

# **Synthese und Charakterisierung neuer Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren**

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



vorgelegt von  
**Steffen Jordan**  
Regensburg 2003

Promotionsgesuch eingereicht am:	19.11.2003
Tag des Kolloquiums:	8.12.2003
Die Arbeit wurde Angeleitet von:	PD Dr. Heiner Jakob Gores
Prüfungsausschuß:	Prof. Dr. Dr. h.c. Josef Barthel, Vorsitzender PD Dr. H. J. Gores Prof. Dr. W. Kunz Prof. Prof. Dr. A. Mannschreck

Für Meike  
und meine Eltern



Studenten kommen von der Schule im festen Glauben, dass sie nahezu alles wissen, und Jahre später gehen sie mit der Gewissheit ab, praktisch nichts zu wissen.

Wo ist dieses Wissen geblieben?

In der Universität natürlich. Wo es sorgfältig getrocknet und gelagert wird.

Terry Pratchett



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2001 bis November 2003 am Lehrstuhl für Chemie VI – Physikalische Chemie (Solution Chemistry) – der naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Werner Kunz.

Meinem Doktorvater,

**Herrn Privatdozenten Dr. H. J. Gores,**

möchte ich, für die Erteilung und Betreuung des interessanten und lehrreichen Themas herzlich danken. Seine Unterstützung bei praktischen und theoretischen Fragen und sein unermüdlicher Einsatz für unser Drittmittelprojekt mit den Firmen EPCOS AG und Merck KGaA trugen in großem Umfang zum Gelingen dieser Arbeit bei. Auch für seine Bereitschaft bei privaten Problemen mit Rat und Tat zur Seite zu stehen möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

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

Bei meinen Laborkollegen Herrn Dipl. Chem. Michael Multerer, Herrn Dipl. Chem. Hans-Georg Schweiger, Herrn Master of Chemistry John de Roche, Herrn Dipl. Chem. Johannes Loder Meyer und Tobias Herzig danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe und ihre Hilfsbereitschaft.

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

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. Thomas Burgemeister und Herrn Fritz Kastner für die Aufnahme der Kernresonanzspektren und die Beratung bei deren Interpretation.

Bei unseren Gästen Prof. M. D. Ingram, Prof. C. A. Angell, Prof. B. E. Conway und Dr. R. Kötz bedanke ich mich für ihre hochinteressanten Seminare und Vorträge.

Meiner Lebensgefährtin Meike Görden danke ich für Beistand in guten wie in schlechten Zeiten.

Den Firmen EPCOS AG und Merck KGaA danke ich für die Finanzierung des Projektes.





# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Kondensatoren.....	5
2.1	Grundlagen und Definitionen.....	5
2.2	Kondensatortypen.....	7
2.2.1	Plattenkondensatoren .....	8
2.2.2	Doppelschichtkondensatoren .....	9
2.2.3	Superkondensatoren, Pseudokondensatoren.....	15
2.3	Zusammenfassung der DLC-Komponenten.....	16
3	Ziele der Arbeit .....	17
3.1	Neue Salze .....	18
3.2	Messmethoden.....	19
4	Messmethoden und apparative Ausstattung.....	21
4.1	Allgemeine apparative Ausstattung .....	21
4.1.1	Der Handschuhkasten .....	21
4.1.2	Die Thermostatenanlage .....	21
4.1.3	Potentiostaten und Impedanzmessgeräte .....	22
4.1.4	Lösungsmittel.....	23
4.2	Zyklische Voltammetrie .....	23
4.2.1	Messzellen für CV .....	24
4.2.2	Referenzelektroden (Ref).....	26
4.2.3	Arbeitselektroden (AE).....	29
4.2.4	Gegenelektroden (CE) .....	30
4.3	Bestimmung des Spannungsfensters nach Jow .....	31
4.3.1	Grundlagen.....	31
4.3.2	Durchführung.....	33

4.4	Leitfähigkeit .....	34
4.4.1	Die Leitfähigkeitszellen .....	34
4.4.2	Die Leitfähigkeitsmessbrücke.....	35
4.4.3	Durchführung der Leitfähigkeitsmessung.....	35
4.5	Messungen am Kondensator.....	36
4.5.1	Das Messgerät .....	37
4.5.2	Vorbereitung der Kondensatoren.....	38
4.5.3	Die Spannungsabfallmessung .....	39
4.5.4	Zyklisierungen .....	39
4.6	Impedanzmessungen.....	41
4.6.1	Das Transmissionlinienmodell.....	42
5	Syntheseverfahren und Analytik .....	43
5.1	Allgemeine Informationen.....	43
5.2	Syntheseverfahren .....	43
5.2.1	Synthese von Spiroboraten durch azeotrope Destillation .....	43
5.2.2	Synthese von Kationen.....	44
5.3	Analytische Methoden.....	44
5.3.1	NMR-Spektroskopie .....	44
5.3.2	Elementaranalyse .....	45
5.3.3	Massenspektroskopie .....	45
5.3.4	Wassergehaltsbestimmung.....	45
6	Tetraethylammonium-bis[1,2-lactato(2-)-O,O']borat (TEABLac) .....	47
6.1	Synthese von TEABLac .....	47
6.1.1	Analytik.....	47
6.1.2	Reinigung von TEABLac.....	50
6.2	Elektrochemische Charakterisierung von TEABLac .....	50
6.2.1	Zyklische Voltammetrie.....	50
6.2.2	Leitfähigkeit.....	52
6.3	Kondensatormessungen.....	53
6.3.1	Spannungsabfall .....	53
6.3.2	Impedanzmessungen .....	53
6.3.3	Bemerkungen .....	55

7	1-Ethyl-3-Methylimidazolium bis[1,2-lactato(2-)-O,O']borat (EMIBLac)	57
7.1	Synthese von EMIBLac	57
8	N-Ethyl-N-methyl-pyrrolidinium-bis[1,2-oxalato(2-O,O')]borat (EMPBOX)	59
8.1	Synthese von N-Ethyl-N-methyl-pyrrolidiniumiodid (EMPI)	59
8.2	Synthese von N-Ethyl-N-methyl-pyrrolidiniumhydroxid (EMPOH)	59
8.3	Synthese von EMPBOX	60
8.3.1	Analytik	60
8.4	Elektrochemische Charakterisierung von EMPBOX	62
8.4.1	Zyklische Voltammetrie	62
8.4.2	CV nach Jow	63
8.4.3	Leitfähigkeit	67
8.5	Kondensatoren	68
8.5.1	Spannungsabfall	69
8.5.2	Impedanzmessungen	69
8.5.3	Zyklisierungen	71
8.6	Bewertung	73
9	N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat (DMPTFAc)	75
9.1	Synthese von DMPTFAc	75
9.1.1	Analysen:	76
9.2	Elektrochemische Charakterisierung von DMPTFAc	79
9.2.1	Zyklische Voltammetrie	79
9.2.2	Chronoamperometrische Messungen	83
9.2.3	Leitfähigkeit	87
9.3	Kondensatormessungen	93
9.3.1	Imprägnierung	93
9.3.2	Spannungsabfallmessungen	93
9.3.3	Impedanzmessungen	94
9.3.4	Zyklisierungen	99
9.4	Bewertung	101

10	N,N-Dimethylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoracetato)borat (DMPBTFAc)	103
10.1	Synthese von DMPBTFAc	103
10.1.1	Analysen	104
10.2	Elektrochemische Charakterisierung von DMPBTFAc	107
10.2.1	Zyklovoltammetrie nach Jow an Pulverelektrode	113
10.2.2	Leitfähigkeit	116
10.3	Kondensatormessungen	117
10.3.1	Imprägnierung	117
10.3.2	Spannungsabfall	117
10.3.3	Impedanzmessungen	118
10.3.4	Zyklisierungen	121
10.3.5	Untersuchung der Elektrolytveränderung im Kondensator	122
10.4	Bewertung	127
11	Tetraethylammoniummethansulfonat (TEAMeSO)	129
11.1.1	Analysen	129
11.2	Elektrochemische Charakterisierung von TEAMeSO	130
11.2.1	Zyklische Voltammetrie	130
11.2.2	Leitfähigkeit	132
11.3	Kondensatormessungen	132
11.3.1	Imprägnierung	132
11.3.2	Spannungsabfallmessungen	132
11.3.3	Impedanzmessungen	133
11.4	Bewertung	135
12	Asymmetrisches Borat auf Basis von Tetrafluoroborat und Tetrakis(trifluoracetato)borat	137
12.1	Analysen	137
12.2	Bewertung	141
13	Messungen zur Abhängigkeit der Kapazität von der Ionengröße	143
13.1	Fazit	149

14 Zusammenfassung.....	151
15 Literatur.....	155
Abbildungsverzeichnis.....	163
Tabellenverzeichnis.....	167
Anhänge .....	169
Anhang A: Akronyme und Symbole.....	169
Anhang B: Messprogramme BaSyTec.....	172
Anhang D: Massenspektren.....	173



# 1 Einleitung

In den 90er Jahren kam es zu einem Durchbruch in der Mikroelektronik. Eine immer größere Leistungsfähigkeit dieser Technik machte ihren Einsatz in immer mehr Bereichen möglich. Die gleichzeitige Miniaturisierung erweiterte die Einsatzmöglichkeiten zusätzlich. Laptops und Handys traten ihren Siegeszug an, immer mehr Regel- und Sicherheitssysteme belasteten das Bordnetz der Automobile. Für diese neuen Techniken werden immer energiereichere und leistungsstärkere Energiespeicher benötigt. Mit diesem Fortschritt konnten die Energiespeichersysteme nur teilweise Schritt halten.

Gleichzeitig stieg das Umweltbewusstsein, alternative Energiequellen wurden gefordert, immer strengere Abgasverordnungen und Förderprogramme für abgasfreie (-arme) Automobile (z.B. Zero Emission Vehicle Programm, Kalifornien) traten in Kraft.

Auch diese Technologien stellen neue und hohe Anforderungen an Energiespeicher. Da die Nutzung von Sonnen- und Windkraft, die zunehmend erschlossen werden, eine stark schwankende Leistung liefert, werden Energiespeicher benötigt, die diese Schwankungen ausgleichen können. Die Wiedergewinnung der kinetischen Energie beim Bremsen (regeneratives Bremsen) benötigt einen Energiespeicher, der schnell geladen werden kann. Mit Batterien oder Brennstoffzellen betriebene Fahrzeuge brauchen hohe Leistungen zum Beschleunigen.

Die klassischen Stromspeicher, Akkumulatoren (Bleiakku, NiCd, NiMeH und Lithiumionenakku), besitzen zwar eine hohe Energiedichte, können aber nur eine begrenzte Leistung abgeben. In vielen der oben genannten Anwendungen werden jedoch kurzzeitig hohe Leistungen benötigt, z.B. Funkimpuls beim Handy ( $560 \mu\text{s}$ ,  $1.5\text{-}2.0 \text{ A}$ ), Beschleunigen von Fahrzeugen. Bei solche Leistungsspitzen wird viel Energie verschwendet (IR-Drop<sup>1</sup>, Voltage Delay<sup>2</sup>), was die Lebensdauer der Batterie verringert.

---

<sup>1</sup> Akkus haben einen relativ hohen Innenwiderstand, an denen ein Teil der Spannung abfällt. Dies macht sich bei hohen Strömen besonders bemerkbar.

<sup>2</sup> Bei hohen Strömen bildet sich in der SEI (Solid Electrolyte Interface, eine Schutzschicht auf der Anode von Lithiumionenakkus) ein Konzentrationsprofil aus. Dies führt zu einem Spannungsverlust der Zelle, der sich nur langsam wieder zurückbildet. In manchen Fällen wird die Schicht dabei beschädigt, die Neubildung der Schicht verbraucht einen Teil der Kapazität der Batterie. [1, 2, 3]

Noch schlechter sind diese Batterien geeignet, anfallende Energie (z.B. beim Bremsen) aufzunehmen, da der maximale Ladestrom einer Batterie in etwa bei  $1 C^3$  liegt [4].

Durch diesen Bedarf an Energiespeichern wurde eine Forschungswelle an den unterschiedlichsten Speichersystemen initiiert. Das Spektrum reicht von Schwungradspeichern über Druckluft bis zu Doppelschichtkondensatoren [5].

Doppelschichtkondensatoren besitzen eine hohe Leistungsdichte, hohe Effizienz und lange Lebensdauer. Sie schließen mit ihren Eigenschaften die Lücke zwischen den klassischen Kondensatoren und den Batterien (siehe Ragone Plot, Abbildung 1).

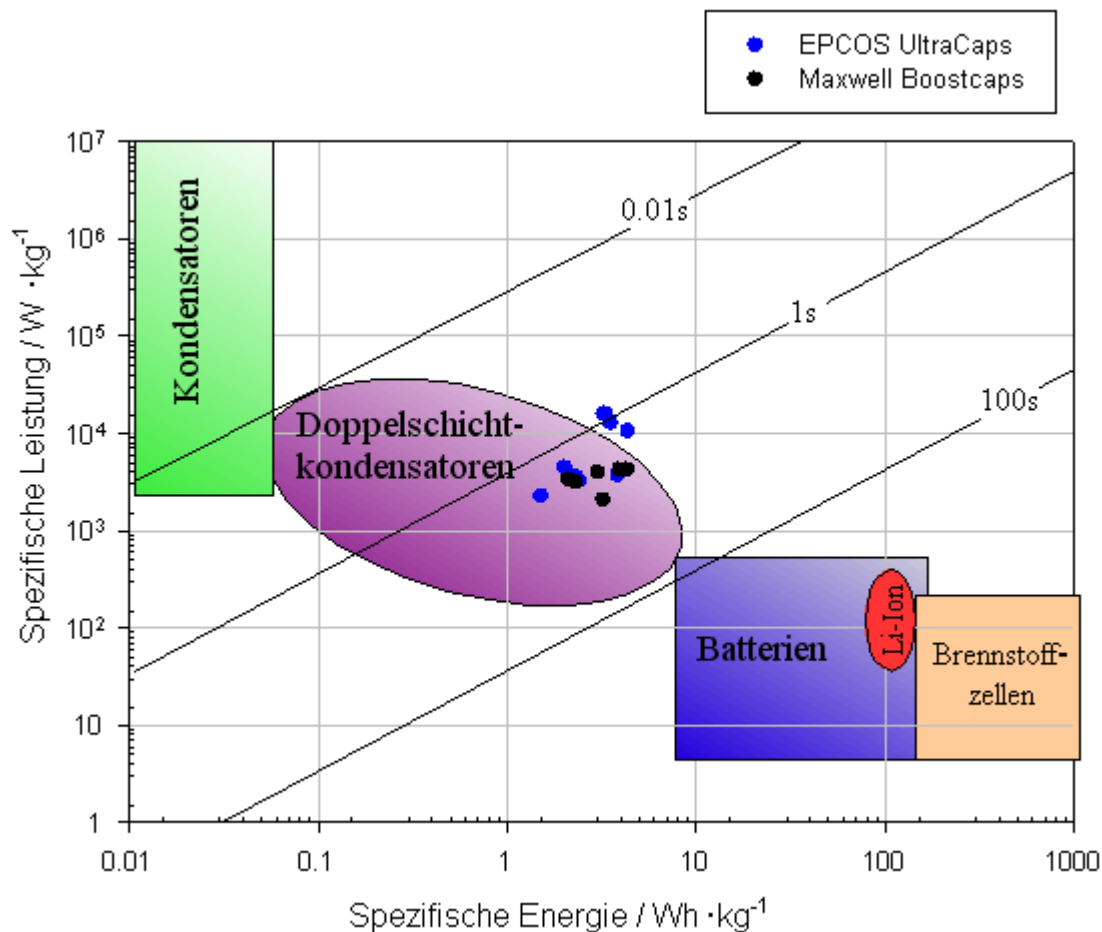


Abbildung 1: Ragone Plot Stromspeicher.

Aufgrund ihrer Lage im Ragone Plot, hohe Leistungsdichte bei mittlerer Energiedichte, sollen Doppelschichtkondensatoren in der Elektrotraktion [6,7,8], bei den neuen 42 V Bordnetzen in Automobilen [9,10] und bei Handys [11,8] eingesetzt werden, um auftretende Leistungsspitzen zu puffern und so die Energiespeicher (Akkumulatoren) zu schonen und die Performance zu steigern.

<sup>3</sup> C ist eine zur Kapazität relative Stromangabe und ist Definiert als (Kapazität der Batterie)/1h.





**Abbildung 2: VW HY.POWER beim Überqueren des Simplon Pass.**

Doppelschichtkondensatoren werden aber auch als eigenständige Energiespeicher diskutiert bzw. eingesetzt. So können sie zum Ausgleich von Leistungsschwankungen bei der Solarstromgewinnung [12] und für das regenerative Bremsen eingesetzt werden [13, 14].



**Abbildung 3: Ultracapbus und eines der verwendeten Kondensatormodule.**

Damit die Doppelschichtkondensatoren sich auf dem Markt durchsetzen können, müssen jedoch bei mindestens gleichbleibender Leistung die Kosten gesenkt werden. Aber auch der Konkurrent der DLC's, die Batterie, erreicht immer höhere Leistungen. Somit ist es notwendig nach Technologien zu suchen, die einen leistungsfähigeren Doppelschichtkondensator mit geringeren Kosten ermöglichen. Um die geforderte höhere Energiedichte zu erreichen, muss die Spannung der Kondensatoren erhöht werden. Dies ist mit den momentan verwendeten Elektrolyten nicht möglich. Außerdem enthalten viele der Kondensatoren Acetonitril als Lösungsmittel [15], was hinsichtlich der Sicherheit

## **1 Einleitung**

---

bedenklich ist, da im Brandfall oder bei Erhitzung giftige Gase (Cyanwasserstoff, Stickstoffoxide) freigesetzt werden können [16]. Um Acetonitril zu ersetzen, benötigt man (neue) Salze mit einer hohen Löslichkeit und Leitfähigkeit.

Ziel dieser Arbeit war es, ein Salz mit ausreichender Löslichkeit und Spannungsfestigkeit zu finden und damit einen acetonitrilfreien Elektrolyten mit hoher Leitfähigkeit zu entwickeln.

## 2 Kondensatoren

In einem Kondensator wird die Energie durch Ladungstrennung gespeichert. Dabei kommt es zu keiner Energieumwandlung, die elektrische Energie wird als potentielle Energie gespeichert. Die Möglichkeit, elektrische Energie in einem Kondensator zu speichern, ist seit 1745 bekannt, das verwandte Phänomen der Reibungselektrizität schon seit mehr als 2000 Jahren [8, Kap.1]. In beiden Fällen handelt es sich um eine Abweichung von dem in homogenen Phasen gültigen Prinzip der Elektroneutralität.

Während bei Batterien die Energie in Form von chemischer Energie gespeichert wird und somit bei Ladung und Entladung Faradaysche (elektrochemische) Prozesse ablaufen, findet im Kondensator nur eine Ladungstrennung entsprechend der angelegten Spannung statt, es kommt zu keinen chemischen Veränderungen.

### 2.1 Grundlagen und Definitionen

Im Buch „The Art of Electronics“ von P. Horowitz und W. Hill wird ein Kondensator als: “A capacitor ... is a device that has two wires sticking out of it and has the property  $Q=C*U$ .”<sup>4</sup> definiert [17]. Dies ist die Grundgleichung eines Kondensators. Sie besagt, dass die Ladung eines Kondensators proportional zur angelegten Spannung ist. Der Proportionalitätsfaktor  $C$  ist die Kapazität des Kondensators.

$$C = \frac{Q}{U} \quad \text{Gleichung 1}$$

Die Energie  $E$ , die in einem Kondensator speicherbar ist [8, Kap.15], ergibt sich aus

$$E = \int_0^1 \frac{\lambda \cdot Q}{C} Q \cdot d\lambda \quad \text{Gleichung 2}$$

Hierbei ist  $\lambda$  eine Laufzahl mit dem Wertebereich von 0 bis 1. Durch Integration erhält man

$$E = \frac{Q^2}{2 \cdot C} \quad \text{Gleichung 3}$$

und mit Gleichung 1

---

<sup>4</sup> Ein Kondensator ist ein Gerät aus dem zwei Kabel führen und das die Eigenschaft  $Q=C*U$  hat.

$$E = \frac{C \cdot U^2}{2} \quad \text{Gleichung 4}$$

Die Energiemenge, die man in einem Kondensator speichern kann, wächst also bei gegebener Kapazität quadratisch mit der anlegbaren Spannung. Das für die Anwendungen wichtigere Maß ist die auf Masse (Gewicht) bzw. Volumen bezogene Energiedichte  $\hat{E}$  (Gleichung 5)

$$\hat{E}_m = \frac{E}{m_{\text{Kondensator}}} \quad \text{Gleichung 5}$$

Eine analoge Definition gibt es für die volumenbezogene Energiedichte  $\hat{E}_v$ .

Die elektrische Leistung  $P$  ist definiert als das Produkt von Strom  $I$  und Spannung  $U$  (Gleichung 6 [8]).

$$P = I \cdot U \quad \text{Gleichung 6}$$

In einem Kondensator hängt die Spannung vom Ladezustand ab. Entlädt man einen Kondensator also über einen konstanten Widerstand, so wird sich die Spannung und damit auch der Strom mit der Zeit ändern. Somit ist die Leistung eines Kondensators von dem Ladezustand und den Entladebedingungen abhängig. Diese sind deshalb bei einer Leistungsangabe mit anzugeben.

$$P = I_{(t)} \cdot U_{(t)} \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Leistung lässt sich mit Gleichung 1 bzw. 8 auch nur strom-, bzw. spannungsabhängig angeben (Gl. 9 bzw. 10)

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} \quad \text{Gleichung 8}$$

$$P = I_{(t)} \cdot \frac{Q_{(t)}}{C} \quad \text{Gleichung 9}$$

$$P = C \cdot U \frac{dU}{dt} \quad \text{Gleichung 10}$$

Eine übliche Leistungsangabe beruht auf einer Entladung des Kondensators bei konstantem Strom ( $\Delta I_{(t)}=0$ ).

Damit ergibt sich für die Leistung

$$P = I \cdot U_{(t)} \quad \text{Gleichung 11}$$

Da die Spannung  $U_{(t)}$  vom Ladezustand  $Q_{(t)}$  abhängt (Gl. 1), kann man Gleichung 11 folgendermaßen umformen:

$$Q_{(t)} = Q_{(t=0)} - \int_0^t I \cdot dt \quad \text{Gleichung 12}$$

$$U_{(t)} = \frac{Q_{(t)}}{C} = \frac{Q_{(t=0)} - \int_0^t I \cdot dt}{C} \quad \text{Gleichung 13}$$

$$P = I \cdot \frac{Q_{(t=0)} - \int_0^t I \cdot dt}{C} \quad \text{Gleichung 14}$$

$P$  gemäß Gleichung 14 ist somit die Leistung eines Kondensators, der mit einem konstanten Strom entladen wird [8, Kap. 15].



**Abbildung 4: Ersatzschaltbild für die Berechnung von  $P_{max}$ .**

Um die maximale Leistung eines Kondensators zu bestimmen (Gleichung 15), muss der elektrochemische Serien-Widerstand  $R_{ESR}$  (Abbildung 5) bekannt sein. Dieser ist die Summe aller im Kondensator auftretenden Widerstände, wie Elektrolytwiderstand und Polarisationswiderstände der Elektroden, wobei angenommen wird, dass diese in Reihe geschaltet sind. Mit diesem Ersatzschaltbild erhält man für die maximale Leistung eines Kondensators [8, S. 452ff]:

$$P_{max} = \frac{U_i^2}{4 \cdot R_{ESR}} \quad \text{Gleichung 15}$$

$$\text{mit } U_i = U - I \cdot R_{ESR} \quad \text{Gleichung 16}$$

Die gewichtsbezogene Leistungsdichte ist analog der Energiedichte definiert (Gleichung 5).

## 2.2 Kondensatortypen

Eine Übersicht über die verschiedenen Kondensatortypen ist in Tabelle 1 gegeben. Diese lassen sich in zwei Klassen einteilen: Erstens solche, in denen das Medium zwischen den Elektroden nicht aktiv an der Energiespeicherung beteiligt ist (A) und solche, bei denen

dies der Fall ist (B). Kondensatoren der Klasse (A) werden gewöhnlich als Plattenkondensatoren bezeichnet.

Typ	Basis der Energiespeicherung	Klasse	Beispiele
Vacuum	Elektrostatisch	A	Mica, Mylar, Papier Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Dielektrikum			
Oxid elektrolytisch			
Doppelschichtkondensator	Elektrostatisch (Ladungstrennung in Doppelschicht)	B	Aktivierter Kohlenstoff
Redox Oxidschicht	Faradayisch (Pseudokapazität)		RuO <sub>x</sub> , IrO <sub>x</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Redox Polymerfilm			Polyanilin, Polythiophen
Gelöste Redoxsysteme			Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> / Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> V <sup>2+</sup> / V <sup>3+</sup> / VO <sup>2+</sup>

**Tabelle 1: Kondensatortypen aus [8], überarbeitet.**

Obwohl die letzten drei Systeme die Energie partiell mittels Redoxreaktionen speichern wie Batterien werden sie trotzdem meist zu den Kondensatoren gezählt, da sie eher deren Eigenschaften zeigen [Siehe 8, Kap. 10 ff].

### 2.2.1 Plattenkondensatoren

Plattenkondensatoren bestehen aus zwei Elektroden (-platten), die idealerweise weder elektronisch noch ionisch leitend verbunden sind. Für die Kapazität eines solchen Kondensators gilt Gleichung 17.

$$C = \epsilon \cdot \epsilon_0 \frac{A}{d} \qquad \text{Gleichung 17}$$

Plattenkondensatoren werden hauptsächlich anhand ihres Isolationsmaterials zwischen den Platten, dem sogenannten Dielektrikum, unterschieden. Die ersten Kondensatoren dieser Art benutzten Glas, Papier oder Luft als Dielektrikum [8], später kam eine Reihe von Kunststoffen, Keramiken und anderen Isolatoren hinzu. Eine gute Übersicht über die verschiedenen Isolatoren und Kondensatoren geben Horowitz und Hill [17].

Obwohl das Dielektrikum nicht aktiv an der Energiespeicherung beteiligt ist, bestimmt es hauptsächlich die Eigenschaften des Kondensators. Seine Spannungsfestigkeit bestimmt die maximale Spannung und den auftretenden Leckstrom. Je dünner er aufgrund seiner elektrischen und mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden kann, umso höher ist die

erreichbare Kapazität (Gleichung 17). Des weiteren gilt, je höher die relative Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums umso höher ist die erreichbare Kapazität.

Begrenzt wird die Kapazität der Plattenkondensatoren hauptsächlich durch die geringe erreichbare Oberfläche der Elektroden.

Eine Besonderheit stellen die Elektrolytkondensatoren, wie der Tantalexid- und der Aluminiumoxidkondensator, dar. Diese haben ein sehr dünnes Dielektrikum aus Metalloxiden. Durch das dünne (ca. 0.1  $\mu\text{m}$ ) Dielektrikum mit hoher relativer Dielektrizitätszahl (6-8 für Aluminiumoxid, ca 27 für Tantalexid) sind hohe Kapazitäten möglich. Der Elektrolyt, mit dem die Zelle getränkt ist, hat die Aufgabe, eine zum Beispiel durch einen Spannungsdurchschlag beschädigte Oxidschicht zu regenerieren oder sie bei Inbetriebnahme zu bilden. Derartige Kondensatoren werden polar betrieben. [18]

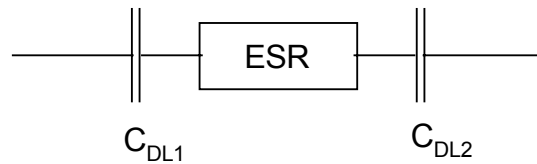
Plattenkondensatoren erlauben eine sehr hohe Lade- und Entladegeschwindigkeit von einigen  $\mu\text{s}$  in wenigen ms [19].

### 2.2.2 Doppelschichtkondensatoren

Der erste Doppelschichtkondensator wurde 1957 von Becker [20] patentiert.

Bei einem Doppelschichtkondensator (DLC) ist der Elektrodenzwischenraum mit einem ionischen Leiter, wie einer Elektrolytlösung oder einem ionisch leitendes Polymer, gefüllt. An der Grenze zwischen elektronischem und ionischen Leiter bildet sich, außer am Punkt der Nullladung (point of zero charge), eine Doppelschicht aus. Eine solche Doppelschicht hat, solange es zu keiner Faradayschen Reaktion kommt, die Eigenschaften eines Kondensators. Die Doppelschicht hat eine spezifische Kapazität im Bereich von 10 bis 25  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [21]. Diese hohe Kapazität derartiger Kondensatoren wird dadurch erreicht, dass der Abstand zwischen den „Platten“  $d$  auf wenige Angström verringert wird (Gleichung 17). Durch den Einsatz von porösen Karbonelektroden, die eine spezifische Oberfläche von 1000  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  bis 2000  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [8] besitzen, werden damit sehr hohe massenbezogene Kapazitäten von 100 [10] bis 250 F/g [8] erreicht (vgl. Gleichung 17).

Durch die Kombination zweier C-Elektroden, die in einen Elektrolyten (Lösungsmittel und gelöstes Salz) tauchen, erhält man schließlich einen Kondensator, dessen Ersatzschaltbild in Abbildung 5 wiedergegeben ist.

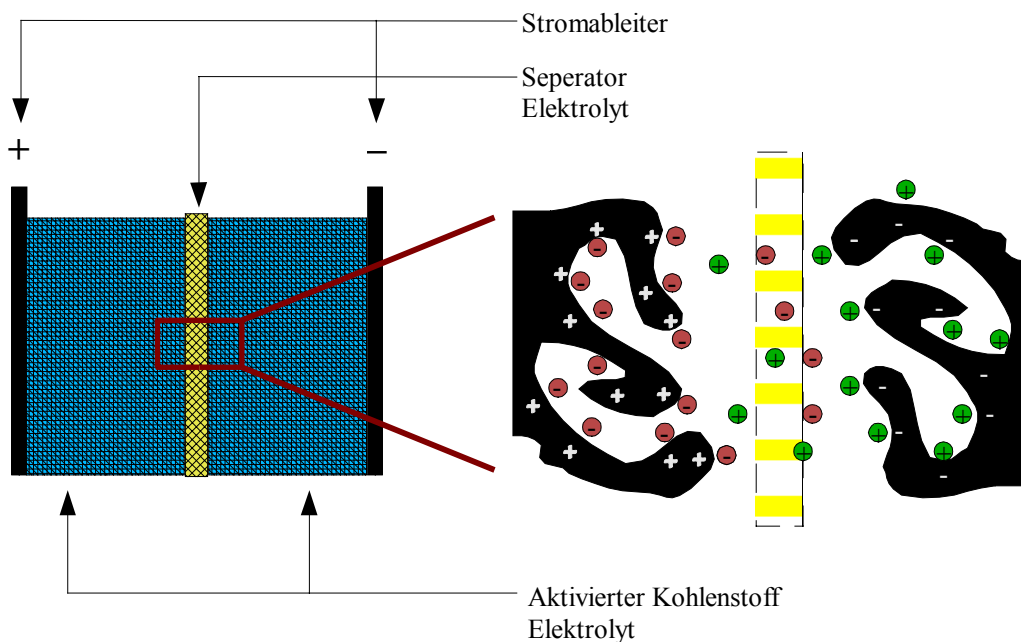


**Abbildung 5: Ersatzschaltbild für einen DLC. Entnommen aus [10]**

Da für Serienschaltungen von Kondensatoren die Gleichung 18 gilt, ist so nur  $\frac{1}{4}$  der Kapazität, also ca. 25-60 F/g, erreichbar.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad \text{Gleichung 18}$$

Die Verwendung von Elektrolyten begrenzt die an den Kondensator anlegbare Spannung auf dessen Stabilitätsbereich. So sind in wässrigen Systemen nicht mehr als 1.4 V [8, S.347], in organischen zur Zeit etwa 2.5 V [10] möglich. Dies begrenzt die Energiedichte eines solchen Kondensators stark, da die gespeicherte Energie quadratisch mit der Spannung steigt (Gleichung 4). Aus diesem Grund werden bevorzugt organische Elektrolyte verwendet. Da der Elektrolyt aber auch für den Stromtransport zwischen den beiden Kondensatoren (Abbildung 5) verantwortlich ist, wirkt sich die relativ geringe Leitfähigkeit organischer Elektrolyte ( $20\text{-}50 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  [22]) im Vergleich mit wässrigen (bis  $850 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  [22]) negativ auf den ESR aus. Ein höherer Innenwiderstand bewirkt aber eine Verringerung der maximalen Leistung des Kondensators (Gleichung 15). Dies wird bisher nur teilweise durch die höhere Spannung kompensiert.



**Abbildung 6: Skizze eines Doppelschichtkondensators.**



Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten eines Doppelschichtkondensators im Einzelnen besprochen.

### **Der Stromableiter**

Der Stromableiter dient als Grundlage für das aktive Elektrodenmaterial und stellt die elektrische Verbindung her. Er muss neben einer guten Leitfähigkeit und Bearbeitbarkeit vor allem elektrochemisch inert sein. Meist wird Aluminium eingesetzt, das durch eine Oxidschicht passiviert ist. Einige Salze greifen diese Oxidschicht an, was zu einer Korrosion des Stromableiters führt und den Kondensator zerstört.

### **Das Elektrodenmaterial**

Als aktives Elektrodenmaterial werden aktivierte Kohlenstoffe mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche verwendet. Diese unterscheiden sich je nach Precursor und Herstellungsmethode. Neben der unterschiedlichen spezifischen Oberfläche von bis zu  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [23] unterscheiden sie sich in Art und Konzentration der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, elektrische Leitfähigkeit und Benetzbarkeit [24]. Der ideale Kohlenstoff ist gut elektronisch leitend, mit dem Elektrolyten benetzbar und weist eine möglichst hohe Oberfläche auf. Die funktionellen Gruppen auf dem Kohlenstoff sind meist oxidisch, einige von ihnen, z.B. Chinon/Hydrochinon, sind in der Lage, Energie in Faradayschen Reaktionen zu speichern. Bis zu 10 % der Ladung in einem Doppelschichtkondensator wird in ihnen gespeichert [8].

Weitere Parameter des Kohlenstoffes, welche die Leistung des Kondensators bestimmen, sind die Dicke der Kohlenstoffschicht und die Porengrößenverteilung. Beide Faktoren beeinflussen die Frequenzabhängigkeit der Kapazität. Je dicker die Kohlenstoffschicht auf den Stromableiter aufgebracht wird, desto länger werden die Diffusionswege für den Elektrolyten und die Zeitkonstante  $\tau$  steigt [25].

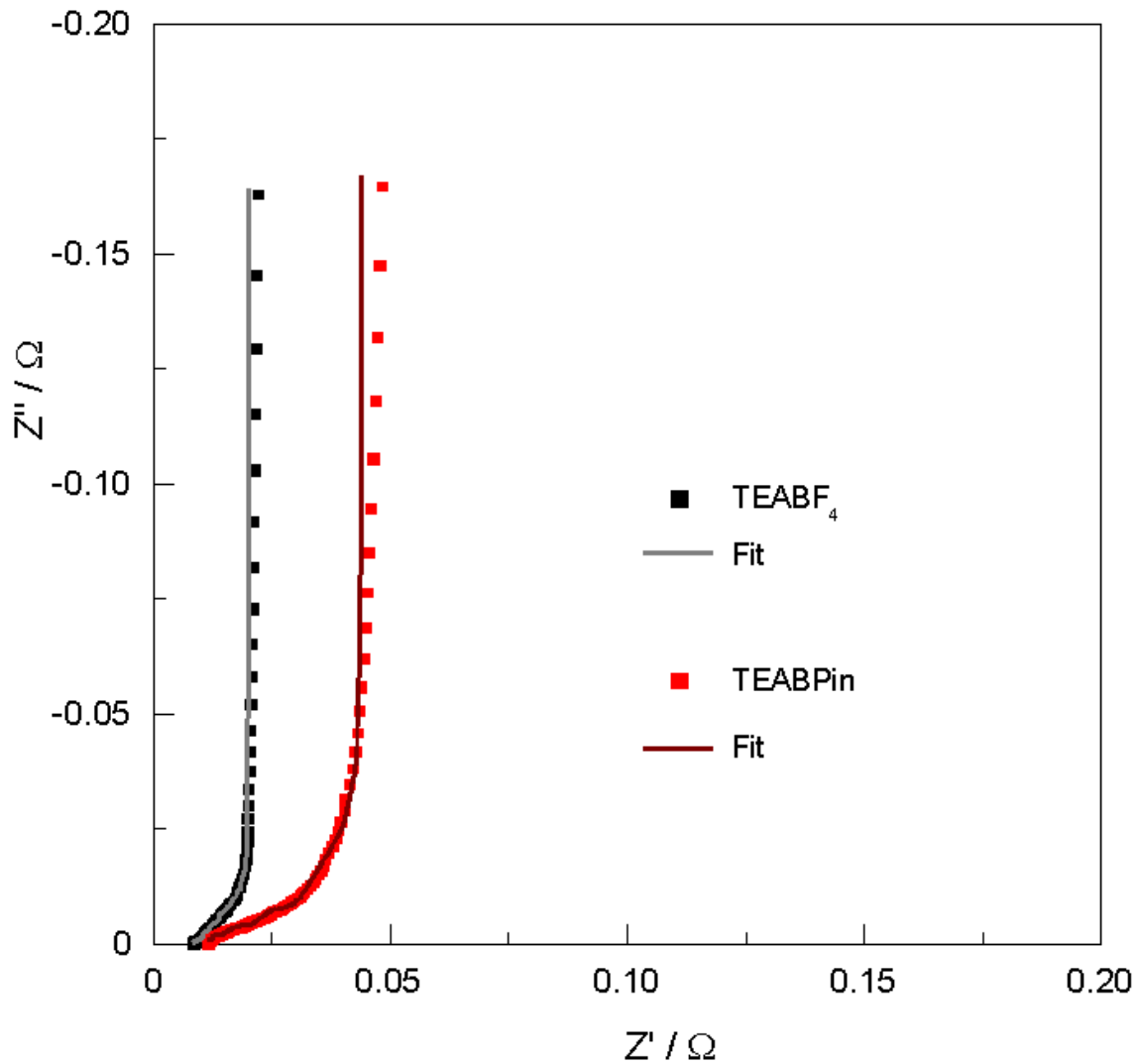


Abbildung 7: Impedanzspektren von Kondensatoren mit geringer (TEABF<sub>4</sub>) und größerer (TEABPin) Abweichung von Transmissionlinemodell (Fits, fünfgliedrig)

Die Porengröße wird nach IUPAC in Mikroporen ( $d < 2$  nm), Mesoporen ( $d = 2-50$  nm) und Makroporen ( $d > 50$  nm) eingeteilt [26]. Dabei tragen die Mikroporen nur wenig zur Kapazität bei, da in ihnen zum einen keine vollständige Doppelschicht mehr ausgebildet werden kann und zum anderen die Diffusion der Ionen nur noch sehr langsam erfolgt. Die Mesoporen liefern den höchsten Beitrag zur Kapazität, in ihnen kann sich eine vollständige Doppelschicht ausbilden und der Transport der Ionen erfolgt ausreichend schnell. Die Makroporen stellen aufgrund ihres großen Radius nur relativ wenig Oberfläche pro Volumen zur Verfügung und tragen deshalb nur wenig zur Kapazität bei. Sie sind allerdings für den Ionentransport innerhalb der porösen Struktur wichtig [27-32]. Das Vorhandensein verschiedener Porengrößen, die PSD (Pore Size Distribution), führt zu der für DLCs typischen Impedanzkurve, siehe Abbildung 7, die vom Transmissionlinemodell abweicht [33].

### Die Doppelschicht

Entscheidend für die Kapazität eines Doppelschichtkondensators sind die Doppelschichten, die sich an den Elektroden ausbilden. Für diese gibt es drei Modelle: das von Helmholtz, das Modell von Gouy-Chapman und das Stern-Modell.

Dabei beschreibt das Modell nach Stern das System am besten. Es handelt sich dabei um eine Kombination der beiden anderen Modelle, dem nach Helmholtz (Schicht aus Gegenionen) und dem nach Gouy-Chapman (diffuse Gegenionenwolke), die sozusagen die beiden Extremfälle für die Elektrolytkonzentration darstellen. Das Modell beschreibt die Doppelschicht als Kombination aus einer Schicht von Gegenionen in der äußeren Helmholtzschicht und einer anschließenden diffusen Gegenionenschicht. Für  $c \rightarrow \infty$  geht es in das Helmholtz-Modell über, für  $c \rightarrow 0$  in das Gouy-Chapman-Modell [8].

Allerdings berücksichtigt dieses Modell nicht die Adsorption von Ionen auf der Elektrodenoberfläche [34]. Dieser Eintritt von Ionen in die innere Helmholtz Schicht (IHP) wird aber oft beobachtet. Durch die dabei auftretende Verringerung des Abstandes  $d$  „zwischen den Platten“ kommt es zu einer Erhöhung der Kapazität. Bei einer Adsorption kann es zusätzlich noch zu einem teilweisen oder vollständigen Elektronenübergang kommen (Chemisorption), durch den weitere Energie gespeichert werden kann [34].

### Der Elektrolyt

Der Elektrolyt benötigt eine hohe Leitfähigkeit um einen schnellen Transport der Ionen in die Doppelschicht zu ermöglichen und einen geringen Widerstand zwischen den Elektroden zu erreichen. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist eine Funktion vieler Parameter. Sie hängt ab von der Konzentration der Ionen ( $c_+, c_-$ )<sup>(5)</sup>, der Viskosität  $\eta$ (↓), der Dielektrizität  $\epsilon$ (↑), den Stokesradien der Ionen ( $R_+, R_-$ )(↓), der Assoziationskonstanten der Ionen zu Ionenpaaren  $K_A$  (↓) und weiteren Konstanten, welche die Assoziation zu höheren geladenen oder ungeladenen Assoziaten beschreiben. Nach Stokes Gesetz (Gleichung 19), das eine grobe Abschätzung der Beweglichkeit von Ionen erlaubt [35], sollte das Ion einen möglichst kleinen Radius  $r$  haben, damit es von der Viskosität der Lösung  $\eta$  bei einer Geschwindigkeit  $v$  eine möglichst geringe Reibungskraft  $F_R$  erfährt.

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v \quad \text{Gleichung 19}$$

---

<sup>5</sup> Die Leitfähigkeit als Funktion der Ionenkonzentration zeigt ein Maximum, das durch zwei gegenläufige Effekte entsteht. Einerseits steigt mit der Konzentration die Ladungsdichte, andererseits sinkt die Beweglichkeit der Ionen. Die entstehende Kurve wird gut von der Castell-Amis-Gleichung beschrieben (Gleichung 29).

Auch können kleinere Ionen näher an die Elektroden und in kleinere Poren gelangen und so mehr Energie speichern. Ein Salz mit solch kleinen und auch sehr spannungsfesten Ionen wäre Lithiumfluorid. Allerdings ist LiF wegen seiner hohen Gitterenergie nicht löslich. Zusätzlich liegt Lithium wegen seines kleinen Radius in Lösung sehr stark solvatisiert vor. Dies erhöht seinen effektiven Radius [31].

Um eine gute Löslichkeit zu erhalten, muss die Gitterenergie des Salzes und damit sein Schmelzpunkt [66] möglichst klein sein. Die Gitterenergie kann gesenkt werden durch Verwendung größerer Ionen, Delokalisierung der Ladung auf den Ionen und Störung des Gitters durch asymmetrische Ionen. Auf diese Weise kann die Gitterenergie und damit der Schmelzpunkt so weit gesenkt werden, dass man ionische Flüssigkeiten erhält [36].

Um einen möglichst leitfähigen Elektrolyten zu erhalten, muss ein Kompromiss zwischen Ionengröße und Löslichkeit gefunden werden. Die Löslichkeit sollte also möglichst durch Verschmierung der Ladung und Asymmetrie erhöht werden. Eine Verteilung der Ladung erreicht man bei Anionen durch elektronenziehende Substituenten, wie zum Beispiel Fluor, bei Kationen durch elektronenschiebende oder durch eine Verteilung der Ladung über Mesomerie. Zusätzlich zur besseren Löslichkeit wird bei Salzen durch das Einführen von elektronenziehenden Substituenten an den Anionen auch die Spannungsfestigkeit erhöht [37 - 42] und die Assoziationskonstante  $K_A$  verkleinert [41, 43].

Bisher haben wir nur das Salz betrachtet. Flüssige Elektrolyte enthalten aber, außer im Fall von Ionic Liquids, zusätzlich noch Lösungsmittel. Nach Stokes (Gleichung 19) sollte das Lösungsmittel eine möglichst geringe Viskosität  $\eta$  besitzen. Gleichzeitig benötigt man aber eine ausreichend hohe Dielektrizitätszahl um das Salz zu lösen und die Bildung von Ionenpaaren zu hohen Konzentrationen zu verschieben. Diese beiden Bedingungen stehen sich gegenseitig im Wege, da die meisten aprotischen Lösungsmittel hoher DZ eine hohe Viskosität haben. Eine Ausnahme stellen die Nitrile, insbesondere Acetonitril, dar, die jedoch bezüglich ihrer Toxizität bedenklich sind. Um ein Lösungsmittel zu erhalten, das den Anforderungen genügt, verwendet man den „mixed solvent approach“. Dabei wird versucht durch Mischen von Lösungsmitteln hoher und niedriger DZ ein Lösungsmittel niedriger Viskosität und ausreichender DZ zu erhalten. Da die Viskosität von Mischungen meist einen starken, negativen Exzess aufweist [44, 45], während die DZ(x) eher linear verläuft [89], können so Leitfähigkeitserhöhungen von mehr als 100 % bei Raumtemperatur und bis zu 1000 % bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden [46, 47, 48].

Neben der Leitfähigkeit des Elektrolyten ist sein Spannungsfenster von sehr großer Relevanz, da die gespeicherte Energie quadratisch mit der angelegten Spannung wächst. Dabei wird die maximale Spannung vom Stabilitätsbereich des Elektrolyten vorgegeben. An den Elektroden darf keine Faradaysche Reaktion stattfinden, da diese erstens den Kondensator entladen und zweitens die Zersetzungsprodukte (Gase, Redox-Paare, Ablagerungen) den Kondensator zerstören. Auch eine Bildung einer Passivierungsschicht, wie bei Lithiumakkus, ist nicht erlaubt, da diese die Poren verschließt und so den Kondensator zerstört [49].

Zusätzlich zu der hohen Leitfähigkeit und großen Stabilität sollte der Elektrolyt noch einen hohen Flüssigkeitsbereich, einen geringen Dampfdruck, keine Toxizität und einen geringen Preis haben. Alle diese Parameter müssen bei einer Optimierung des Elektrolyten beachtet werden, je nach Optimierungsziel mit unterschiedlicher Gewichtung. Dabei wird je nach Gewichtung ein anderes Ergebnis erhalten werden, da der ideale Elektrolyt, der alle Bedingungen erfüllt, wahrscheinlich nicht existiert.

### **Der Separator**

Der Separator sichert die elektronische Isolation zwischen den beiden Elektroden. In Kondensatoren werden meist dieselben Separatoren wie in Batterien verwendet. Er sollte möglichst porös sein, um die ionische Stromleitung nicht unnötig zu behindern. Übliche Separatormaterialien sind: Papier, Glasfasergewebe und poröse Kunststofffolien [50].

