and Bruno Scrosati (editors): *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pages 660–672. Elsevier, 2009.
- [198] Faraday, Michael: *Experimental Researches in Electricity. Seventh Series*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 124:77–122, January 1834.
- [199] Faraday, Michael: *Siebente Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität*. Annalen der Physik und Chemie, 33(31):481–520, 1834.
- [200] Buttry, Daniel A. and Michael D. Ward: *Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance*. Chemical Reviews, 92(6):1355–1379, 1992.
- [201] Barthel, J. and Heiner Jakob Gores: *Handbook of Battery Materials*. Wiley-VCH, Weinheim, NY, 1999.
- [202] Molenat, J.: *Etude systematique de la conductivité à 25 °C dans les solutions concentrées des halogénures alkaliens*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 66:825, 1969.
- [203] Ue, Makoto: *Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone*. Journal of The Electrochemical Society, 141(12):3336–3342, 1994.
- [204] Ding, Michael S.: *Liquid-solid phase diagrams of ternary and quaternary organic carbonates*. Journal of The Electrochemical Society, 151(5):A731–A738, 2004.

- [205] Xiao, L. F., Y. L. Cao, X. P. Ai, and H. X. Yang: *Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries.* *Electrochimica Acta*, 49(27):4857–4863, October 2004.
- [206] Stock, Christoph, Dominik Moosbauer, Sandra Zugmann, Tobias Simbeck, and Heiner J. Gores: *In situ measurement of salt solubility via quartz crystal microbalance studies.* in preparation 2010.
- [207] Shembel, E. M., R. D. Apostolova, A. S. Strizhko, A. I. Belosokhov, A. F. Naumenko, and V. V. Rozhkov: *Problems of corrosion and other electrochemical side processes in lithium chemical power sources with non-aqueous electrolytes.* *Journal of Power Sources*, 54(2):421–424, 1995. Proceedings of the 7th International Meeting on Lithium Batteries.
- [208] Zhang, Sheng Shui and T. Richard Jow: *Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery.* *Journal of Power Sources*, 109(2):458–464, July 2002.
- [209] Whitehead, Adam H. and Martha Schreiber: *Current collectors for positive electrodes of lithium-based batteries.* *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11):A2105–A2113, 2005.
- [210] Ball, M. C. and A. H. Norbury: *Physical data for inorganic chemists.* Longman (London), 1974.
- [211] Lopez, Sébastien, Jean Pierre Petit, Hugh M. Dunlop, Jean Rémi Butruille, and Gérard Tourillon: *Acid-base properties of passive films on aluminum.* *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3):823–829, 1998.
- [212] Zhang, Xueyuan, Bryon Winget, Marca M. Doeff, James W. Evans, and Thomas M. Devine: *Corrosion of aluminum current in lithium-ion batteries with electrolytes containing LiPF₆.* *Journal of The Electrochemical Society*, 152:B448–B454, 2005.
- [213] Zhang, Xueyuan and Thomas M. Devine: *Identity of Passive Film Formed on Aluminum in Li-Ion Battery Electrolytes with LiPF₆.* *Journal of The Electrochemical Society*, 153(9):B344–B351, 2006.
- [214] Zhang, Xueyuan and Thomas M. Devine: *Factors That Influence Formation of AlF₃ Passive Film on Aluminum in Li-Ion Battery Electrolytes with LiPF₆.* *Journal of The Electrochemical Society*, 153(9):B375–B383, 2006.

- [215] Yang, Haesik, Kyungjung Kwon, Thomas M. Devine, and James W. Evans: *Aluminum corrosion in lithium batteries an investigation using the electrochemical quartz crystal microbalance.* Journal of The Electrochemical Society, 147(12):4399–4407, 2000.
- [216] Morita, Masayuki, Takuo Shibata, Nobuko Yoshimoto, and Masashi Ishikawa: *Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries.* Electrochimica Acta, 47(17):2787–2793, July 2002.
- [217] Kanamura, Kiyoshi, Takao Umegaki, Soshi Shiraishi, Masahiro Ohashi, and Zen Ichiro Takehara: *Electrochemical Behavior of Al Current Collector of Rechargeable Lithium Batteries in Propylene Carbonate with LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, or Li(C₄F₉SO₂)(CF₃SO₂)N.* Journal of The Electrochemical Society, 149(2):A185–A194, 2002.
- [218] Nakajima, Tsuyoshi, Mitsuhiro Mori, Vinay Gupta, Yoshimi Ohzawa, and Hiroyuki Iwata: *Effect of fluoride additives on the corrosion of aluminum for lithium ion batteries.* Solid State Sciences, 4(11-12):1385–1394, 2002.
- [219] Choe, H. S., B. G. Carroll, D. M. Pasquariello, and K. M. Abraham: *Characterization of Some Polyacrylonitrile-Based Electrolytes.* Chemistry of Materials, 9(1):369–379, January 1997.
- [220] Song, H. K., J. H. Sung, Y. H. Jung, K. H. Lee, L. H. Dao, M. H. Kim, and H. N. Kim: *Electrochemical porosimetry.* Journal of The Electrochemical Society, 151(3):E102–E109, 2004.
- [221] Bucur, R. V., J. O. Carlsson, and V. M. Mecea: *Quartz-crystal mass sensors with glued foil electrodes.* Sensors and Actuators B: Chemical, 37(1-2):91–95, 1996.
- [222] *Datasheet Crystalbond 509.* Aremco Products Inc., June 2007.
- [223] Kanamura, Kiyoshi, Takashi Okagawa, and Zen Ichiro Takehara: *Electrochemical oxidation of propylene carbonate (containing various salts) on aluminium electrodes.* Journal of Power Sources, 57(1-2):119–123, 1995. Proceedings of Battery Recycling.
- [224] Iwakura, Chiaki, Yuko Fukumoto, Hiroshi Inoue, Syunpei Ohashi, Satoshi Kobayashi, Hiroshi Tada, and Masaaki Abe: *Electrochemical characterization of various metal foils as a current collector of positive electrode for*