### **2.2.3 Superkondensatoren, Pseudokondensatoren**

Von Pseudokondensatoren spricht man, wenn die Energie nicht mehr (vorwiegend) elektrostatisch gespeichert wird, sondern durch einen Faradayschen Prozess. Damit man aber noch von einer Kapazität sprechen kann, muss Gleichung 1 weiterhin gelten, d.h. die Spannung direkt proportional zur Ladung sein. Dies gilt für eigentlich jede reversible elektrochemische Reaktion am Punkt ihres Halbstufenpotentials. Allerdings ist der Bereich mit ca. 100 mV zu klein. Um diesen Bereich zu vergrößern, müssen Systeme mit mehreren, nahe beieinander liegenden Halbstufenpotentials verwendet werden. Systeme die eine solche Pseudokapazität über einen größeren Spannungsbereich zeigen sind: Rutheniumoxid (1.4 V), Iridiumoxid (1 V), andere Übergangsmetalloxide (W, Co), Interkalationsverbindungen (z.B.  $\text{TiS}_2 / \text{Li}$ ), sowie einige elektronisch leitende, elektrochemisch reaktiver Polymere (z.B. Polyanilin) [8, Kap. 10-12]. Diese Systeme erreichen sehr hohe (Pseudo-) Kapazitäten ( $2000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  [51]).

Da chemische Reaktionen allerdings oft mit Phasenumwandlungen (zumindest aber mit der relativ langsamen Diffusion in Festkörpern im Falle der Elektrointercalation) verbunden sind, sind sie in der Zeitskala der Lade/Entladevorgänge nur partiell nutzbar; außerdem sind sie, wie fast alle elektrochemischen Reaktionen, nie vollständig reversibel [8, S. 245]. Die nicht vollständige Reversibilität der Redoxprozesse führt wie auch bei Batterien zu einer geringeren Lebensdauer des Kondensators. Ein weiterer Nachteil ist die geringere Leistungsdichte derartiger Kondensatoren, die auf die partiell langsameren Entladevorgänge zurückzuführen ist.

### 2.3 Zusammenfassung der DLC-Komponenten

Eigenschaften	Wirkung auf
<b>Elektrodenmaterial</b>	
Porengröße, -verteilung	Kapazität, Frequenzabhängigkeit der Kapazität, $\tau$
Funktionelle Gruppen	Pseudokapazitäten, Benetzbarkeit, Stabilität
<b>Elektrolyt</b>	
Spannungsfenster	Energie, maximale Leistung
Ionengröße	Kapazität, Symmetrie der Ladung, $\kappa$ , Löslichkeit
Leitfähigkeit	ESR, Frequenzabhängigkeit der Kapazität, $\tau$
<b>Separator</b>	
Dicke, Porösität	ESR
<b>Stromableiter</b>	
Spannungsfestigkeit	Energie, Leistung

**Tabelle 2: Wirkung der Komponenten.**

### 3 Ziele der Arbeit

Den Doppelschichtkondensatoren wird erhebliches Potential auf dem Feld elektrischer Kurzzeitenergiespeicher zugeschrieben [6, 15, 52]. Um einen breiten Einsatz erreichen zu können wäre es von Interesse, die Kosten des Elektrolyten durch Verwendung preisgünstigerer Komponenten zu senken und die Energiedichte durch spannungsstabilere Elektrolyte zu steigern. Wegen der Sicherheitsbedenken bezüglich des oft verwendeten Lösungsmittels Acetonitril [15] ist es außerdem sinnvoll, nach einem tauglichen Ersatz dafür zu suchen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, im Rahmen des Projektes „Neuartige Elektrolyte für Energiespeicher, die auf dem Doppelschichteffekt basieren“, in Zusammenarbeit mit den Firmen *EPCOS AG* und *Merck KGaA* einen patentfähigen und ungiftigen Elektrolyten zu entwickeln. Dieser Elektrolyt könnte den momentan von EPCOS verwendeten Elektrolyten ersetzen. Dies ist vor allem in Hinblick auf das gestiegene Umweltbewusstsein und eine eventuelle Gefährdung von Menschen von Interesse.

Dazu müssen Elektrolyte auf der Basis von Lösungsmittelgemischen mit einem ausreichend großen Spannungsfenster benutzt werden, die für den Einsatz in einem DLC geeignet sind, also:

- nicht giftig sind,
- eine hohe Leitsalzkonzentration, auch bei tiefen Temperaturen zulassen ( $>0.9$  mol/L bei  $-35$  °C),
- eine Leitfähigkeit von etwa  $25$  mS/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur ermöglichen,
- einen ausreichend großen Flüssigkeitsbereich besitzen,
- einen niedrigen Dampfdruck aufweisen,
- die Dichtungen nicht beschädigen,
- und einen geringen Preis haben.

Da wir zeigen konnten, dass für den Ersatz von AN gut lösliche Salze benötigt werden, die keine Deckschicht auf den Elektroden bilden, wurde das Augenmerk auf die Entwicklung eines Elektrolyten mit hoher Spannungsstabilität und Leitfähigkeit gerichtet.

#### 3.1 Neue Salze

Da die Löslichkeit von Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in den zur Wahl stehenden Ersatz-Lösungsmitteln zu gering ist, muss beim Wechsel des Lösungsmittels auch ein neues Salz gefunden werden. Dazu sollten neue, möglichst patentfähige Salze synthetisiert und elektrochemisch auf ihre Tauglichkeit bezüglich des Einsatzes in Doppelschichtkondensatoren untersucht werden. Um die Verwendbarkeit abschließend beurteilen zu können, ist allerdings eine sehr hohe Reinheit der Salze erforderlich. Deshalb wurde neben dem Einsatz von günstigen Synthesewegen, welche die Verunreinigungen möglichst klein halten, auch nach effizienteren Reinigungsmethoden gesucht. Dies war also ebenfalls ein Ziel dieser Arbeit. Betont sei hier, dass die Reinigung von Elektrolyten oft unterschätzt wird und in der Regel sehr zeitaufwändig ist, da „elektrochemisch rein“ wesentlich reiner als z.B. „NMR-rein“ ist, da die Oberfläche der Elektroden alle Verunreinigungen verstärkt. So dauerte es z.B. viele Jahre bis die ersten elektrochemisch reinen Li-Salze für Li-Ionenzellen zur Verfügung standen [53]. Arbeiten zur Reinigung eines einzigen Salzes, des LiBOX, laufen derzeit bei mehreren Arbeitsgruppen und dauern schon einige Jahre (Patent: 1999 [54]).

Ursprünglich sollten die neuen Salze aus der Klasse der Spiroborate und Spirophosphate stammen, im Laufe der Arbeiten wurden aber auch nicht zyklische Borate und Nicht-Komplexsalze, wie Triflate und das Trifluoracetat, in die Untersuchungen mit eingeschlossen.

Es wurden also Salze gesucht, die zusammen mit dem Lösungsmittel eine gute Performance zeigen, um sie im weiteren Verlauf der Arbeiten mit einem Lösungsmittelgemisch zu einsatzfähigen Elektrolyten optimieren zu können.

Als Ausgangspunkt für die Suche nach neuen Salzen boten sich die von der Arbeitsgruppe für Lithiumionenbatterien untersuchten Lithiumspiroborate und Phosphate an [3, Kap. 7]. Diese Salze zeigten sogar mit dem Lithiumkation eine gute Löslichkeit und eine ausreichende Stabilität. Somit bestand die Hoffnung, mit diesen Anionen ein Ammonium-, bzw. Imidazoliumsalz mit ausreichender Stabilität, Löslichkeit und Leitfähigkeit für einen Doppelschichtkondensator zu entwickeln. Dies wurde in den Vorarbeiten zu dieser Arbeit getan und die Tetraethylammonium, bzw. 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Salze einiger dieser Anionen, auch neuer, untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die meisten dieser Salze nicht geeignet sind, da sie ihre elektrochemische Stabilität durch eine



passivierende Deckschichtbildung erreichen. Eine solche Deckschicht verschließt die Poren des Kondensators und zerstört ihn somit. Anionen, die eine solche Deckschicht bildeten, waren z.B. das Bissalicylatoborat und die Bisbenzdiolatoborate (un-, mono- oder per-fluoriert).

Deshalb wurde die Suche auf Nichtkomplexsalze wie das Triflat und das Trifluoracetat erweitert. Bei den Komplexsalzen sollte in Zukunft insbesondere in Richtung der asymmetrische Borate mit F-Liganden geforscht werden, da diese einen kleinen Ionenradius mit guter Löslichkeit, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, aufweisen.

## 3.2 Messmethoden

Die klassischen Methoden zur Bestimmung des Spannungsfensters, die lineare, bzw. zyklische Voltammetrie, liefert nur wenig vergleichbare Ergebnisse, vgl. [3, Kap.7] und [66] Dies ergibt sich durch unterschiedliche Stromgrenzen, ab denen eine Zersetzung angenommen wird. Zusätzlich ist oft das Referenzpotential nicht gut definiert, da Pseudoreferenzelektroden oder die stark lösungsmittelabhängige Silberreferenzelektrode verwendet werden oder Diffusionspotentiale nicht vermieden wurden.

Doch selbst mit vergleichbaren Daten wäre eine Vorhersage der Spannungsstabilität im Kondensator noch nicht möglich, da die verwendeten Testelektroden sich chemisch zu stark von den Elektroden des Gerätes unterscheiden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es neben den synthetischen Aufgaben, eine Methode zu finden, mit der verlässliche Vorhersagen zur Stabilität der Elektrolyte im Kondensator möglich sind, ohne dies an diesen direkt zu prüfen. Dazu gehört neben einem geeigneten neu eingeführten Messverfahren auch eine geeignete Referenzelektrode, die ein vom Lösungsmittel unabhängiges, stabiles und reproduzierbares Potential liefert.



## 4 Messmethoden und apparative Ausstattung

In diesem Kapitel werden alle Methoden und die Apparaturen, die zur elektrochemischen Charakterisierung der Salze und deren Elektrolyte verwendet wurden, beschrieben.

### 4.1 Allgemeine apparative Ausstattung

#### 4.1.1 Der Handschuhkasten

Es wird ein Handschuhkasten der Firma *Mecaplex* verwendet. Dieser wird mit Stickstoff 5.0 betrieben und ermöglicht so eine Lagerung und Handhabung der Salze und Lösungsmittel in einer wasser- ( $<2$  ppm) und sauerstoffarmen ( $<40$  ppm) Atmosphäre. Für Arbeiten mit Lithium stand ein Handschuhkasten der Firma *Braun* mit einer Argonatmosphäre zur Verfügung.

#### 4.1.2 Die Thermostatenanlage

Der Thermostat besteht aus einem Thermostatenbad, einem Leistungsverstärker (*Oltronix Power Supply B60-10R*), einer Temperaturregeleinrichtung und einem Kryostaten (*Holzward & Co. HM 90W*) [55].

Als Thermostatenbad dient ein mit Siliconöl (Baysilon® M5, Bayer AG) gefüllter Behälter, der mit einer ca. 20 cm dicken Isolation aus Styropor® isoliert ist, die selbst wieder von einem Polyethylenmantel umgeben ist. Die Oberseite des Behälters ist mit einer Polyacrylplatte abgedeckt, auf der ein Rührer zur Durchmischung des Siliconöls montiert ist. Durch diese Platte ist ein geeichtes Pt-Widerstandsthermometer geführt, das als ein Zweig einer Wheatstone-Brücke geschaltet ist. Über eine Widerstandsdekade kann die Temperatur eingestellt werden, indem man den Widerstand vorgibt, welcher der gewünschten Temperatur entspricht. Die Abweichung zwischen den Widerständen von Dekade (Soll-Temperatur) und Thermometer (Ist-Temperatur) führt zu einem Strom, der an einem Microammeter angezeigt und einem PID-Regler zugeführt wird. Dieser gibt das Steuerungssignal an den Leistungsverstärker, der die variable Heizleistung steuert. Der Heizleistung wird eine konstante Kühlleistung entgegengestellt. Dazu dient ein im Bad versenkter Wärmetauscher, durch den, von dem Kryostaten gekühltes, Ethanol strömt. Am

Kryostaten wird eine Temperatur eingestellt die 5 bis 15 °C unter der Solltemperatur liegt. Die Kühlleistung kann zusätzlich über ein Strömungsventil geregelt werden.

Zur Eichung des Thermometers wurde ein *F250MkII Precision Thermometer* von *Automatic Systems Laboratories* zusammen mit einem kalibrierten *T100-250-D* Pt-Widerstandsthermometer verwendet, das eine Temperaturgenauigkeit von mindestens  $\pm 25$  mK erreicht. Dabei wurde so vorgegangen, dass zuerst eine Temperatur mit den Widerständen, die bei früheren Eichungen ermittelt worden waren, eingeregelt wurde. Dann wurde mittels des geeichten Präzisionsthermometers die tatsächliche Temperatur ermittelt, und der Widerstand an der Dekade verändert, bis die Solltemperatur erreicht wurde und konstant blieb. Diese Prozedur wurde bei allen Temperaturen durchgeführt, bei denen später auch gemessen wurde, also bei 25 °C bis -35 °C in Schritten von 10 °C.

### 4.1.3 Potentiostaten und Impedanzmessgeräte

Für die zyklische Voltammetrie und die Impedanzmessungen standen zwei computer-gesteuerte elektrochemische Messgeräte zur Verfügung. Zum einen ein *IM6* von *ZAHNER Elektrik*, zum anderen ein *Autolab PGSTAT 30* der Firma *Eco Chemie B.V.*<sup>6</sup> Bei beiden Geräten handelt es sich sowohl um Potentiostaten als auch Impedanzmessgeräte.

Das *IM6* ist in der Grundauführung vorhanden. Es besitzt einen Potentialbereich von  $\pm 4$  V mit Pufferverstärker  $\pm 10$  V gegen die Referenzelektrode und  $\pm 12$  V gegen die Gegen-elektrode. Der Strommessbereich reicht von  $\pm 100$  nA bis  $\pm 1$  A in 26 Schritten bei einer Auflösung von mindestens 0.1 % des Messbereiches. Impedanzmessungen sind in einem Frequenzbereich von 10  $\mu$ Hz bis 8 MHz möglich.

Der Potentiostat *Autolab PGSTAT 30* ist mit einem *FRA2* Modul zur Impedanzmessung, einem Multiplexer Modul für Serienmessungen und einem 10 A Booster (*BSTR10A*) ausgestattet. Der Potentiostat selbst hat ein Potentialbereich von  $\pm 10$  V gegen die Referenzelektrode und liefert maximal  $\pm 30$  V im Bezug auf die Gegenelektrode. Die Strommessbereiche reichen von  $\pm 10$  nA bis  $\pm 1$  A in neun Schritten, mit dem *BSTR10A* bis  $\pm 10$  A, mit einer Messgenauigkeit von  $3 \cdot 10^{-3}$  % des Messbereiches. Mit dem *FRA2* Modul sind Impedanzmessungen in einem Frequenzbereich von 10  $\mu$ Hz bis zu 1 MHz möglich.

---

<sup>6</sup> Vertrieb durch Metrohm Ltd.

Die technischen Daten der Potentiostaten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

	<b>IM6</b>	<b>PGSTAT 30</b>
maximaler Strom	3 A	1 A / 10 A ( <i>BSTR10A</i> )
Spannungsbereich	4 V / 10 V	10 V
maximale Spannung	12 V	30 V
Frequenzbereich	$10^{-5} - 8 \cdot 10^{+6}$ Hz	$10^{-5} - 10^{+6}$ Hz

**Tabelle 3: Technische Daten der Potentiostaten.**

### 4.1.4 Lösungsmittel

Für die elektrochemische Charakterisierung der Salze wurden ausschließlich Lösungsmittel der *Selektipurqualität*® von *Merck* verwendet. Um eine Kontamination der Lösungsmittel mit Wasser zu vermeiden, wurden sie im Handschuhkasten aufbewahrt und gehandhabt. Der Wassergehalt der Lösungsmittel wurde mittels Karl-Fischer kontrolliert. In Tabelle 4 sind die Wassergehalte der verwendeten Lösungsmittel aufgelistet.

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Wassergehalt nach Karl-Fischer / ppm</b>
Diethylcarbonat (DEC)	13
Dimethylcarbonat (DMC)	8
Ethylmethylcarbonat (EMC)	9
Ethylacetat (EA)	8
Methylacetat (MA)	11
Propylencarbonat (PC)	6
$\gamma$ -Butyrolacton (GBL)	44
Acetonitril (AN)	74

**Tabelle 4: Wassergehalt der verwendeten Lösungsmittel.**

## 4.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie (Dreiecksspannungsmethode) wird der Strom als Funktion eines Dreieckspotentials gemessen. Diese Methode wird verwendet, um den Stabilitätsbereich des Elektrolyten zu bestimmen. Die Bestimmung des Spannungsfensters wurde im Laufe der Arbeit weiter entwickelt, um bessere Vorraussagen zur Stabilität des Elektrolyten im Kondensator machen zu können.

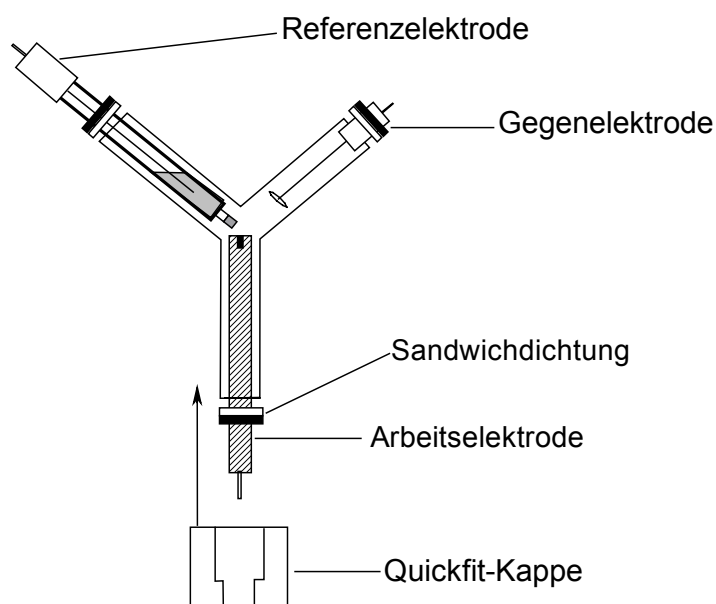
Die zyklischen Voltammogramme wurden mit einer Drei-Elektroden-Anordnung, bestehend aus einer Arbeitselektrode (AE), einer Referenzelektrode (RE) und einer Gegenelektrode (CE), gemessen. Als Materialien für die Arbeitselektrode wurden Platin,

Aluminium und Glaskohlenstoff verwendet. Als CE wurde Platin, entweder als Draht oder als Blech verwendet. Die Referenzelektroden wurden auf das Messproblem angepasst um möglichst kleine störende Diffusionspotentiale zu erhalten, siehe Kapitel 4.2.2.

Die Zyklovoltammogramme wurden, falls nicht anders angegeben, ausgehend von Ruhepotential in anodische Richtung begonnen.

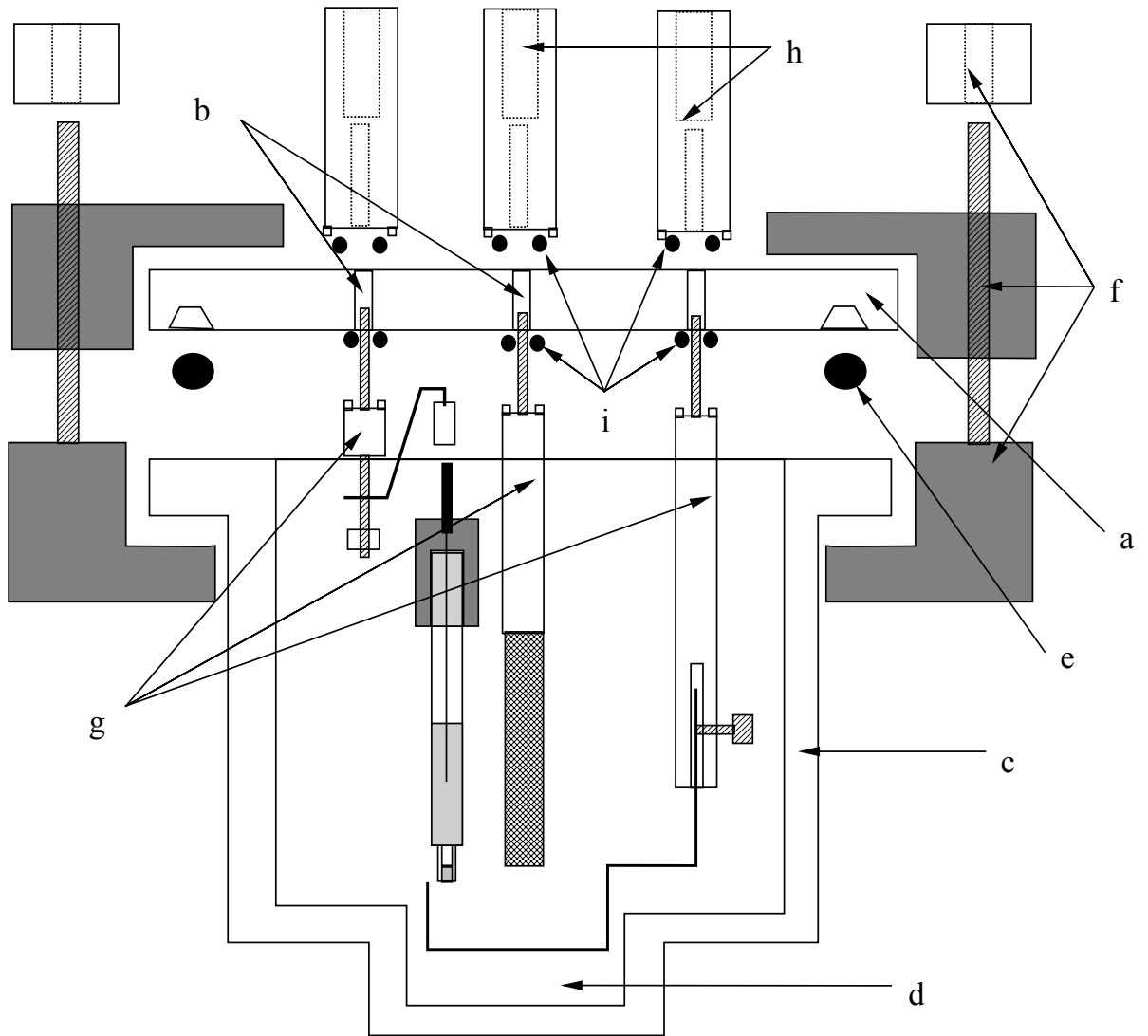
### 4.2.1 Messzellen für CV

Für die CV-Messungen standen 2 verschiedene Zellkonstruktionen zur Verfügung. Eine Y-förmige Zelle mit Quickfitdichtungen (Abbildung 8) und eine Glaszelle mit O-Ringdichtungen (Abbildung 9).



**Abbildung 8: Y-Zelle für CV-Messungen**

Die Vorteile der Y-Zelle sind ein geringes Probenvolumen, ein kleiner Gasraum über der Lösung und ein geringer Abstand zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode. Ihre Nachteile sind die geringere Dichtigkeit der Quickfitdichtungen und die fehlende Evakuierbarkeit. Zusätzlich konnten nur zwei Elektroden (Pt und GC der Firma *BAS*) in dieser Zelle verwendet werden



**Abbildung 9: Glaszelle für CV-Messungen.**

Die Glaszelle besteht aus einem Glasdeckel (a) (Firma *Hellma*) mit Durchbohrungen (b) und einem Glasgefäß (c) mit einer Vertiefung (d) für den Elektrolyten. Deckel und Gefäß werden mit einem O-Ring als Dichtung (e) und Befestigungsringen (f) luftdicht verschlossen. Durch die Bohrungen werden die verschiedenen Elektrodenhalter (g) mit den Anschlüssen für die Bananenstecker (h) verschraubt. Als Dichtungen werden O-Ringe (i) verwendet.

Die Glaszelle benötigt zwar ein größeres Probenvolumen (ca. 15 mL) und weist einen großen Gasraum über der Lösung auf, besitzt aber eine hohe Dichtigkeit und ist evakuierbar. Sie konnte zusätzlich mit einer größeren Auswahl an Arbeitselektroden (siehe Kapitel 4.2.3) bestückt werden.

Meist wurde die Glaszelle verwendet, da sie die bessere Dichtigkeit aufweist.

### 4.2.2 Referenzelektroden (Ref)

Die Referenzelektrode wird benötigt um das Potential an der Arbeitselektrode bestimmen zu können. Genauer gesagt, die Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode. Damit ergeben sich auch schon die Anforderungen, die an eine Referenzelektrode gestellt werden:

- ein bekanntes, gut reproduzierbares und stabiles Potential,
- eine hohe Austauschstromdichte und damit eine geringe Polarisierbarkeit.

Für ein stabiles Potential ist es wichtig, dass sich die Aktivität (Konzentration) der am Redoxprozess beteiligten Spezies nicht ändert. Dazu muss eine ausreichend hohe Konzentration des Redoxpaares vorhanden sein oder besser eine mittels geringer Löslichkeit (Elektrode zweiter Art) oder Komplexbildung konstant gehaltene.

Für Messungen in wässrigen Elektrolyten sind eine Reihe guter Referenzelektroden bekannt, z.B. die Kalomelreferenzelektrode (SCE) und die Ag/AgCl-Referenzelektrode, beide Elektroden zweiter Art. Beide sind jedoch für Messungen in wasserfreien Elektrolyten nicht geeignet, da zum einen ein nicht bestimmbares Diffusionspotential an der Phasengrenze auftritt und die Probe mit Wasser kontaminiert wird (SCE), zum anderen Probleme mit AgCl-Komplexen auftreten. [56]

Als Referenzelektroden in nichtwässrigen Elektrolyten werden in der Literatur die verschiedensten Systeme verwendet. Die Bandbreite reicht von wässrigen Referenzelektroden mit mehreren Elektrolytbrücken (um Kontamination mit Wasser zu minimieren) [57] über Pseudoreferenzelektroden (Pt, Ag – Draht), deren (geringe) Kapazität das Potential bestimmen soll, bis zu Referenzelektroden erster Art (meist Ag/Ag<sup>+</sup> (0.001-0.01 mol/L) in AN) [56].

Eine weitere häufig verwendete Referenzelektrode ist die Li/Li<sup>+</sup> Referenzelektrode. Dabei wird Lithiummetall in einem carbonathaltigen Lösungsmittel als RE verwendet. Diese Elektrode wird aus einem Li-Metallstreifen in dem vorhandenen Argon-Handschuhkasten hergestellt. Sie taucht direkt in die zu messende Lösung ein und wird mit der Spitze nah an der Arbeitselektrode platziert. Um ein stabiles Potential zu erhalten wird Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz zugegeben. Eine solche Elektrode hat, wie in [58] gezeigt, eine recht gute Stabilität. Dabei ist zu beachten, dass Lithium stets mit den organischen Lösungsmitteln reagiert und einen Film bildet. [59, S72ff] Die Konzentration der Lithiumionen in dem Film braucht nicht mit der des zugegebenen Leitsalzes identisch zu



sein. Damit ist aber auch das Potential nicht sicher bestimmt und variiert von Fall zu Fall. Auch die Dicke und der spezifische Widerstand des Films variiert mit der Zusammensetzung des Elektrolyten [1, Kap.3], und damit die Polarisierbarkeit der Lithiumelektrode. Dazu kommt das Problem mit den für unterschiedliche Lösungsmittel unterschiedlichen Solvatationsenergien der Lithiumionen, die ebenfalls zu Potentialverschiebungen führen. [60, 61]

In dieser Arbeit wurden die  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -, die  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ - und die  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Kryptand Referenzelektrode verwendet.

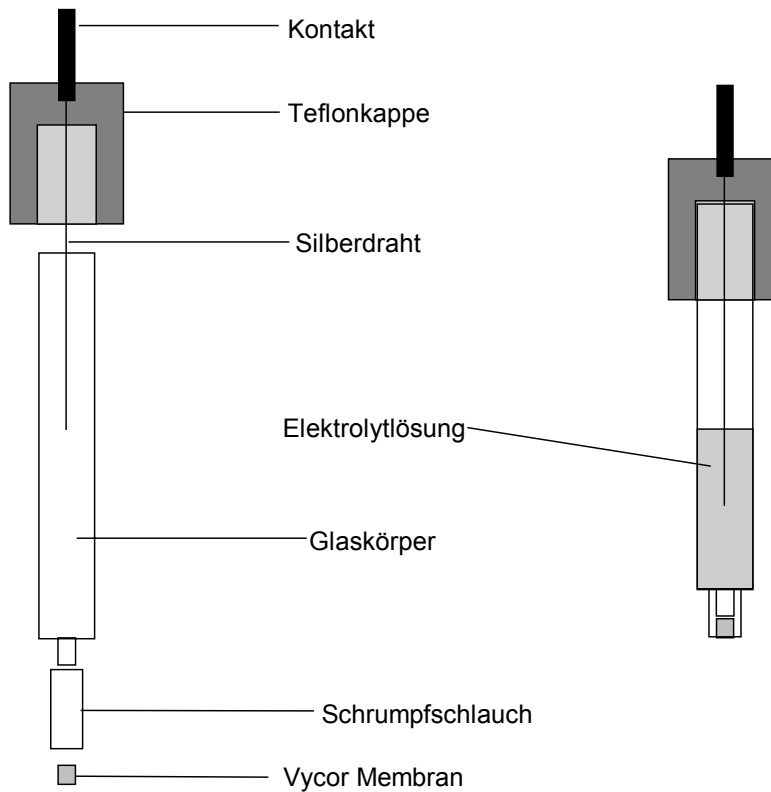
Die Lithiumreferenzelektrode wurde immer dann eingesetzt, wenn die Silberreferenzelektrode wegen einer Niederschlagsbildung nicht verwendet werden konnte. Da Acetonitril an Lithiummetall polymerisiert, wurden für diese Messungen Lösungen in EC/PC 1:1 (Massenverhältnis) erstellt.

Bei der nichtwässrigen Silberreferenzelektrode handelt es sich um das Modell von *BAS*, bestehend aus einem Glasrohr, das sich zu einer Kapillare verengt und dort mit einer Vycor-Membran verschlossen wird und einer Teflonkappe mit einem Silberdraht, der in eine silberhaltige Elektrolytlösung taucht (Abbildung 10). Diese wird aus 1 mL der zu messenden Lösung und 10  $\mu\text{L}$  einer 0.1 molaren  $\text{AgNO}_3$  Lösung in Acetonitril erstellt. Man erhält eine Lösung mit einer Silberionenkonzentration von  $1 \pm 0.2 \text{ mmol/L}$ .

In einigen Fällen bildete das Elektrolytsalz mit den Silberionen einen Niederschlag. In diesen Fällen konnte die Referenzelektrode nicht verwendet werden. Stattdessen wurde dann mit einer  $\text{Li}/\text{Li}^+$  oder später mit der Silber-Kryptandelektrode gemessen.

Da die Referenzelektrode nach Herstellerangabe nicht langzeitstabil ist, muss sie regelmäßig erneuert werden. Dazu wird die Kappe mit dem Silberdraht abgezogen und der Silberdraht mit Aceton p.a. und Milliporewasser gereinigt, mit feinem Schleifpapier abgeschliffen, nochmals mit Milliporewasser abgespült und getrocknet. Der Glaskörper wird entleert und der Schrumpfschlauch mit dem Vycor entfernt, eine neue Vycor-Membran mit einem Schrumpfschlauch an den gereinigten Glaskörper angebracht. Dann werden die Teile in den Handschuhkasten eingeschleust und die neue Vycor-Membran in der zu messenden Lösung eingeweicht. Anschließend wird die silberionenhaltige Elektrolytlösung eingefüllt und der Deckel aufgesteckt. Eine so hergestellte Referenzelektrode wird etwa 2 Wochen benutzt, falls keine Beschädigung der Membran zu erkennen ist. Nach diesem Zeitraum wird eine neu hergestellte Referenzelektrode an einem hochohmigen Voltmeter gegen die benutzte gemessen um zu kontrollieren, ob das

Potential der gebrauchten Referenzelektrode konstant geblieben ist. Bei diesen Messungen wurde festgestellt, dass sich die Potentiale einer neuen und einer benutzten Referenzelektrode innerhalb der zwei Wochen um maximal 800 mV unterschieden und die Potentiale mit der Standzeit stark schwankten [63].



**Abbildung 10: Skizze der Referenzelektrode**

Da das Standardpotential von Silberionen stark lösungsmittelabhängig ist, ändert sich auch das Referenzelektrodenpotential der  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  Elektrode mit dem verwendeten Lösungsmittel [60]. Damit lassen sich Werte, die in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen wurden, nicht vergleichen, insbesondere wenn Lösungsmittelgemische verwendet werden. Eine Lösung für dieses Problem wäre ein Komplexbildner, der die Silberionen vom Lösungsmittel abschirmt und damit ein über die Lösungsmittel weitgehend konstantes Potential ermöglicht [60]. Eine solche Referenzelektrode wurde von Izutsu et al. [61], sowie von Galinski et al. [62] entwickelt und untersucht. Als Komplexbildner (Ligand) für das Silberion wird hier das Diamino-18-krone-6 (*Kryptofix*<sup>®</sup>22) im Molverhältnis 2:1 zu Silber eingesetzt. Dadurch erhält man eine Referenzelektrode, deren Potential nicht nur weniger vom verwendeten Lösungsmittel, sondern auch weniger von der Konzentration der Silberionen abhängt. Siehe auch [63].

Diese  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  Kryptandreferenzelektrode wird wie die Silberreferenzelektrode hergestellt. Befüllt wird sie mit der zu messenden Elektrolytlösung, der 25  $\mu\text{L}/\text{mL}$  einer Stammlösung mit Silbernitrat- ( $c=205 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und Kryptofix<sup>®</sup>22- ( $c=410 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in Acetonitril zugegeben werden.

### 4.2.3 Arbeitselektroden (AE)

Die Stabilität eines Elektrolyten ist auch abhängig von dem Material an der Elektroden. Deshalb wurden verschiedene Elektrodenhalter (Abbildung 11) konstruiert um mit einer möglichst großen Zahl an verschiedenen Arbeitselektrodenmaterialien messen zu können.

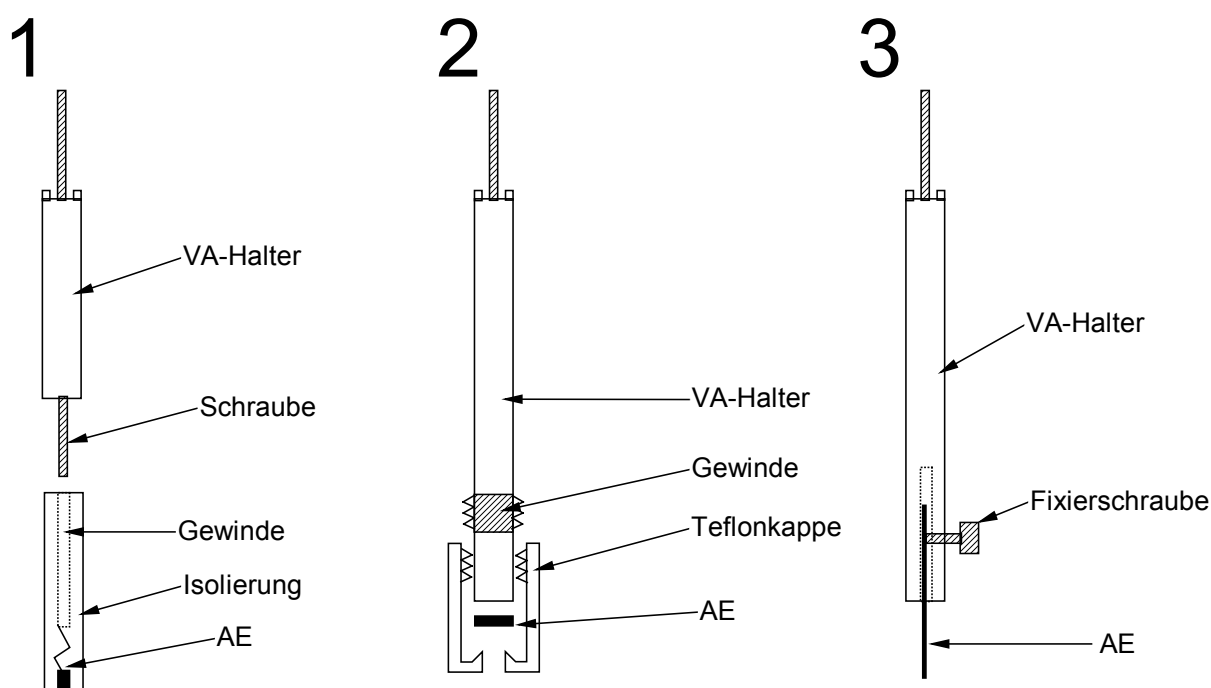


Abbildung 11: Elektrodenhalter für Arbeitselektroden

Der Elektrodenhalter 1 ist für die Elektroden der Firma *Metrohm*, mit einem Teflonmantel und einer Arbeitselektrode mit einem Durchmesser von 3 mm ( $A=0.0707 \text{ cm}^2$ ). Diese Elektroden wurden mit den Materialien Platin (Pt), Glaskohlenstoff (GC) und Aluminium (Al) verwendet. Vor Verwendung wurden diese Elektroden mit einer 1  $\mu$  Diamantsuspension (Struers) poliert und mit Millipore-Wasser und Aceton pa gespült und im Vakuumtrockenschrank bei 65 °C getrocknet.

Um genauere Vorhersagen über die Stabilität der Elektrolyten im Kondensator machen zu können, ist es notwendig, an den im realen System verwendeten Materialien zu messen. Dazu wurde der Elektrodenhalter 2 entwickelt. Mit der Teflonkappe wird ein Plättchen des

Arbeitselektrodenmaterials (Al-Folie bzw. einseitig mit aktiviertem Kohlenstoff beschichtete Al-Folie (AC) von der Firma *EPCOS*) auf den VA-Stahlhalter gepresst. Unten besitzt diese Kappe eine Bohrung von  $5.1 \pm 0.05$  mm, was einer nominellen Elektrodenfläche von  $0.2 \text{ cm}^2$  entspricht. Problematisch an dieser Konstruktion ist die ungenügende Dichtigkeit der Teflonkappe, so dass der Elektrolyt nicht nur die durch die Bohrung ausgesparte Fläche benetzt, sondern auch die restliche AE-Folie und den VA-Halter. Dadurch ist zum einen die Stromdichte nicht mehr genau bestimmbar, zum anderen kann das Lokalelement zwischen AE und Halter zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen. Bei der Messung von Al-Folie wird als Elektrodenfläche nur die durch die Bohrung frei zugängliche Fläche angesehen, da die restliche Fläche aufgrund des geringen Leiterquerschnitts einen nur geringen Teil liefern sollte. Bei der Messung mit AC-Elektroden wurde wegen der Unsicherheit der Flächen auf eine Berechnung der Stromdichten verzichtet. Mit dieser Anordnung wurden insbesondere die Spannungsfenster nach Jow (Kapitel 4.3) bestimmt.

Der Elektrodenhalter 3 ist in zwei Versionen für Drähte mit einem Durchmesser bis 2.5 mm mit einer Bohrung und für Folien und Bleche mit einem Schlitz angefertigt worden. Diese haben den Vorteil, dass kein Lokalelement entsteht, da die Kontaktierung außerhalb des Elektrolyten erfolgt. Allerdings ist die Elektrodenfläche aufgrund der schlecht zu messenden Eintauchtiefe der Elektrode nur ungenau bestimmbar. Die Elektrodenfläche wurde nach den Messungen bestimmt. Der Fehler in der ermittelten Eintauchtiefe wird mit  $\pm 0.5$  mm angenommen. Der Fehler der Fläche beträgt damit ungefähr 10 % (siehe Kap. 9.2.2)

### 4.2.4 Gegenelektroden (CE)

Als Gegenelektroden wurde Platinblech (Pt) und beidseitig mit aktiviertem Kohlenstoff beschichtete Aluminiumfolie (AC) verwendet. Die Elektroden wurden, wie in Abbildung 9 skizziert, gebogen und mit dem Elektrodenhalter 3 außerhalb der Lösung kontaktiert. Als besonders günstig erwies sich die Verwendung der AC-Gegenelektrode, da sie aufgrund ihrer großen Kapazität nur wenig polarisiert wird und so keine Reaktionsprodukte entstehen können, welche die Messung verfälschen. So war die Bestimmung des Spannungsfensters nach Jow nur mit der AC-CE möglich, da die Platin CE nur durch Zersetzung des Elektrolyten den Stromfluss an der AE kompensieren konnte und die dabei entstehenden Produkte das Ergebnis der Messung verfälschen. Ein Beispiel für die

Änderung des Spannungsfensters nach Jow bei Verwendung der Platin-CE ist in [63] aufgeführt.

### 4.3 Bestimmung des Spannungsfensters nach Jow

Bei der Ermittlung des Spannungsfensters mit der klassischen zyklischen Voltammetrie wird ein stark vereinfachtes Modell der Umgebung des Elektrolyten verwendet. So wird bei dem allgemein akzeptierten Verfahren das Spannungsfenster aus der  $j$ - $U$  Polarisationskurve an glatten Elektroden abgelesen. Die anodische und kathodische Grenze wird dabei dort angesetzt, wo die Stromdichte eine definierte Grenze überschreitet. Diese Grenzstromdichte wird von verschiedenen Arbeitsgruppen bei unterschiedlichen Werten gezogen und reicht von  $<10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  bis  $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [65 und Zitate darin]. Dadurch können sich natürlich signifikante Unterschiede in den Spannungsfenstern ergeben. So erhält man bei  $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  für Acetonitril, PC und EC/DMC (1:1 Massenverhältnis) oxidative Spannungsgrenzen von 5.50, 5.80 und 6.69 V. Setzt man das Limit auf  $600 \mu\text{A}$ , so kehrt sich die Reihenfolge um und man erhält: 7.74 V für Acetonitril, 7.42 V für PC und 7.25 V für EC/DMC [66]. Zusätzlich können bei diesem Verfahren nicht die Elektrodenmaterialien verwendet werden, die später in der Zelle eingesetzt werden. Somit können Effekte die an der fraktalen, mit funktionellen Gruppen besetzten Oberfläche der aktivierten Kohlenstoffelektrode auftreten, nicht erfasst werden. Dieses stark vereinfachte Modell, das die elektrochemische Umgebung des Elektrolyten in dem eigentlichen „Gerät“ nicht beachtet, kann zu irreführenden Ergebnissen des Spannungsfensters in Bezug zum Einsatz in realen Zellen führen [67].

#### 4.3.1 Grundlagen

Ein genaueres Bild der Spannungsfestigkeit eines Elektrolyten in einem elektrochemischen Gerät würde eine Messung an den wirklich verwendeten Elektroden liefern. Allerdings haben die Elektroden in Lithiumionenakkus und vor allem die in DLCs verwendeten eine poröse Struktur und damit eine große Oberfläche. Verwendet man eine solche Elektrode, so wird der kapazitive Strom  $I_C$  sehr groß, da die Fläche der Elektrode  $A_E$  sehr groß ist (Gl. 20).

$$I_C = c_p \cdot A_E \frac{dU}{dt} \quad \text{Gleichung 20}$$

Damit ist ein Faradayscher Strom  $I_F$  nicht mehr direkt beobachtbar, da er von einem sehr großen kapazitiven Strom  $I_C$  überlagert wird. Um eine beginnende Zersetzung des Elektrolyten an einer solchen Elektrode zu bestimmen, ist es also nötig, die kapazitiven Anteile von den Faradayschen zu trennen. Da die Kapazität vollständig reversibel ist, während die Faradayschen Prozesse meist irreversibel sind, schlagen Jow et al. eine Analyse der Ladungen, die in einem CV-Scan fließen, vor, um die Faradayschen Anteile zu isolieren. Betrachtet man z.B. einen anodischen Scan (Abbildung 12) zwischen Ruhepotential OCP und dem Umkehrpotential UP, dann bestehen die positiven Ströme  $I_A$  aus einem kapazitiven  $I_C$  und einem faradayschen Anteil  $I_F$ , während die negativen Ströme  $i_K$  nur aus dem reversiblen Anteil  $I_C$  bestehen. Damit gelten Gleichung 21 und 22 für die geflossenen Ladungen

$$Q_A = \int I_C dt + \int I_F dt \quad \text{Gleichung 21}$$

$$Q_K = \int I_C dt \quad \text{Gleichung 22}$$

$$|Q_F| = |Q_A| - |Q_K| \quad \text{Gleichung 23}$$

Damit kann die aufgrund von Faradayschen Prozessen geflossene Ladung  $Q_F$  laut Gleichung 23 bestimmt werden. Ein Ansteigen dieser Ladungsmenge über einen bestimmten Grenzwert könnte also als ein Stabilitätslimit verwendet werden.

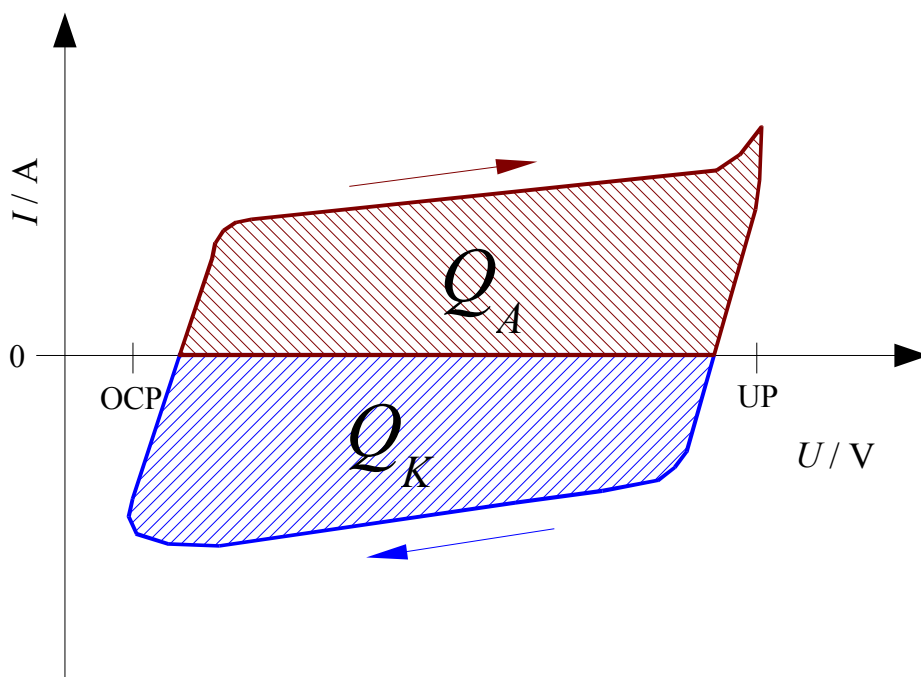


Abbildung 12: Skizze eines anodischen CV-Scans an einer porösen Elektrode.

Allerdings ist die Ladungsmenge  $Q_F$  abhängig von der verwendeten Elektrodenfläche. Diese ist jedoch oft nicht genau bestimm- und reproduzierbar. Deshalb wird der Faradaysche Anteil („faradayic fraction“)  $R$  eingeführt (Gl.24), der nicht mehr von der Elektrodenfläche abhängt. Analog gilt für kathodische Scans Gleichung 25.

$$R = \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{|Q_A|}{|Q_K|} - 1 \quad \text{Gleichung 24}$$

$$R = \frac{|Q_K|}{|Q_A|} - 1 \quad \text{Gleichung 25}$$

Im Idealfall (ohne Faradayschen Reaktion während des CVs) hat  $R$  den Wert 0 und wird, solange die Faradayschen Prozesse vernachlässigbar sind, sehr klein bleiben. Erst beim Einsetzen einer merklichen Zersetzung wird  $R$  ansteigen. Misst man nun Scans bis zu verschiedenen Umkehrpotentialen UP und bestimmt man jeweils  $R$ , kann man  $R$  gegen UP auftragen. In einer solchen Auftragung werden die Stabilitätsgrenzen des Elektrolyten durch ein deutliches Ansteigen des  $R$ -Wertes angezeigt. Jow schlägt als Grenze für die Stabilität des Elektrolyten einen Wert von 0.1 für  $R$  vor [67]. Unsere Messungen zeigten jedoch, dass die entsprechende Spannung in einem Kondensator schon zu einer merklichen Verkürzung der Lebensdauer führt. Deshalb schlagen wir, wie in [63] begründet, ein Stabilitäts-limit von  $R=0.02$  vor.

### 4.3.2 Durchführung

Für die Messungen des Spannungsfensters nach Jow wurde eine Dreielektrodenanordnung aus einer AC-Arbeits Elektrode, einer AC-Gegenelektrode und einer Referenzelektrode verwendet. Die Arbeitselektrode besteht aus einem einseitig mit aktivierten Kohlenstoff beschichteten Aluminiumblättchen mit einem Durchmesser von 7.5 mm und Elektrodenhalter 2 (Abbildung 11). Als Referenzelektrode wurde die  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Referenzelektrode mit und ohne Kryptand verwendet.

Es werden jeweils zehn Zyklen ausgehend vom Ruhepotential an der AE bis zu dem UP gemessen, um sicher einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Anschließend wird das UP um 0.2-0.4 V erhöht und wieder 10 Zyklen gemessen. Zwischen den CV-Messungen wird 120 Sekunden equilibriert um eine etwaige Restladung zu entfernen. Der anodische und der kathodische Ast der Spannungsfensterbestimmung werden dabei getrennt mit einer frischen AE und CE, sowie einem unbelasteten Elektrolyten bestimmt. Damit wird die

Messung zwar sehr arbeits- und zeitaufwändig, durch diese Vorgehensweise werden aber auch zusätzlich reversible Faradaysche Prozesse erkannt, die ohne dies den kapazitiven Prozessen zugeschlagen würden.

Zur Auswertung wird aus den jeweiligen kathodischen und anodischen Ladungsmengen des zehnten Zyklus der Faradaysche Anteil  $R$  berechnet. Da die anlegbare Spannung in einem Kondensator durch die Spannungsdifferenz zwischen Ruhepotential und kathodischer, bzw. anodischer Grenze (je nach dem welche geringer ist) des Elektrolyten bestimmt wird, wurden alle Spannungen bei den Messungen nach Jow et al. auf das Ruhepotential des Elektrolyten an der AC-Elektrode umgerechnet.

Das erhaltene  $R$ - $U$ -Diagramm wird zur Auswertung zusammen mit den zehnten Zyklen der Messungen aufgetragen. Dies geschieht, da der  $R$ -Wert zu irreführenden Ergebnissen führen kann. So würde z.B. eine Reaktion, die zum Verschluss der Poren führt, den  $R$ -Wert nicht erhöhen, aber zu einer deutlich „dünnere“ CV-Kurve führen.

### 4.4 Leitfähigkeit

Die zur Leitfähigkeitsbestimmung verwendete Apparatur besteht aus einem Thermostaten, einer Leitfähigkeitsmessbrücke und bis zu zehn Leitfähigkeitsmesszellen, die mittels eines niederohmigen Tettexschalters angesteuert werden können. Die Leitfähigkeiten der Lösungen wurden in Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes, den verwendeten Lösungsmittelgemischen sowie der Temperatur ermittelt um sie in weiteren Arbeiten optimieren zu können.

#### 4.4.1 Die Leitfähigkeitszellen

Zur Messung der Leitfähigkeiten wurden sechs Kapillarzellen mit einer Zweielektrodenanordnung verwendet (siehe Abbildung 13). Diese besaßen ein Probenvolumen von ca. 3 mL und Zellkonstanten zwischen 27 und 85  $\text{cm}^{-1}$ . Die Zellkonstanten wurden mittels Kreuzzeichnung von Bruglachner, wie in [63] beschrieben, bestimmt.



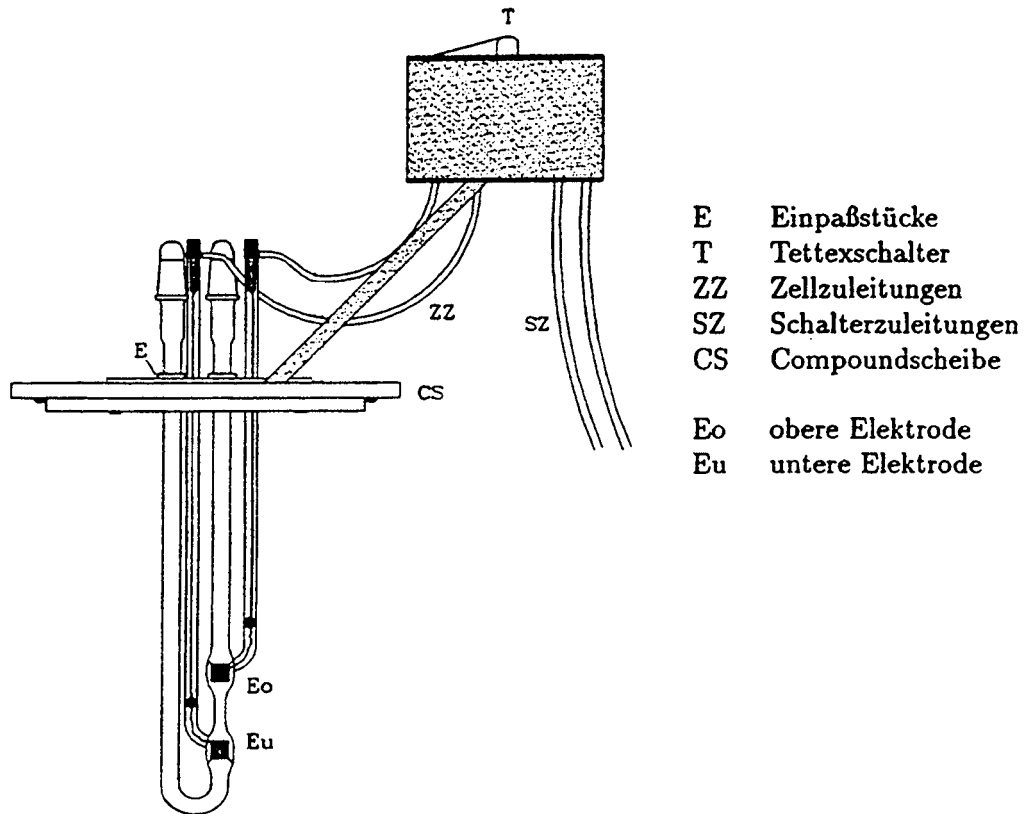


Abbildung 13: Leitfähigkeitsmesszelle Abb. entnommen aus [64]

#### 4.4.2 Die Leitfähigkeitsmessbrücke

Die Leitfähigkeitsmessbrücke besteht aus einer symmetrischen Wheatstonebrücke mit Wagnerschen Hilfszweig, einem Frequenzgenerator, der die Brücke mit einer geeichten Wechselspannung zwischen 30 Hz und 10 KHz speist, und einer Präzisionswiderstandsdekade. Die verwendete Wheatstonebrücke erlaubt eine genaue Bestimmung ( $<0.01\%$ ) des Elektrolytwiderstandes in Bereich von  $500 \Omega$  bis  $10^5 \Omega$ .

#### 4.4.3 Durchführung der Leitfähigkeitsmessung

Die zur Messung der Leitfähigkeit verwendeten Lösungen wurden im Handschuhkasten hergestellt indem zuerst das jeweilige Salz auf der im Handschuhkasten befindlichen Oberschalenwaage, die eine Wiegegenauigkeit von  $\pm 0.02$  g besitzt, in ein abschließbares Lösungsgefäß eingewogen wurden. Anschließend wurde eine entsprechende Masse des Lösungsmittelgemisches mittels einer Hamilton<sup>®</sup>-Spritze hinzugegeben. Die verwendeten Lösungsmittel der *Selectipur*<sup>®</sup>-Qualität stammten von der Firma *Merck*.

So wurden Lösungen mit einer bekannten Molalität  $m$  erhalten (Gl. 26).

$$m = \frac{m_{\text{Salz}}}{M_{\text{Salz}} \cdot m_{\text{LM}}} \quad \text{Gleichung 26}$$

Bei dem verwendeten Verfahren ergab sich nach Gleichung 27 ein Fehler in der Molalität  $m$  von maximal  $\pm 0.05 \text{ mol/kg}_{\text{LM}}$

$$\Delta m = \frac{\Delta m_{\text{Salz}}}{M_{\text{Salz}} \cdot m_{\text{LM}}} + \frac{m_{\text{Salz}} \cdot \Delta m_{\text{LM}}}{M_{\text{Salz}} \cdot m_{\text{LM}}^2} \quad \text{Gleichung 27}$$

Die Lösungen wurden in die zuvor mit Aceton p.a. gereinigten und getrockneten Zellen überführt und dann mit Schliffkappen verschlossen. Die befüllten Zellen wurden aus dem Handschuhkasten ausgeschleust und in das Thermostatenbad eingehängt. Die Bestimmung des Widerstandes  $R_E$  erfolgte bei 6.5 kHz. Die Leitfähigkeit  $\kappa$  der Lösung wurde mit Gleichung 28 bestimmt.

$$\kappa = \frac{B}{R_E} \quad \text{Gleichung 28}$$

Die Leitfähigkeitsdaten in abhängigkeit von der Molalität wurden mit der Casteel-Amis-Gleichung (Gleichung 29) [76] gefittet. Statt des üblichen vierparametrischen Fits wurde ein dreiparametrischer Fit mit  $b=0$  durchgeführt.

$$\kappa = \kappa_{\text{max}} \left( \frac{m}{\mu} \right)^a \exp \left[ b(m - \mu)^2 - a \left( \frac{m}{\mu} - 1 \right) \right] \quad \text{Gleichung 29}$$

### 4.5 Messungen am Kondensator

Für die Messungen der neuen Elektrolyte in den Kondensatoren standen uns unbefüllte Kondensatoren der Firma *EPCOS* zur Verfügung. Dabei handelte es sich um Kondensatorrohlinge der prismatischen Bauart mit einer Kohlenstofftuchelektrode und später auch zylindrische Kondensatoren mit Kohlenstoffpulverelektroden.

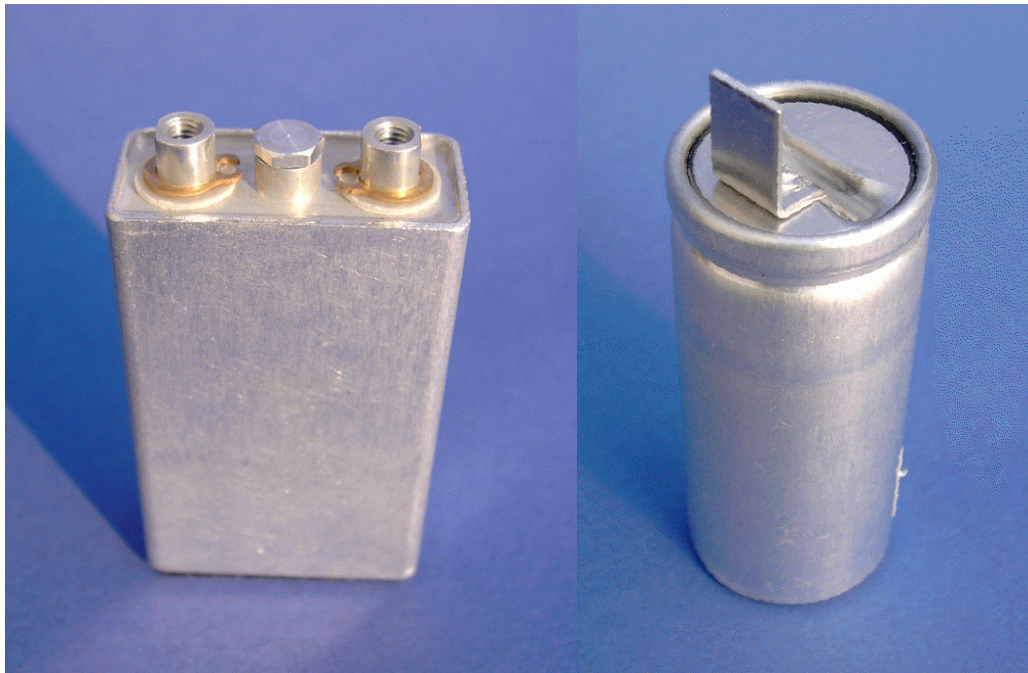


Abbildung 14: Fotos der Kondensatorrohlinge. l. prismatisch; r. zylindrisch

Bei den prismatischen Kondensatoren handelte es sich um das 120 Farad Modell mit einer Nennspannung von 2.3 V [84], bei den zylindrischen um das 200 Farad Modell mit einer Nennspannung von 2.5 V [83].

### 4.5.1 Das Messgerät

Für die Spannungsabfallmessungen und die Zyklisierungen der Kondensatoren wurde ein Batterietestsystem der Firma *BaSyTec GmbH* verwendet (*BaSyTec*). Dabei handelt es sich um eine Ausführung mit sechs Messkanälen. Jeder der Messkanäle hat einen Spannungsbereich von  $\pm 5$  V bei einer Auflösung von 2.5 mV und einen Strombereich von 10 A mit einer Genauigkeit von 5.0 mA. Die Spannungsmessung erfolgt über einen Eingangswiderstand von mindestens  $10^8 \Omega$ . Die minimale Periodendauer wird mit 350  $\mu$ s angegeben. Das Gerät wird über eine Ethernetverbindung angesteuert. Als Steuersoftware wurde eine jeweils aktuelle Version des *BaSyTec Puls* Programms verwendet. Zu Beginn war das die Version 1.9., momentan wird die Version 3.2.1.2 verwendet. Die wichtigsten Neuerungen im Programm waren eine Verbesserung der Spannungsregelung, Berechnung von Widerständen ( $R_{AC}$  und  $R_{DC}$ ) und die Berechnung der Kapazität.

### 4.5.2 Vorbereitung der Kondensatoren

Die Kondensatoren wurden vor der Befüllung bei 100 °C 48 h lang im HV ( $<10^{-3}$  mbar) getrocknet. Die getrockneten Kondensatoren wurden bis zur Befüllung im Handschuhkasten aufbewahrt.

Zur Imprägnierung wurde der Elektrolyt mit einer Spritze im den Kondensator gepresst. Das freiwerdende Gas wurde über ein Belüftungsloch im oberen Drittel der Spritze abgelassen. Der befüllte Kondensator wurde, je nach Bauart, zugeschraubt oder mittels einer Kopfblindniete verschlossen. Die eingefüllte Masse an Elektrolyt wurde gravimetrisch bestimmt.

Da der Innenwiderstand der Kondensatoren sehr klein ist (prismatische ca.  $10\text{ m}\Omega$ , zylindrische ca.  $1\text{ m}\Omega$ ) ist die Kontaktierung der Kondensatoren von entscheidender Bedeutung. Bei der Kontaktierung muss darauf geachtet werden, dass der Kontaktwiderstand zwischen Messkabel und Kondensatorelektrode deutlich kleiner als der Innenwiderstand des Kondensators ist. Deshalb wurden für die Kondensatoren Elektrodenanschlüsse für Bananenstecker konstruiert (siehe Abbildung 15). Zusammen mit der gewählten Vierpolkontaktierung ermöglichten diese eine sehr genaue Widerstandsmessung.

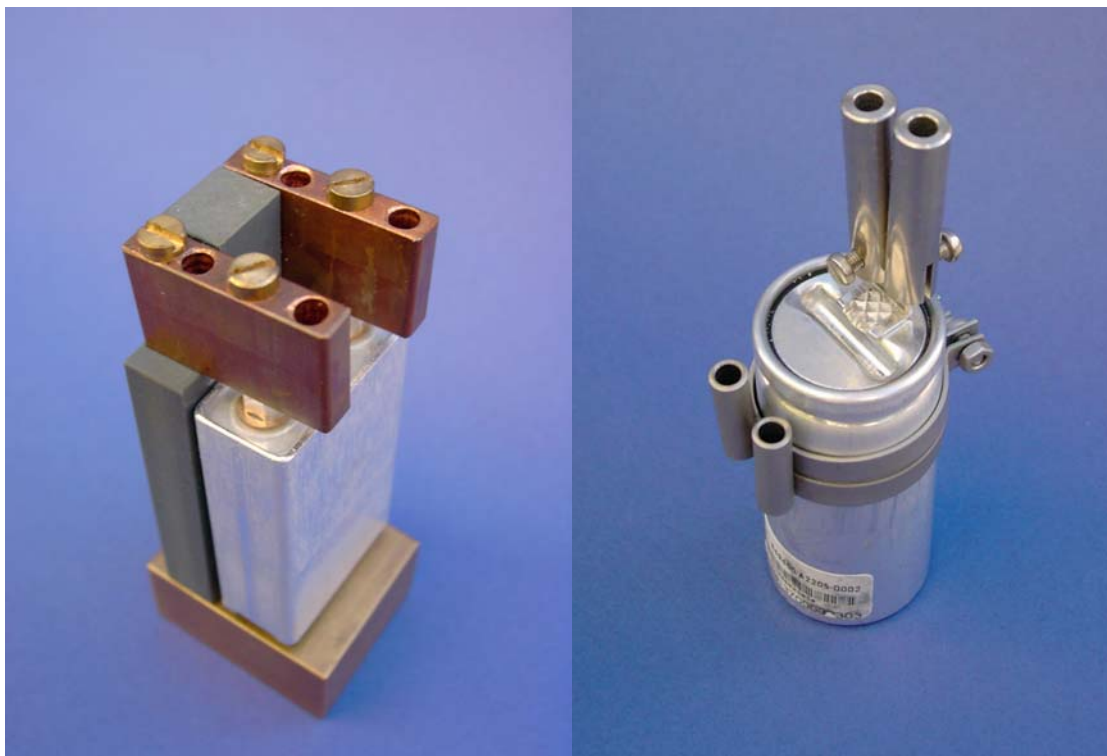


Abbildung 15: Kondensatoren mit den Kontaktierungen.

### 4.5.3 Die Spannungsabfallmessung

Die Spannungsabfälle wurden mit dem *BaSyTec* Gerät gemessen. Für die Messung wird der Kondensator in einem ersten Schritt 6 Stunden auf die gewünschte Spannung (Standard 2.3 V) geladen. Anschließend wird die Spannung-Zeit-Kurve des Kondensators für 16 Stunden gemessen. Dabei erhält man im Normalfall eine kontinuierliche fallende Kurve, die mit der Zeit flacher wird.

Zur Auswertung wurde zunächst die erhaltene  $U$ - $t$ -Kurve auf etwaige Besonderheiten, wie Knicke oder sehr steiler Abfall zu Beginn, überprüft. Ist nichts dergleichen zu beobachten, so wird der Spannungsabfall aus dem Anfangs- und Endwert berechnet (Gleichung 30).

$$\Delta U = U_{t=0} - U_{t=16h} \quad \text{Gleichung 30}$$

Der aktuelle Prüfplan für die Spannungsabfallmessung ist im Anhang B aufgeführt.

### 4.5.4 Zyklisierungen

Die Zyklisierungsexperimente wurde am *BaSyTec* Gerät durchgeführt. Bei der Messung werden die Kondensatoren erst mit 10 A geladen bis die eingestellte Maximalspannung erreicht ist. Nach einer 15-sekündigen Pause wird wieder mit 10 A entladen. Nach einer weiteren Pause von 15 Sekunden beginnt der Zyklus von vorne. Um ein ständiges Öffnen und Schließen des OCV Relais im Stromkreis des *BaSyTec* Gerätes zu verhindern, wurde anstatt des Pause- Befehls ein Charge- Befehl mit  $I = 0$  A verwendet.

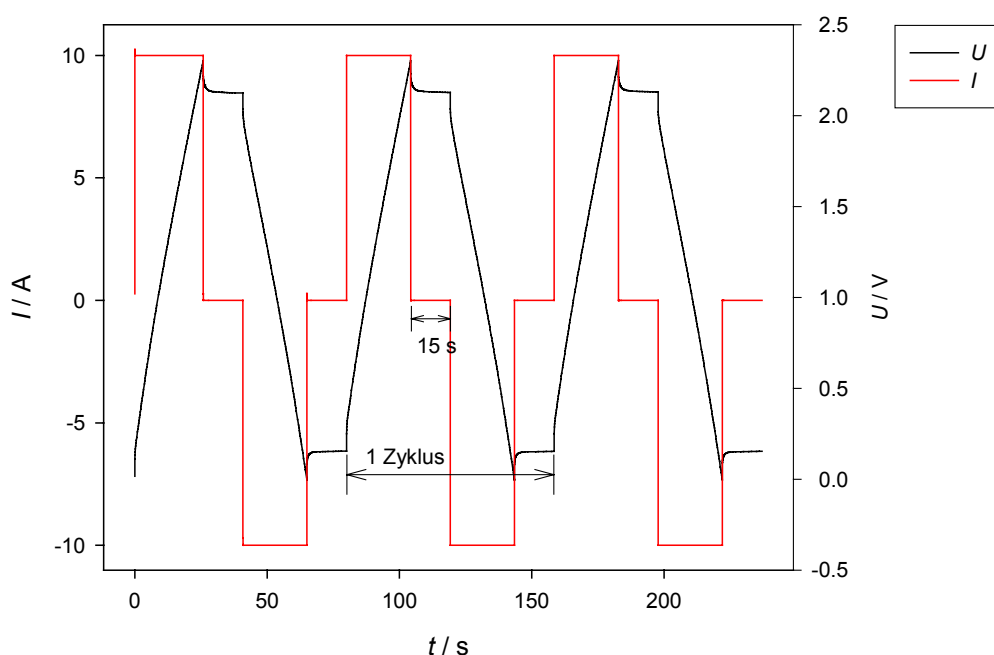


Abbildung 16: Schema Zyklisierung

Als Messdaten wurden bei den Zyklisierungen zusätzlich der Widerstand  $R_{AC}$  und, ab Programmversion 2.2, auch die Kapazität  $C$  aufgenommen. Der  $R_{AC}$  wird dabei aus der Änderung der Spannung  $\Delta U_{IR}$  bei einer Änderung des Stroms nach Gleichung 31 mit  $U_2$  als erster Messwert des aktuellen Programmschrittes,  $U_1$  als letzter Messwert des letzten Programmschrittes und  $I_1$ ,  $I_2$  den jeweiligen Strömen berechnet. Es wurde der Spannungsabfall beim Wechsel von Ruhezustand ( $I=0$  A) zum Entladen ( $I=10$  A) zur Berechnung des Widerstandes verwendet.

$$R_{AC} = \frac{\Delta U_{IR}}{\Delta I} = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} \quad \text{Gleichung 31}$$

Die Kapazität wird nach Gleichung 32 berechnet.

$$C = \frac{I * \Delta t}{\Delta U} \quad \text{Gleichung 32}$$

Damit der Innenwiderstand des Kondensators die Messung nicht verfälscht, berechnet das Programm zum *BaSyTec* Gerät die Kapazität nach Gleichung 33 [85]. Der Index  $n$  steht für den aktuellen Programmschritt, die Spannungen  $U$  werden jeweils am Ende ihres Schrittes gemessen.

$$C = \frac{I_{n-1} * \Delta t}{U_{n-2} - U_n} \quad \text{Gleichung 33}$$

Dabei wird der durch den Innenwiderstand verursachte Spannungsabfall  $\Delta U$  herausgemittelt, da er einmal mit positiven und einmal mit negativen Vorzeichen auftritt. Dieses Verfahren liefert nur dann ein sinnvolles Ergebnis, wenn vor und nach einer Konstantstromladung, bzw. Entladung (Schritt  $n$  und  $n-2$ ) ein identischer, konstanter Strom fließt. Dies ist bei dem verwendeten Messplan mit  $I=0$  A gegeben. Die Kapazität der Kondensatoren wird, wie auch der  $R_{AC}$ , aus der Entladung des Kondensators bestimmt. Diese findet zwischen den Programmschritten 4 und 6 statt (siehe Anhang B). Die Verwendung der Entladung zur Kapazitätsbestimmung hat den Vorteil, dass eventuelle irreversible Ladungsmengen nicht berücksichtigt werden.

Bei Zyklisierungsmessungen, bei denen die automatische Berechnung der Kapazität noch nicht zur Verfügung stand, wurde diese nachträglich nach Gleichung 32 durchgeführt. Dabei wurde der erste und der letzte Spannungswert und die dazugehörigen  $I$  und  $t$  Werte der Entladung zur Berechnung verwendet. Da innerhalb dieses Schrittes keine

Stromänderungen auftreten, tritt auch kein Spannungsabfall auf. Diese Methode liefert vergleichbare Werte wie die vom Gerät verwandte.

Zusätzlich zu den während der Messung ermittelten Daten wurden noch vor und nach der Zyklisierung Impedanzmessungen durchgeführt, um die Messdaten zu verifizieren.

### 4.6 Impedanzmessungen

Bei der Impedanzmessung wird das System mit einer kleinen sinusförmigen Störung angeregt und die Amplitude sowie die Phasenverschiebung der Antwort gemessen. Die Störung kann dabei eine Änderung des Potentials oder des Stromes sein. Die Antwort des Systems erlaubt eine Analyse der Beiträge von Diffusion, Doppelschicht, Kinetik, gekoppelte homogene Reaktionen usw., auf eine Elektrodenreaktion [68].

Die Impedanzmessung wurde hier zur Bestimmung der Frequenzabhängigkeit des Widerstandes und der Kapazität der Kondensatoren verwendet. Zur Messung wurde hauptsächlich der Potentiostat *PGSTAT30* mit dem *BSTR10A* verwendet. Einige Messungen wurden auch mit dem *IM6* durchgeführt. Der gemessene Frequenzbereich war üblicherweise von 1000 Hz bis 10 mHz, wobei der Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 50 mHz zur Auswertung verwendet wurde. Für die thermostatisierten Messungen wurden die Kondensatoren mit einem Lauda *RKS20-D* Thermostaten mit einer Temperaturkonstanz von  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Die frequenzabhängige Kapazität wurde nach Gleichung 34 berechnet.

$$C(f) = \frac{-1}{\omega \cdot Z''} = \frac{-1}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot Z''} \quad \text{Gleichung 34}$$

Zum Vergleich der Kondensatoren wurden die Impedanzdaten der Kondensatoren bei Raumtemperatur als *Nyquistplot*, als  $Z'(\log(f))$  und  $C(\log(f))$  aufgetragen. Die erhaltenen Kurven werden mit denen der TEABF<sub>4</sub>-Kondensatoren verglichen.

Bei den Frequenzen 100 Hz und 50 mHz wurden der Hoch-, bzw. Niederfrequenzwiderstand  $Z'(f)$  und die Kapazität  $C(f)$  berechnet. Falls eine der Frequenzen nicht direkt gemessen wurde, wurde zu Ermittlung des Wertes zwischen den nächstgelegenen Messpunkten linear interpoliert. Diese Werte,  $Z'(f)$ ,  $-Z''(f)$  und  $C(f)$  mit  $f=100; 0.05$  Hz werden als Eckdaten des Kondensators für die Beurteilung der Performance verwendet. Zusätzlich wird noch die Zeitkonstante  $\tau$  aus  $Z'(50 \text{ mHz})$  und  $C(50 \text{ mHz})$  berechnet.

$$\tau = R \cdot C$$

Gleichung 35

Diese gibt die Zeit an, die benötigt wird, um den Kondensator auf 63 % der angelegten, bzw. der ursprünglichen Spannung zu laden, bzw. entladen [17].

#### 4.6.1 Das Transmissionliniennmodell

Die Impedanzspektroskopie liefert einen frequenzabhängigen komplexen Widerstand  $Z(f)$  als Ergebnis einer modulierten Spannung  $U(f)$ . Mit diesen Daten lassen sich zum Beispiel Elektrodenoberflächen, Reaktionen, Filmbildungen auf der Elektrode und Elektrolyteigenschaften usw. charakterisieren.

Mit Einführung des Transmissionline-Modells von De Levie [69, 70] wurde die theoretische Grundlage zu Impedanzuntersuchungen an porösen Elektroden gelegt. Das Modell wurde für zylindrische Poren mit einem Radius  $r$  und semiinfiniter Länge  $l$  aufgestellt und beschreibt diese als verschachtelte RC-Glieder (Abbildung 17).

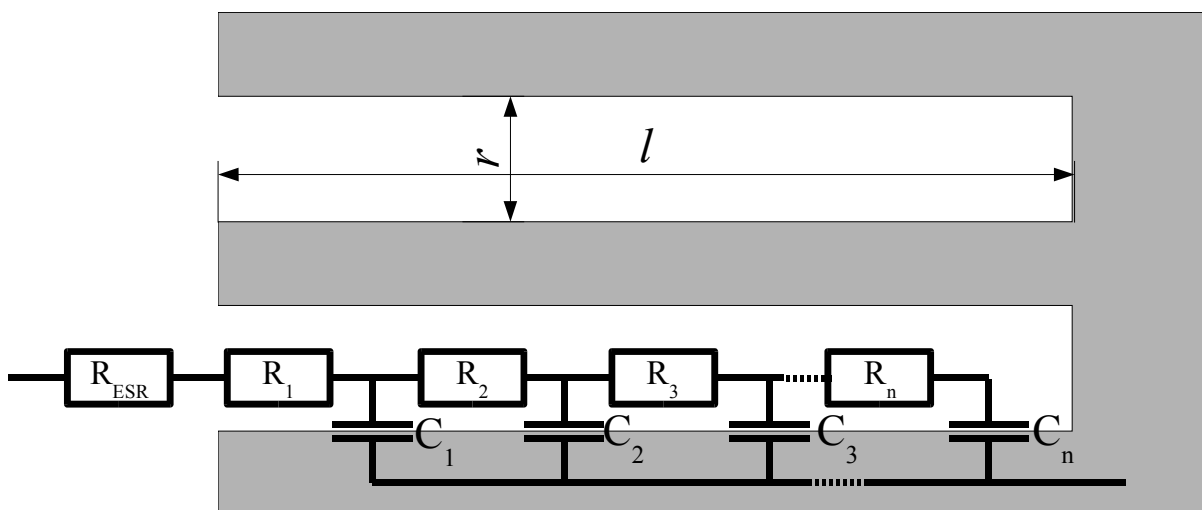


Abbildung 17: Transmissionline nach De Levie.

Mit diesem Modell lassen sich die Impedanzkurven an Aktivkohlenstoffelektroden recht gut beschreiben. Für die bestehenden Abweichungen realer Systeme vom Modell wurde das Modell von mehreren Arbeitsgruppen erweitert, so zum Beispiel von Kreiser et al. [71] durch Einbeziehung unterschiedlicher Porenformen oder von H. K. Song et al. [33] die das Modell um eine Porengrößenverteilung erweiterten. Dabei verändert die Porenform die Kurve im hochfrequenten, die Porengrößenverteilung zu einer im niederfrequenten Bereich. In dieser Arbeit wurden die Impedanzkurven der Kondensatoren nur qualitativ anhand der Modelle beurteilt.



## 5 Syntheseverfahren und Analytik

### 5.1 Allgemeine Informationen

Soweit nicht anders angegeben, werden alle Synthesen unter Schutzgas (Stickstoff 5.0) durchgeführt. Der Stickstoff wird zur Entfernung der Verunreinigungen Sauerstoff, Wasser und CO<sub>2</sub> in einer Kolonne aus Kupferkatalysator (BTS), CaO und Blaugel/Sicapent<sup>®</sup> nachgereinigt. Der Druckbereich von 10 bis 1 Pa wird im folgenden als Ölpumpenvakuum (ÖV) bezeichnet, der von 10<sup>-2</sup> bis 10<sup>-3</sup> Pa als Hochvakuum (HV).

### 5.2 Syntheseverfahren

#### 5.2.1 Synthese von Spiroboraten durch azeotrope Destillation

Dieses Syntheseverfahren wurde bei allen Spiroboraten angewendet. Dabei wird das vorgelegte und das bei der Reaktion entstehende Wasser mittels eines zweiten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels, das ein Azeotrop mit Wasser bildet, aus der Reaktionsmischung entfernt. Zum Ausschleppen des Wassers wurde Toluol verwendet. Das Azeotrop Toluol-Wasser siedet bei 84.1 °C und enthält 20 Gewichtsprozent Wasser [72, S.56]. Bei der Kondensation zu den Spiroboraten handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die durch das Entfernen des Wassers auf die Seite der Produkte verlagert wird.

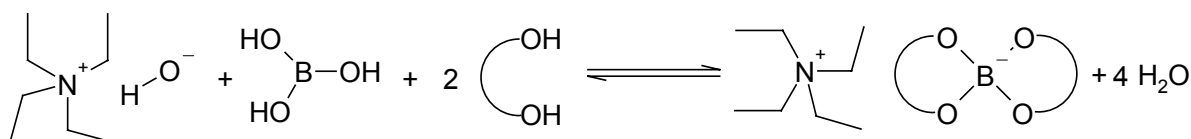


Abbildung 18: Gleichgewichtsreaktion zu den Spiroboraten.

Auf diese Weise können selbst stark hydrolyseempfindliche Borate, wie das Bisoxalatoborat, hergestellt werden. Nicht zugänglich auf diesem Weg ist das Tetrakis(trifluoracetat)oborat, da die Trifluoressigsäure einen zu niedrigen Siedepunkt (72 °C) aufweist.

## 5.2.2 Synthese von Kationen

Zur Darstellung der alkylierten Ammoniumionen wurde das Verfahren nach Earl et al. [73] verwendet. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass bei der Alkylierung desamins kein Halogenid entsteht. Da Halogenide das Aluminium des Stromableiters korrodieren, müssten sie ansonsten aufwendig entfernt werden.



Abbildung 19: Reaktionsschema zur Synthese von Ammoniumkationen.

Die nukleophile Addition des Alkylrestes an das Amin geschieht dabei quantitativ. Zur Alkylierung von aromatischen Aminen ist allerdings eine Reaktionsführung bei erhöhtem Druck im Autoklaven nötig [73]. Das entstehende Trifluoacetat kann entweder am Ionentauscher zum Hydroxyd umgesetzt werden oder aber mittels einer höher siedenden Säure (z.B.  $\text{HBF}_4$ ) ausgetauscht werden.

Dieses Verfahren erlaubt die halogenfreie Darstellung von Ammoniumkationen mit einer hohen Ausbeute und großer Menge.

## 5.3 Analytische Methoden

### 5.3.1 NMR-Spektroskopie

Die Spektren wurden in der NMR-Abteilung der Universität Regensburg unter der Leitung von Herrn Dr. Burgemeister aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und dept-Spektren wurden an dem *Bruker Avance 300* Spektrometer, die  $^{11}\text{B}$  und  $^{19}\text{F}$ -Spektren an einem *Bruker Avance 400* gemessen. Die chemischen Verschiebungen werden in Einheiten der  $\delta$ -Skala angegeben. Als Standard wird für  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  externes Tetramethylsilan, für  $^{11}\text{B}$  externes  $\text{BF}_3 \cdot \text{Diethylether}$  und für  $^{19}\text{F}$  externes  $\text{CFCl}_3$  verwendet.

Die Spektren werden, falls nicht anders angegeben, nach 1. Ordnung ausgewertet. Die Multiplizitäten werden mit den Abkürzungen in Tabelle 5 gekennzeichnet:

Abkürzung	Multiplizität
s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
t	Triplett
q	Quartett

Tabelle 5: Abkürzungen für Multiplizitäten.

### 5.3.2 Elementaranalyse

Die Untersuchungen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg durchgeführt. Da fluorhaltige Stoffe das Gerät beschädigen, konnten diese zeitweise nicht bestimmt werden. Später war dies zwar wieder möglich, allerdings kam es zu sehr starken Streuungen bei der Messung, so dass meist auf diese Methode verzichtet wurde.

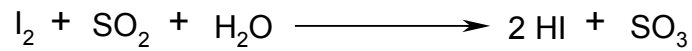
### 5.3.3 Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden an der massenspektroskopischen Abteilung der Universität Regensburg unter der Leitung von Herrn Dr. K. K. Mayer an einem *Fingan Mat 95* aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde Elektrospray Ionisation (ESI), als Matrix Acetonitril verwendet. Die Intensitäten der Peaks werden relativ zum stärksten Signal angegeben, sagen jedoch nichts über den tatsächlichen Anteil einer Spezies in der Probe aus. Bei der Zuordnung der Peaks steht  $A^-$  für Anion und  $K^+$  für Kation.

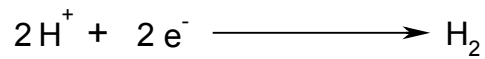
### 5.3.4 Wassergehaltsbestimmung

Der Wassergehalt von Lösungsmitteln und Elektrolyten wurde mit der Karl-Fischer-Methode [74] ermittelt. Dazu wurde ein *Mitsubishi Moisturemeter Model CA-20* verwendet.

Die Karl-Fischer-Methode beruht auf der quantitativen Reduktion von Iod mit Wasser in Gegenwart einer Stickstoffbase:



Iod, das elektrolytisch aus einer iodidhaltigen Lösung erzeugt wird, reagiert also mit Wasser und Schwefeldioxid zu Iodwasserstoff und Schwefeltrioxid. Die entstehenden Protonen werden an der Kathode zu Wasserstoff reduziert und der dort fließende Strom zur Bestimmung des Wassergehalts verwendet.



Die Bestimmung liefert eine Genauigkeit von  $\pm 3$  ppm im Bereich von 10 ppm bis 1000 ppm [74].

Mit dieser Methode wurde der Wassergehalt der Lösungsmittel für die elektrochemischen Untersuchungen bestimmt.

## 6 Tetraethylammonium- bis[1,2-lactato(2-)-O,O']borat (TEABLac)

### 6.1 Synthese von TEABLac

TEABLac wurde durch azeotropes Entfernen von Wasser dargestellt.

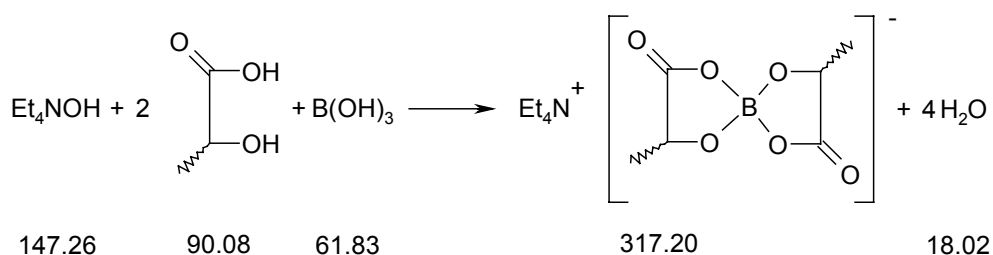


Abbildung 20: Synthese von TEABLac.

Dazu werden 78.8 g ( 0.107 mol) einer 20%igen Tetraethylammoniumhydroxidlösung (*Merck, z.S.*) (79 mL) mit 28.9 g (0.32 mol) racemischer Milchsäure (*Fluka, Ph Eur*) und 50 mL destilliertem Wasser versetzt. Diese Mischung wird 2 h zum Sieden erhitzt, um intermolekulare Ester der Milchsäure zu hydrolysieren. Anschließend gibt man 6.6 g (0.107 mol) Borsäure zu und erhitzt weitere 2 h zum Sieden. Die Reaktionsmischung wird durch Destillation von Wasser über eine Claisenbrücke eingeeengt und durch azeotrope Destillation mit Diethylcarbonat (DEC) am Wasserabscheider entwässert. Nach dem Abkühlen erhält man zwei Phasen, dabei handelt es sich bei der oberen um die DEC Lösung, bei der unteren um das Lactatoborat. Das überstehende DEC wird abdekantiert und das ölige Produkt bei 40 °C mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das leicht gelbliche Öl wird 12 h im OV getrocknet und die überschüssige Milchsäure im HV bei 120 °C 48 h lang entfernt. Beim Abkühlen beginnt das Produkt schnell zu kristallisieren und man erhält nur noch leicht gelbliche Kristalle, die an Luft zu einem Öl verlaufen.

#### 6.1.1 Analytik

Zur Charakterisierung wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{11}\text{B}$ -Spektren des Produktes gemessen. Dazu wurden 170 mg des Produktes in 1 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> gelöst.

<sup>1</sup>H-NMR:

ppm	Multiplizität	J	Zuordnung
4.12	q	6.87	CH (Lac)
3.16	q	7.27	CH <sub>2</sub> (TEA)
1.95	m		AN
1.20	d	6.74	CH <sub>3</sub> (Lac)
1.18	tt	7.27 (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ); 1.92 (CH <sub>3</sub> -N)	CH <sub>3</sub> (TEA)

Tabelle 6: <sup>1</sup>H-NMR von TEABLac.

Neben den Peaks des Produktes sind auch noch Peaks von Verunreinigungen bei 4.0 und 1.3 ppm zu erkennen, die etwa 1-3 % der Intensität des jeweiligen Produktpeaks zeigen.

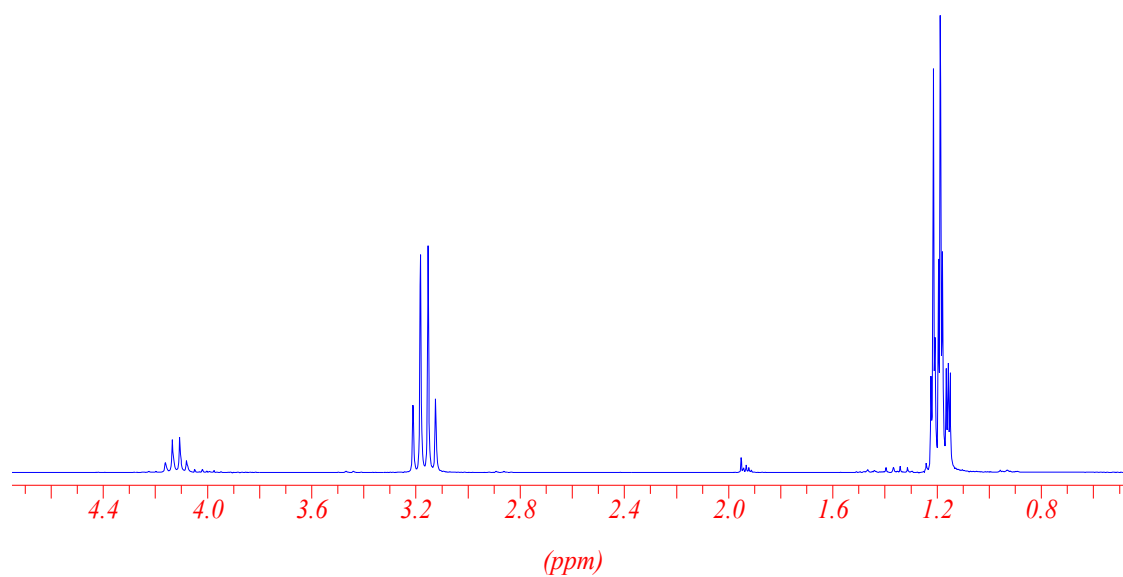


Abbildung 21: <sup>1</sup>H-NMR von TEABLac.

<sup>13</sup>C-NMR:

ppm	Multiplizität	Zuordnung	Dept	ppm	Multiplizität	Zuordnung	Dept
181.15		COO (Lac)	/	67.52			/
181.02		COO (Lac)	/	60.98			/
178.91			/	53.08	s	CH <sub>2</sub> (TEA)	-
175.55			/	21.18			
174.16			/	20.91			
118.40	s	LM-AN	/	20.69	s	CH <sub>3</sub> (Lac)	+
72.15	s	CH (Lac)	+	20.53	s	CH <sub>3</sub> (Lac)	+
71.97	s	CH (Lac)	+	17.83			
71.44			/	14.58			
67.88			/	7.73	s	CH <sub>3</sub> (TEA)	+

Tabelle 7: <sup>13</sup>C-NMR von TEABLac.

Die nicht zugeordneten Peaks sind auf Milchsäurederivate zurückzuführen, die nicht entfernt werden konnten.

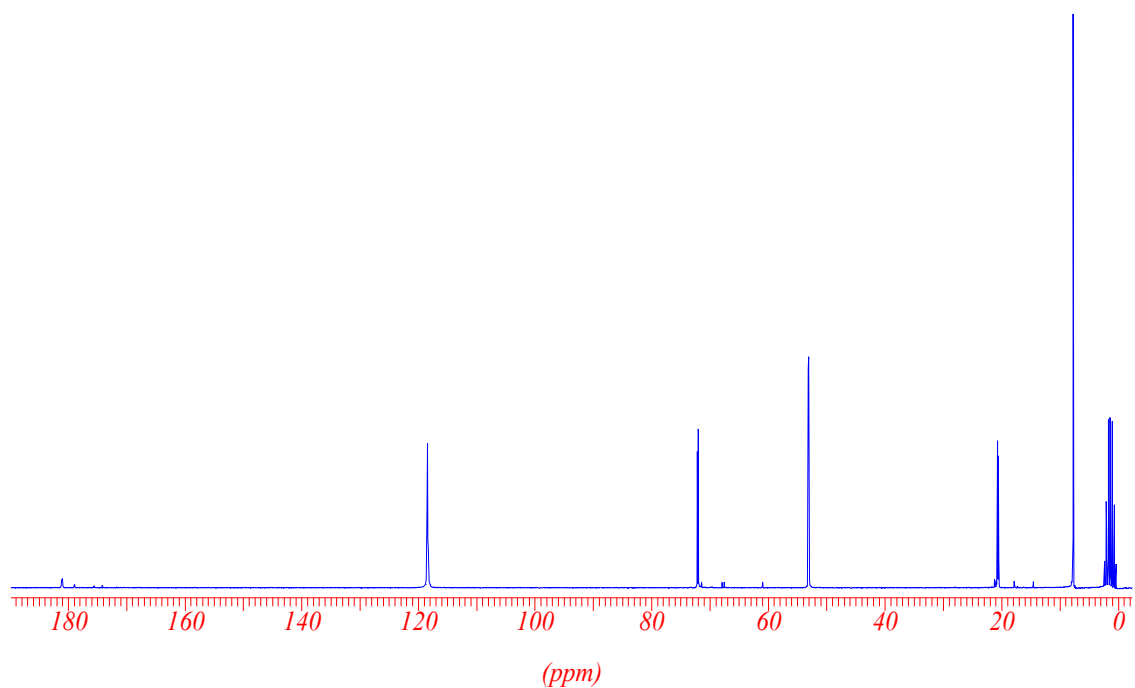


Abbildung 22: <sup>13</sup>C-NMR von TEABLac

<sup>11</sup>B-NMR:

Das <sup>11</sup>B-NMR zeigt zwei Singulets bei 14.0 und 20.0 ppm, die den beiden entstehenden diastereomeren Verbindungen zuzuordnen sind.

Die NMR-Analysen zeigen also, dass das Produkt erhalten wurde, es aber noch mit ca. 1-3 % Milchsäure oder Milchsäurederivaten verunreinigt ist.

### 6.1.2 Reinigung von TEABLac

Trotz erheblicher Anstrengungen ist es nicht gelungen, eine Methode zur Reinigung des Salzes zu finden. Es konnte keine Lösungsmittelkombination gefunden werden, in der sich das Salz umkristallisieren ließ, da entweder eine Phasentrennung auftrat oder das Salz nicht mehr rekristallisiert werden konnte.