- rechargeable lithium batteries.* Journal of Power Sources, 68(2):301–303, 1997. Proceedings of the 8th International Meeting on Lithium Batteries.
- [225] Plichta, E. and Wishvender K. Behl: *A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries.* Journal of Power Sources, 88(2):192–196, 2000.
- [226] Sloop, Steven E., James K. Pugh, Shanger Wang, John B. Kerr, and Kim Kinoshita: *Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions.* Electrochemical and Solid-State Letters, 4(4):A42–A44, 2001.
- [227] Mun, Junyoung, Taeeun Yim, Chang Young Choi, Ji Heon Ryu, Young Gyu Kim, and Seung M. Oh: *Linear-Sweep Thermammetry Study on Corrosion Behavior of Al Current Collector in Ionic Liquid Solvent.* Electrochemical and Solid-State Letters, 13(8):A109–A111, 2010.
- [228] Péter, László, Juichi Arai, and Haruo Akahoshi: *Impedance of a reaction involving two adsorbed intermediates: aluminum dissolution in non-aqueous lithium imide solutions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 482(2):125–138, 2000.
- [229] Szklarska-Smialowska, Z.: *Pitting corrosion of aluminum.* Corrosion Science, 41(9):1743–1767, August 1999.
- [230] Wang, Xianming, Eiki Yasukawa, and Shoichiro Mori: *Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes.* Electrochimica Acta, 45(17):2677–2684, 2000.
- [231] Markovsky, Boris, Francis Amalraj, Hugo E. Gottlieb, Yossi Gofer, Surendra K. Martha, and Doron Aurbach: *On the electrochemical behavior of aluminum electrodes in nonaqueous electrolyte solutions of lithium salts.* Journal of The Electrochemical Society, 157(4):A423–A429, 2010.
- [232] Zhang, Sheng Shui: *An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery.* Electrochemistry Communications, 8(9):1423–1428, 2006.
- [233] Braithwaite, Jeffrey, Angelo Gonzales, Ganesan Nagasubramanian, Samuel Lucero, Diane E. Peebles, James A. Ohlhausen, and Wendy Cieslak: *Corrosion of Lithium-Ion Battery Current Collectors.* Journal of The Electrochemical Society, 146(2):448–456, 1999.

- [234] Zhang, Sheng Shui, Kang Xu, and T. Richard Jow: *Study of LiBF₄ as an Electrolyte Salt for a Li-Ion Battery.* Journal of The Electrochemical Society, 149(5):A586–A590, 2002.
- [235] Zhang, Xueyuan and Thomas M. Devine: *Passivation of Aluminum in Lithium-Ion Battery Electrolytes with LiBOB.* Journal of The Electrochemical Society, 153(9):B365–B369, 2006.
- [236] Myung, S. T., Hiroshi Natsui, Y. K. Sun, and Hitoshi Yashiro: *Electrochemical behavior of Al in a non-aqueous alkyl carbonate solution containing LiBOB salt.* Journal of Power Sources, 195(24):8297–8301, 2010.
- [237] Nishizawa, Matsuhiko, Takayuki Uchiyama, Takashi Itoh, Takayuki Abe, and Isamu Uchida: *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Insertion/Extraction of Lithium in Spinel LiMn₂O₄ Thin Films.* Langmuir, 15(15):4949–4951, July 1999.
- [238] Uchiyama, Takayuki, Matsuhiko Nishizawa, Takashi Itoh, and Isamu Uchida: *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Investigations of LiMn₂O₄ Thin Films at Elevated Temperatures.* Journal of The Electrochemical Society, 147(6):2057–2060, 2000.