Folgende Lösungsmittel wurden eingesetzt:

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Ergebnis</b>
Ethylacetat	Phasentrennung
Ethylacetat / Acetonitril 10:1	Phasentrennung
Ethylacetat / Acetonitril 5:1	Keine Kristallisation
Dioxolan/Ether 1:2	Phasentrennung
Dioxolan	Keine Kristallisation

**Tabelle 8:** Umkristallisationsversuche mit TEABLac.

## 6.2 Elektrochemische Charakterisierung von TEABLac

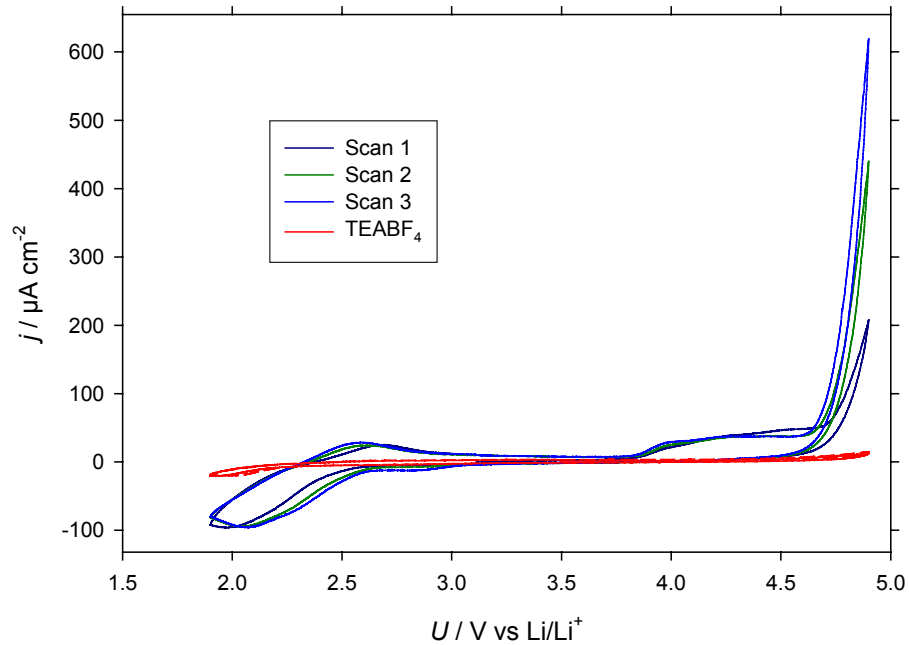
Trotz der ungenügenden Reinheit wurden CV-Messungen zur Abschätzung der Spannungsstabilität des Salzes gemacht und die Leitfähigkeit bestimmt.

### 6.2.1 Zyklische Voltammetrie

Für die CV-Messungen wurde eine etwa 0.1 molale Lösung des Salzes in einer 1 molalen Leitsalzlösung von TEABF<sub>4</sub> in EC/PC 1:1 hergestellt.



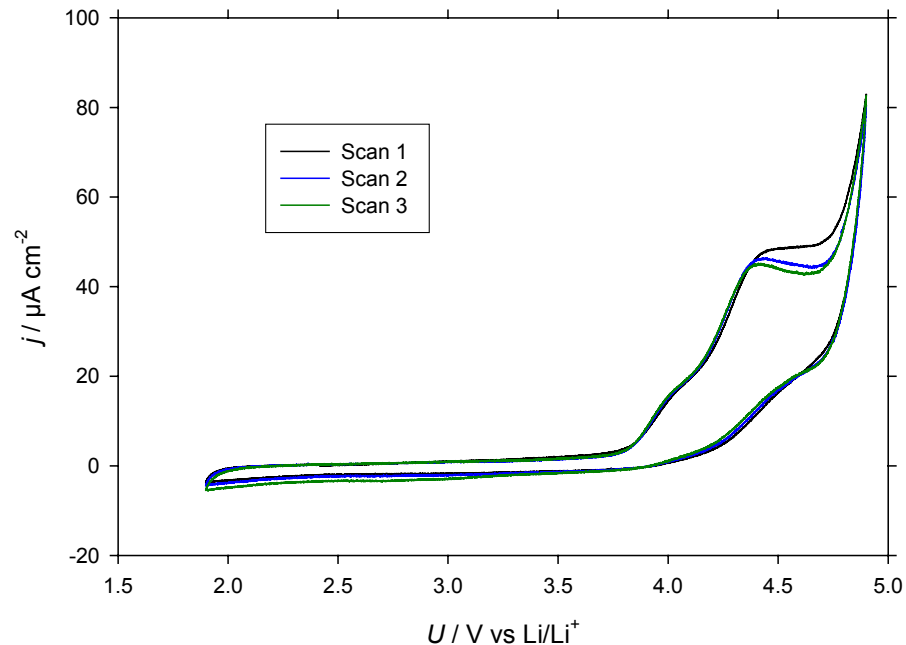
**CV an Platin**



**Abbildung 23:** CV von TEABLaC; AE: Pt; CE: Pt; Ref: Li/Li<sup>+</sup> 0.13 M in 1 M TEABF<sub>4</sub> EC/PC 1:1.

An Pt wird das Lactatoborat bei 4.6 V gegen Lithium oxidiert. Der breite Peak ab 3.9 V ist einer Oxidation einer der Verunreinigungen zuzuschreiben.

**CV an Glaskohlenstoff**



**Abbildung 24:** CV von TEABLaC AE: GC; CE: Pt; Ref: Li/Li<sup>+</sup> 0.13 M in 1 M TEABF<sub>4</sub> EC/PC 1:1.

Auch an der Glaskohlenstoffelektrode zeigt das Lactatoborat vorgelagerte Oxidationspeaks. Die eigentliche Oxidation beginnt bei 4.7 V gegen Lithium.

### 6.2.2 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von TEABLac wurde temperatur- und konzentrationsabhängig in Acetonitril bestimmt.

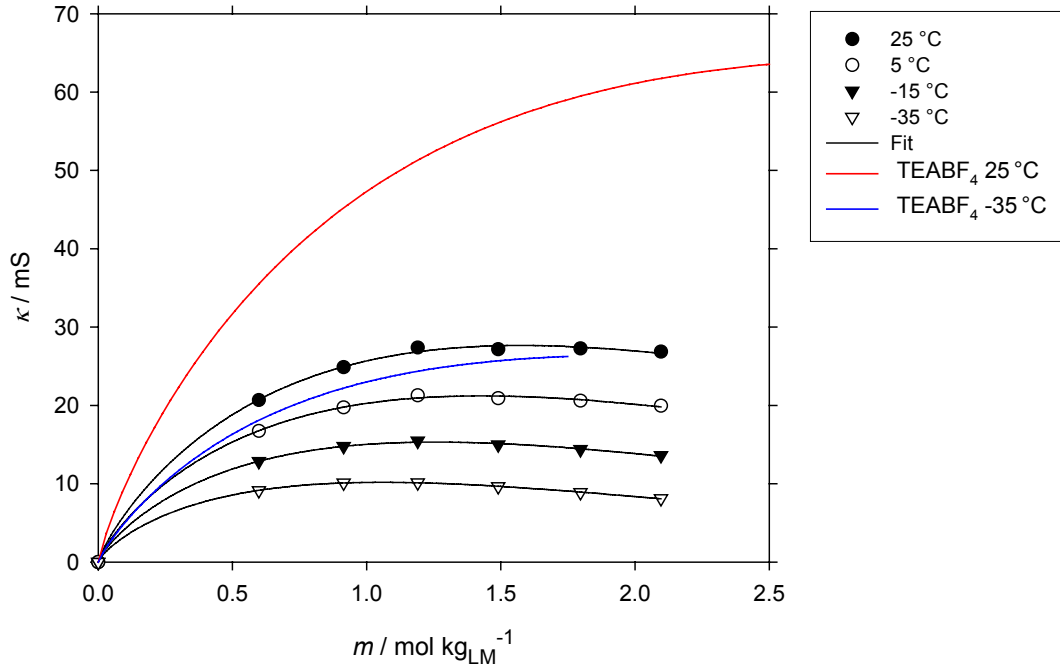


Abbildung 25: Leitfähigkeit von TEABLac in Acetonitril

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse des Fits mit der reduzierten Casteel-Amis-Gleichung [76] angegeben.

	25 °C		5 °C		-15 °C		-35 °C	
	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$
$\mu$ / mol kg <sub>LM</sub> <sup>-1</sup>	1.57	0.05	1.43	0.03	1.26	0.01	1.06	0.01
$\kappa_{\max}$ / mS cm <sup>-1</sup>	27.65	0.21	21.22	0.14	15.32	0.08	10.18	0.02
$a$	0.83	0.08	0.82	0.07	0.80	0.05	0.78	0.02

Tabelle 9: Fitparameter für TEABLac in Acetonitril.

TEABLac erreicht in Acetonitril mit 27 mS bei 25 °C nur eine geringere Leitfähigkeit als das Standardsalz TEABF<sub>4</sub> im gleichen Lösungsmittel.

### 6.3 Kondensatormessungen

Es wurden zwei Kondensatoren mit Kohlenstofftuchelektroden mit einem TEABLac-Elektrolyten befüllt. Bei einem Kondensator wurde Acetonitril als Lösungsmittel, im anderen eine Mischung von EC, GBL und MA im Massenverhältnis 1:1:3.2 verwendet, das sich im Projekt als bisher bestes LM-Gemisch erwiesen hatte.

#### 6.3.1 Spannungsabfall

Die hohen Spannungsverluste zeigen, dass das Salz nicht ausreichend gereinigt werden konnte. (siehe auch CVs, Kapitel 6.2.)

Salz	Lösungsmittel	Konzentration /mol kg <sub>LM</sub> <sup>-1</sup>	1. Spannungs- abfall /mV
TEABF <sub>4</sub>	AN	1.4	101.5
TEABLac	AN	1.2	536.8
TEABLac	EC/GBL/MA 1:1:3.2	1.2	603.6

Tabelle 10: Spannungsabfälle TEABLac.

#### 6.3.2 Impedanzmessungen

Nach dem Spannungsabfall wurden die Kondensatoren nochmals auf 2.3 V geladen und ihre Impedanz bei Raumtemperatur gemessen. Aufgrund der hohen Selbstentladung während der Thermostatisierung wurde auf die Messungen bei -30 °C und 60 °C verzichtet.

Kondensator	$\theta / ^\circ\text{C}$	50 mHz			10 mHz	100 Hz			$U / \text{V}$	
		$\tau$ / s	$Z'$ / m $\Omega$	$-Z''$ / m $\Omega$	$C$ / F	$Z'$ / m $\Omega$	$-Z''$ / m $\Omega$	$C$ / F		
TEABF <sub>4</sub> 1.4 m AN	RT	2.6	20.8	25.1	127.0	142.8	7.48	0.64	2.50	2.3
	-30	3.8	35.6	29.7	107.3	141.6	12.42	1.53	1.04	2.3
	60	2.0	15.5	24.4	130.4	146.1	5.40	0.43	3.74	2.14
TEABLac 1.2 m AN	RT	5.5	65.5	38.0	83.8	110.4	19.8	5.72	0.28	2.3
TEABLac 1.2 m EC/GBL/MA 1:1:3	RT	6.3	181.9	92.0	34.6	78.7	32.8	10.78	0.15	2.3

Tabelle 11: Impedanzmesswerte TEABLac Kondensatoren.

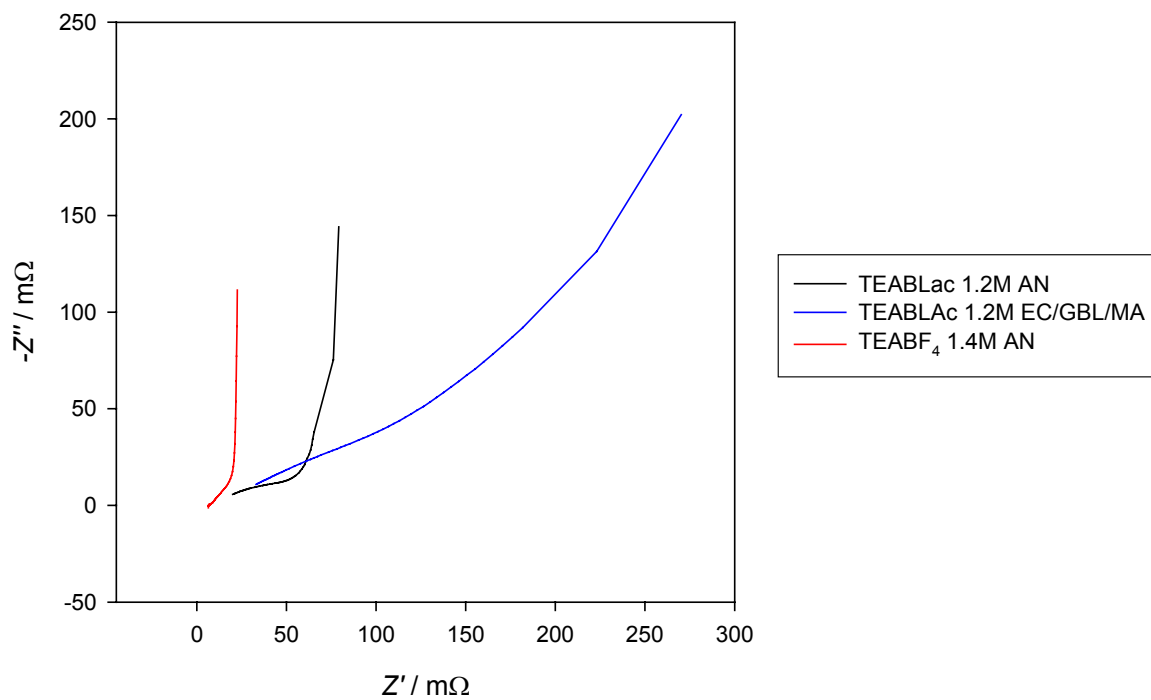


Abbildung 26: Nyquist TEABLac 2.3 V, RT.

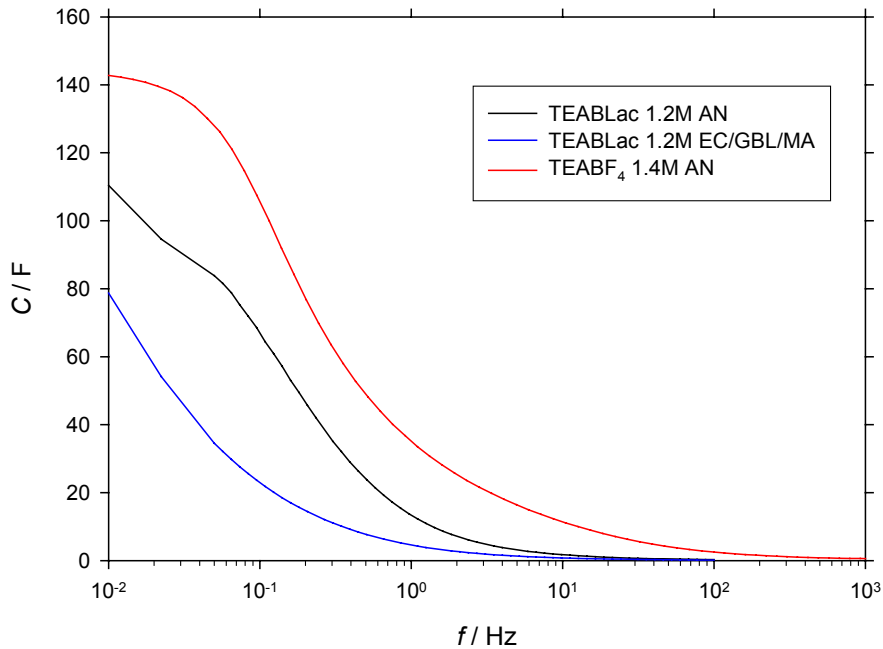


Abbildung 27:  $C(f)$  TEABLac 2.3 V, RT.

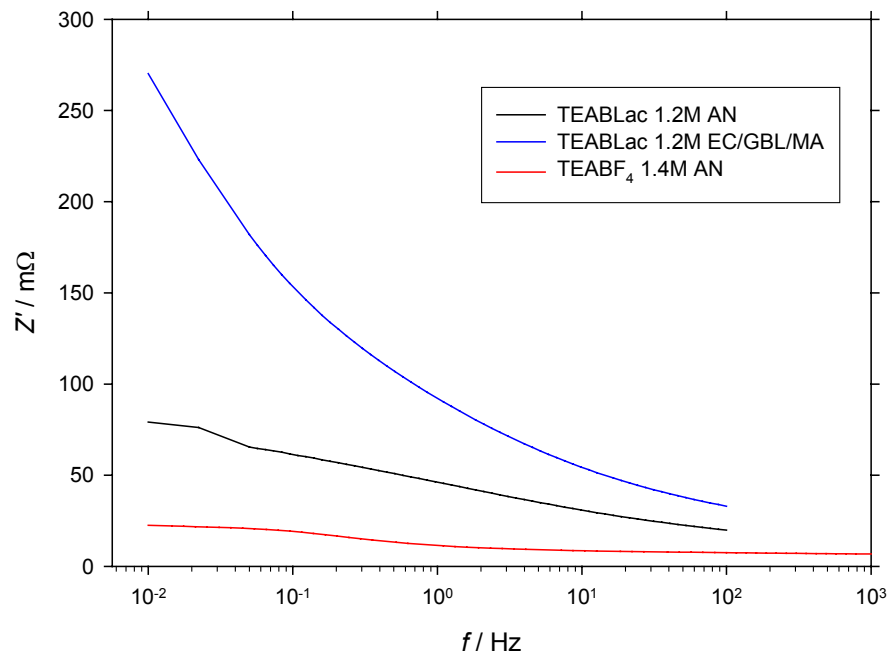


Abbildung 28:  $Z'(f)$  TEABLac 2.3 V, RT.

TEABLac zeigt in den Kondensatoren einen hohen ESR und eine geringe Kapazität. Dies könnte an einer Deckschichtbildung der Verunreinigungen liegen.

### 6.3.3 Bemerkungen

Alle Analysen und Messungen zeigen, dass das Produkt nicht ausreichend rein war. Es müsste zunächst ein geeignetes Reinigungsverfahren ausgearbeitet werden um die Stabilität und die Eignung als Leitsalz für Kondensatoren abschließend beurteilen zu können. Die bisherigen Messungen an dem verfügbaren ungereinigten Salz lassen auf ein oxidatives Limit von mindestens 4.7 V gegen Lithium schließen. Dies wäre eine etwas geringere Stabilität als die des TEABF<sub>4</sub> (mindestens 4.9 V), wobei aber noch nicht geklärt ist, ob diese Verschlechterung auf die Verunreinigungen zurückzuführen ist.

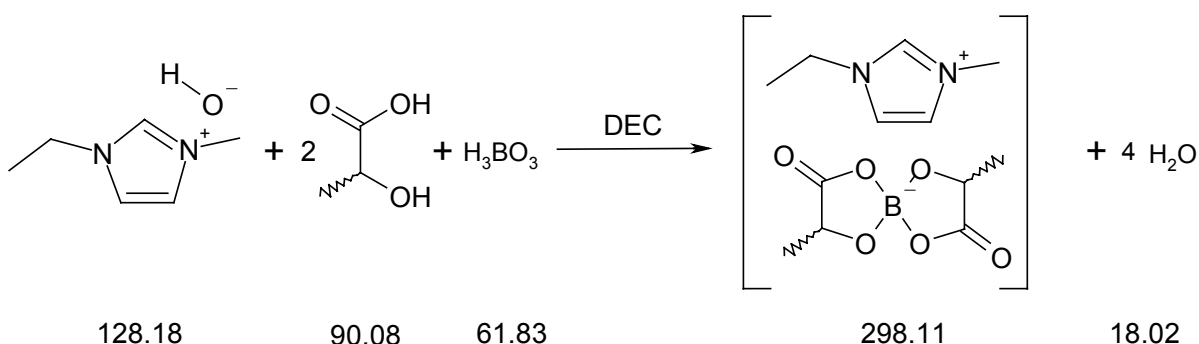
In den Impedanzmessungen zeigen die mit TEABLac befüllten Kondensatoren einen hohen Innenwiderstand und eine verringerte Kapazität.



## 7 1-Ethyl-3-Methylimidazolium bis[1,2-lactato(2-)-O,O']borat (EMIBLac)

### 7.1 Synthese von EMIBLac

EMIBLac wurde analog zum EMIBOX durch azeotropes Abdestillieren von Wasser hergestellt.



**Abbildung 29: Synthese von EMIBLac.**

In einem 250 mL Kolben werden 65 mL (33.5 mmol) einer 0.515 molaren 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-hydroxidlösung (EMIOH) (von Bruglachner hergestellt, [63]) mit 6.03 g (0.067 mol) Milchsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 2 h gibt man 2.07 g (0.0335 mol) Borsäure portionsweise zu. Anschließend versetzt man die Reaktionsmischung mit DEC und destilliert das Wasser azeotrop ab. Man erhält ein gelbliches Öl, das bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erstarrt. Man dekantiert die überstehende Lösung ab und reinigt das Öl durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln.

EMIBLac war noch schwerer zu reinigen als das TEABLac, so dass die Versuche eingestellt wurden, bis eine Methode für das Reinigen von TEABLac gefunden ist.





## 8 N-Ethyl-N-methyl-pyrrolidinium- bis[1,2-oxalato(2-O,O')]borat (EMPBOX)

### 8.1 Synthese von N-Ethyl-N-methyl-pyrrolidiniumiodid (EMPI)

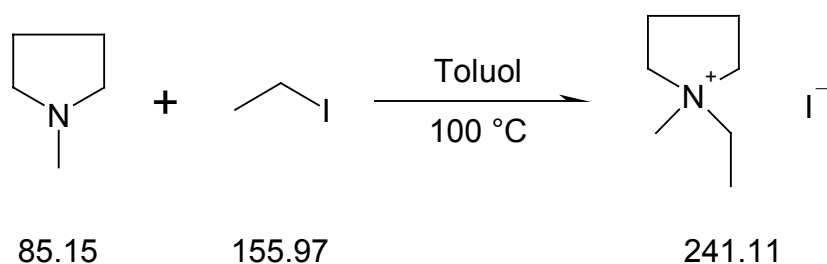


Abbildung 30: EMPI Synthese

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 21 mL (16.8 g, 0.197 mol) 1-Methylpyrrolidin (*Fluka, puriss.*) in 200 mL Toluol vorgelegt. Bei 80°C werden 24 mL (46.32 g, 0.3 mol) Iodethan (*Merck, z.S.*) in 50 mL Toluol langsam zutropft. Während der Zugabe bildet sich das Produkt als weißer Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert und im OV getrocknet. Man erhält 46.3 g (0.192 mol, 97 %) des Iodids.

### 8.2 Synthese von N-Ethyl-N-methyl-pyrrolidiniumhydroxid (EMPOH)

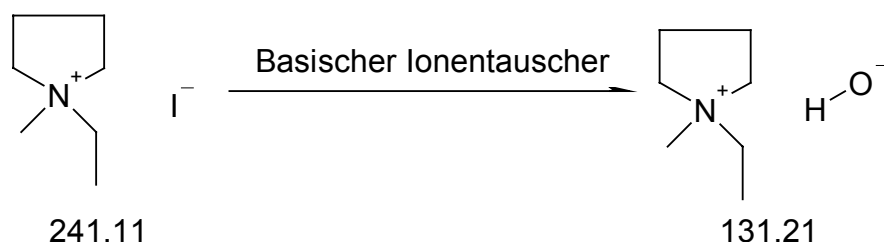


Abbildung 31: Synthese von EMPOH

Das Hydroxid wird mittels eines basischen Ionentauschers (*Merck, Amberlite<sup>®</sup> IRA-410*) hergestellt. Über eine mit NaOH frisch regenerierten Säule mit 500 mL des Ionentauschers (Gesamtkapazität ca. 650 mmol) werden 500 mL einer 0.1 molaren wässrigen Lösung des

Iodids geschickt. Man spült so lange mit Reinstwasser nach, bis das Eluat pH-neutral reagiert. Anschließend wird die Säule regeneriert und neu beschickt. Auf diese Weise wurden insgesamt 170 mmol des Iodids umgesetzt. Das gesammelte Eluat wird am Rotationsverdampfer eingengt und die Konzentration mittels pH-Titration mit 1.0 molarer HCl bestimmt. Ein qualitativer Halogenidnachweis mit Silbernitrat im Sauren ist negativ. Man erhielt 500 mL einer 0.338 molaren EMPOH Lösung (0.169 mol, 100%).

### 8.3 Synthese von EMPBOX

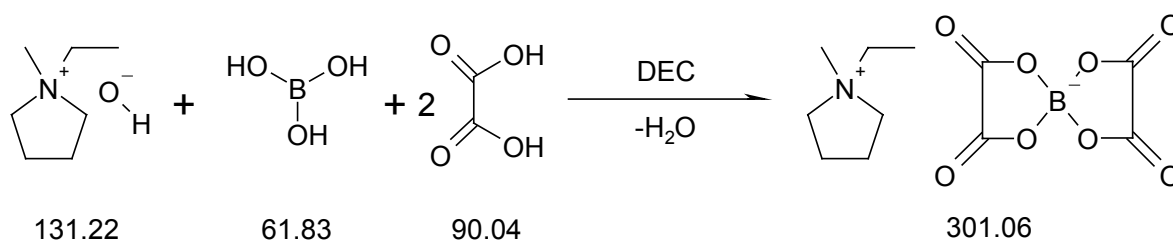


Abbildung 32:EMPBOX Synthese

In einem 2 L Kolben mit Schutzgasanschluss werden 479 mL einer 0.338 molaren (0.162 mol) EMPOH-Lösung vorgelegt und mit 10.01 g (0.162 mol) Borsäure sowie 42.10 g (0.334 mol) Oxalsäuredihydrat (*Merck, p.a.*) versetzt. Die Lösung wird mit Diethylcarbonat überschichtet und das Wasser mittels azeotroper Destillation am Wasserabscheider entfernt. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn sich kein Wasser mehr im Wasserabscheider sammelt. Dabei entsteht eine einphasige gelbliche Lösung, aus der im Eisschrank bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle ausfallen. Man dekantiert die überstehende Lösung ab, engt sie ein und kristallisiert nochmals im Eisfach aus. Die gesammelten Kristalle werden mit Dimethylcarbonat gewaschen und anschließend bei  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  16 h im OV getrocknet. Man erhält 30.35 g (0.1 mol, 62 %) des Produktes.

#### 8.3.1 Analytik

Da Oxalsäure mit Silberionen einen schwerlöslichen Niederschlag bilden, konnte kein Halogenidnachweis mit  $\text{Ag}^+$  am Produkt durchgeführt werden.

### Elementaranalyse

	% C	% H	% N
Theoretisch	43.89	5.36	4.65
Experimentell	43.83	5.46	4.67

**Tabelle 12: Elementaranalyse von EMPBOX**

Die Elementaranalyse liefert die erwarteten Werte.

### NMR-Spektren von EMPBOX

Es wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{11}\text{B}$ -Spektren von 170 mg des Salzes in 1 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> gemessen.

#### $^1\text{H}$ -NMR:

ppm	Multiplizität	J /Hz	Zuordnung
3.41	m		$\alpha$ -CH <sub>2</sub> -Pyrrolidin
3.33	t	7.25 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	Ethyl-CH <sub>2</sub>
2.94	s		Methyl
2.15	m		$\beta$ -CH <sub>2</sub> -Pyrrolidin
1.94	m		LSM AN
1.32	tt	7.29 (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) 2.05 (H-N)	Ethyl-CH <sub>3</sub>

**Tabelle 13:  $^1\text{H}$ -NMR von EMPBOX**

In dem Spektrum sind keine Hinweise auf Verunreinigungen zu erkennen.

#### $^{13}\text{C}$ -NMR:

PPM	Multiplizität	Zuordnung	Dept	PPM	Multiplizität	Zuordnung	Dept
159.9	s	COO	/	118.5	s	AN	/
64.9	t J(C-N)=3.3Hz	CH <sub>2</sub> -Ethyl	-	60.5	t J(C-N)=2.9Hz	$\beta$ -CH <sub>2</sub> -Pyrrol	-
48.7	t J(C-N)=4.4Hz	$\alpha$ -CH <sub>2</sub> -Pyrrol		22.4	s	CH <sub>3</sub> -Methyl	+
9.6	s	CH <sub>3</sub> -Ethyl	+	1.7	m	Acetonitril	

**Tabelle 14:  $^{13}\text{C}$ -NMR**

#### $^{11}\text{B}$ -NMR:

Das Bor-NMR zeigt nur den erwarteten Peak bei 8.1 ppm.

## 8.4 Elektrochemische Charakterisierung von EMPBOX

Bei der Untersuchung der Spannungsstabilität musste auf die normale Referenzelektrode verzichtet werden, da mit einem Niederschlag von Silberoxalat zu rechnen war. Für die Messungen an glatten Elektroden wurde eine  $\text{Li}/\text{Li}^+$  Referenzelektrode verwendet. Für die Messungen nach Jow konnte die Silberreferenzelektrode mit dem Kryptanden *Kryptofix 22* (siehe Kapitel 4.2.1) eingesetzt werden, da kein Niederschlag auftrat.

### 8.4.1 Zyklische Voltammetrie

Für die Messungen an glatten Elektroden wurde eine 0.2 molale Lösung des Salzes in einer 1.0 molalen  $\text{LiPF}_6$  Lösung in EC/PC 1:1 verwendet.

#### CV an Platin

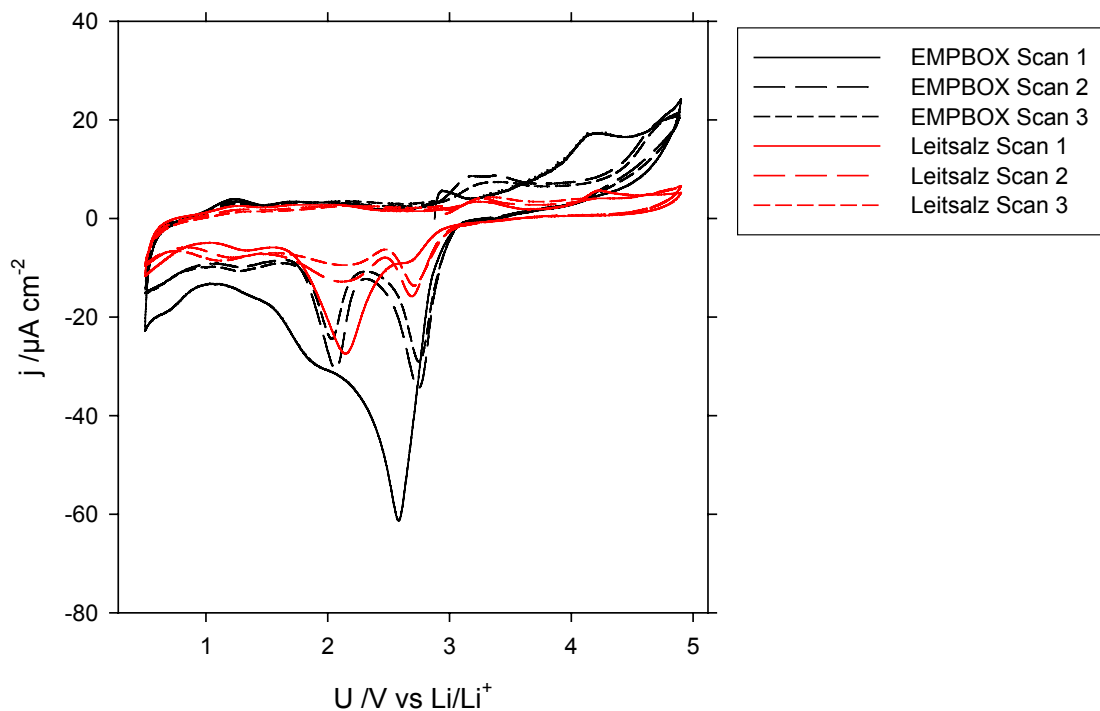


Abbildung 33: CV von EMPBOX 0.2 mol/L in Leitsalzlösung  $\text{LiPF}_6$  1.0 m LM: EC/PC 1:1; AE: Pt; CE: Pt; Ref:  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ;  $v=5\text{ mV/s}$

Das CV mit EMPBOX zeigt die gleichen Peaks wie das CV der Leitsalzlösung, allerdings mit größerer Intensität und einer geringen Potentialverschiebung. Bei dem Peak bei 2 V dürfte eine  $\text{O}_2$  Reduktion stattfinden. Der in lithiumhaltigen Elektrolyten auftretende Reduktionspeak von Wasser an Platin zu Lithiumhydroxid bei ca. 1.4 V [75] ist nur schwach ausgeprägt. Die Reduktion bei 2.9 V konnte nicht zugeordnet werden.

## CV an Glaskohlenstoff

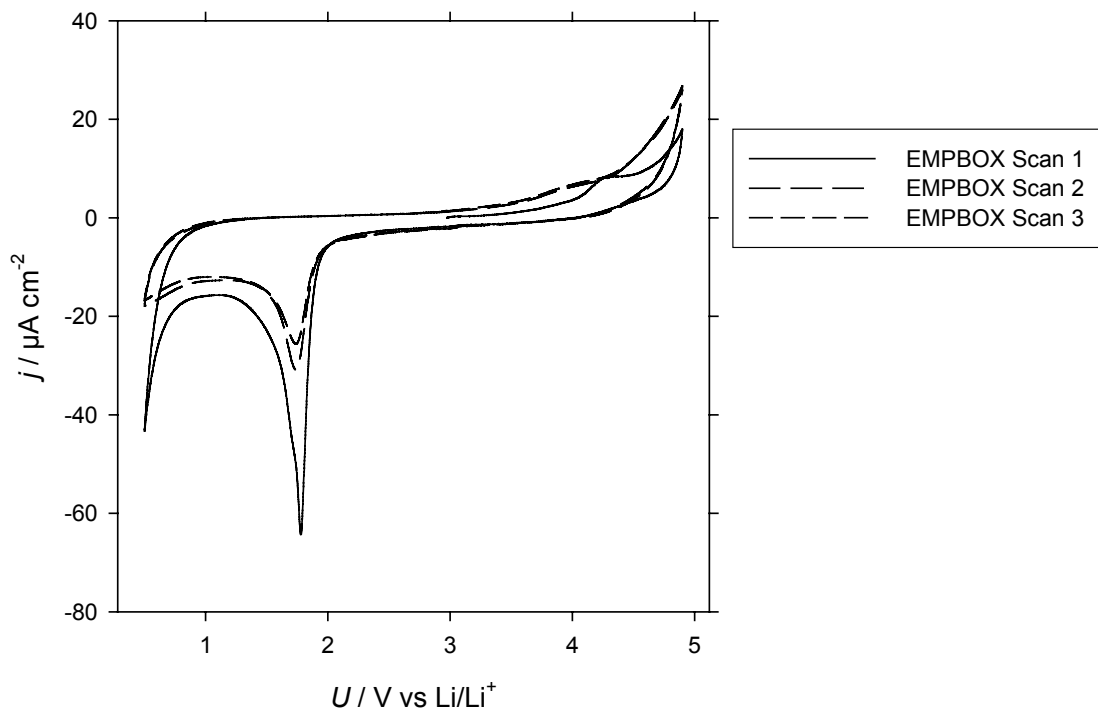


Abbildung 34: CV von EMPBOX 0.2 mol/L in Leitsalzlösung LiPF<sub>6</sub> 1.0 M LSM EC/PC 1:1; AE: GC; CE: Pt; Ref: Li/Li<sup>+</sup>, OCP: 3.0V.

Das CV an Glaskohlenstoff zeigt einen reduktiven Peak bei 1.8 V gegen Lithium, der mit der Zyklenzahl stark abnimmt. Oxidativ fließen nur geringe Ströme. Das Spannungsfenster von EMPBOX reicht also an GC von 0.5 V bis 4.9 V gegen Lithium.

#### 8.4.2 CV nach Jow

Für die Messung der Spannungsstabilität nach Jow wurde eine 0.67 molale Lösung des EMPBOX in Acetonitril hergestellt.

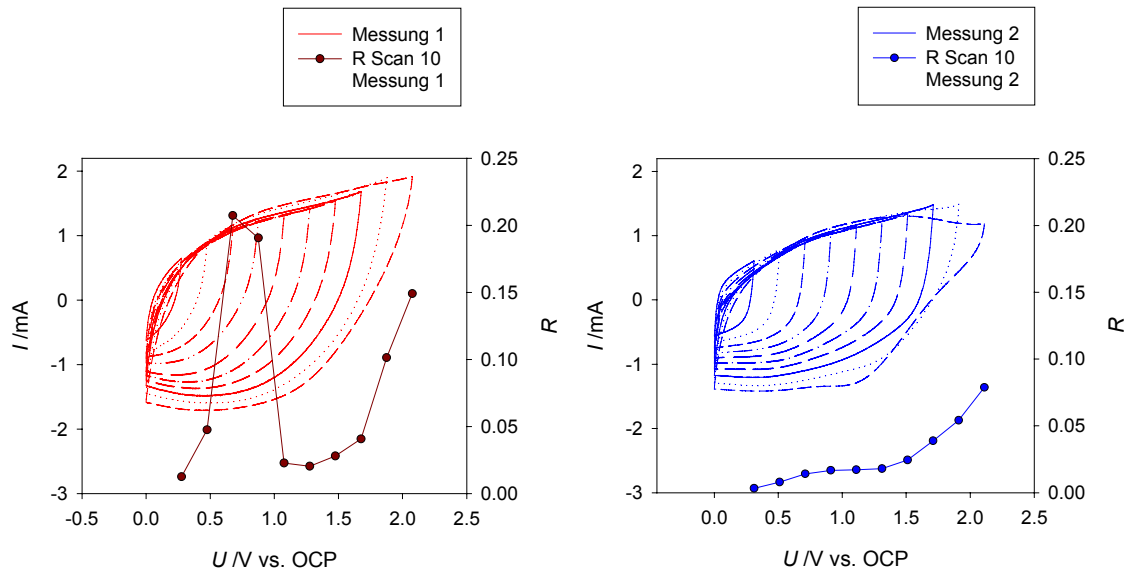


Abbildung 35: EMPBOX nach Jow

Da die erste Messung des anodischen Limits zu einem unerwartet hohen  $R$ -Wert bei geringen Spannungen führte und nach der Messung die Kohlenstoffbeschichtung der Arbeitselektrode abgelöst war, wurde vermutet, dass das Salz mit dem Binder reagiert. Um sicher zu gehen, wurde die Messung mit einem frischem Elektrolyten, einer neuer Arbeitselektrode und Gegenelektrode wiederholt. Diese Messung ergab das erwartete Ergebnis mit einem stetigen Anstieg des Faradayschen Anteils  $R$  (Abbildung 35). Der hohe Faradaysche Anteil in der ersten Messung ist damit wohl auf eine Kontamination der Zelle mit einer Verunreinigung zurückzuführen. Diese Annahme wird auch durch die gute Stabilität des Elektrolyten in den Kondensatoren gestützt.

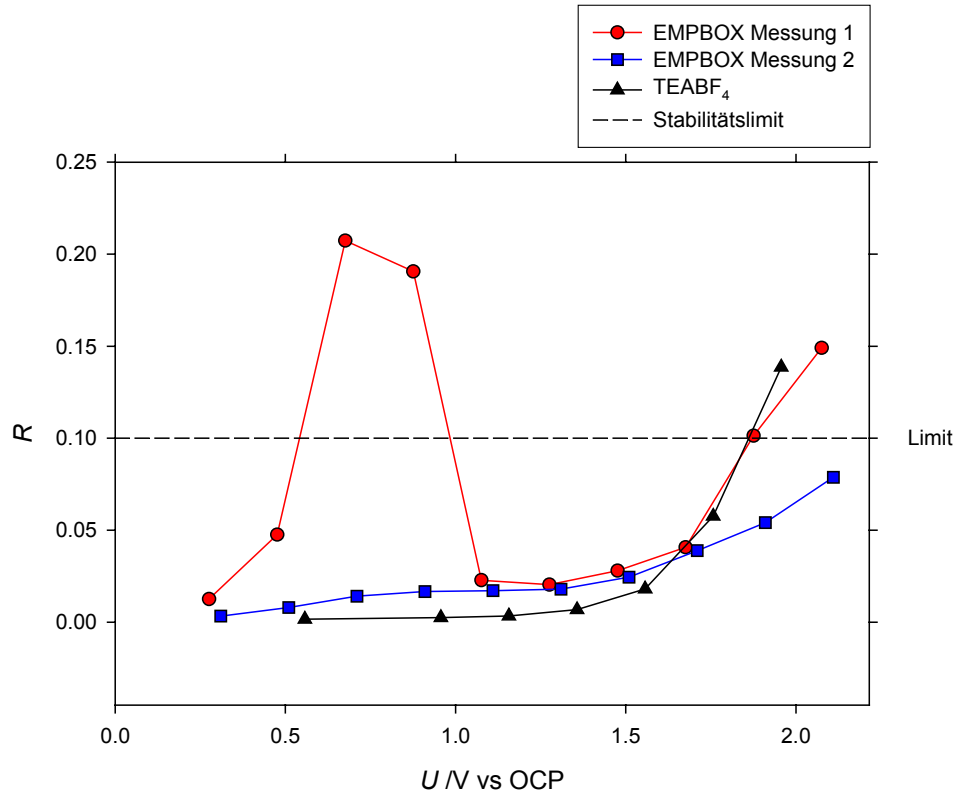


Abbildung 36: Anodische Grenze von EMPBOX nach Jow.

Das EMPBOX hat an der aktivierten Kohlenstoffelektrode bei geringen Spannungen zwar einen höheren Faradayschen Anteil als das TEABF<sub>4</sub>, dieser steigt aber bei höheren Spannungen viel geringer an und ist wohl reinheitsbedingt. Damit erreicht das Salz, bei dem von Jow vorgeschlagenen Stabilitätslimit von 0.1, eine Spannungsstabilität von über 2.1 V. Da jedoch bei dem CV bis 2.11 V gegen OCP schon eine Veränderung der Strom-Spannungskurve eintritt, die auf eine Reaktion oder Veränderung der Elektrodenfläche hinweist, ist die Grenze wohl eher bei 1.9 V zu ziehen.

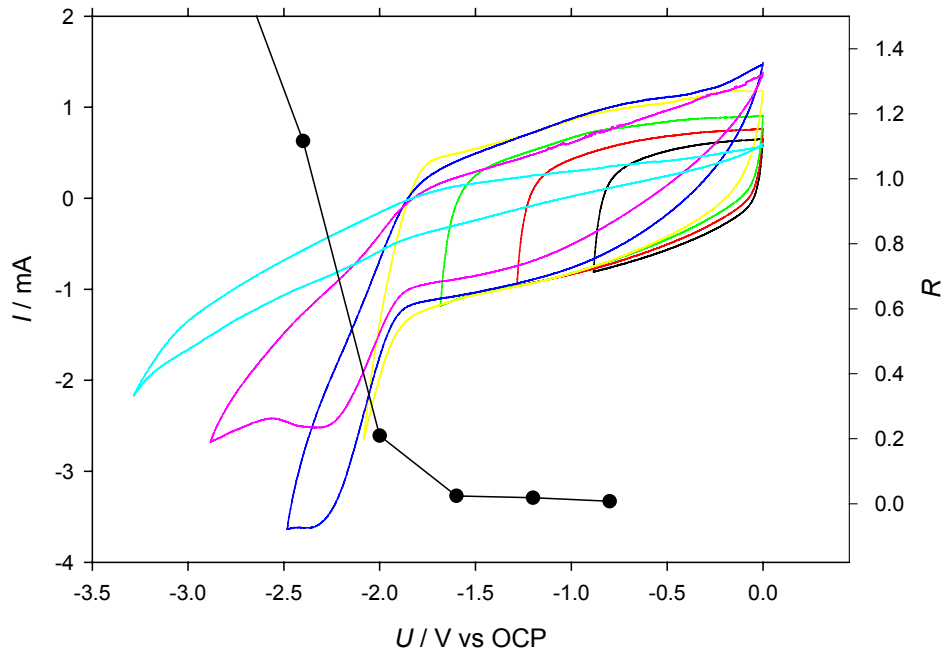


Abbildung 37: Kathodische Jow Messung von EMPBOX.

Bei der kathodischen Messung beginnt zwischen -1.6 V und 1.9 V gegen das Ruhepotential eine Reduktion, die zur Zerstörung der Arbeitselektrode führte. Dabei wird die Aktivkohlenstoffbeschichtung von dem Aluminiumträger gelöst. Das geschieht auch bei TEABF<sub>4</sub> bei -2.0 V.

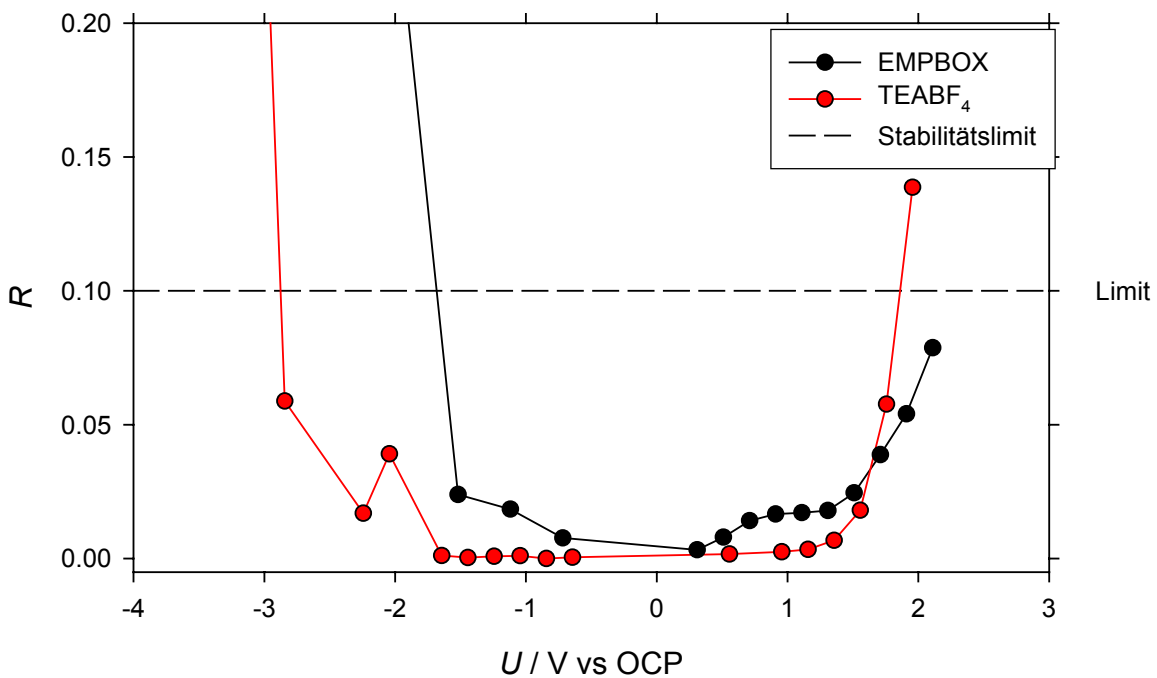


Abbildung 38: Vergleich EMPBOX mit TEABF<sub>4</sub>

Das EMPBOX zeigt bei der Spannungsstabilität nach Jow ein Spannungsfenster von -1.6 V bis +1.9 V. Damit sollten im Kondensator Spannungen bis zu 3.2 V möglich sein.



### 8.4.3 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit von EMPBOX wurde konzentrations- und temperaturabhängig in Acetonitril und einer Mischung aus Ethylencarbonat,  $\gamma$ -Butyrolacton und Methylacetat im Stoffmengenverhältnis 1:1:3.2 gemessen. Die erhaltenen Messwerte wurden mit der Casteel-Amis-Gleichung [76] gefittet. Statt des üblichen vierparametrischen Fits wurde ein dreiparametrischer Fit mit  $b=0$  durchgeführt.

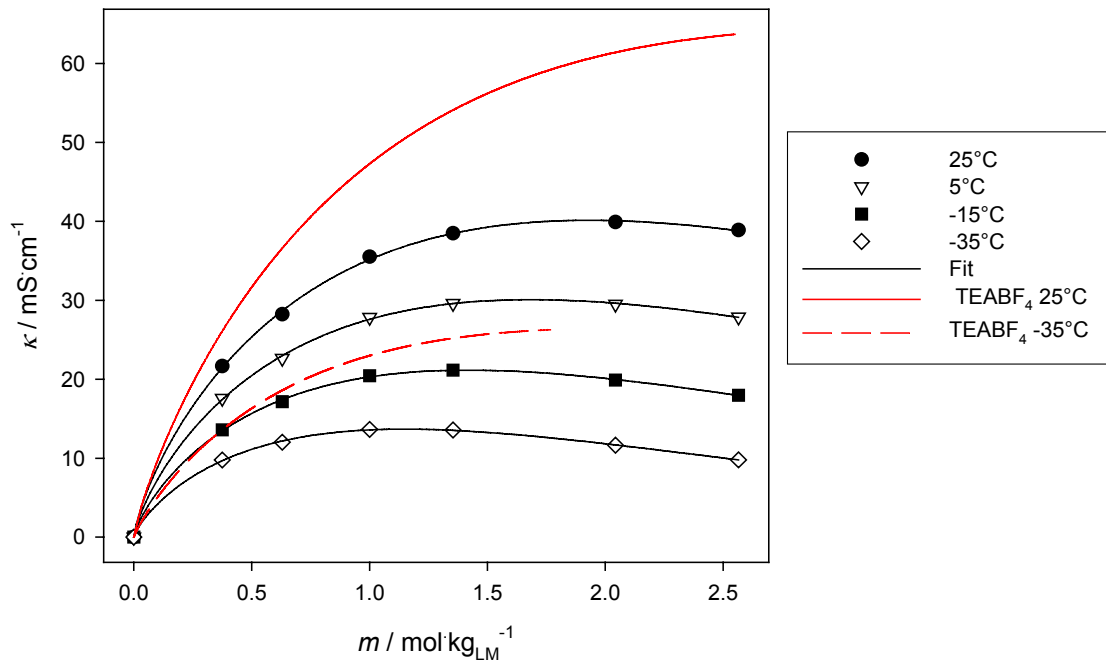


Abbildung 39: : Leitfähigkeit von EMPBOX in Acetonitril.

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse des Fits mit der reduzierten Casteel-Amis-Gleichung angegeben.

	25°C		5°C		-15°C		-35°C	
	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$
$\mu / \text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$	1.931	0.040	1.683	0.025	1.418	0.014	1.148	0.008
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS cm}^{-1}$	40.132	0.187	30.081	0.142	21.153	0.103	13.681	0.063
$a$	0.752	0.026	0.753	0.024	0.760	0.023	0.776	0.020

Tabelle 15: Fitparameter für EMPBOX in Acetonitril.

EMPBOX erreicht in Acetonitril mit 40 mS/cm nicht die Leitfähigkeit von TEABF<sub>4</sub>. Seine Tieftemperaturlöslichkeit ist dahingegen besser, allerdings ohne dabei eine bessere Leitfähigkeit zu erreichen. Die Sättigungskonzentration von TEABF<sub>4</sub> liegt bei -35°C zwischen 1.77 mol/kg<sub>LM</sub> und 2.5 mol/kg<sub>LM</sub>.

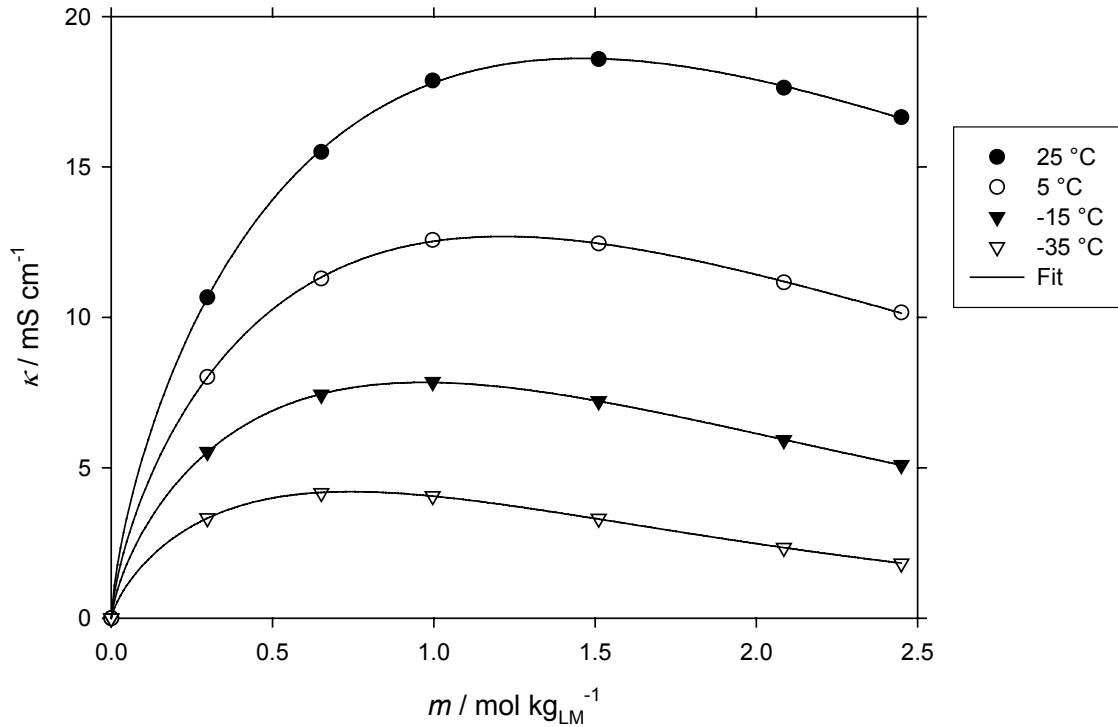


Abbildung 40: Leitfähigkeit von EMPBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2

Die Ergebnisse des Fits mit der reduzierten Casteel-Amis-Gleichung sind in Tabelle 16 aufgeführt.

	25°C		5°C		-15°C		-35°C	
	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$
$\mu / \text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$	1.459	0.009	1.214	0.004	0.970	0.002	0.742	0.003
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS cm}^{-1}$	18.610	0.043	12.690	0.025	7.839	0.012	4.207	0.009
$a$	0.704	0.010	0.709	0.008	0.721	0.006	0.752	0.008

Tabelle 16: Fitparameter für EMPBOX in EC/GBL/MA

Obwohl das Oxalatoborat in diesem Lösungsmittelgemisch sehr gut löslich ist, (>2.5 mol/kg<sub>LM</sub> bei -35 °C) werden keine hohen Leitfähigkeiten erreicht.

## 8.5 Kondensatoren

Es wurden mehrere Tuchkondensatoren mit EMPBOX-Elektrolyten befüllt, einer mit einer 1.6 molalen Lösung in Acetonitril, zwei mit einer Mischung aus EC, GBL und MA im Stoffverhältnis 1:1:3.2 in den Konzentrationen 1.0 mol/kg<sub>LM</sub> und 1.6 mol/kg<sub>LM</sub>.

### 8.5.1 Spannungsabfall

Das EMPBOX zeigt einen relativ geringen Spannungsabfall, der bei weiteren Spannungsabfallmessungen weiter zurück ging.

Salz	Lösungsmittel	Konzentration /mol·kg <sub>LM</sub> <sup>-1</sup>	1. Spannungsabfall /mV	2. Spannungsabfall /mV
TEABF <sub>4</sub>	AN	1.4	101.5	23.6
EMPBOX	AN	1.6	163.1	54.1
EMPBOX	EC/GBL/MA 1:1:3.2	1.0	234.5	78.4
EMPBOX	EC/GBL/MA 1:1:3.2	1.5	236.3	85.7

Tabelle 17: Spannungsabfall EMPBOX.

### 8.5.2 Impedanzmessungen

Wie man in Tabelle 18 sieht, hat der mit EMPBOX in Acetonitril befüllte Kondensator, trotz der geringeren Leitfähigkeit des Elektrolyten, bei Raumtemperatur und 60 °C nur einen geringfügig höheren Widerstand. Bei -30 °C steigt dieser allerdings sehr viel stärker an. Dieser Effekt ist bei den acetonitrilfreien Elektrolyten noch ausgeprägter.

Kondensator	$\theta$ / °C	$\tau$ / s	50 mHz			10 mHz	100 Hz			U / V
			Z' / mΩ	-Z'' / mΩ	C / F	C / F	Z' / mΩ	-Z'' / mΩ	C / F	
TEABF <sub>4</sub> 1.4 m Acetonitril	RT	2.6	20.8	25.1	127.0	142.8	7.48	0.64	2.50	2.3
	-30	3.8	35.6	29.7	107.3	141.6	12.42	1.53	1.04	2.3
	60	2.0	15.5	24.4	130.4	146.1	5.40	0.43	3.74	2.14
EMPBOX 1.6 m AN	RT	2.9	23.0	24.9	127.7	154.0	8.8	1.03	1.54	2.3
	60	2.1	15.4	23.6	134.7	151.4	5.8	0.48	3.33	2.2
	-30	6.3	71.9	36.5	87.2	142.4	22.8	5.25	0.30	2.3
EMPBOX 1.0 m EC/GBL/MA 1:1:3.2	RT	5.2	49.4	30.1	105.7	141.2	22.6	5.81	0.27	2.3
	60	3.5	30.1	27.4	116.0	142.4	14.9	1.73	0.92	2.3
	-30	7.1	300.7	135.0	23.6	56.7	60.6	19.12	0.08	2.3
EMPBOX 1.5 m EC/GBL/MA 1:1:3.2	RT	5.1	46.5	28.8	110.6	144.0	21.2	5.38	0.30	2.3
	RT	3.7	45.1	38.7	82.3	99.7	21.5	4.33	0.37	0
	60	2.5	28.0	36.3	87.7	97.3	11.8	0.91	1.75	0
	-30	9.2	179.2	61.8	51.6	84.9	60.4	17.52	0.09	0
	70	2.1	23.1	35.9	88.8	99.5	9.4	0.69	2.30	0

Tabelle 18: Kenndaten EMPBOX-Kondensatoren

In den folgenden Abbildungen 41, 42 und 43 sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen bei Raumtemperatur aufgetragen.

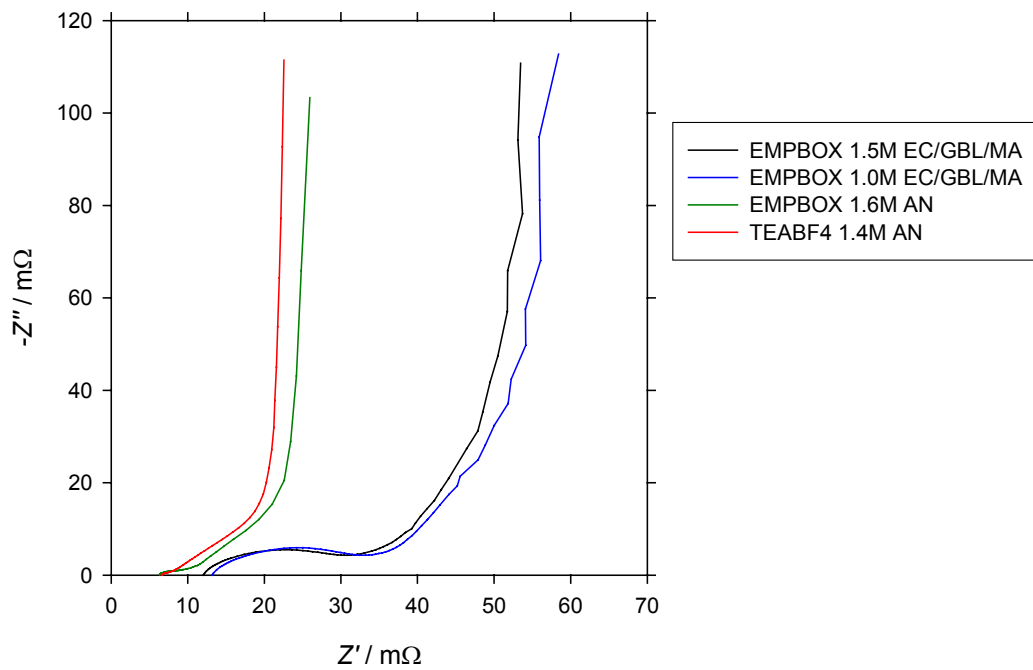


Abbildung 41: EMPBOX Kondensatoren, 2.3 V, RT.

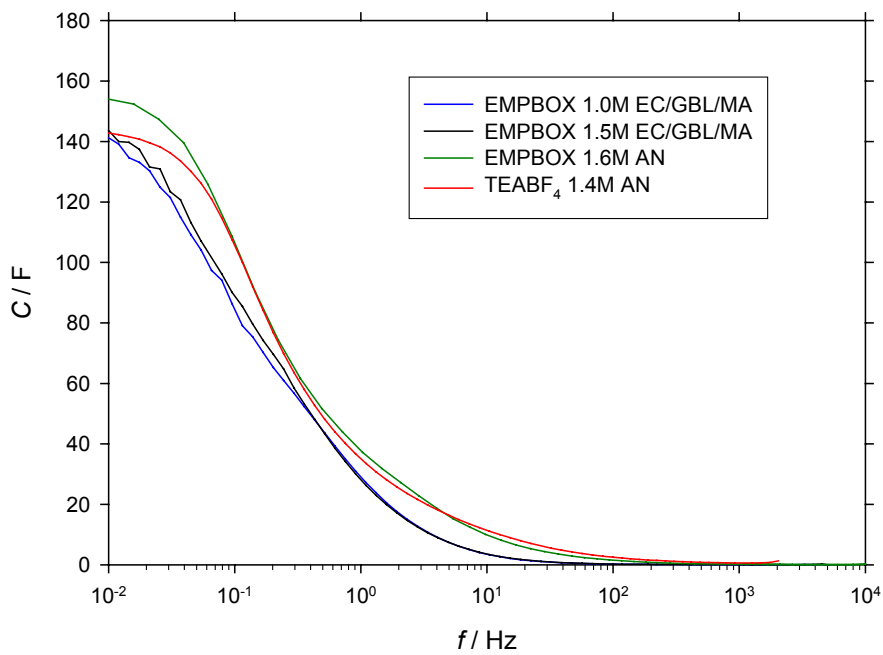


Abbildung 42:  $C(f)$  EMPBOX Kondensatoren, 2.3 V, RT.

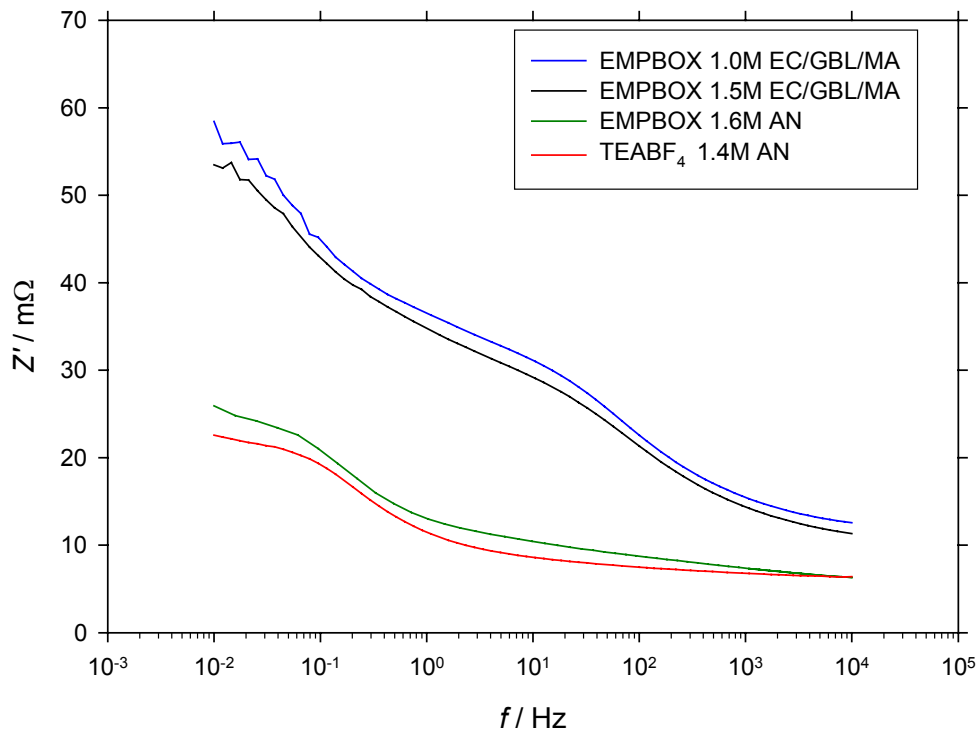


Abbildung 43:  $Z'(f)$  EMPBOX Kondensatoren, 2.3 V, RT.

### 8.5.3 Zyklisierungen

Die acetonitrilfreien Kondensatoren wurden, wie im Kapitel 4.5.4 beschrieben, zyklisiert. Die zwei hohen Spitzen im Widerstand bei 2000 und 20000 Zyklen entstanden als die Messung dort aus technischen Gründen unterbrochen werden musste.

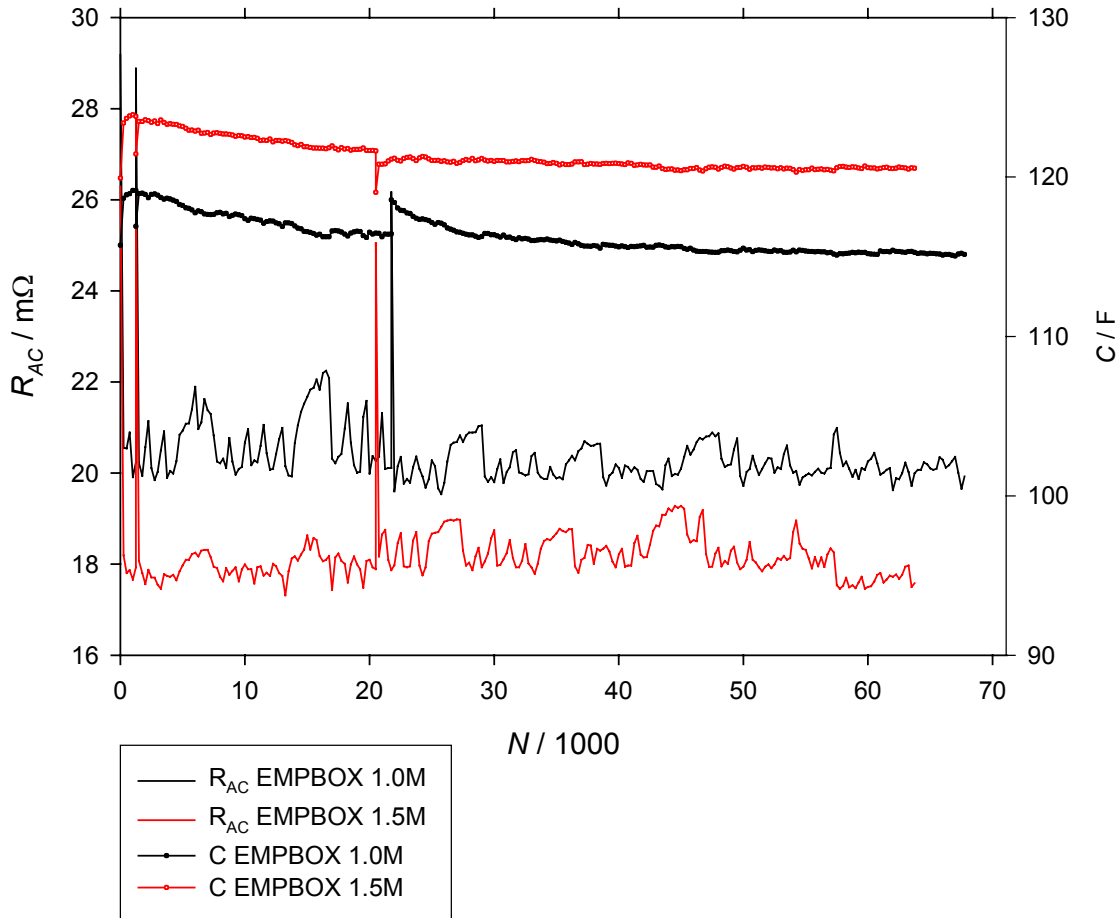


Abbildung 44: Zyklisierung von EMPBOX Kondensatoren.

Bei beiden Kondensatoren bleiben der AC-Widerstand und die Kapazität über die Messdauer praktisch konstant. Dies wird durch die Impedanzmessungen, die nach der Zyklisierung (Tabelle 19) durchgeführt wurden, bestätigt.

Kondensator	$\theta$ / °C	50 mHz				10 mHz	100 Hz			Zyklen / 1000
		$\tau$ / s	$Z'$ / mΩ	$-Z''$ / mΩ	$C$ / F	$C$ / F	$Z'$ / mΩ	$-Z''$ / mΩ	$C$ / F	
EMPBOX 1.0 m EC/GBL/MA 1:1:3.2	20	5.2	49.4	30.1	105.7	141.2	22.6	5.81	0.27	0
	60	3.5	30.1	27.4	116.0	142.4	14.9	1.73	0.92	
	-30	7.1	300.7	135.0	23.6	56.7	60.6	19.12	0.08	
EMPBOX 1.0 m EC/GBL/MA 1:1:3.2	20	5.0	48.0	30.7	103.5	144.7	21.7	4.59	0.35	68
	60	3.6	32.7	28.8	110.5	142.8	14.5	1.43	1.11	
	-30	8.4	243.6	92.6	34.4	76.8	51.8	15.68	0.10	
EMPBOX 1.5 m EC/GBL/MA 1:1:3.2	20	5.1	46.5	28.8	110.6	144.0	21.2	5.38	0.30	0
EMPBOX 1.5 m EC/GBL/MA 1:1:3.2	20	5.1	46.4	29.1	109.3	142.8	19.7	4.50	0.35	64
	60	3.5	29.3	26.8	118.8	143.6	13.7	1.87	0.85	
	-30	6.2	413.8	212.4	15.0	38.5	66.7	20.46	0.08	

Tabelle 19: Kondensatorkenndaten vor und nach Zyklisieren bei 2.3 V.

Die Impedanzdaten der Kondensatoren haben sich durch die Belastung praktisch nicht geändert. Die Kondensatoren sind also während der Belastung kaum gealtert. Überraschend ist, dass bei dem 1.0 molalen Kondensator bei tiefen Temperaturen die Widerstände deutlich geringer geworden sind.

## **8.6 Bewertung**

Das EMPBOX zeigt eine gute oxidative Stabilität an Glaskohlenstoff und an der Aktivkohlenstoffelektrode. Laut der Spannungsfensterbestimmung nach Jow ist das Salz von -1.6 V bis +1.9 V gegen das Ruhepotential an den Elektroden stabil. Das Salz erreicht in Acetonitril bei 25 °C eine maximale Leitfähigkeit  $\kappa_{\max}$  von 40 mS·cm<sup>-1</sup>. In der nicht optimierten Lösungsmittelmischung aus EC/GBL/MA noch 18 mS·cm<sup>-1</sup>. Allerdings fällt die Leitfähigkeit des Salzes sehr stark mit der Temperatur, so werden in der Acetonitrilfreien Mischung bei -35 °C nur mehr 4 mS·cm<sup>-1</sup> erreicht.

Im Kondensator erreicht das Salz bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen nahezu die Werte der Referenzkondensatoren. Bei tiefen Temperaturen macht sich dann allerdings die stärker absinkende Leitfähigkeit mit deutlich höherem inneren Widerstand und verringerter Kapazität bemerkbar. Die Stabilität des Salzes in den Kondensatoren ist sehr gut, es zeigt einen nur geringen Spannungsabfall und selbst nach über 60000 Zyklen konnten beim acetonitrilfreien Elektrolyten keine Veränderungen des Innenwiderstandes oder der Kapazität beobachtet werden.

Das EMPBOX eignet sich also gut für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren, insbesondere wenn diese nicht bei niedrigen Temperaturen betrieben werden.





## 9 N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat (DMPTFAc)

Dieses Salz wurde als Analogon zum N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluorsulfonat (DMPT)[63] in das Programm aufgenommen.

### 9.1 Synthese von DMPTFAc

Die Darstellung dieses Salzes erfolgt nach dem Patent von Earl et al. [73].

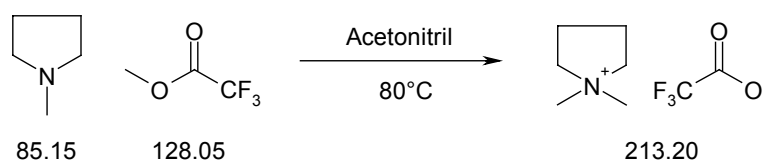


Abbildung 45: DMPTFAc Synthese.

In einem 2 L Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 160 mL (1.5 mol) 1-Methylpyrrolidin in 200 mL Acetonitril (*Merck, Selectipur*) vorgelegt. Bei 40 °C ließ man 160 mL (1.59 mol) Trifluoressigsäuremethylester (*Fluka, purum*) in 50 mL Acetonitril innerhalb von 4 h unter Rühren zugetropfen. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur langsam auf 80 °C erhöht. Nach 2 h ließ man abkühlen und entfernte das LM am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt blieb als gelbe Kristallmasse zurück. Diese wurde viermal mit Ethylacetat und Acetonitril (10:1) umkristallisiert und im OV bei 80 °C 24 h getrocknet. Man erhielt 276.9 g (1.3 mol, 82%) des Produkts als klare Kristallplättchen.

### 9.1.1 Analysen:

Für die NMR-Messung wurde eine Lösung von 100 mg des Salzes in 1 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> im Handschuhkasten hergestellt.

#### <sup>1</sup>H-NMR:

3.56-3.50 ppm, m, ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 3.1 ppm, s, (CH<sub>3</sub>); 2.20-2.12 ppm, m, ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>)

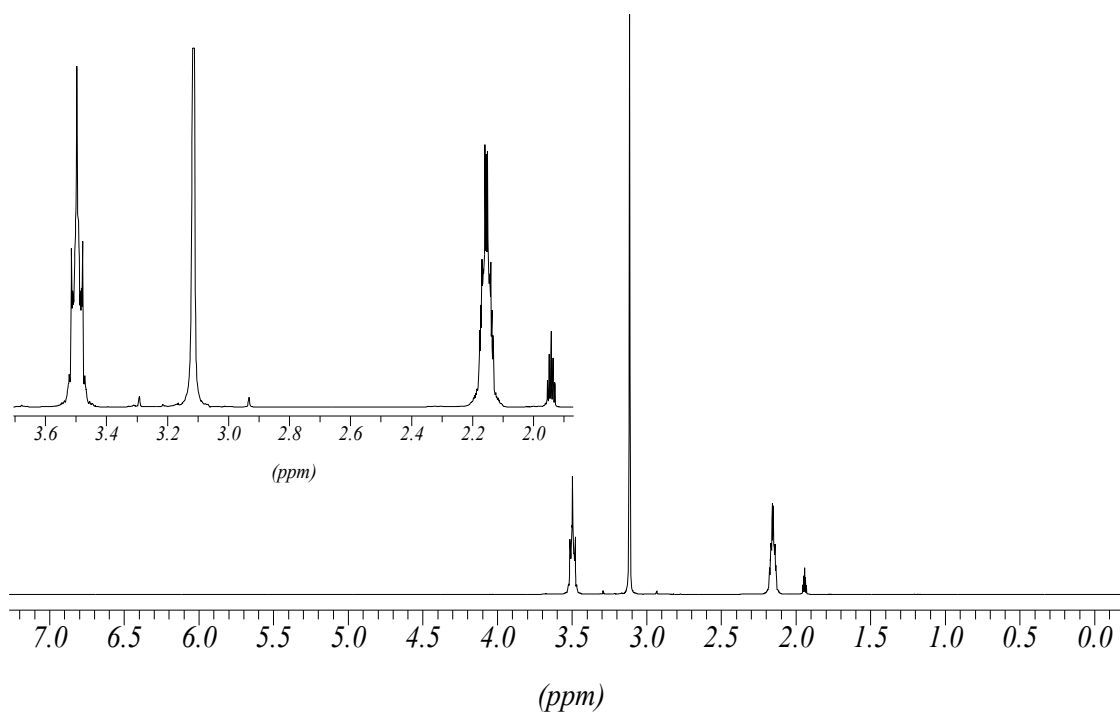


Abbildung 46: <sup>1</sup>H-NMR von DMPTFAc.

In dem <sup>1</sup>H-NMR ist kein Peak zu erkennen, der auf eine Verunreinigung schließen lässt.

<sup>13</sup>C-NMR:

ppm	Multiplizität	Zuordnung	J / Hz	Dept
159.89	q	COO	30.6 (C-F)	0
118.47	s	Acetonitril		0
118.91	q	CF <sub>3</sub>	299.6 (C-F)	0
66.54	t	α-CH <sub>2</sub>	2.9 (C-N)	-
52.45	t	CH <sub>3</sub>	4.4 (C-N)	+
22.63	s	β-CH <sub>2</sub>		-
1.2	m	Acetonitril		0

Tabelle 20: <sup>13</sup>C-NMR von DMPTFAc.

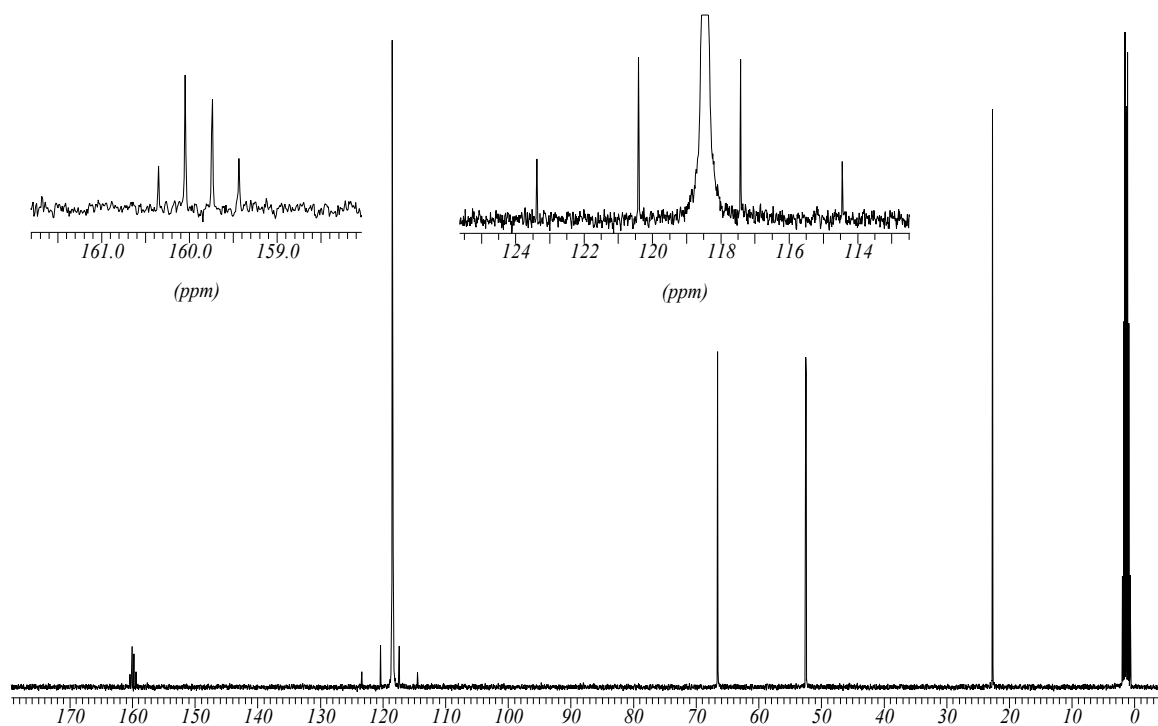


Abbildung 47: <sup>13</sup>C-NMR von DMPTFAc.

Auch das <sup>13</sup>C-NMR entspricht den Erwartungen.

<sup>19</sup>F-NMR:

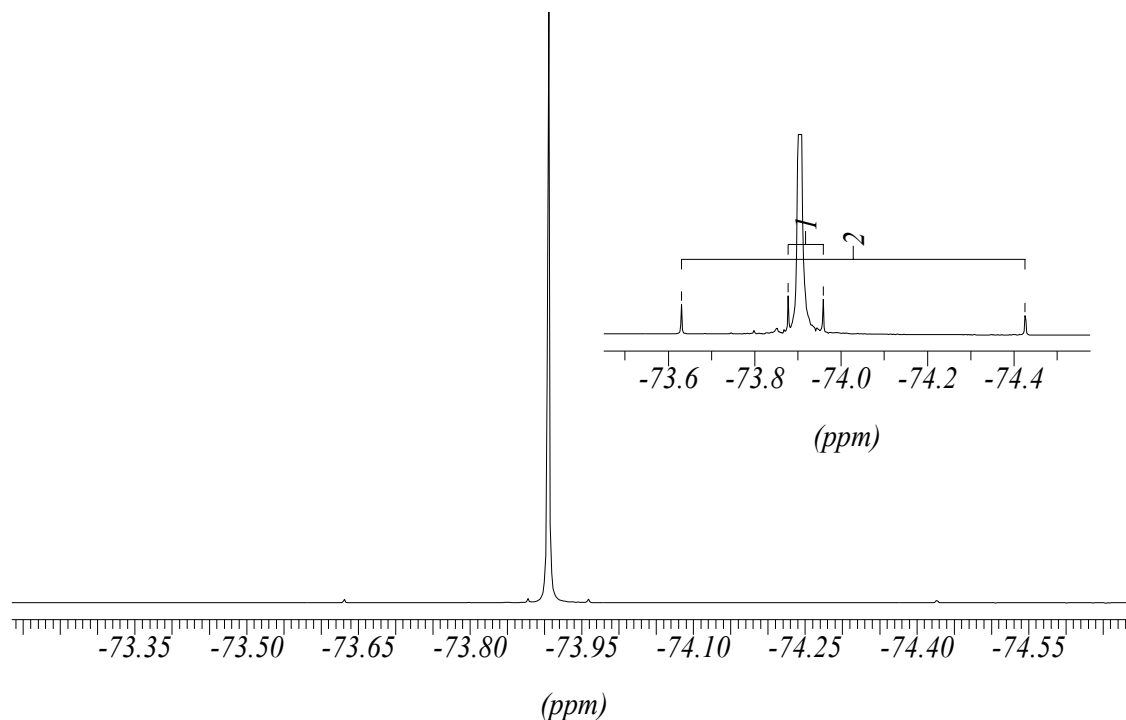


Abbildung 48: <sup>19</sup>F-NMR von DMPTFAc.

Im <sup>19</sup>F-NMR ist ein scharfes Singulett bei -73.90 ppm von den Acetatanionen zu sehen. Asymmetrisch um dieses sind zwei <sup>13</sup>C-Satelliten mit einer Kopplungskonstante von 299.2 Hz (F-CF<sub>2</sub>) bzw. 30.7 Hz (F-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Die asymmetrische Verteilung ergibt sich aus der geringfügig anderen Entschirmung durch das <sup>13</sup>C-Isotop.

Elementaranalyse

	% C	% H	% N
Theoretisch	45.07	6.86	6.57
Experimentell	43.60	6.33	6.23
σ	1.15	0.37	0.14

Tabelle 21: Elementaranalyse von DMPTFAc.

Die Elementaranalyse des Produktes wurde viermal wiederholt und lieferte stark streuende Ergebnisse. Dies lag wahrscheinlich an dem hohen Fluorgehalt der Verbindung.

## 9.2 Elektrochemische Charakterisierung von DMPTFAC

### 9.2.1 Zyklische Voltammetrie

#### CV an Aluminium

Das CV wurde mit einer 1.2 molalen Lösung des Salzes in Acetonitril an einer Aluminium-Arbeits Elektrode mit einer Platin-Gegenelektrode gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  gemessen. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , das Ruhepotential lag bei  $-707 \text{ mV}$ .

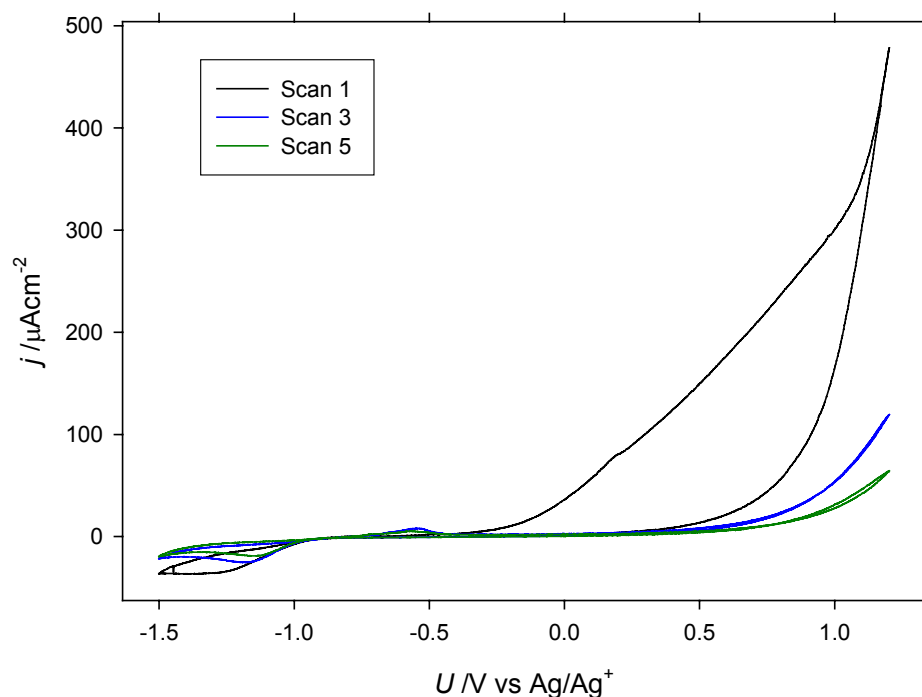


Abbildung 49: DMPTFAC 1.2 mol/kg<sub>LM</sub> in AN an Aluminium; CE: Pt; Ref:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Im ersten Zyklus fließt ein hoher Strom, der in den weiteren Zyklen stark abnimmt. Ein solcher Stromverlauf ist typisch für die Bildung einer Passivierungsschicht oder für den irreversiblen Verbrauch von Verunreinigungen. Gegen das Abreagieren einer Verunreinigung spricht aber die Form der  $U$ - $I$ -Kurve, da es bei einer Verunreinigung zu einer Anreicherung in der Elektrodennähe und damit einer Diffusionsbeschränkung des Stromes kommen würde. Man erhielte einen Peak, der auch in den folgenden Zyklen, mit verringerter Intensität, zu sehen wäre. Allenfalls eine oberflächenaktive Verunreinigung könnte eine ähnliche Kurve erzeugen, da sie zu Beginn in hoher Konzentration an der Elektrode vorhanden ist und sie kaum durch den Bulkelektrolyten diffundiert.

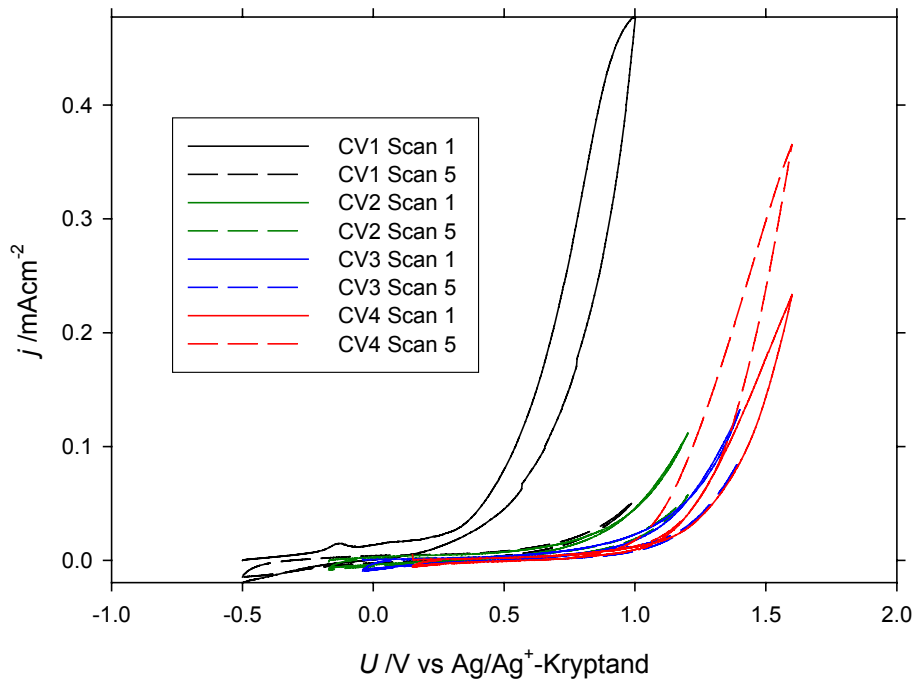


Abbildung 50: CVs von DMPTFAC an Aluminiumfolie.

Da die mit DMPTFAC befüllten Kondensatoren einen hohen Spannungsabfall zeigten (s.u.), wurden weitere Untersuchungen an Al-Elektroden durchgeführt. Dabei wurde eine Probe des im Kondensator verwendeten Aluminiums als Elektrodenmaterial verwendet. Dazu wurde eine ausgestanzte Scheibe des Aluminiums mit dem Elektrodenhalter für die Messung nach Jow verwendet (Abbildung 11, Elektrode 1). Es wurden jeweils fünf Zyklen ausgehend vom jeweiligen Ruhepotential bis 1.0, 1.2, 1.4 und 1.6 V gegen die Referenzelektrode mit einem Vorschub von  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  gemessen. Auch dabei scheint das Salz bei niedrigen Spannungen eine Passivierungsschicht auszubilden. Die Passivierung nimmt bis 1.4 V gegen die Silber-Kryptand-Referenzelektrode (ca. 1.1 V gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) stetig zu. Bei der Belastung bis 1.6 V werden die Stromdichten jedoch wieder von Zyklus zu Zyklus größer.

Da bei der oben verwendeten Elektrode ein Lokalelement zwischen dem Aluminium und den VA-Elektrodenhalter entsteht, wurde die Messung an einer Al-Streifenelektrode (Abbildung 11, Elektrode 2) wiederholt (Abbildung 51, 52).

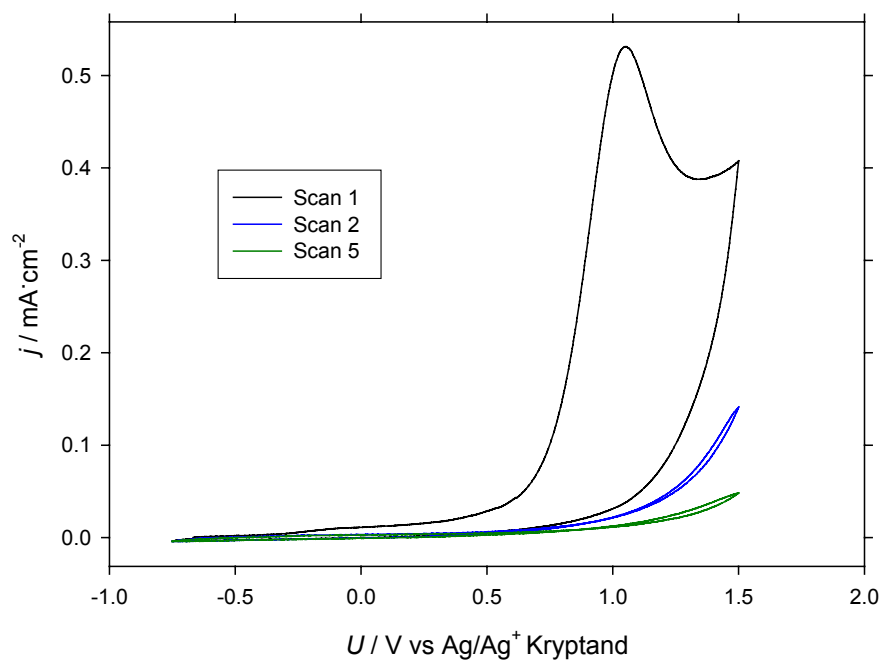


Abbildung 51: DMPTFAC CV an Al-Streifen.

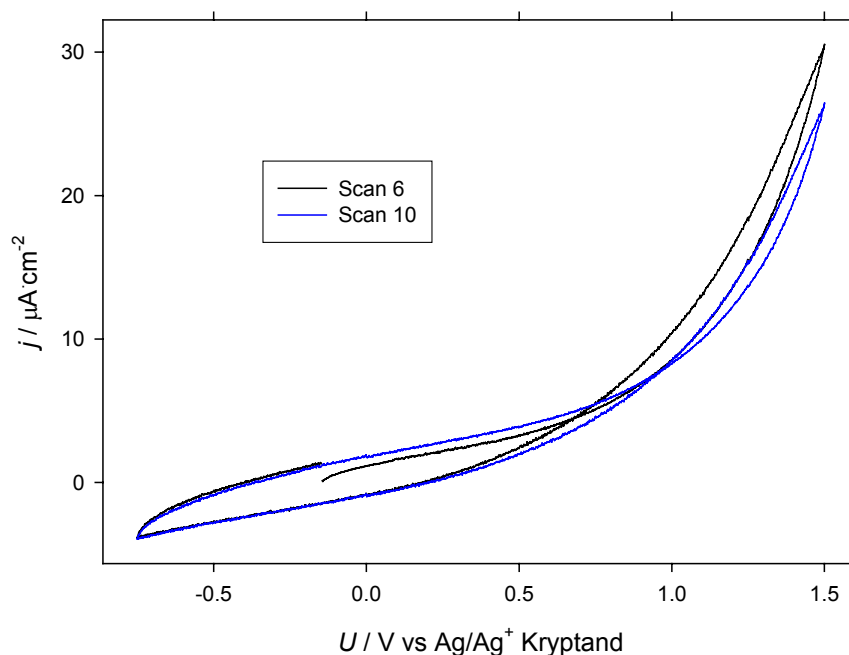


Abbildung 52: Scan 6 und 10 DMPTFAC an Al.

Die Messung an dem Al-Streifen bestätigt das Ergebnis der vorangegangenen Messung. Nach dem ersten Zyklus fließen wesentlich geringere anodische Ströme, die Elektrode scheint passiviert. Jedoch wird die Passivierung ab etwa 1.4 V gegen die Ag-Kryptandelektrode zurückgebildet. So fließen, wie man bei Abbildung 52 sieht, beim Rückscan höhere Ströme als beim Hinscan.

### CV an Glassy Carbon

Vermessen wurde eine 1.2 molale Lösung mit einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode. Das Ruhepotential lag zu Beginn bei  $-190$  mV.

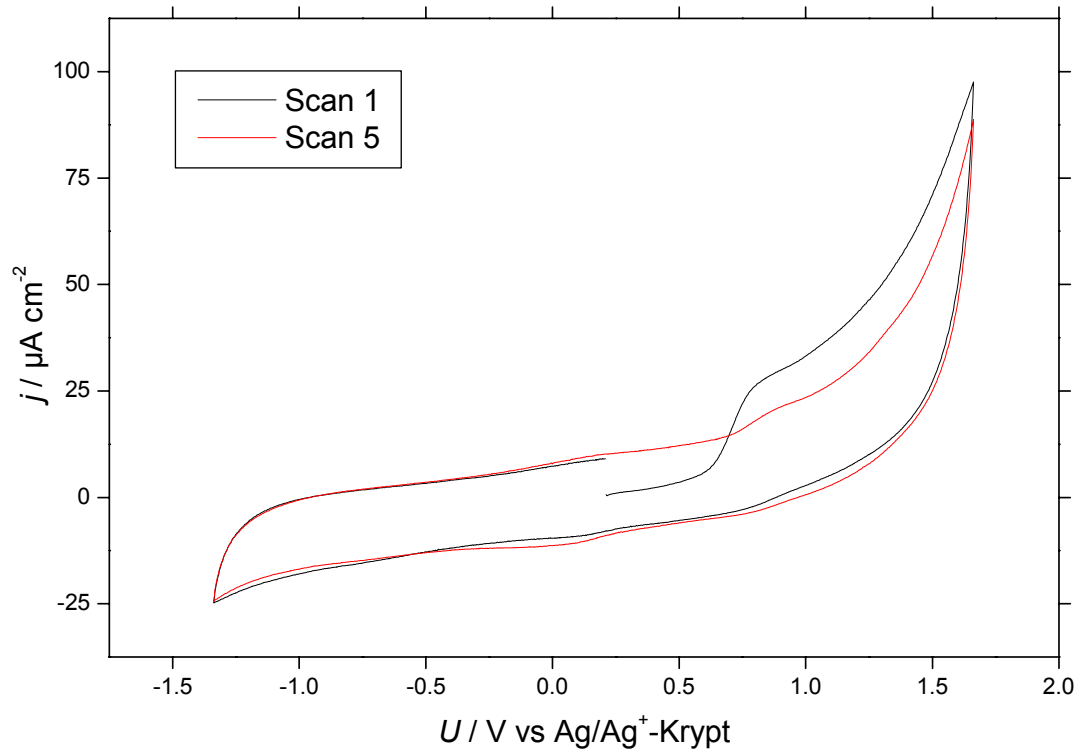


Abbildung 53: CV DMPTFAC an GC.

Auch hier zeigt der erste Zyklus eine höhere Stromdichte als der fünfte. Ob es sich dabei um irreversibel abreagierende Verunreinigungen handelt oder um eine Passivierung des Kohlenstoffes ist noch unbekannt. Laut dieser Messung wäre eine Spannungsstabilität von 1.25 mV gegen  $\text{Ag}^+$ -Kryptand zu erwarten.



### CV nach Jow

Eine 0.9 molale Lösung des Salzes in Acetonitril wurde vermessen. Als Referenzelektrode wurde eine Silber/Silber<sup>+</sup> Elektrode ohne Kryptand verwendet.

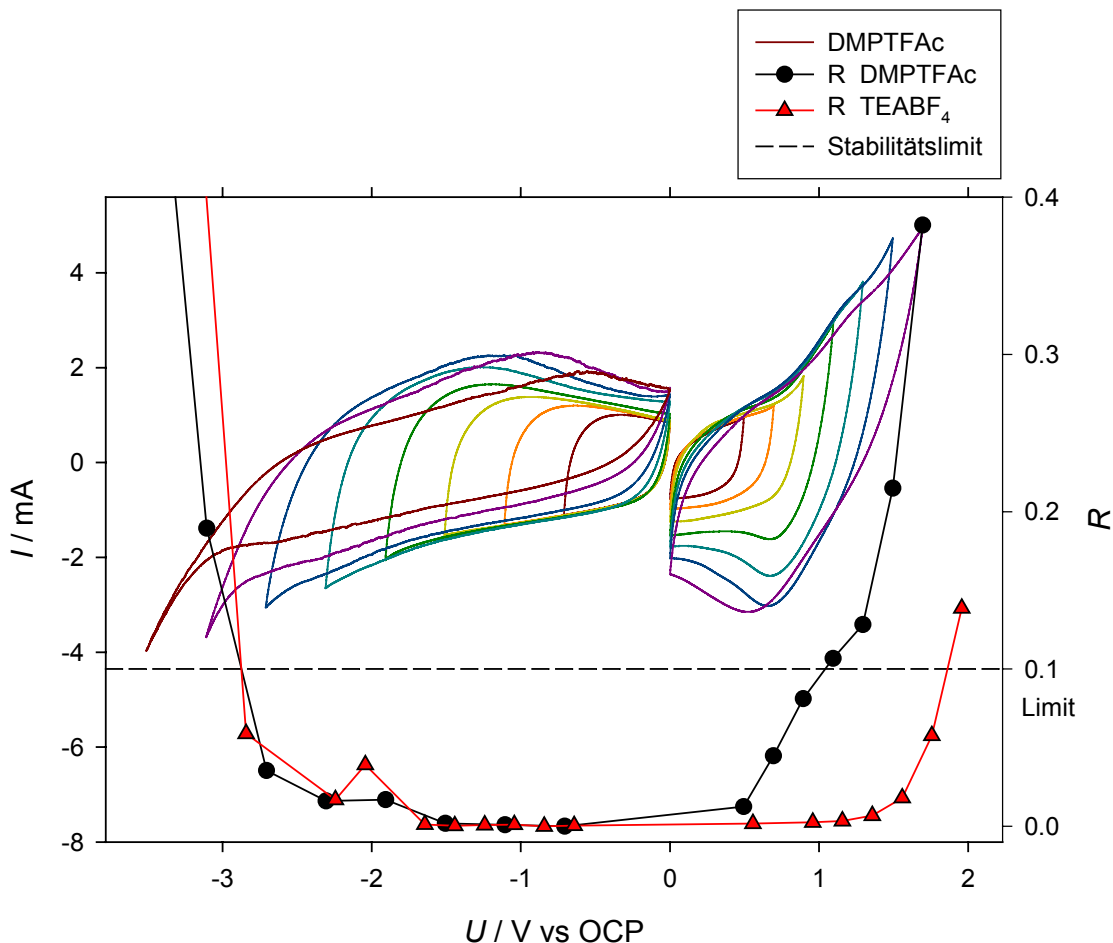


Abbildung 54: DMPTFAC 0.9 molal in Acetonitril; Stabilität nach Jow.

Das Ruhepotential der Arbeitselektrode lag bei  $-91$  mV gegen die Silberreferenzelektrode. In den ersten Zyklen zeigt das Salz einen hohen  $R$ -Wert (siehe Kapitel 4.3), der sich in den weiteren Zyklen zunehmend verringert. Dies könnte auf eine Passivierungsreaktion des Aluminiumträgers zurückzuführen sein. Beurteilt man die Spannungsstabilität nach dem 10ten Zyklus, so dürfte sie bei etwa  $+1$  V gegen die Ruhespannung liegen. Dies würde eine Kondensatorspannung von ca.  $2.2$ - $2.3$  V erlauben.

### 9.2.2 Chronoamperometrische Messungen

Um ein Lokalelement zu vermeiden, wurde die Chronoamperometrie (CA) an einen Aluminiumstreifen als AE gemessen. Dazu wurden  $1$ - $2$  mm breite Streifen aus der Aluminiumfolie, aus der die Stromableiter der Kondensatoren sind, ausgeschnitten. Die

Streifen wurden mit einem Elektrodenhalter außerhalb der Elektrolytlösung kontaktiert. Die benetzte Elektrodenfläche wurde nach den Messungen bestimmt. Der Fehler in der ermittelten Eintauchtiefe wird mit  $\pm 0.5$  mm angenommen, der Fehler beim Bestimmen der Elektrodenbreite mit 0.1 mm. Bei der typischen Elektrodenbreite von 1.7 mm und Eintauchtiefe von 1 cm ergibt sich eine Elektrodenfläche von  $0.34 \pm 0.037$  cm<sup>2</sup>. Und somit ein Fehler in den Stromdichten von 10%.

Die erste CA wurde an der Elektrode, die schon für die CV-Messungen (Abb. 51,52) verwendet wurde, durchgeführt.

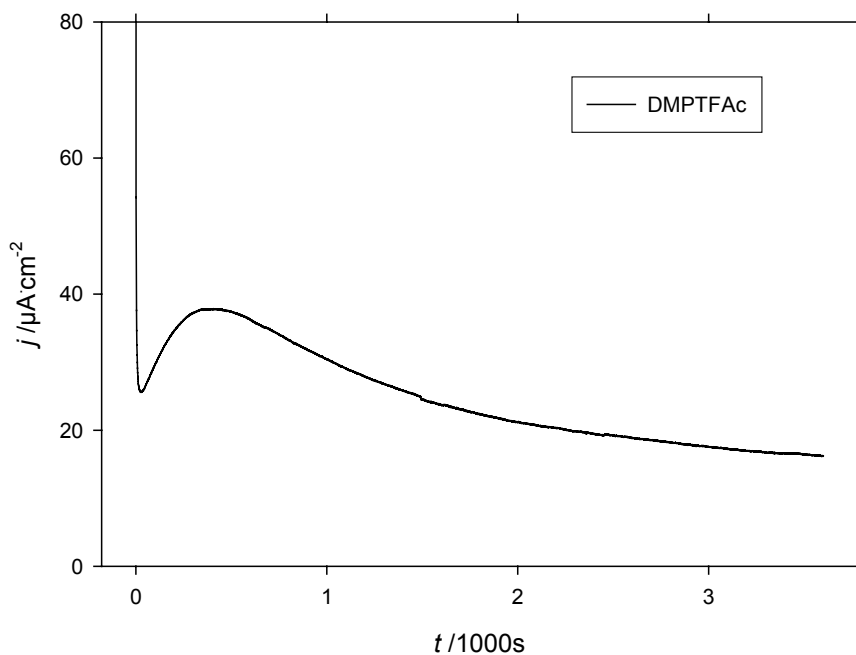


Abbildung 55: CA an Al-Streifen, +1.5 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>-Kryptand; CE Pt.

Bei dieser Chronoamperometrie wurde ein bereits belasteter Al-Streifen auf 1.5 V gegen die Silber-Kryptand-Referenzelektrode polarisiert. An den schnellen Abfall des Stromes schließt sich ein Stromanstieg an, der langsam wieder gegen  $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  abfällt.

Zusammen mit den CV-Messungen führt dies zu der Vermutung, dass sich auf dem Al in einem ersten Schritt eine passivierende Schicht bildet, die jedoch nicht stabil ist, sondern langsam weiter reagiert.

Die in Abbildung 56 dargestellten Messungen wurden an einem unbelasteten Aluminiumstreifen gemessen. Vor einer Messung wurde die Elektrode zuerst ein Mal für 60 Sekunden bei +1 V gegen die Ag/Ag<sup>+</sup>-Kryptand-Elektrode vorbehandelt und anschließend für 2 Minuten equilibriert. Für die Messung wurde die Elektrode auf +1.5 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>

Kryptand polarisiert und der resultierende Strom über 3600 s aufgezeichnet. Die Messung wurde an derselben Elektrode im Anschluss wiederholt (2).

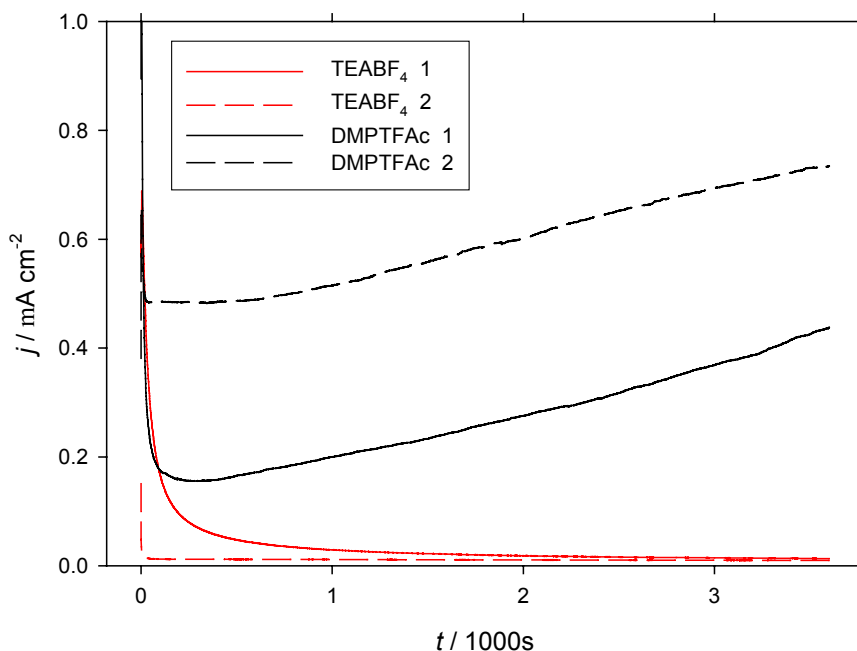


Abbildung 56: Chronoamperometrie von DMPTFAc an Aluminium.

Das TEABF<sub>4</sub> zeigt bei der ersten Messung (1) einen schnell abnehmenden Strom. Bei der nachfolgenden Messung ist die Elektrode fast vollständig passiviert. Es fließen nur noch minimale Ströme ( $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Dagegen kommt es beim DMPTFAc nicht zu einer stetig abnehmenden, sondern in der ersten Messung nach 200 s wieder steigenden Stromdichte. Dies deutet auf eine Korrosion hin. Bei der zweiten Messung fällt der Strom erst gar nicht so weit ab, sondern bleibt konstant bei  $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  und steigt nach 700 s wieder mit der gleichen Steigung an. Nach der Messung konnten an der Elektrode keine Veränderungen beobachtet werden.

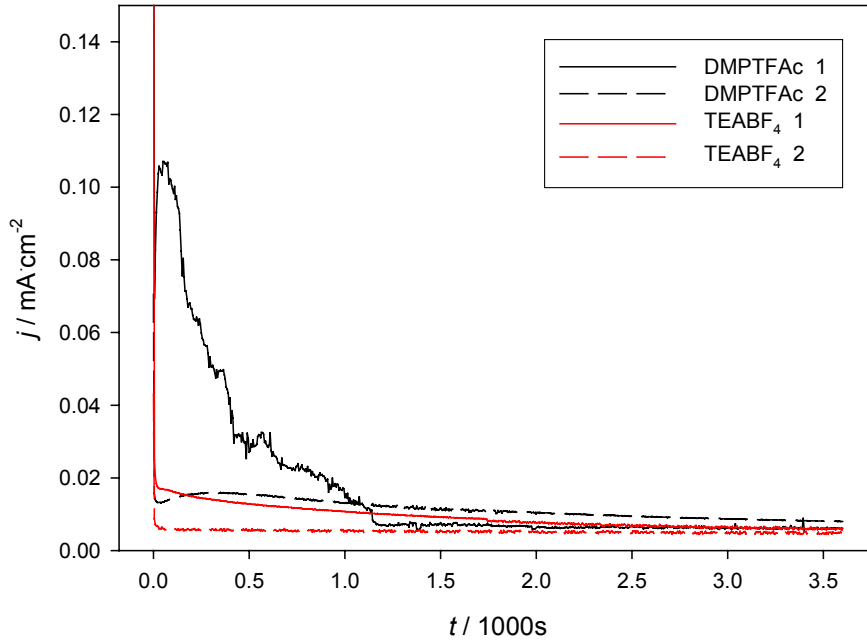


Abbildung 57: CA an Al, 1.0 V vs. Ag-Kryptand; CE: AC.

Polarisiert man eine frische Elektrode auf 1.0 V gegen die Ag-Kryptand-Elektrode, so erhält man einen fallenden Strom. Nach 1200 s bleibt dieser dann mit  $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  konstant. Die nachfolgende Messung ergibt einen schnellen Stromabfall gefolgt von einem langsamen Anwachsen der Stromdichte, bis sie nach 500 s wieder langsam zurück geht. Nach 1 h fließen noch  $8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Das TEABF<sub>4</sub> zeigt bei der Messung geringere Stromdichten von  $6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

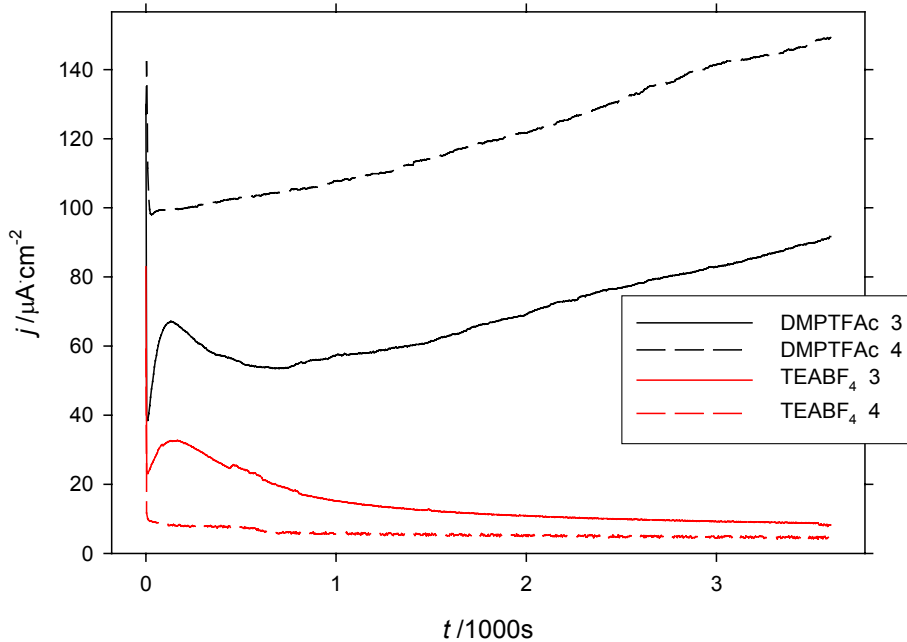


Abbildung 58: CA an Al 1.5 V vs Ag-Kryptand.

Im Anschluss an diese Messung wurden die Elektroden noch bei +1.5 V gemessen. Die erhaltenen  $j$ - $t$ -Kurven (Abbildung 58) zeigen nun wieder ein Ansteigen des Stromes bei DMPTFAC.

### 9.2.3 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit des DMPTFAC wurde in Acetonitril konzentrations- und temperaturabhängig bestimmt. Zusätzlich wurde die Leitfähigkeit des Salzes in acetonitrilfreien und acetonitrilhaltigen Lösungsmittelgemischen untersucht.

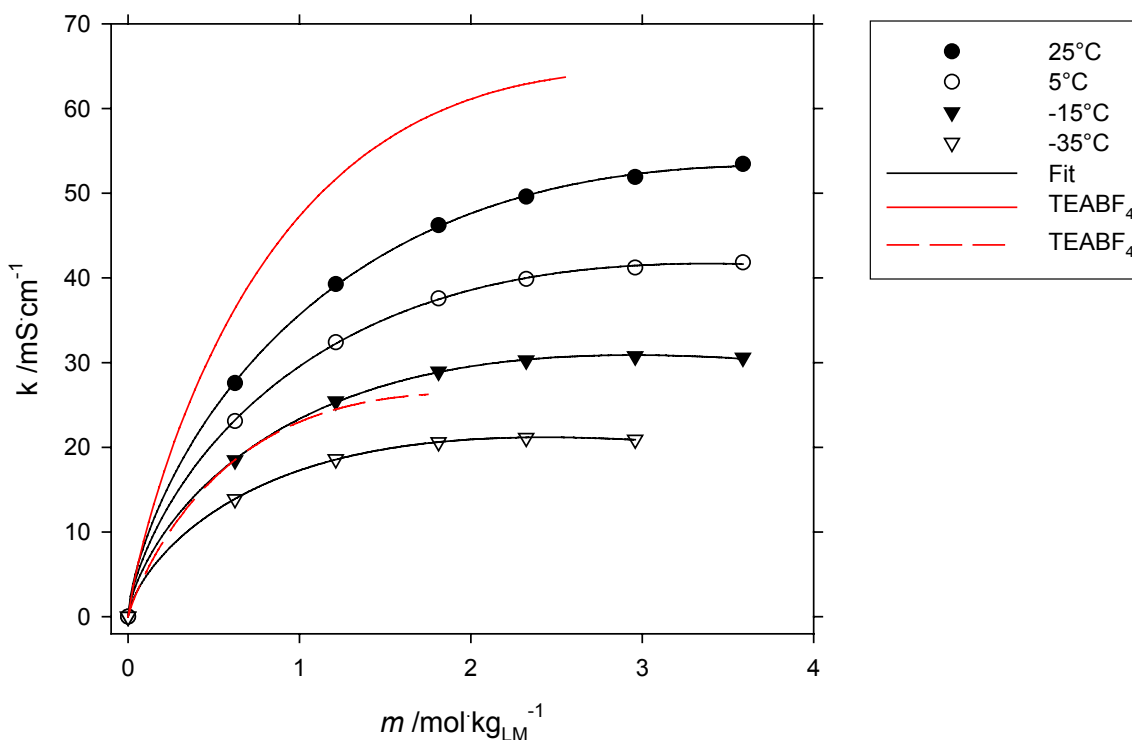


Abbildung 59: Leitfähigkeit von DMPTFAC in Acetonitril.

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Fits angegeben.

Parameter	25 °C		5 °C		-15 °C		-35 °C	
	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$
$\mu / \text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$	3.783	0.116	3.375	0.077	2.945	0.046	2.430	0.021
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS cm}^{-1}$	53.243	0.278	41.684	0.142	30.885	0.074	21.181	0.028
$a$	0.674	0.020	0.670	0.018	0.666	0.016	0.681	0.010

Tabelle 22: Fitparameter für DMPTFAC in Acetonitril.

Bei  $-35\text{ °C}$  ist nur aus der 3.5 molalen Lösung Salz auskristallisiert. Das DMPTFAC ist also gut in Acetonitril löslich und zeigt eine relativ hohe Leitfähigkeit.

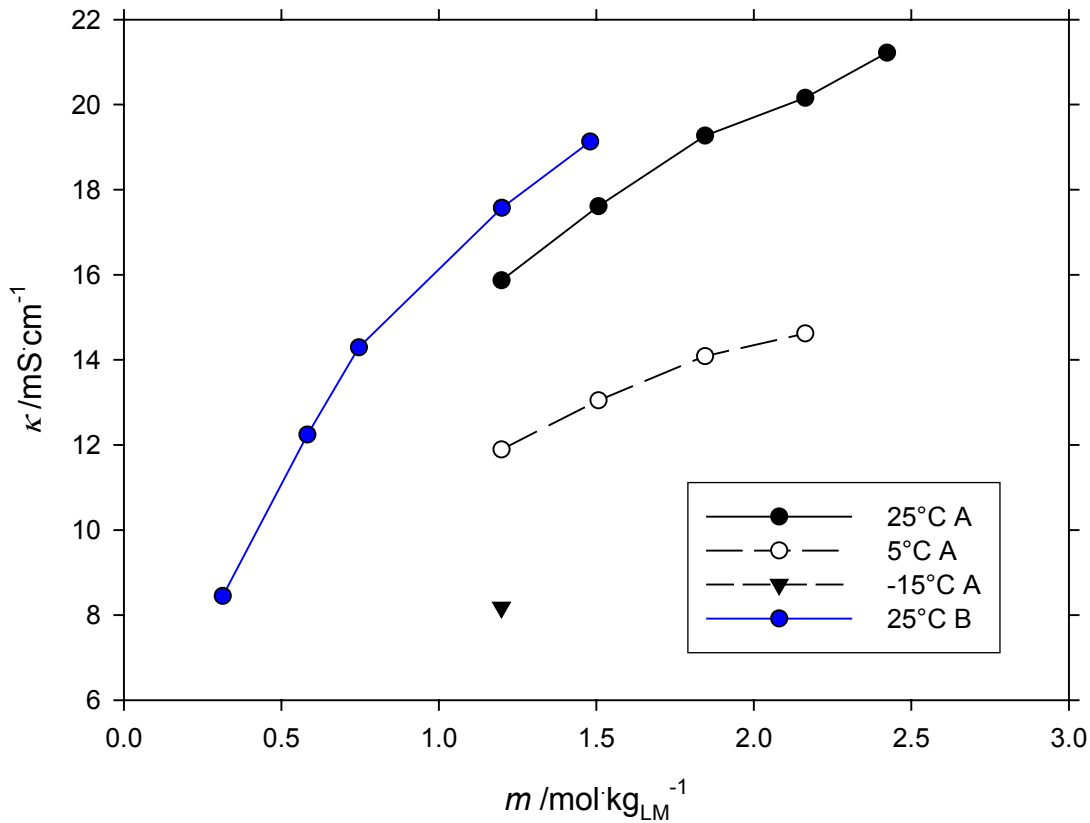


Abbildung 60: Leitfähigkeit von DMPTFAc in EC/GBL/MA Mischungen; A) 1:1:3.2; B) 2:1:4.

In beiden getesteten Lösungsmittelgemischen zeigt das DMPTFAc eine zu geringe Tieftemperaturlöslichkeit. So ist in der Mischung A bei  $-5^\circ\text{C}$  schon aus allen Konzentrationen  $>1.2 \text{ mol/kg}_{\text{LM}}$  Salz ausgefallen. In Mischung B ist die Löslichkeit bei  $-35^\circ\text{C}$  unter  $1 \text{ mol/kg}_{\text{LM}}$ .

Es wurde auch untersucht, welche Leitfähigkeiten und Löslichkeiten in Mischungen mit max. 30 Gew.% Acetonitril zu erreichen sind. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 23 und Abbildung 61 zusammengefasst.

**9 N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat (DMPTFAc)**

AN	Molenbruch			$m / \text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$	$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$		
	GBL	EC	EMC		25°C	-15°C	-35°C
0.487	0.233	0.152	0.128	0.59	16.58	9.06	5.75
				0.89	20.58	10.97	6.81
				1.21	23.28	12.12	7.38
0.357	0.507	0.000	0.136	0.60	13.99	7.30	4.44
				0.91	17.31	8.79	5.22
				1.21	19.84	9.79	5.68
0.254	0.361	0.000	0.386	0.57	10.95	5.41	3.14
				0.88	13.86	6.65	2.03
				1.16	15.79	7.37	2.79
0.365	0.345	0.084	0.207	0.50	11.84	6.28	3.89
				0.89	16.48	8.42	5.05
				1.21	18.87	9.40	4.34
0.352	0.420	0.041	0.186	0.60	12.89	6.76	4.15
				0.91	16.03	8.19	4.92
				1.22	18.52	9.21	5.41
0.356	0.508	0.000	0.136	0.60	13.24	6.94	4.28
				0.91	16.45	8.40	5.06
				1.24	19.13	9.51	5.60
0.488	0.388	0.000	0.125	0.60	15.03	8.29	5.32
				0.91	19.15	10.27	6.36
				1.22	21.37	11.24	6.94
0.484	0.385	0.038	0.093	0.59	15.90	8.72	5.57
				0.91	19.70	10.55	6.60
				1.22	22.54	11.77	7.22
0.478	0.380	0.111	0.031	0.60	17.57	9.53	6.03
				0.91	21.33	11.31	7.02
				1.22	24.46	12.63	7.67
0.485	0.309	0.113	0.093	0.60	16.78	9.16	5.82
				0.91	20.78	11.06	6.87
				1.22	23.58	12.28	7.49
0.495	0.315	0.000	0.190	0.60	14.04	7.80	5.03
				0.91	17.61	9.54	6.02
				1.20	20.33	10.74	0.00
0.476	0.302	0.222	0.000	0.60	17.88	9.64	6.08
				0.91	22.69	11.88	7.28
				1.11	25.00	12.86	7.76
				1.20	25.73	13.13	7.88
0.474	0.379	0.147	0.000	0.60	18.30	9.80	6.13
				0.91	22.17	11.66	7.19
				1.20	25.23	12.97	7.85

**Tabelle 23: Leitfähigkeiten in Acetonitril-haltigen Lösungsmittelgemischen.**





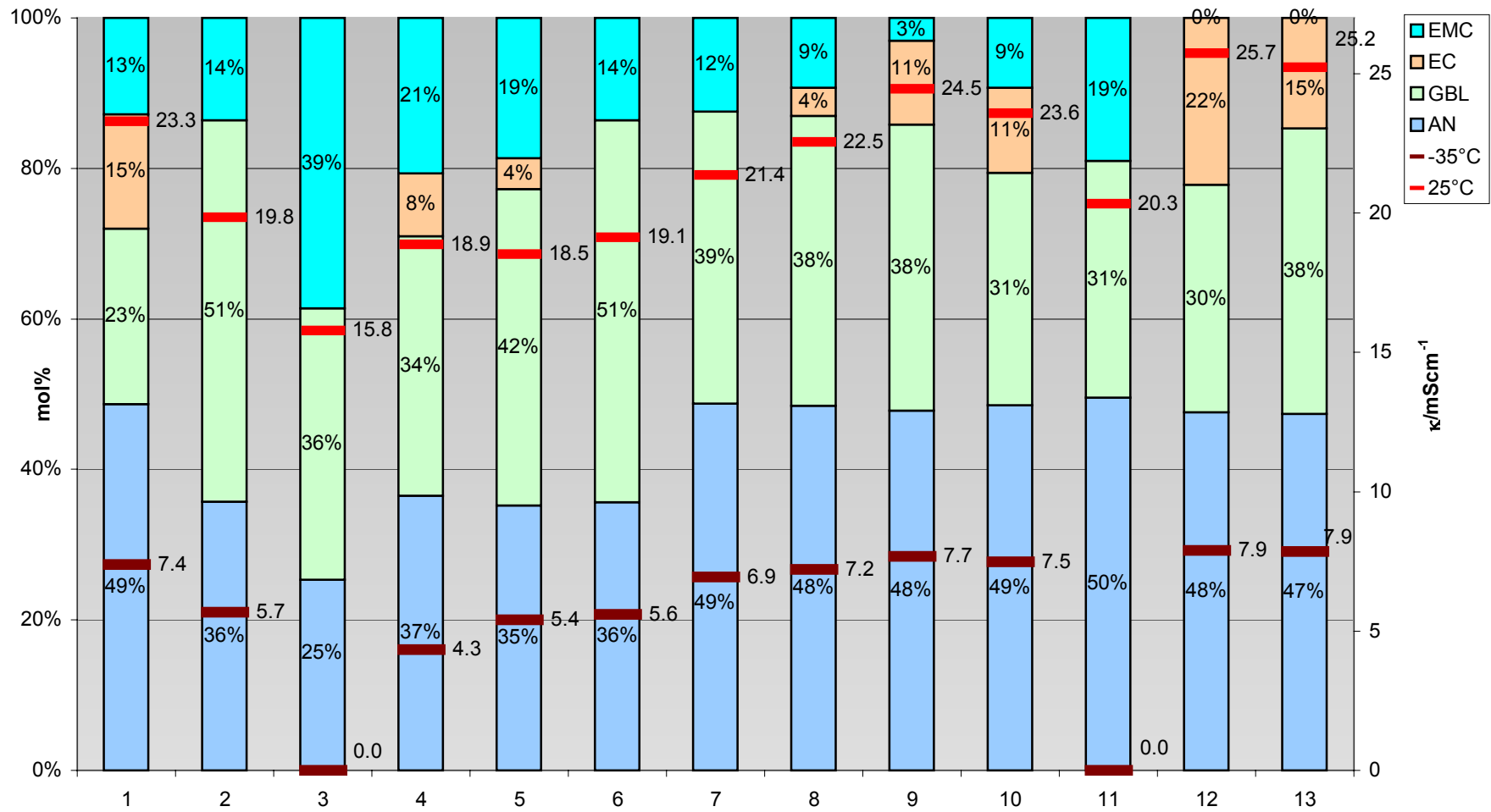


Abbildung 61: DMPTFAc Leitfähigkeit der 1.2 molalen Lösungen bei 25°C und -35°C.



Bei dieser Messreihe wurden Leitfähigkeiten von  $25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  im Lösungsmittelgemischen mit maximal 30 Gew.% Acetonitril erreicht. Diese könnten noch durch eine Erhöhung der Salzkonzentration verbessert werden, da bei  $1.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$  die maximale Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{max}}$  noch nicht erreicht ist.

## 9.3 Kondensatormessungen

### 9.3.1 Imprägnierung

Es wurden mehrere Kondensatoren mit DMPTFAc-haltigen Elektrolyten befüllt. Dabei handelte es sich sowohl um Kondensatoren der prismatischen als auch der runden Bauart.

Drei prismatische Kondensatoren wurden mit einer 1.2 molalen Lösung des Salzes in Acetonitril befüllt, einer mit einer DMPTFAc-TEABF<sub>4</sub>-Salzmischung im Verhältnis 3:1 (n/n) (K40). Zwei Pulverkondensatoren wurden mit einer 1.2 molalen, einer mit einer 0.9 molalen Lösung des Salzes in Acetonitril befüllt.

### 9.3.2 Spannungsabfallmessungen

Mit diesen beiden Kondensatoren wurden mehrere Spannungsabfälle gemessen.

<b>S6 – 1.2 molale Lösung von DMPTFAc in Acetonitril</b>		
<b>Spannungsabfall Nr.</b>	<b><math>\Delta U / \text{mV}</math></b>	<b>Bemerkung</b>
1	421	Unmittelbar nach Befüllung
2	281	Direkt nach 1
3	209	Direkt nach 2
4	188	Vorher 200 Standardzyklen
5	137	Direkt nach 4
<b>S11 – 1.2 molale Lösung von DMPTFAc in Acetonitril</b>		
1	408	Unmittelbar nach Befüllung
2	283	Direkt nach 1
<b>S2 – 0.9 molale Lösung von DMPTFAc in Acetonitril</b>		
1	487	Unmittelbar nach Befüllung
2	285	Direkt nach 1

Tabelle 24: Spannungsabfall DMPTFAc an Pulver.

Prismatische Kondensatoren				
Spannungsabfall I Nr.	$\Delta U / \text{mV}$			
	K37	K50	K51	K40
1	458	465	481	483
2	125*	251	254	301
3	96	139	139	--

\* vorher 10000 Zyklen

Tabelle 25: Spannungsabfall DMPTFAC an Tuch.

Der Spannungsabfall ist sowohl im prismatischen als auch im zylindrischen Kondensator bei der ersten Messung mit ca. 460 mV sehr hoch. Er nimmt jedoch mit jeder weiteren Messung ab. Der starke Rückgang des Spannungsabfalls deutet auf eine Passivierung der Aluminiumstromableiter hin. Die Zumischung von TEABF<sub>4</sub> verringert den Spannungsabfall nicht, sondern scheint ihn eher noch zu verstärken (K40).

### 9.3.3 Impedanzmessungen

Die Impedanz der Kondensatoren wurde nach dem zweiten Spannungsabfalltest gemessen. Die Messungen bei Raumtemperatur sind in den Abbildungen 62, 63 und 64 dargestellt.

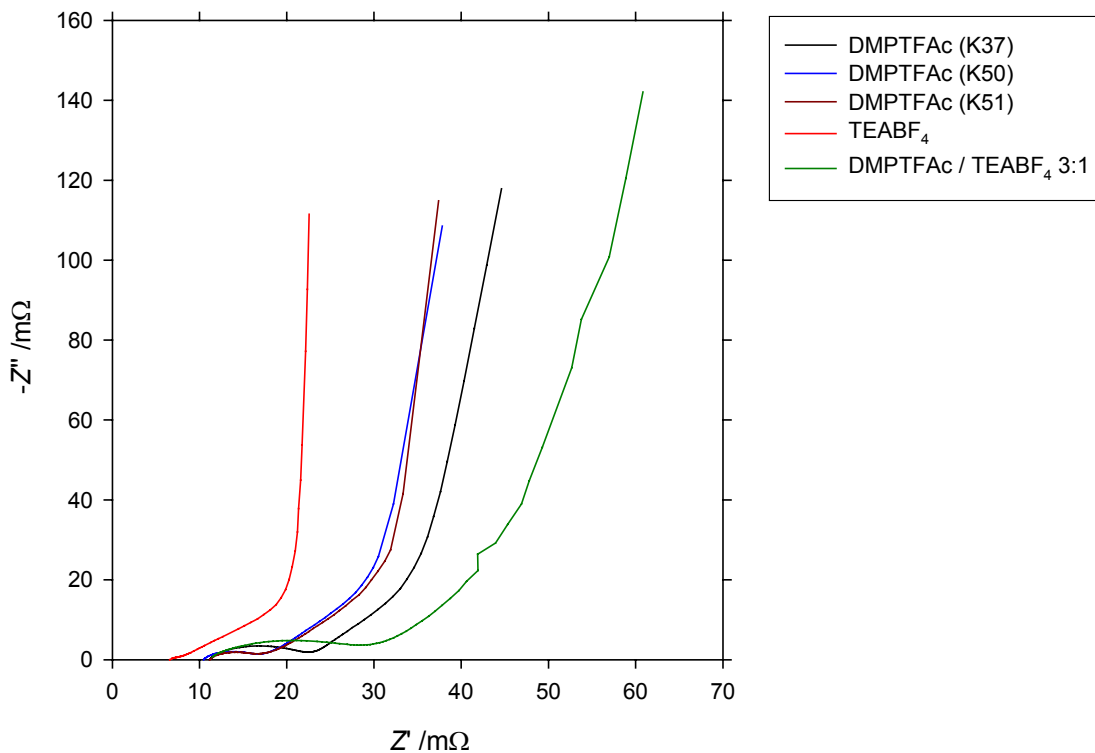


Abbildung 62: Nyquistplot von DMPTFAC 1.2 m in Acetonitril, prismatische Kondensatoren.

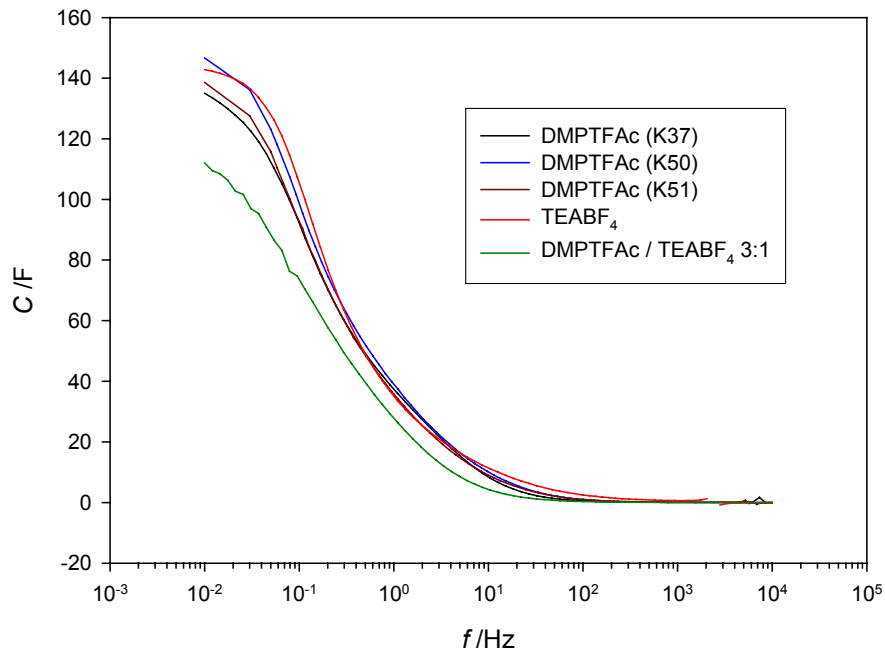


Abbildung 63:  $C(f)$  DMPTFAc von DMPTFAc 1.2 m in Acetonitril, prismatische Kondensatoren.

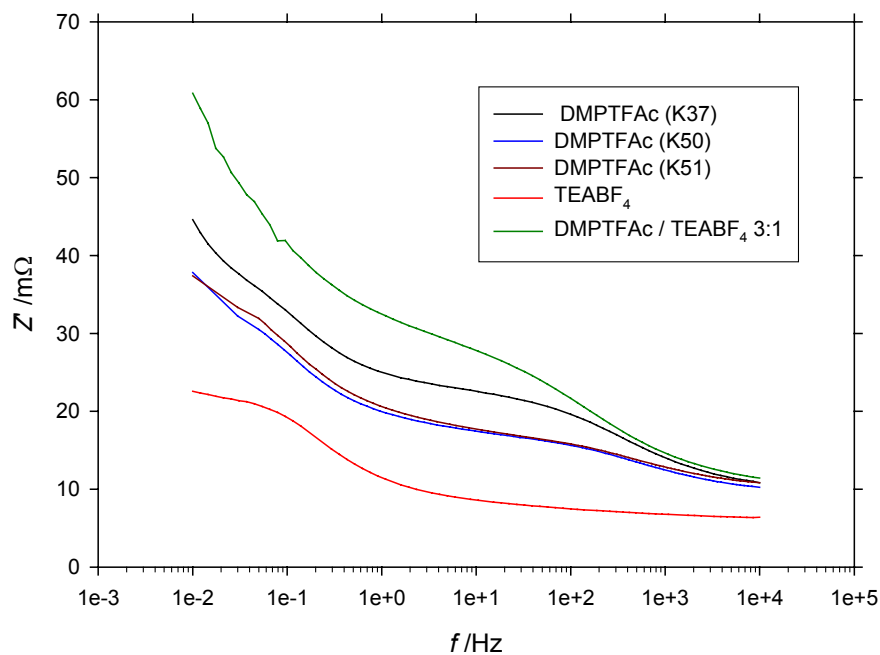


Abbildung 64:  $Z'(f)$  DMPTFAc von DMPTFAc 1.2 m in Acetonitril, prismatische Kondensatoren.

Auffällig ist der abgeflachte Halbkreis der DMPTFAc Kondensatoren im Nyquist-Plot. Dieser ist bei dem Kondensator K37 deutlicher ausgeprägt als bei den beiden anderen. Am stärksten tritt er allerdings bei dem Kondensator mit der Salzmischung auf.

In Tabelle 26 sind die Werte aus den Impedanzmessungen bei verschiedenen Temperaturen für die prismatischen Kondensatoren aufgeführt.

Kondensator	$\theta / ^\circ\text{C}$	50 mHz				10 mHz	100 Hz			U/V
		$\tau$ /s	Z' /m $\Omega$	-Z'' /m $\Omega$	C /F	C /F	Z' /m $\Omega$	-Z'' /m $\Omega$	C /F	
TEABF <sub>4</sub> 1.4 m Acetonitril	RT	2.6	20.8	25.1	127.0	142.8	7.48	0.64	2.50	2.3
	-30	3.8	35.6	29.7	107.3	141.6	12.42	1.53	1.04	2.3
	60	2.0	15.5	24.4	130.4	146.1	5.40	0.43	3.74	2.14
DMPTFAC 1.2 m Acetonitril (K50)	RT	3.8	30.5	25.8	123.2	146.7	15.6	1.66	0.96	2.3
	-30	5.4	65.6	38.8	82.0	124.1	29.4	5.82	0.27	2.3
	60	2.9	23.7	25.8	123.2	137.8	11.9	0.91	1.75	2.1
DMPTFAC 1.2 m Acetonitril (K51)	RT	3.7	31.9	27.5	115.8	138.6	15.8	1.60	0.99	2.3
	-30	5.1	65.3	40.7	78.3	116.6	27.9	5.03	0.32	2.3
	60	2.8	24.4	27.7	115.0	128.4	12.1	0.91	1.75	2.1
DMPTFAC 1.2 m Acetonitril (K37)	RT	4.0	35.8	28.5	111.7	135.0	19.6	2.94	0.54	2.3
	-30	5.6	90.1	51.1	62.2	101.8	37.3	8.33	0.19	2.3
DMPTFAC / TEABF <sub>4</sub> 3:1 1.2 m AN	RT	4.1	46.1	36.2	87.9	112.0	21.7	4.8	0.33	2.3
	-30	4.9	218.8	141.2	22.6	49.2	37.7	11.0	0.14	2.3
	60	3.3	28.5	27.3	116.8	141.6	16.7	2.9	0.55	2.3

Tabelle 26: Impedanzkennzahlen DMPTFAC Kondensatoren, prismatisch.

In den folgenden Abbildungen sind die ersten Impedanzmessungen der zylindrischen Kondensatoren bei 2.3 V und Raumtemperatur aufgetragen.

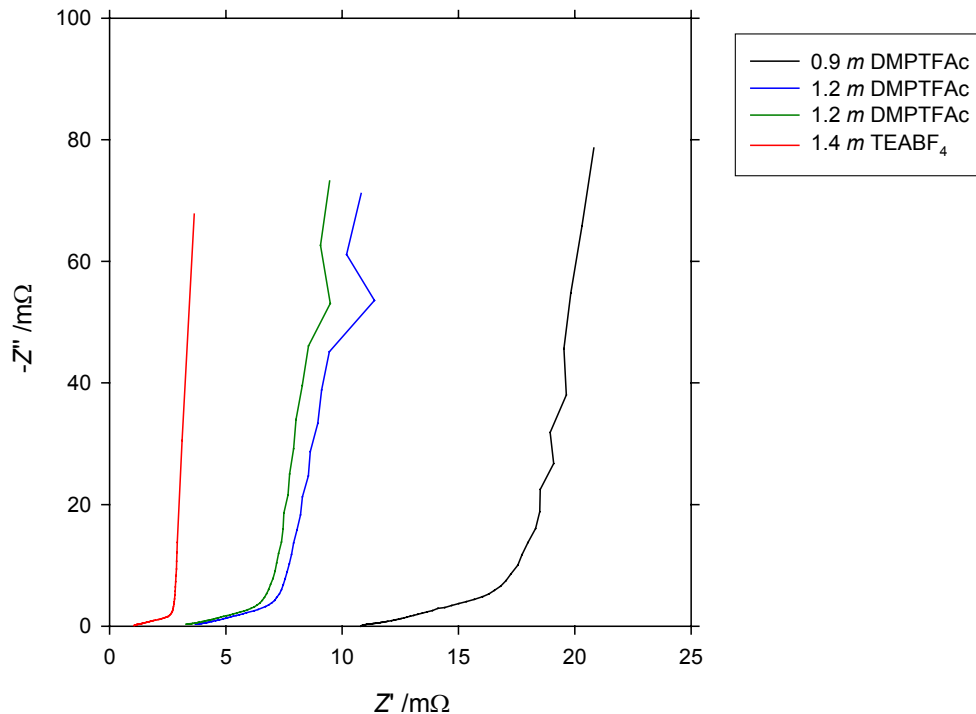


Abbildung 65: Nyquistplot von DMPTFAC an Pulver.

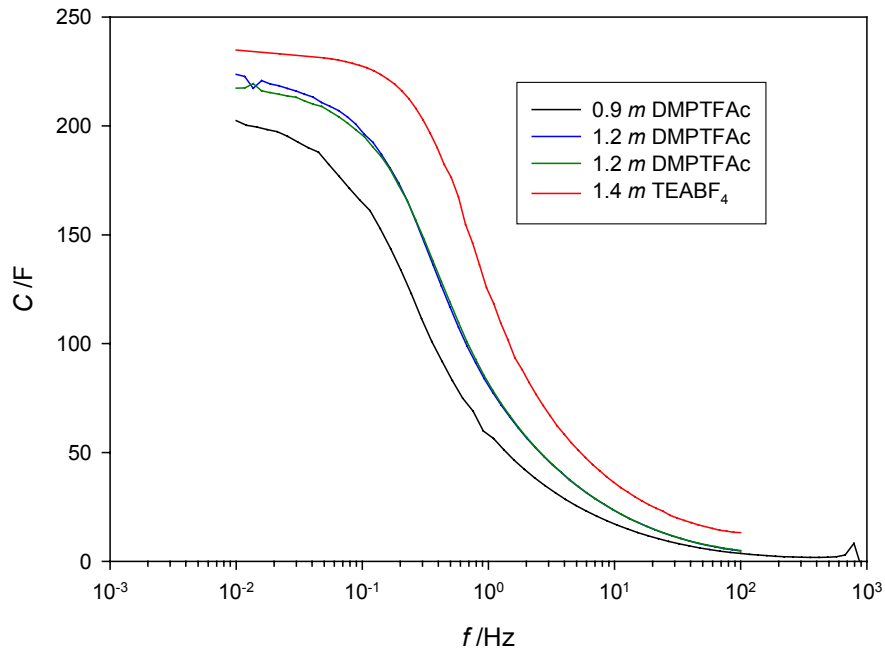


Abbildung 66:  $C(f)$  von DMPTFAC an Pulver.

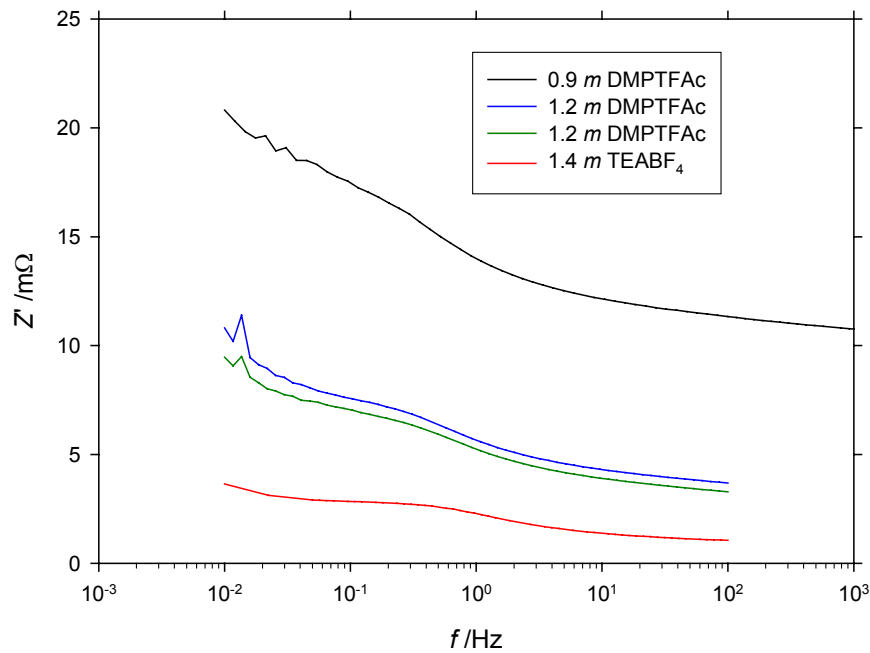


Abbildung 67:  $Z'(f)$  von DMPTFAC an Pulver.

In den Kondensatoren zylindrischer Bauart hat der 1.2 molale DMPTFAC-Elektrolyt einen größeren Innenwiderstand als der Referenzelektrolyt. Dies entspricht den Erwartungen, da die Leitfähigkeit des Elektrolyten mit ca. 39 mS geringer ist, als die des TEABF<sub>4</sub>-Elektrolyten (54 mS).

Kondensator	$\theta$ / °C	$\tau$ / s	50 mHz			10 mHz	100 Hz			$U$ / V
			$Z'$ / m $\Omega$	$-Z''$ / m $\Omega$	$C$ / F	$C$ / F	$Z'$ / m $\Omega$	$-Z''$ / m $\Omega$	$C$ / F	
TEABF <sub>4</sub> 1.4 m Acetonitril	RT	0.67	2.91	13.8	231.3	234.8	1.057	0.12	13.2	2.3
	-30	1.27	5.64	14.2	224.7	235.5	1.686	0.27	5.8	2.3
	60	0.49	2.14	13.9	228.8	231.6	0.925	0.088	18.0	2.3
DMPTFAc 0.9 m Acetonitril	RT	3.4	18.4	17.3	183.6	202.4	11.3	0.44	3.60	2.3
	-30	5.4	34.9	20.7	153.8	196.0	19.7	1.33	1.19	2.3
	60	4.6	23.7	16.6	191.9	202.0	19.1	0.23	6.85	2.3
DMPTFAc 1.2 m Acetonitril	RT	1.7	8.0	15.2	209.2	223.7	3.7	0.33	4.75	2.3
DMPTFAc 1.2 m Acetonitril	RT	1.5	7.4	15.4	207.3	217.4	3.3	0.32	4.95	2.3

Tabelle 27: Impedanzkennzahlen DMPTFAc-Kondensatoren, zylindrisch.

Zusätzlich wurde die Impedanz eines DMPTFAc Kondensators nach einem Laden auf 2.3 V bei 60 °C über 24 h bestimmt. Durch diese Belastung stieg der Widerstand des Kondensators und seine Kapazität sank, während die Werte des TEABF<sub>4</sub> Kondensators bei der selben Belastung praktisch gleich blieben (Abbildung 68, Tabelle 28).

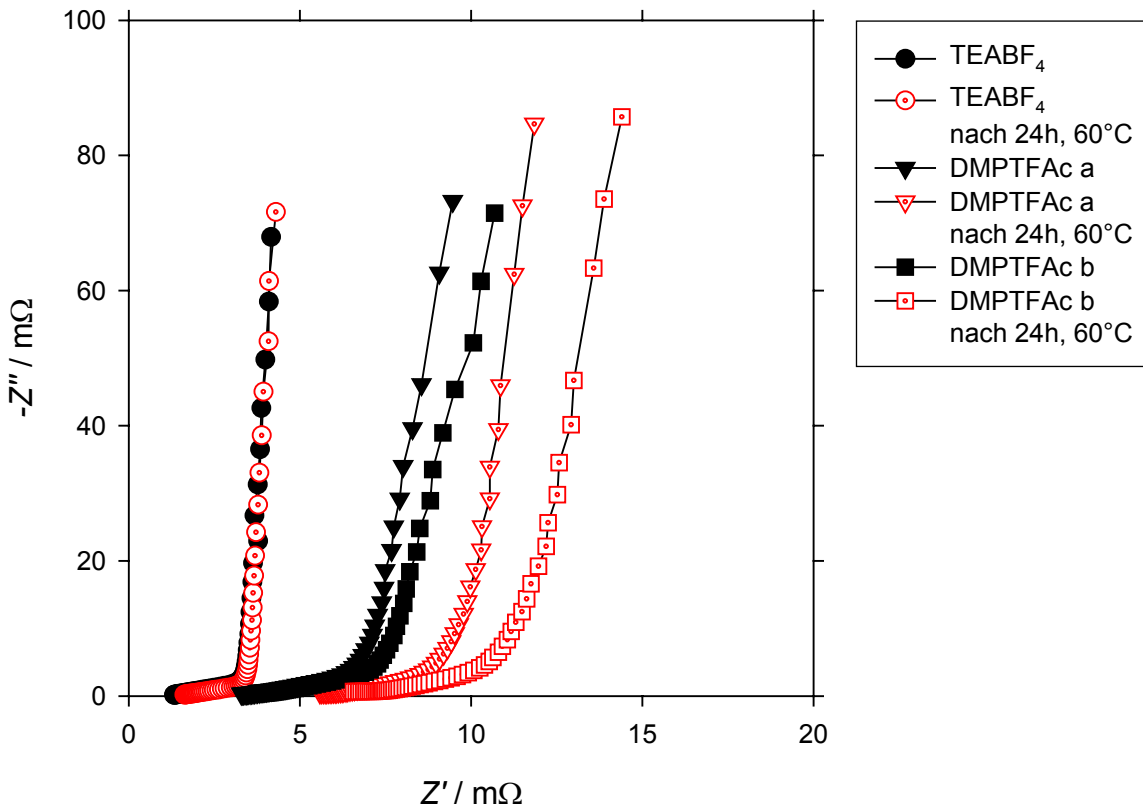


Abbildung 68: Impedanz vor und nach Belastung bei 60 °C.



Kondensator		50 mHz				10 mHz	100 Hz			U / V
		$\tau$ / s	Z' / m $\Omega$	-Z'' / m $\Omega$	C / F	C / F	Z' / m $\Omega$	-Z'' / m $\Omega$	C / F	
S10 TEABF <sub>4</sub> 1.4 m	vor	0.82	3.57	13.86	229.64	234.35	1.32	0.15	10.41	2.3
	nach	0.79	3.64	14.59	218.17	222.29	1.65	0.19	8.35	2.2
S6 DMPTFAC 1.2 m (a)	vor	1.7	8.1	15.2	209.2	222.8	3.7	0.34	4.61	2.3
	nach	2.1	11.9	18.4	172.6	185.7	6.6	0.66	2.41	2.3
S11 DMPTFAC 1.2 m (b)	vor	1.5	7.4	15.4	207.3	217.4	3.3	0.32	4.95	2.3
	nach	1.8	10.1	18.0	177.2	188.0	5.6	0.51	3.14	2.2

Tabelle 28: Änderung der Kondensatoren durch 24 h, 60 °C, 2.3 V.

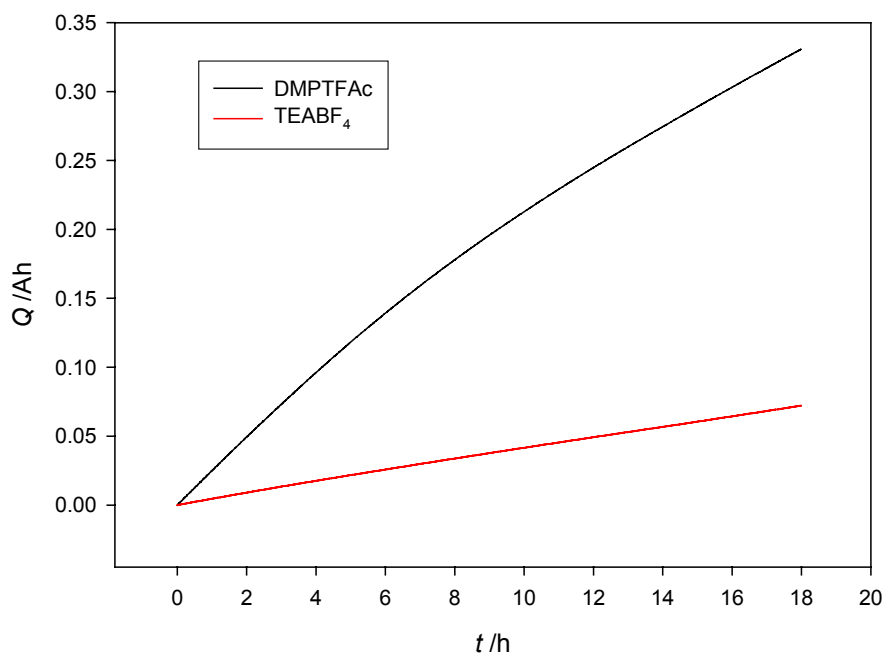


Abbildung 69: Ladungsaufnahme der Kondensatoren bei 60 °C, 2.3V.

In Abbildung 69 ist die Ladungsaufnahme der Kondensatoren ab der achten Stunde der Belastung aufgetragen. Aus der Steigung der Kurven in den letzten fünf Stunden wurde ein Leckstrom von 4 mA für den TEABF<sub>4</sub> Kondensator und von 19 mA für den DMPTFAC Kondensator (b) bestimmt.

### 9.3.4 Zyklisierungen

Es wurden jeweils ein prismatischer und ein zylindrischer DMPTFAC-Kondensator mit 1.2 mol/kg<sub>LM</sub> in Acetonitril, wie in Kapitel 4.5.4 beschrieben, zyklisiert. Als Referenz wurde ein zylindrischer TEABF<sub>4</sub> Kondensator mit zyklisiert.

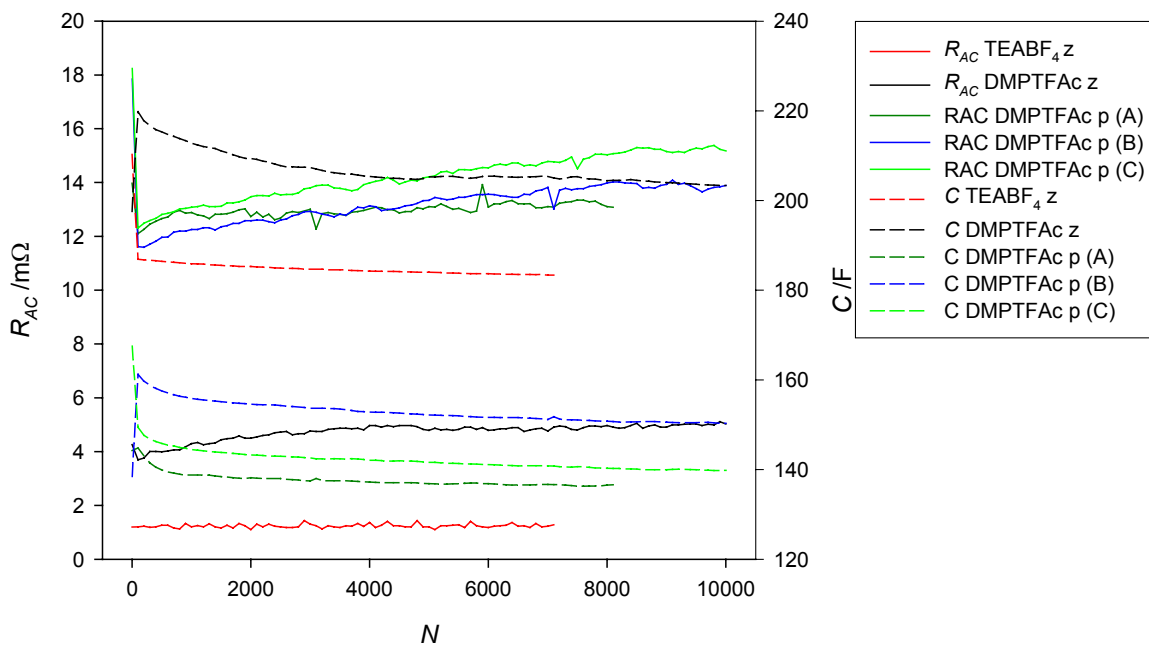


Abbildung 70: Zyklisierung von 1.2 m DMPTFAC in Acetonitril; z: zylindrisch; p: prismatisch.

Kondensator	Zyklen	50 mHz				10 mHz	100 Hz			U / V
		$\tau$ / s	Z' / mΩ	-Z'' / mΩ	C / F	C / F	Z' / mΩ	-Z'' / mΩ	C / F	
TEABF4 1.4 m Acetonitril zylindrisch	0	0.66	3.09	14.80	215.00	220.14	1.29	0.15	10.61	2.31
	7 000	0.66	3.12	14.95	212.93	216.51	1.31	0.15	10.87	2.30
DMPTFAC 1.2 m Acetonitril zylindrisch	0	1.54	7.44	15.35	207.32	217.38	3.28	0.32	4.95	2.31
	0*	1.77	9.94	17.90	177.85	188.57	5.50	0.50	3.19	2.22
	10 000	1.53	7.41	15.43	206.33	216.82	3.58	0.40	3.97	2.30
DMPTFAC 1.2 m Acetonitril prismatisch (A)	0	3.99	35.75	28.50	111.67	135.00	19.61	2.94	0.54	2.30
	8 000	4.13	31.22	24.08	132.17	165.05	16.93	2.65	0.60	2.30
DMPTFAC 1.2 m Acetonitril prismatisch (B)	0	3.76	30.51	25.85	123.2	146.7	15.64	1.66	0.96	2.3
	10 000	4.31	32.78	24.23	131.4	171.0	16.72	2.78	0.57	2.3
DMPTFAC 1.2 m Acetonitril prismatisch (C)	0	3.70	31.92	27.49	115.8	138.6	15.81	1.60	0.99	2.3
	10 000	4.21	33.11	25.03	127.2	160.8	16.93	2.64	0.60	2.3

Tabelle 29: Änderung der Impedanz durch die Zyklisierung.

\*Diese Werte wurden nach der 60 °C Belastung und direkt vor der Zyklisierung aufgenommen.

Die Kondensatoren zeigen während der Zyklisierung keinen Anstieg des Innenwiderstandes, nach den Impedanzmessungen sogar eher einen Rückgang. Der zylindrische DMPTFAC Kondensator wurde nach der 60 °C Belastung gemessen (\*), doch

seine  $R_{AC}$  Werte und die anschließende Impedanzmessung zeigen einen niedrigeren Innenwiderstand als direkt nach der 60 °C Messung.

### 9.4 Bewertung

Das DMPTFAc wurde als Analogon zum untersuchten N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluorsulfonat [63] (DMPT) in das Projekt mit aufgenommen. Das Trifluoracetat zeigte eine höhere Löslichkeit und etwas geringere Leitfähigkeit als das Triflat, vor allem aber eine geringere Korrodierung des Aluminiums. Das TFAc bildet an Aluminium eine passivierende Schicht, die zwar eine Korrosion des Aluminiums verringert, aber weitere Reaktionen nicht vollständig unterbindet. Die Messungen des Innenwiderstandes vor und nach der 60 °C Messung, sowie nach den Zyklisierungen zeigen einen starken Anstieg des Innenwiderstandes, der aber schnell wieder zurückgeht. Es wird vermutet, dass dies auf einen langsameren Prozess zurückzuführen ist, der die Passivierungsschicht wieder auflöst. Dies könnte auch die beobachtete Chronoamperometrie Kurve erklären.

Die Zugabe von TEABF<sub>4</sub> verbessert die Eigenschaften des Salzes nicht, sondern führt zu einem höheren Innenwiderstand. Auch die erhoffte Stabilisierung der passivierenden Schicht konnte nicht beobachtet werden.

Nach den vorliegenden Messungen ist DMPTFAc in Acetonitril – wegen seines hohen Spannungsabfalles und Leckstromes – wahrscheinlich kein geeigneter Elektrolyt für Doppelschichtkondensatoren. Für eine abschließende Beurteilung des Salzes müssen zunächst die Prozesse an der Aluminiumelektrode genauer untersucht werden. Falls die Vermutung, dass eine geringfügig lösliche Schicht gebildet wird, zutrifft, könnte ein anderes Lösungsmittel die Stabilität verbessern.



# 10 N,N-Dimethylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoracetato)-borat (DMPBTFAc)

## 10.1 Synthese von DMPBTFAc

Die Darstellung erfolgt analog zu der Synthese des Cäsiumsalzes von Harris et al. [77].

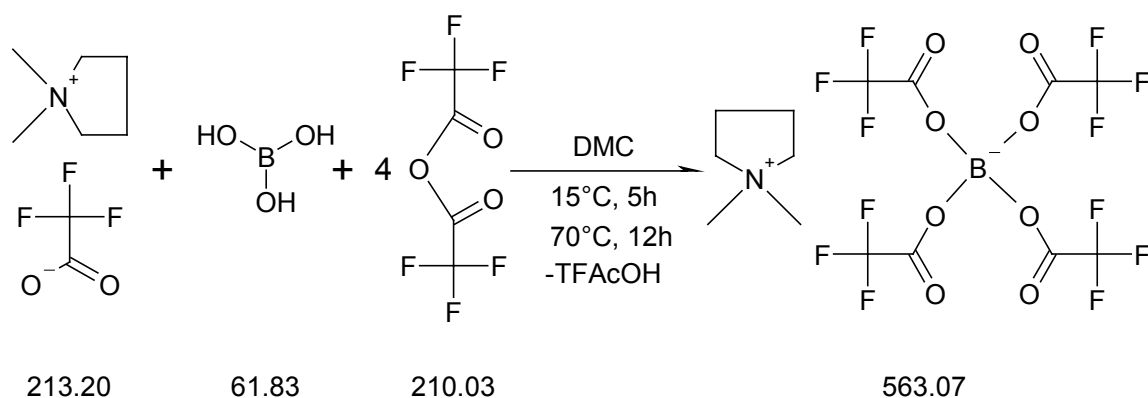


Abbildung 71: Darstellung von DMPBTFAc.

In einem Dreihalskolben werden 37.20 g (0.60 mol) Borsäure (*Merck*, p.a.) und 127.90 g (0.60 mol) Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat in 300 mL DMC vorgelegt. Anschließend werden 450 mL (1.43 mol) des Anhydrids langsam innerhalb von 5 h bei 10 °C zugetropft. Man erwärmt die Lösung auf 30 °C und rührt 2 h. Die Reaktion wird durch zwölfstündiges Erhitzen auf 70 °C vervollständigt. Die erkaltete Reaktionslösung wird am OV eingengt, bis sich ein Niederschlag bildet. Die Kristallisation wird bei -30 °C vervollständigt und das überstehende Lösungsmittel abdekantiert. Das Produkt wird 12 h bei 60 °C am OV getrocknet. Man erhält 330 g (0.59 mol, 97 %) des Rohprodukts als weißen Feststoff.

Die Umkristallisation des Rohproduktes erwies sich als problematisch, da das Trifluoracetatoborat in den meisten aprotischen Lösungsmitteln zu gut löslich ist und nicht rekristallisiert. Mit einer Mischung von Diethylether und Tetrahydrofuran wurden die besten Ergebnisse erzielt, bei allerdings relativ hohen Ausbeuteverlusten, die durch die immer noch zu hohe Löslichkeit verursacht werden. Das Rohprodukt wird zur Umkristallisation mit 200 mL Diethylether versetzt. In der Siedehitze wird dann Tetrahydrofuran zugegeben, bis gerade eine klare Lösung entsteht. Bei -30 °C rekristallisiert das Produkt in Form von wasserklaren Kristallen. Die überstehende Lösung

wird unter Schutzgas über einer G3-Fritte abdekantiert und die Kristalle mit wenig Ether gewaschen. Bei der Umkristallisation ist auf den Ausschluss von Wasser zu achten, da das Produkt sich mit Feuchtigkeit zersetzt. Anschließend wird noch bei 70 °C und 10<sup>-3</sup> mbar über 48 h getrocknet. Dabei zerfallen die Kristalle zu einem weißen Pulver. Man erhält 219.2 g (0.39 mol, 65 %) des Produktes.

### 10.1.1 Analysen

Für die NMR-Spektren wurden jeweils eine Lösung von 420 mg des Salzes in 1 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> verwendet.

#### <sup>1</sup>H-NMR:

3.46-3.40 ppm, m, ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>); 3.06 ppm, s, (CH<sub>3</sub>); 2.20-2.12 ppm, m, ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>).

Damit entspricht das Protonenspektrum dem des DMPTFAc.

#### <sup>13</sup>C-NMR:

PPM	Multiplizität	Zuordnung	J /Hz	Dept
156.32	q	COO	41.1 ( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F)	0
118.22	s	Acetonitril		0
115.90	qq	CF <sub>3</sub>	285.8 ( <sup>13</sup> C- <sup>19</sup> F) 4.2 ( <sup>13</sup> C- <sup>11</sup> B)	0
66,87	t	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	2.9 ( <sup>13</sup> C- <sup>15</sup> N)	-
52.71	t	CH <sub>3</sub>	4.4 ( <sup>13</sup> C- <sup>15</sup> N)	+
22.59	s	$\beta$ -CH <sub>2</sub>		-
1.7-0.5	m	Acetonitril		0

Tabelle 30: <sup>13</sup>C-NMR von DMPBTFAc.

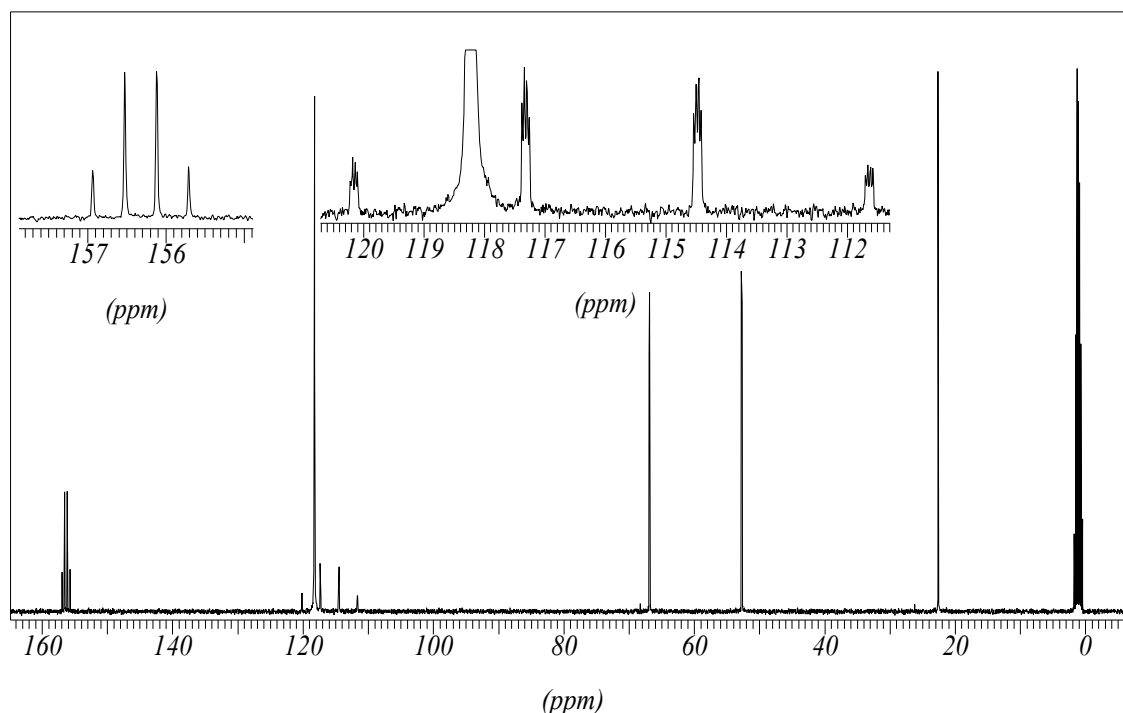


Abbildung 72:  $^{13}\text{C}$ -NMR von DMPBTFAc.

Durch die Bindung des TFAc an das Bor werden die Kohlenstoffatome des Trifluoracetats hochfeldverschoben. Überraschend ist die  $^3J$ -Kopplung des  $\text{C}_2$ -Atoms mit dem Boratom. Zwar sind für tetraedrisch koordinierte Borverbindungen C-B Kopplungen bekannt, aber es wurden nur selten Kopplungen über mehr als eine Bindung beobachtet [87], Insbesondere wurde, soweit bekannt, noch über keine Kopplung über eine C-C-O-B Bindung berichtet<sup>7</sup>. Die Kopplungskonstante von 4.4 Hz ist so groß wie die von Tetraalkylboraten [87, S230]. Ansonsten entspricht das NMR den Erwartungen, es sind keine Peaks vorhanden, die auf Verunreinigungen schließen lassen. Es wird kein Quartett bei 160 ppm gefunden, das freies Acetat anzeigen würde.

#### $^{11}\text{B}$ -NMR:

Das Bor NMR Spektrum entspricht mit einem Singulett bei 1.01 ppm den Erwartungen.

#### $^{19}\text{F}$ -NMR:

In dem  $^{19}\text{F}$ -NMR des DMPBTFAc hat das Fluor mit  $-76.19$  ppm eine um 2.29 ppm geringere Entschirmung als im DMPTFAc. Die beiden  $^{13}\text{C}$ -Satelliten haben

<sup>7</sup> Eine  $^3J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$  Kopplung über ein Stickstoff ist bekannt [88]

Kopplungskonstanten von  $^1J(\text{F-CF}_2)=285.8\text{ Hz}$  und  $^2J(\text{F-CO}_2)=41.0\text{ Hz}$  und sind wie beim DMPTFAc asymmetrisch um den Hauptpeak verteilt.

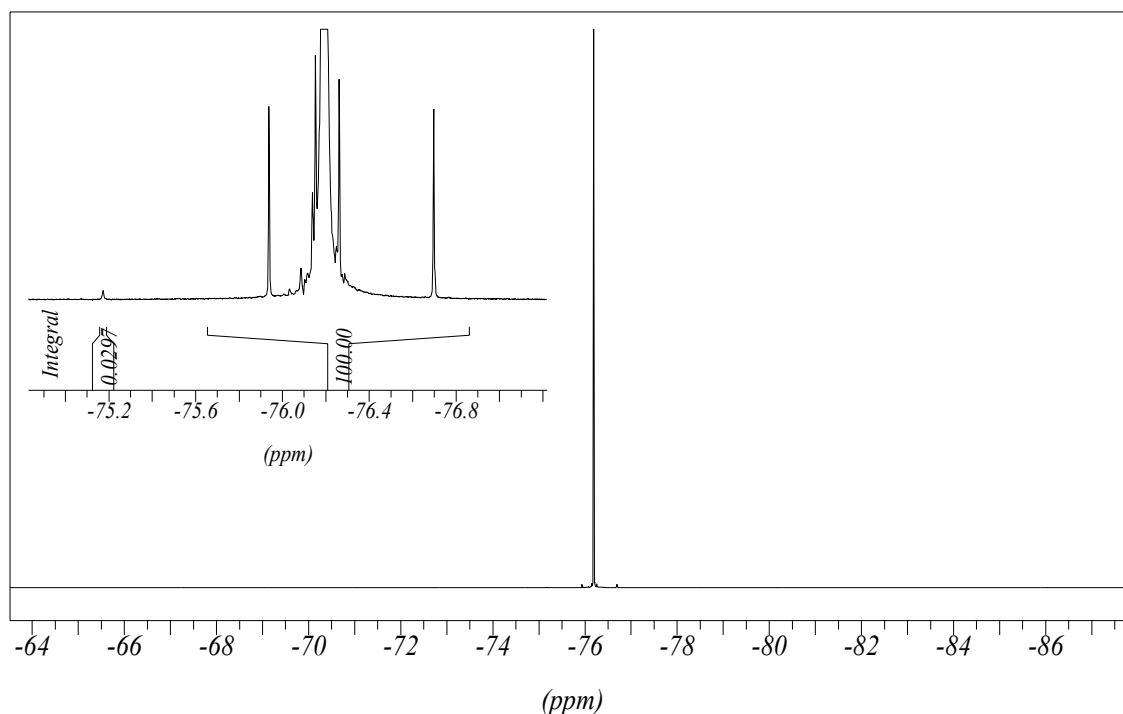


Abbildung 73:  $^{19}\text{F}$ -NMR von DMPBTFAc.

In dem Spektrum des DMPBTFAc erscheint noch ein Peak bei  $-75.17\text{ ppm}$ , der nicht vom Produkt stammt. Aus der Integration erhält man einen Anteil von  $0.03\%$  am Gesamtintegral. Der Peak ist wahrscheinlich nicht dem DMPTFAc zuzuordnen, da dieses bei  $-73.90\text{ ppm}$  erscheint. Dies ist aber auch nicht ganz auszuschließen, da bei einer Vergleichscharge, mit ähnlich guter Reinheit, der Peak etwas intensiver bei  $-74.76\text{ ppm}$  erscheint.

#### Elementaranalyse:

Auf eine Elementaranalyse des Produktes wurde verzichtet, da schon die Elementaranalyse des Eduktes (siehe Kapitel 9.1.1) eine zu starke Streuung zeigte. Zusätzlich ist das DMPBTFAc sehr hydrolyseempfindlich und zersetzt sich mit Wasser schnell zu Borsäure und Trifluoressigsäure.

#### Massenspektroskopie:

Von dem DMPBTFAc wurden Massenspektren mittels ESI (electron spray ionisation) gemessen. Die erhaltenen Spektren sind in Anhang C, Abbildung 109 und Abbildung 110 abgebildet.



Masse / Ladung	Intensität /%	Zuordnung
99.9	100	Dimethylpyrrolidinium
663.3	2.2	2K <sup>+</sup> + A <sup>-</sup>

Tabelle 31: ESI<sup>+</sup> Peaks von DMPBTFAc

Masse / Ladung	Intensität /%	Zuordnung
463.0	100	Tetrakis(trifluoracetato)borat

Tabelle 32: ESI<sup>-</sup> Peaks von DMPTFAc

Die Spektren bestätigen das postulierte Produkt.

## 10.2 Elektrochemische Charakterisierung von DMPBTFAc

Für die elektrochemische Charakterisierung wurde eine 1.2 molale Lösung des Salzes in Acetonitril hergestellt.

### CV an GC

An der GC-Elektrode wurden zuerst zwei Zyklen, ausgehend vom Ruhepotential (-74 mV), zwischen +1.8 und -1.8 V gegen die Ag/Ag<sup>+</sup>-Kryptand-Referenzelektrode gemessen. Anschließend wurden an der selben Elektrode nochmals zwei Zyklen (Scan 3 und 4) bis ±2.0 V gemessen.

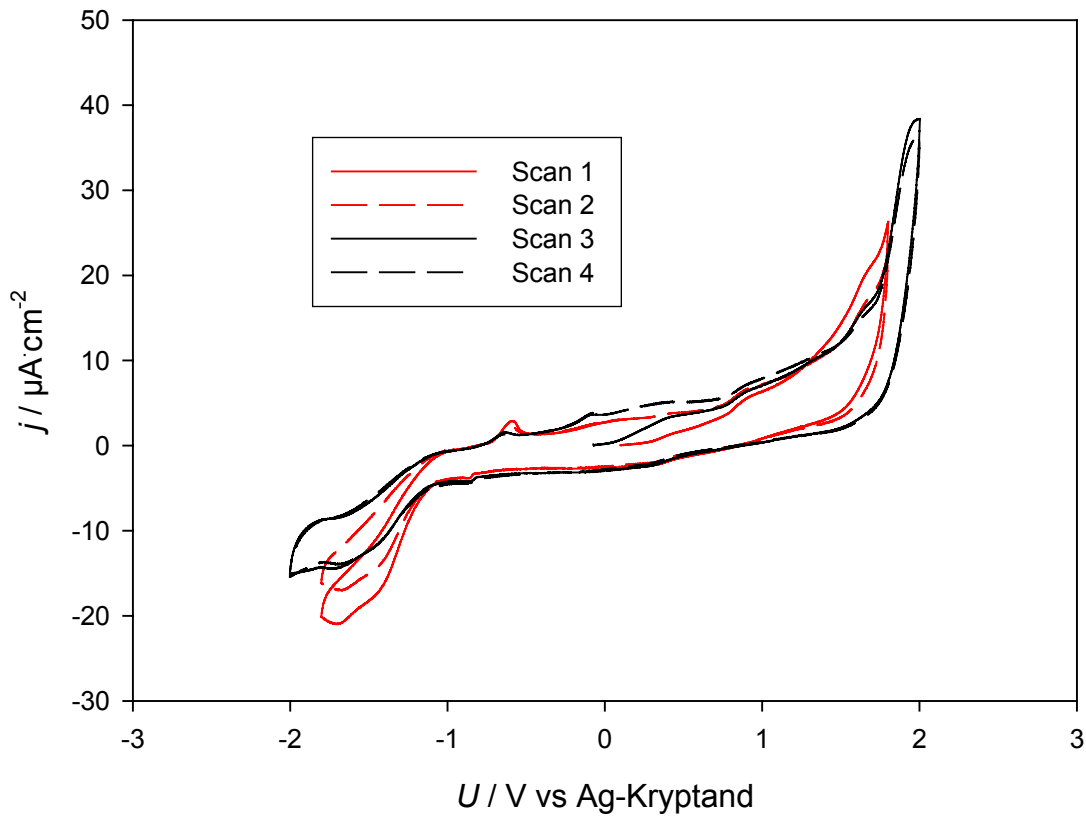


Abbildung 74: CV von DMPBTFAc an GC; CE: AC;  $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

An der GC-Elektrode erhält man bei der Messung nur sehr geringe Stromdichten. Im Anodischen zeigt sich bei 1.8 V ein starker Stromanstieg, der kurz vor 2 V wieder abflacht. Im Kathodischen ist ein Peak bei -1.7 V, dessen Stromdichte mit der Zyklenzahl abnimmt. Dabei dürfte es sich um die Wasserreduktion an der GC-Elektrode handeln, da diese Reduktion an anderen Elektroden auch in diesem Bereich auftritt [75]. Der anodische Peak bei -0.6 V ist der Rückpeak.

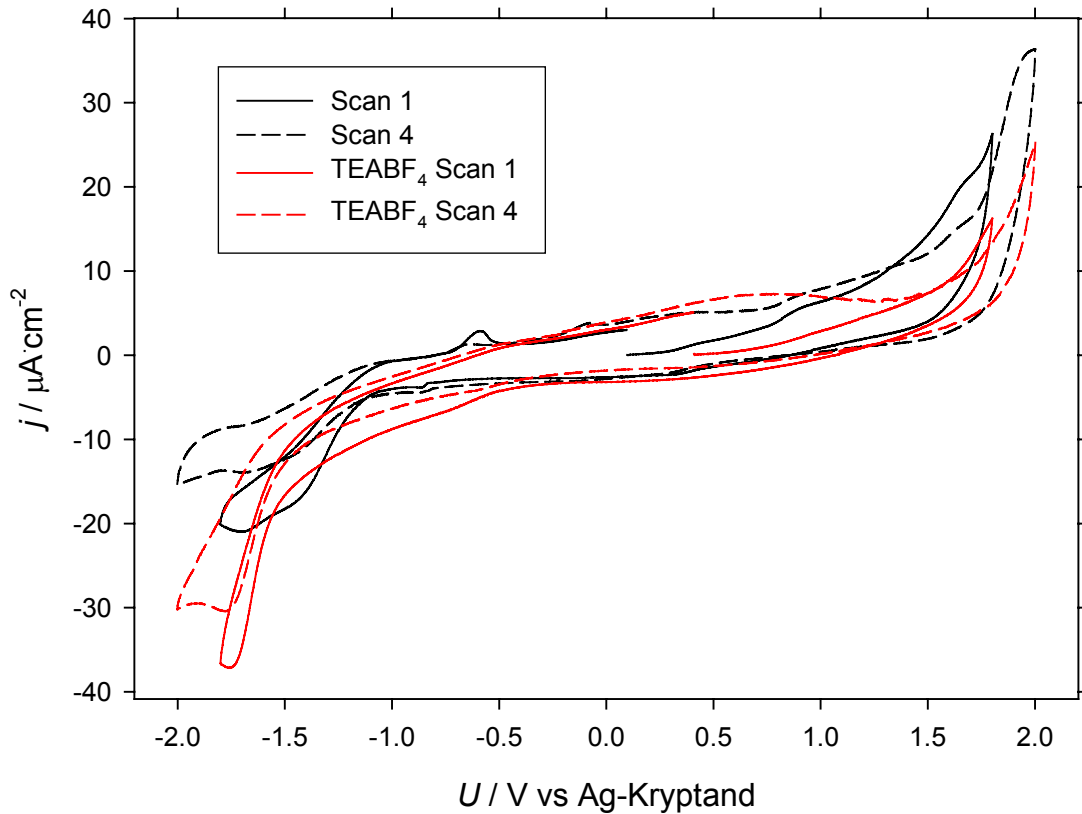


Abbildung 75: CV von DMPBTFAc an GC; CE: AC;  $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Vergleich mit TEABF<sub>4</sub>.

Im Vergleich mit TEABF<sub>4</sub> zeigt das DMPBTFAc geringere reduktive Stromdichten und etwas höhere oxidative Stromdichten. Das oxidative Limit liegt mit ca. 1.8 V gegen Ag-Kryptand etwas niedriger (TEABF<sub>4</sub> ca. 1.9 V).

### CV an Al

Das CV an Aluminium wurde analog dem CV an GC gemessen. Das Ruhepotential an der unbelasteten Aluminiumelektrode lag bei  $-458 \text{ mV}$ . Als Arbeitselektrode wurde Aluminiumfolie im Elektrodenhalter 2 (Abbildung 11) verwendet.

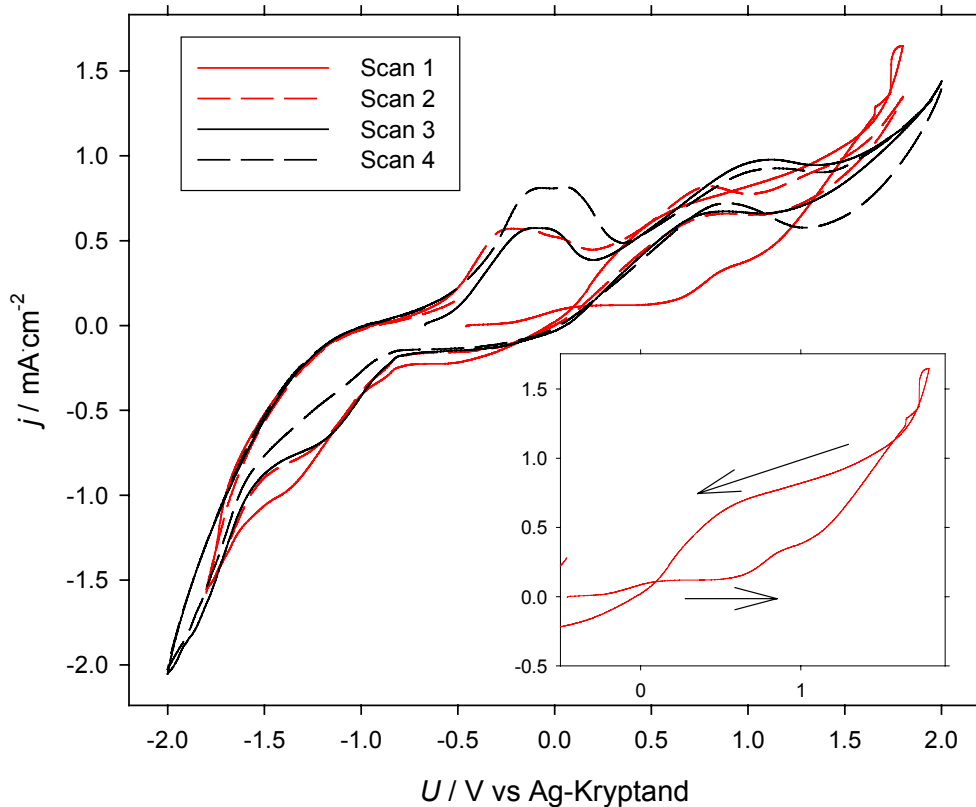


Abbildung 76: CV von DMPBTFAc an Al-Folie; CE: AC,  $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Zur Bestimmung der Stromdichten wurde die nominelle Elektrodenfläche ( $0.2 \text{ cm}^2$ ) verwendet. Da aber, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, die Teflonkappe nicht dicht schließt, ist die tatsächlich aktive Elektrodenoberfläche deutlich größer. Aus dem Vergleich mit der CV-Messung am Al-Streifen (s.u.) (erster Scan,  $1.7 \text{ V}$ ) würde sich eine 2.5 mal so große Elektrodenfläche für die Al-Elektrode ergeben ( $0.5 \text{ cm}^2$ ). Dies entspricht gerade einer Seite des Al-Blättchens in der Halterung ( $d=8 \text{ mm}$ ).

In dem CV an der Al-Folie erscheinen mehrere oxidative Peaks bei  $-0.2$ ,  $+0.7$  und  $>1.5 \text{ V}$ . Dabei fällt auf, dass die Oxidation bei  $>1.5 \text{ V}$  im ersten Scan zu einer Aktivierung der Elektrodenoberfläche führt und damit der Oxidationspeak bei ca.  $0.7 \text{ V}$  höhere Stromdichten zeigt und etwas früher beginnt. Die Oxidation bei  $-0.2 \text{ V}$  ist der Reduktion bei  $-1.7 \text{ V}$  zuzuordnen.

Da ein Einfluss des Lokalelementes zwischen Al-Folie und VA-Halter auf die Messung bei dieser Messanordnung nicht auszuschließen ist, wurde das CV mit einer Al-Streifen-elektrode (Abbildung 77) wiederholt.

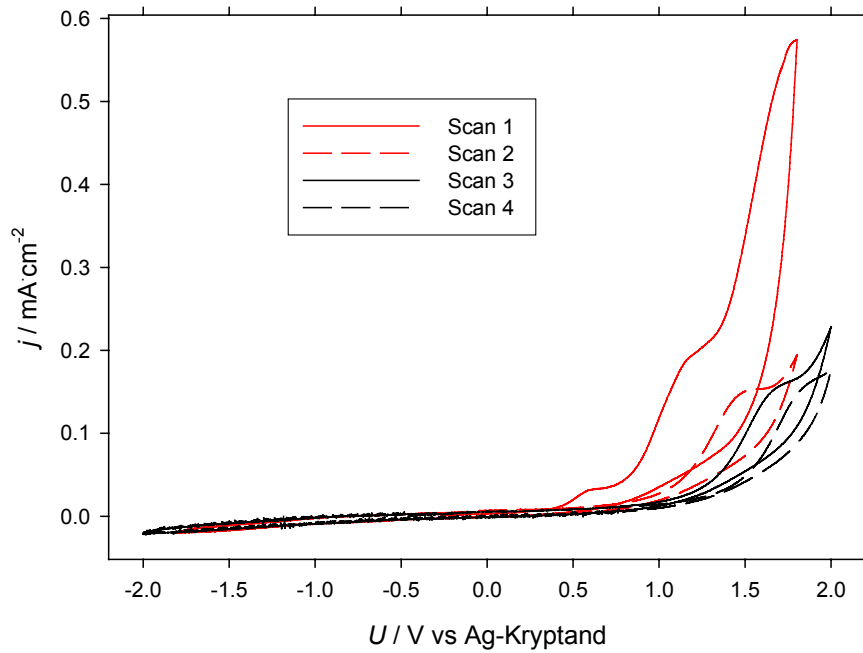


Abbildung 77: CV von DMPBTFAc an Al-Streifen; CE: AC,  $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Diese Messung zeigt ein vollständig anderes Verhalten des Elektrolyten an Al. So kommt es zwar zu einem starken oxidativen Peak bei  $U > 1.0 \text{ V}$  gegen die Referenzelektrode, dieser führt aber zu einer Passivierung der Arbeitselektrode und nicht zu einer Aktivierung, wie zuerst beobachtet. Auch der reduktive Peak ist deutlich kleiner als bei der vorherigen Messung (Faktor 100). Ein Vergleich mit dem  $\text{TEABF}_4$ -Elektrolyten zeigt jedoch, dass immer noch relativ hohe Ströme an der Al-Elektrode fließen.

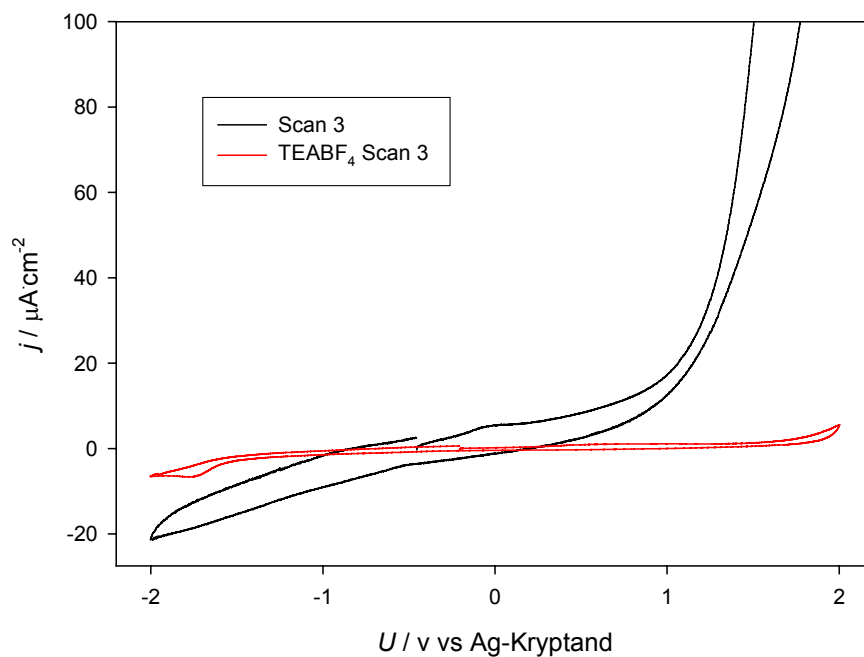


Abbildung 78: CV an Al-Streifen, Vergleich mit  $\text{TEABF}_4$ .

### Chronoamperometrie

Um weitere Erkenntnisse zum Verhalten von DMPBTFAc an Aluminium zu erhalten, wurden zwei Chronoamperometrie-Messungen an einer Al-Streifenelektrode durchgeführt. Dabei wurde eine frische Al-Elektrode zuerst 3600 s mit 1.0 V gegen die Ag-Kryptand-Referenzelektrode, dann eine Stunde mit 1.5 V belastet.

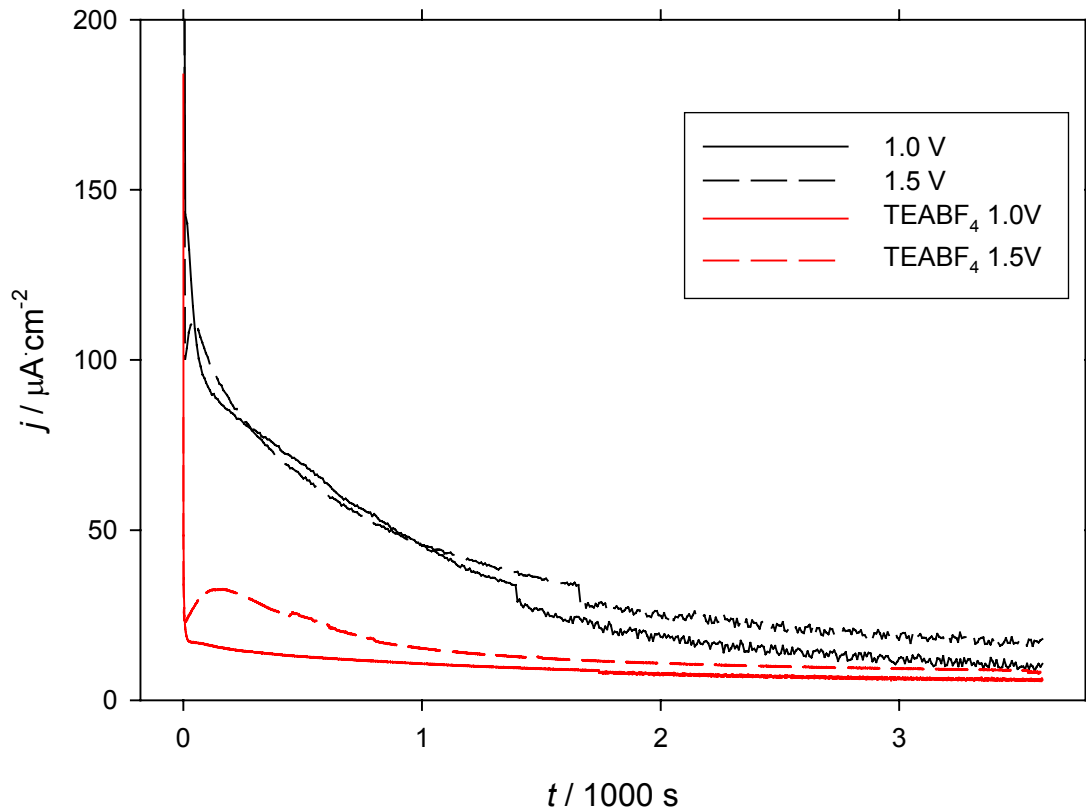


Abbildung 79: CA an Al-Streifen; DMPBTFAc 1.2 m in Acetonitril.

Im Vergleich zu den Messungen vom TEABF<sub>4</sub> zeigt das DMPBTFAc einen wesentlich langsameren Stromabfall. Allerdings geht der Strom auch beim DMPBTFAc stetig zurück und erreicht nach 1 h einen Wert von 10 μA·cm<sup>-2</sup> bei 1.0 V (6 μA·cm<sup>-2</sup>) bzw 16 μA·cm<sup>-2</sup> bei 1.5 V (8 μA·cm<sup>-2</sup> bei TEABF<sub>4</sub>).

### 10.2.1 Zykl voltammetrie nach Jow an Pulverelektrode

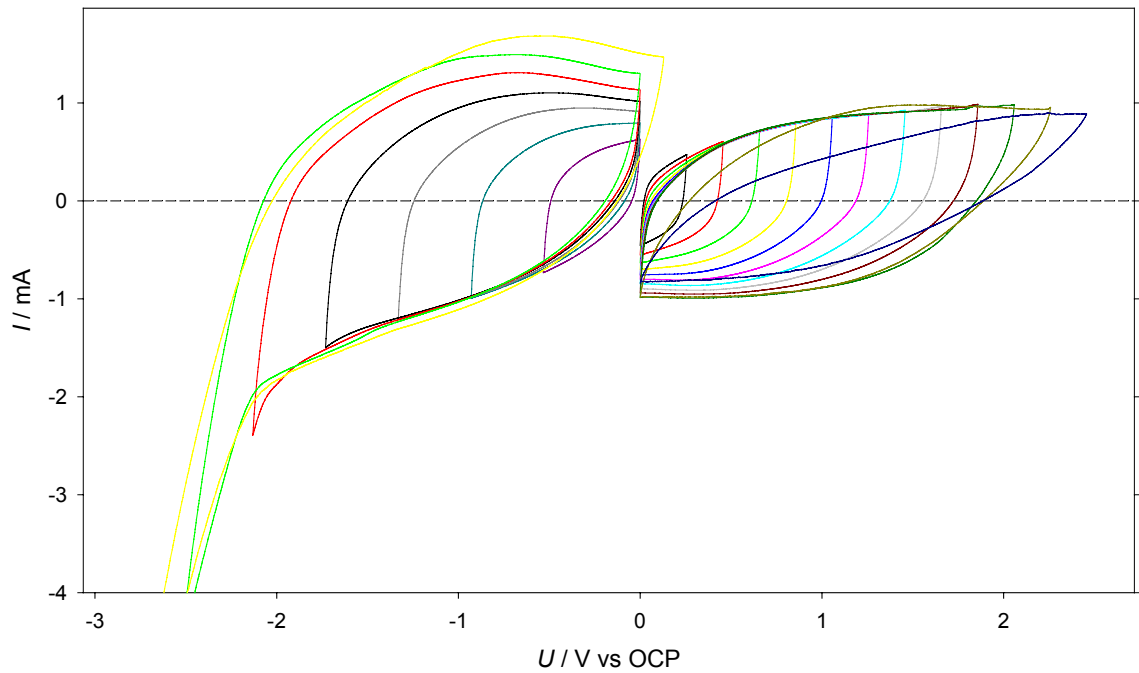


Abbildung 80: *I-U* Kurven der CV-Messung von DMPBTFAc nach Jow; Zyklus 10.

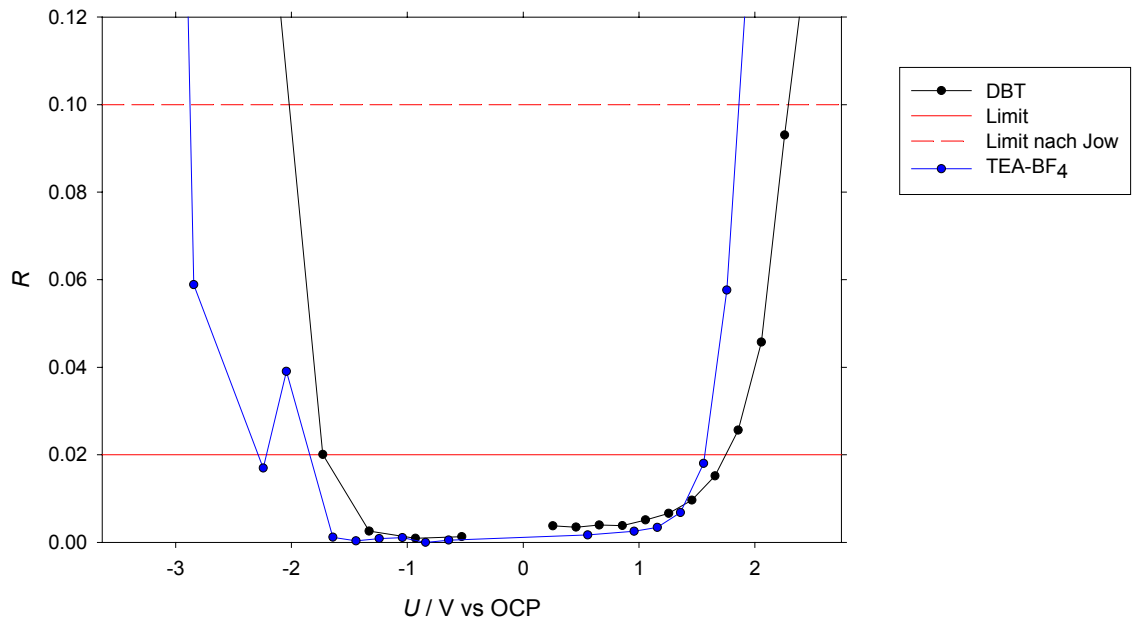


Abbildung 81: Ergebnis von DMPTFAc gemäß der Messmethode nach Jow.

Eine 1.0 molale Lösung des Salzes in Acetonitril wurde an einer Pulverelektrode gegen eine  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  Kryptand-Referenzelektrode gemessen. Es ergab sich ein Ruhepotential von 144 mV. Nach dem Stabilitätskriterium von Jow ist das Salz bis über 2 V gegen das Ruhepotential an der Pulverelektrode oxidationsstabil. Reduziert man das

Stabilitätskriterium um den Faktor 5 auf  $R=0.02$  erhält man immer noch ein Spannungsfenster von  $-1.7\text{ V}$  bis  $+1.7\text{ V}$  vs OCP an Pulver.

Die anodische Richtung des Spannungsfensters wurde mit mehreren Chargen des DMPBTFAc gemessen. Alle diese Chargen zeigten in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren kein TFAc als Verunreinigung.

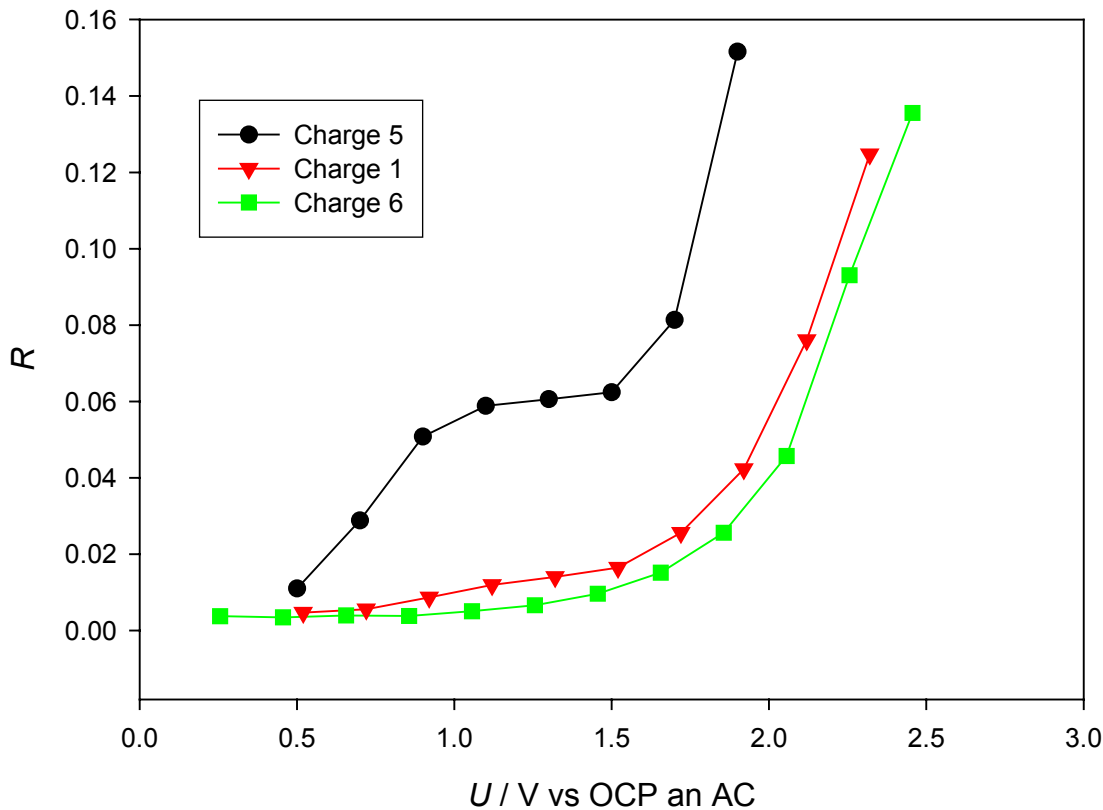
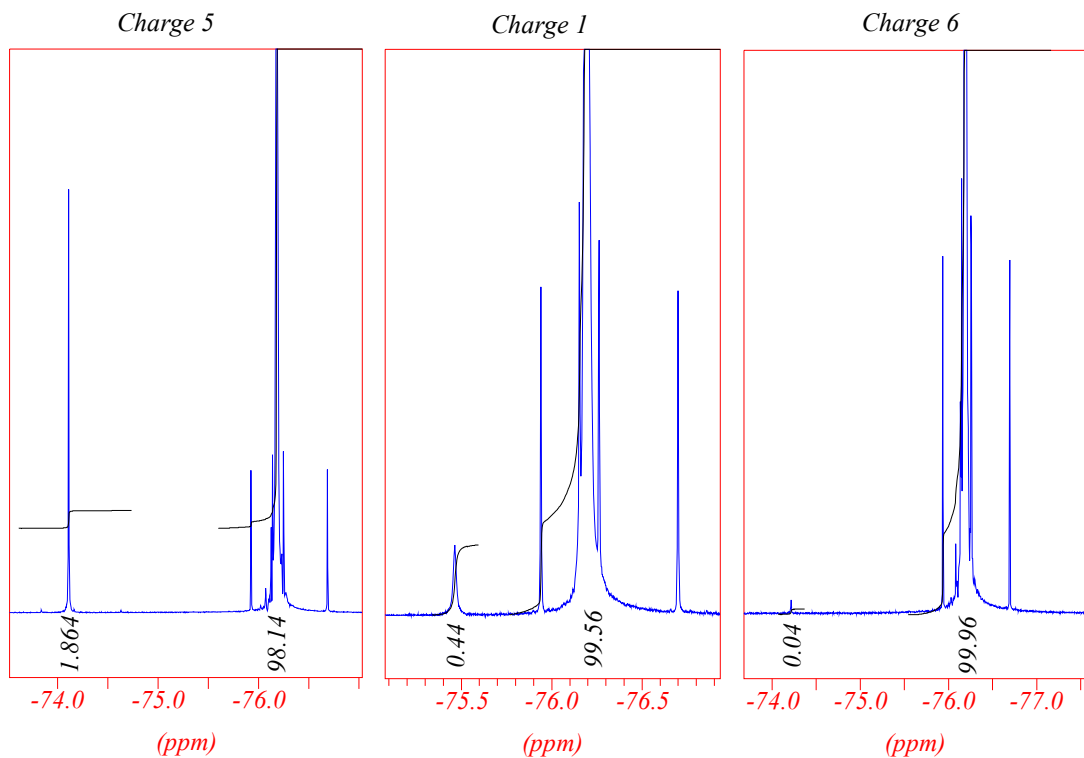


Abbildung 82: Verschiedene DMPBTFAc Chargen, anodisch nach Jow.

Wie man in Abbildung 82 sieht zeigen die drei Messungen stark unterschiedliche anodische Stabilität. So zeigt die Charge 5 einen starken Anstieg im  $R$ -Wert zwischen  $0.5$  und  $1.0\text{ V}$  während bei Charge 1 nur ein geringer und bei Charge 6 fast kein Anstieg auftritt. Gleichzeitig mit dem geringeren Anstieg erhöht sich das oxidative Limit des Elektrolyten in der Messung. Vergleicht man die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Chargen 5 und 6 so fällt auf, dass der Peak bei  $-74\text{ ppm}$  bei der Charge 5 mit  $1.86\%$  deutlich stärker ausgeprägt ist als bei Charge 1 ( $0.46\%$ ), Charge 6 besitzt mit  $0.04\%$  die geringste Konzentration der Verunreinigung (Abbildung 83).





**Abbildung 83: Relative Intensität des Verunreinigungspeaks in den verschiedenen Chargen.**

Vergleicht man diese Messungen nach Jow mit denen von DMPTFAc, so sieht man, dass es auch dort zu einem starken Anstieg zwischen 0.5 und 1 V kommt, wobei allerdings das Plateau zwischen 1 und 1.5 V praktisch nicht ausgeprägt ist. Somit wäre die Stabilität von DMPBTFAc an der AC-Elektrode umso besser, je besser es gelingt das Trifluoracetat zu entfernen. Allerdings ist das Acetat die Verunreinigung, die bei der Reinigung die größten Probleme bereitete.

### 10.2.2 Leitfähigkeit

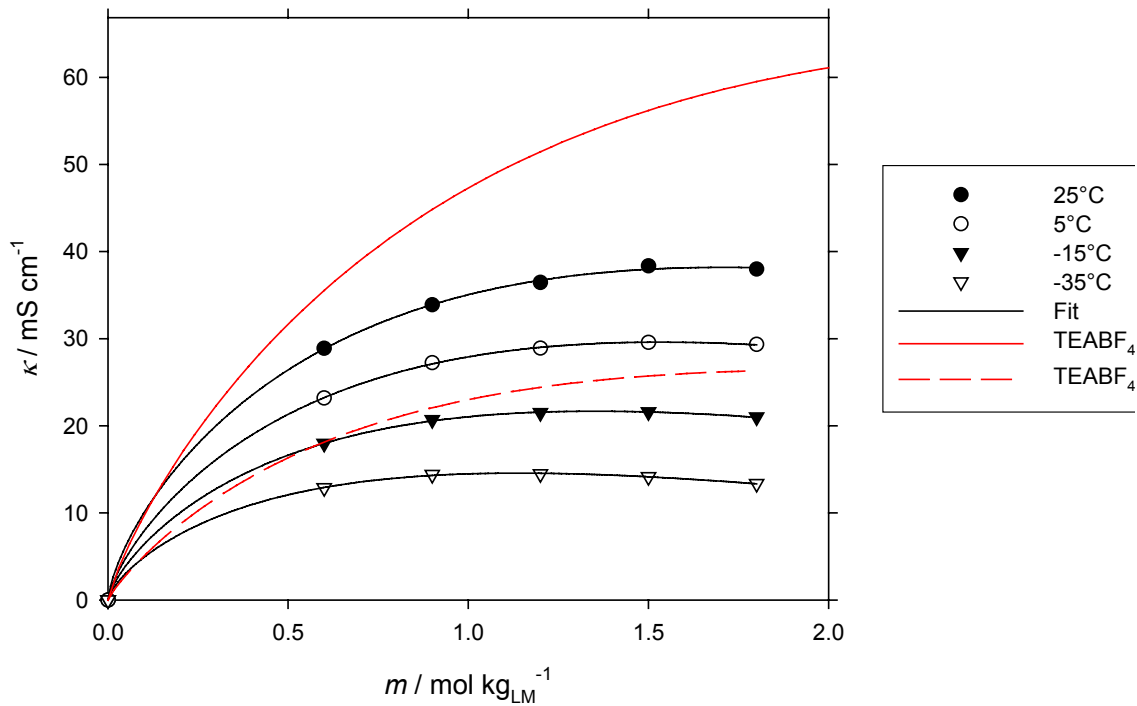


Abbildung 84: Leitfähigkeit von DMPBTFAc in Acetonitril.

Das DMPBTFAc hat in Acetonitril eine, bezogen auf die Größe des Anions, relativ hohe Leitfähigkeit. Seine  $k_{\text{max}}$ -Werte entsprechen denen des EMPBOX.

Bemerkenswert ist, dass beim DMPBTFAc  $\kappa_{\text{max}}$  bei niedrigen Temperaturen weniger abnimmt wie beim EMPBOX.

Parameter	25 °C		5 °C		-15 °C		-35 °C	
	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$	Wert	$\sigma$
$\mu / \text{mol kg}_{\text{LM}}^{-1}$	1.71	0.09	1.53	0.03	1.35	0.02	1.14	0.01
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS cm}^{-1}$	38.19	0.22	29.60	0.07	21.68	0.06	14.57	0.05
$a$	0.71	0.06	0.74	0.03	0.73	0.03	0.72	0.04

Tabelle 33: Fitergebnisse für DMPBTFAc in Acetonitril.

Zieht man noch die hohe Löslichkeit des Salzes in Betracht, so sind mit ihm möglicherweise Elektrolyte in Lösungsmitteln niedriger DZ möglich.

## 10.3 Kondensatormessungen

### 10.3.1 Imprägnierung

Es wurden mehrere Kondensatoren der zylindrischen Bauform mit einem DMPBTFAc Elektrolyten in Acetonitril imprägniert. Zusätzlich zu den bisher verfügbaren Prototypen (S) waren nun auch die ersten Vorserienmodelle verfügbar (C). Ein Kondensator (S5) wurde mit einer 0.9 molalen, die anderen (S8, C11, C13-16) mit einer 1.2 molalen Lösung befüllt.

### 10.3.2 Spannungsabfall

Von den Kondensatoren wurden, bei denen des S-Typs zuerst bei 2.3 V, bei denen des C-Typs nur bei 2.5 V, die Spannungsabfälle bestimmt. Bei dem Kondensator S5 wurden die Spannungsabfälle bis zu Spannungen von 3.0 V bestimmt (Abbildung 85, Tabelle 34).

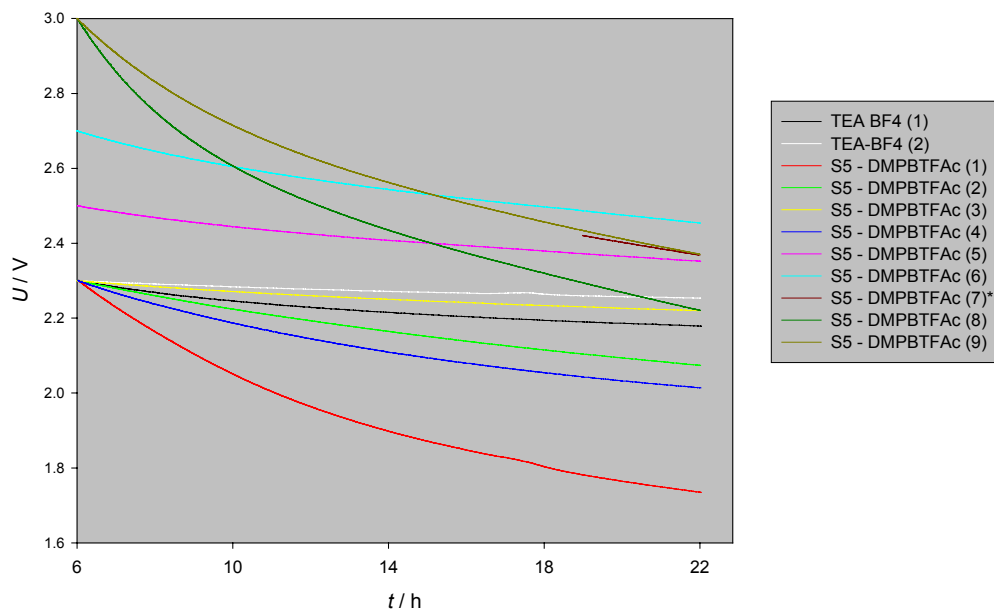


Abbildung 85: Spannungsabfälle S5.

DMPBTFAc S5	Spannungsabfall [mV]	Bemerkungen
1	565.1	nach Befüllen
2	226.5	nach 1
3	80.2	nach 2
4	286.2	nach 10'000 Zyklen
5 (2.5 V)	148.5	
6 (2.7 V)	246.0	
7* (2.9 V)	531.5	*nur die letzten 3 h des Abfalls aufgezeichnet
8 (3.0 V)	779.2	

<b>DMPBTFAc S5</b>	<b>Spannungsabfall [mV]</b>	<b>Bemerkungen</b>
9 (3.0 V)	629.5	

**Tabelle 34: Spannungsabfälle S5.**

Die gemessenen Spannungsabfälle der Kondensatoren mit einem 1.2 molalen Elektrolyten sind in Tabelle 35 und 36 aufgeführt.

<b>DMPBTFAc S8</b>	<b>Spannungsabfall [mV]</b>	<b>Bemerkungen</b>
1 (2.3 V)	872	nach Befüllen
2 (2.3 V)	454	nach 1
3 (2.5 V)	365	nach 2

**Tabelle 35: Spannungsabfälle S8**

<b>Kondensator</b>	<b>C11</b>	<b>C13</b>	<b>C14</b>	<b>C15</b>	<b>C16</b>	<b>C01-04 (TEABF4)</b>
Spannungsabfall 1	974	975	975	973	958	194+-15
Spannungsabfall 2	444	444	445	440	431	
Spannungsabfall 3	228	232	230	232	236	
Spannungsabfall 4	147	141	143	141	142	

**Tabelle 36: Spannungsabfall DMPBTFAc in Typ C Kondensatoren (2.5V)**

Die mit DMPBTFAc befüllten Kondensatoren zeigen alle einen sehr hohen ersten Spannungsabfall und einen immer noch hohen zweiten. In den weiteren Messungen geht der Spannungsabfall weiter zurück.

### **10.3.3 Impedanzmessungen**

Nach dem zweiten Spannungsabfall wurde von den Kondensatoren die Impedanz bei Raumtemperatur, -30 °C und +60 °C gemessen. Dabei wurden die Kondensatoren des S-Typs bei 2.3 V, die des C-Typs bei 2.5 V gemessen. Die Ergebnisse der Messung bei Raumtemperatur sind in den folgenden Abbildungen (86, 87, 88) aufgetragen.

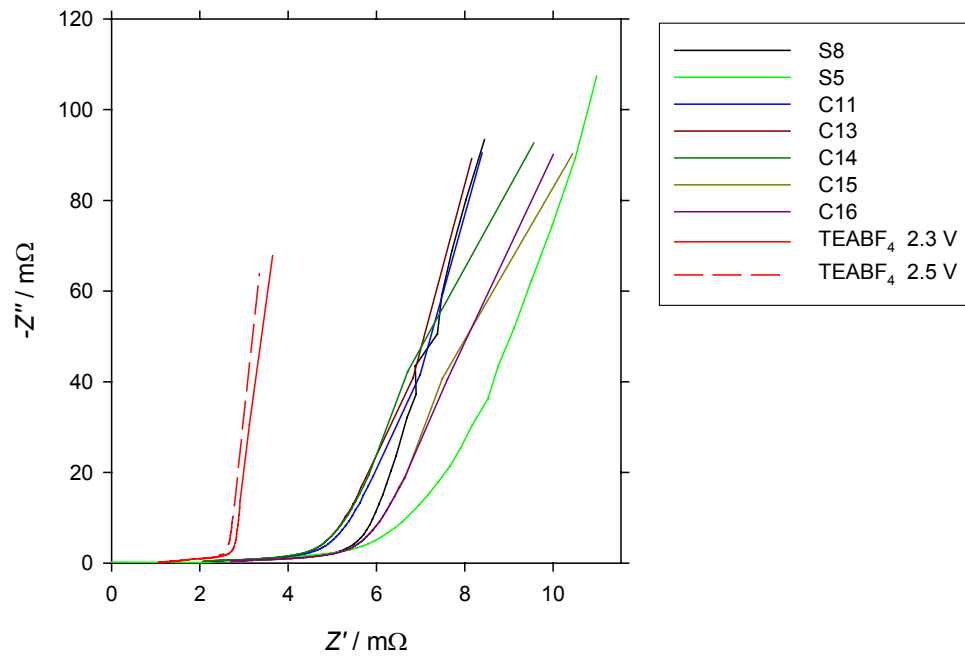


Abbildung 86: Nyquistplot DMPBTFAc in Acetonitril

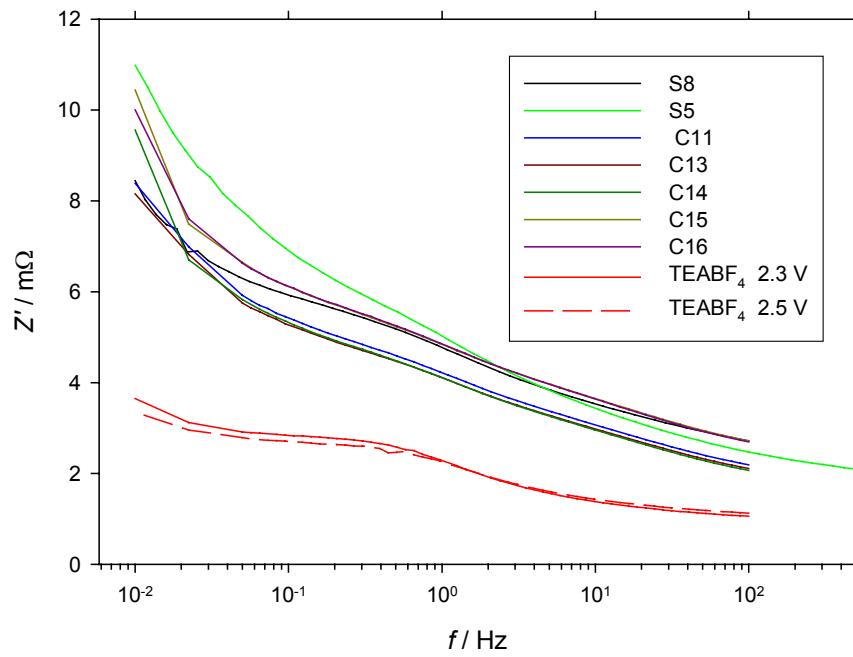


Abbildung 87:  $Z'(f)$  DMPBTFAc in Acetonitril

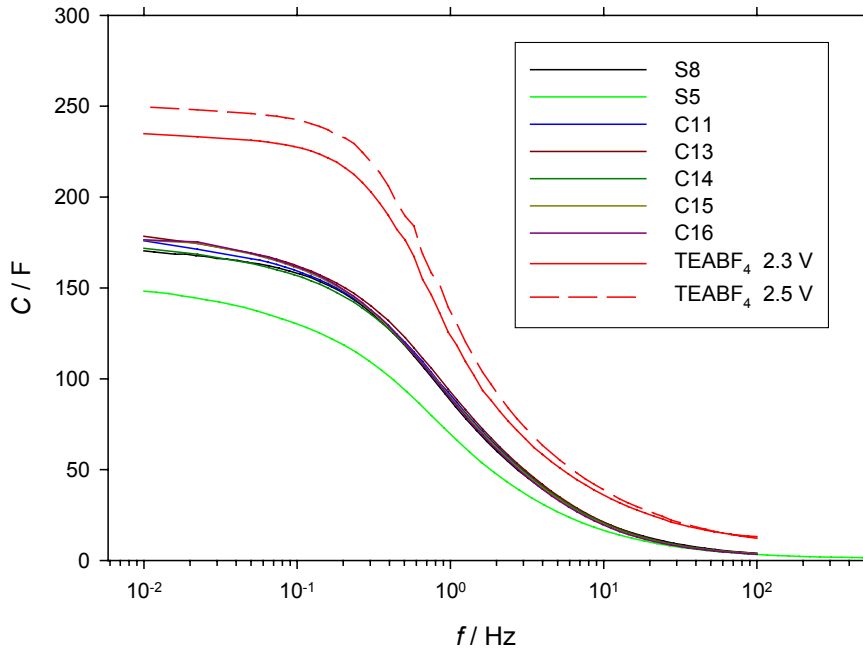


Abbildung 88:  $C(f)$  DMPBTFAc in Acetonitril

Die mit DMPBTFAc-Elektrolyten befüllten Kondensatoren zeigen eine deutlich geringere Kapazität, die nur zum Teil an der geringeren Salzkonzentration liegen dürfte. Einen größeren Anteil könnte das im Vergleich zum  $\text{BF}_4$  wesentlich größere Anion haben, das nicht nur mehr Oberfläche belegt, sondern dem auch weniger Oberfläche zugänglich ist.

Kondensator	$\theta / ^\circ\text{C}$	$\tau / \text{s}$	50 mHz			10 mHz	100 Hz			$U / \text{V}$
			$Z' / \text{m}\Omega$	$-Z'' / \text{m}\Omega$	$C / \text{F}$	$C / \text{F}$	$Z' / \text{m}\Omega$	$-Z'' / \text{m}\Omega$	$C / \text{F}$	
TEABF <sub>4</sub> 1.4 m AN (S)	RT	0.67	2.91	13.76	231.3	234.8	1.057	0.121	13.2	2.3
	-30	1.27	5.64	14.16	224.7	235.5	1.686	0.274	5.8	2.3
	60	0.49	2.14	13.91	228.8	231.6	0.925	0.088	18.0	2.3
DMPBTFAc 1.2 m AN (S8)	RT	1.03	6.30	19.53	163.0	170.4	2.72	0.40	3.97	2.3
	-30	2.23	18.57	26.55	119.9	147.4	5.38	0.99	1.60	2.3
	60	0.66	4.09	19.80	160.8	166.6	1.83	0.26	6.24	2.3
DMPBTFAc 0.9 m AN (S5)	RT	0.82	5.28	20.39	156.1	162.8	1.98	0.33	4.82	2.3
	RT*	1.07	7.77	23.21	137.1	148.2	2.47	0.48	3.32	2.3
	-30*	2.07	20.45	31.50	101.1	128.8	4.52	0.96	1.65	2.3
	60*	0.82	5.75	22.41	142.1	149.4	2.35	0.33	4.80	2.3

\*Messung nach 10 000 Zyklen, da die ersten Messungen wegen Kontaktierungsproblemen zu hohe und schwankende Widerstände ergab.

Tabelle 37: Kenndaten der Kondensatoren (Typ S) mit DMPBTFAc-Elektrolyten

Kondensator	$\theta / ^\circ\text{C}$	50 mHz				10 mHz	100 Hz			U/V
		$\tau$ /s	Z' /m $\Omega$	-Z'' /m $\Omega$	C /F	C /F	Z' /m $\Omega$	-Z'' /m $\Omega$	C /F	
TEABF <sub>4</sub> 1.4 m AN (C04)	RT	0.71	2.96	13.26	240.0	243.3	1.16	0.14	11.7	2.5
	-30	1.21	5.25	13.78	231.0	240.7	1.61	0.21	7.5	2.5
	60	0.57	2.45	13.74	231.7	234.3	1.08	0.11	14.6	2.4
DMPBTFAc 1.2 m AN (C11)	RT	0.98	5.92	19.16	166.1	175.9	2.19	0.43	3.67	2.5
	-30	1.85	15.53	26.73	119.1	149.7	3.26	0.71	2.24	2.5
	60	0.57	3.45	19.12	166.5	171.6	1.36	0.27	5.99	2.3
DMPBTFAc 1.2 m AN C13	RT	0.97	5.75	18.82	169.1	178.3	2.11	0.41	3.85	2.5
	-30	1.86	15.38	26.36	120.8	152.2	3.28	0.71	2.23	2.5
	60	0.65	3.88	19.09	166.8	171.9	1.77	0.30	5.27	2.1
DMPBTFAc 1.2 m AN C14	RT	0.95	5.83	19.46	163.6	171.8	2.07	0.43	3.73	2.5
	-30	1.82	15.01	26.22	121.4	147.5	3.20	0.72	2.23	2.5
	60	0.64	3.96	19.59	162.5	167.7	1.64	0.26	6.04	2.2
DMPBTFAc 1.2 m AN C15	RT	1.12	6.65	18.87	168.7	176.3	2.71	0.45	3.57	2.5
	-30	2.01	16.91	26.79	118.8	147.6	4.06	0.78	2.05	2.5
	60	0.67	3.99	19.00	167.5	172.7	1.84	0.28	5.76	2.1
DMPBTFAc 1.2 m AN C16	RT	1.12	6.63	18.82	169.1	176.5	2.69	0.47	3.42	2.5
	-30	2.07	17.18	26.47	120.3	151.1	4.46	0.81	1.95	2.5
	60	0.67	3.97	18.93	168.2	173.8	1.79	0.28	5.73	2.2

Tabelle 38: Kenndaten der Kondensatoren (Typ C) mit DMPBTFAc-Elektrolyten

Kondensator	U/V	50 mHz				10 mHz	100 Hz		
		$\tau$ /s	Z' /m $\Omega$	-Z'' /m $\Omega$	C /F	C /F	Z' /m $\Omega$	-Z'' /m $\Omega$	C /F
DMPBTFAc 0.9 m Acetonitril (S5)	2.3	1.07	7.77	23.21	137.1	148.2	2.47	0.48	3.32
	2.5	0.97	6.41	21.09	150.9	159.9	2.21	0.42	3.76
	2.7	1.02	6.88	21.56	147.6	157.6	2.11	0.47	3.40
	2.9	1.30	9.30	22.83	139.4	151.6	2.73	0.59	2.70
	3.0	1.49	11.61	24.86	128.1	143.4	2.99	0.68	2.34

Tabelle 39: Impedanzdaten bei verschiedenen Spannungen

Seine maximale Kapazität erreichte der Kondensator mit dem 0.9 molalen DMPBTFAc-Elektrolyten bei einer Spannung von 2.5 V. Bei den höheren Spannungen nahm die Kapazität wieder ab. Der Innenwiderstand des Kondensators (S5) steigt ab 2.9 V stark an.

### 10.3.4 Zyklisierungen

Der Kondensator S5 wurde 10000 mal zyklisiert.

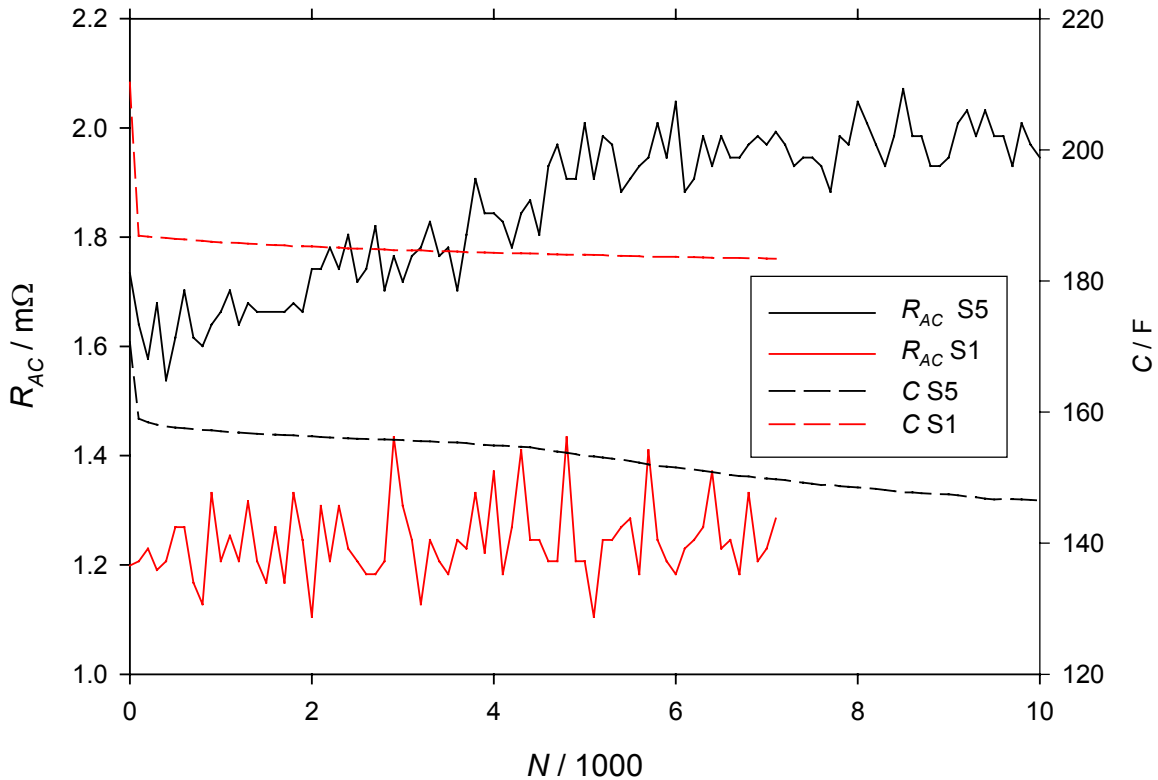


Abbildung 89: Zyklisierung von DMPBTFAc (S5) 0.9 molal in Acetonitril

Kondensator	N /1000	$\tau$ /s	50 mHz			10 mHz	100 Hz			U/V
			Z' /mΩ	-Z'' /mΩ	C /F	C /F	Z' /mΩ	-Z'' /mΩ	C /F	
DMPBTFAc 0.9 m AN (S5)	0	0.82	5.28	20.39	156.1	162.8	1.98	0.33	4.82	2.3
	10	1.07	7.77	23.21	137.1	148.2	2.47	0.48	3.32	2.3
TEABF <sub>4</sub> 1.4 m AN (S1)	0	0.66	3.09	14.80	215.0	220.1	1.29	0.15	10.61	2.3
	7.1	0.66	3.12	14.95	212.9	216.5	1.31	0.15	10.87	2.3

Tabelle 40: Impedanzdaten der Kondensatoren vor und nach der Zyklisierung

Durch die Zyklisierung verliert der Kondensator relativ viel Kapazität (-5%, TEABF<sub>4</sub> -1%) und sein ESR steigt von 1.98 mΩ auf 2.47 mΩ.

### 10.3.5 Untersuchung der Elektrolytveränderung im Kondensator

Um die Veränderungen zu untersuchen, die in dem Elektrolyten durch die Belastungen entstehen, wurde der Kondensator S5 geöffnet und der Elektrolyt extrahiert. An dem Kondensator wurden bis zu der Öffnung die in Tabelle 41 aufgeführten Messungen durchgeführt.



Test	Bemerkung
Spannungsabfall	2.3 V
Spannungsabfall	2.3 V
Spannungsabfall	2.3 V
Zyklisieren	10000 Zyklen
Spannungsabfall	2.3 V
Spannungsabfall	2.5 V
Spannungsabfall	2.7 V
Spannungsabfall	2.9 V
Spannungsabfall	3.0 V
Spannungsabfall	3.0 V

Tabelle 41: Messungen am S5

Zum Öffnen des Kondensatorgehäuses wurde der Kondensator zuerst entladen und in den Handschuhkasten eingeschleust. Dort wurde das Gehäuse geöffnet und der enthaltene Elektrodenwickel entnommen. In dem Gehäuse befand sich etwa ein halber Milliliter nicht absorbierten Elektrolyts, der gelblich gefärbt war. Der freie Elektrolyt und der Elektrodenwickel wurden in einem luftdicht verschließbaren Gefäß ausgeschleust und in eine Soxhletapparatur mit einem *Sicapent*<sup>®</sup>-Trockenrohr überführt. Der Elektrolyt wurde mit Acetonitril (*Merck, Selectipur*<sup>®</sup>) 16 h lang extrahiert. Anschließend wurde das Acetonitril am OV eingedampft. Zurück blieben 2.7 g eines gelblichen Feststoffes. Dies entspricht etwa 50 % des ursprünglich enthaltenen Salzes (ca. 5.3 g).

Zur Analyse des Feststoffes wurden von ihm und dem unbelasteten Salz <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren und ein Massenspektrum aufgenommen.

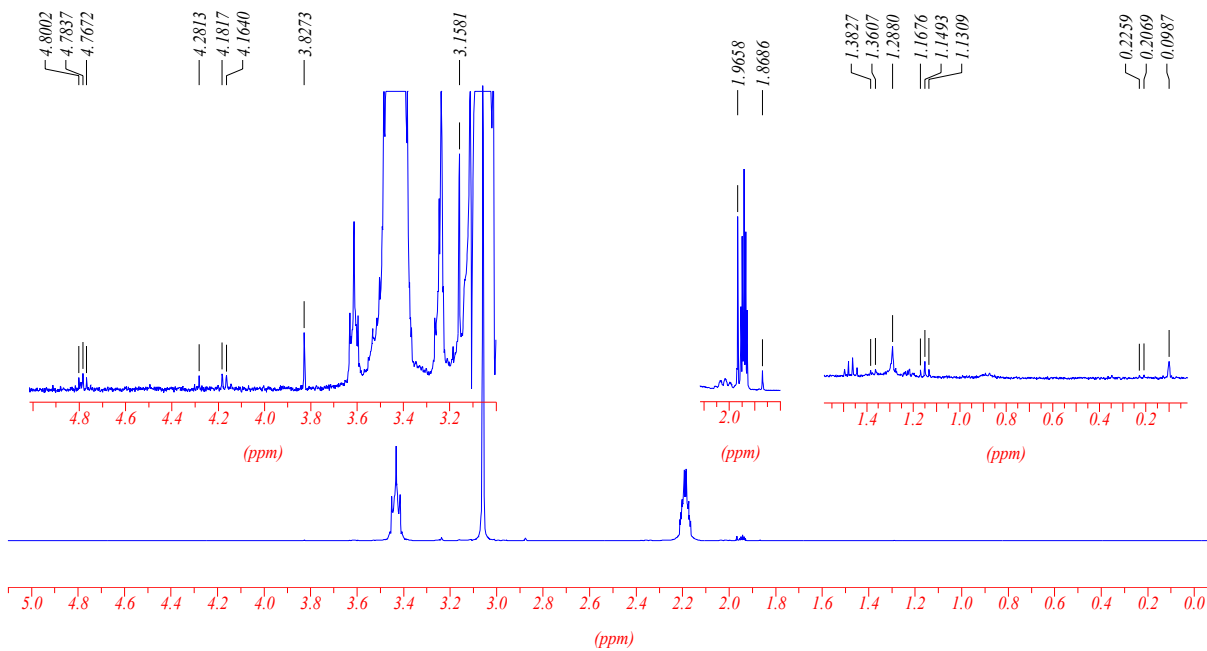


Abbildung 90:  $^1\text{H}$ -NMR von DMPBTFAc aus S5

In dem  $^1\text{H}$ -Spektrum des wiedergewonnenen Salzes erscheinen eine Reihe von Peaks, die in dem unbelasteten Salz nicht erschienen. Diese sind in Abbildung 90 in den vergrößerten Ausschnitten mit ihrer Verschiebung gekennzeichnet. Insgesamt sind alle neuen Peaks von sehr geringer Intensität. Einzig der Peak bei 1.97 ppm erreicht eine Intensität, dessen Größe im Bereich der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten liegt. Wegen der geringen Intensität der Peaks ist es schwierig, sie möglichen Verbindungen zuzuordnen; außerdem können einige der Peaks von Stoffen kommen, die aus der Elektrode extrahiert wurden, z.B. Binderbestandteile.

Anhand des Spektrums kann aber gesagt werden, dass auf der Seite des Kations keine größeren Veränderungen aufgetreten sind.

In dem erstellten  $^{13}\text{C}$ -Spektrum konnten keine neuen Peaks gefunden werden. Dafür zeigte das  $^{11}\text{B}$ -Spektrum einige interessante Veränderungen (Abbildung 91).

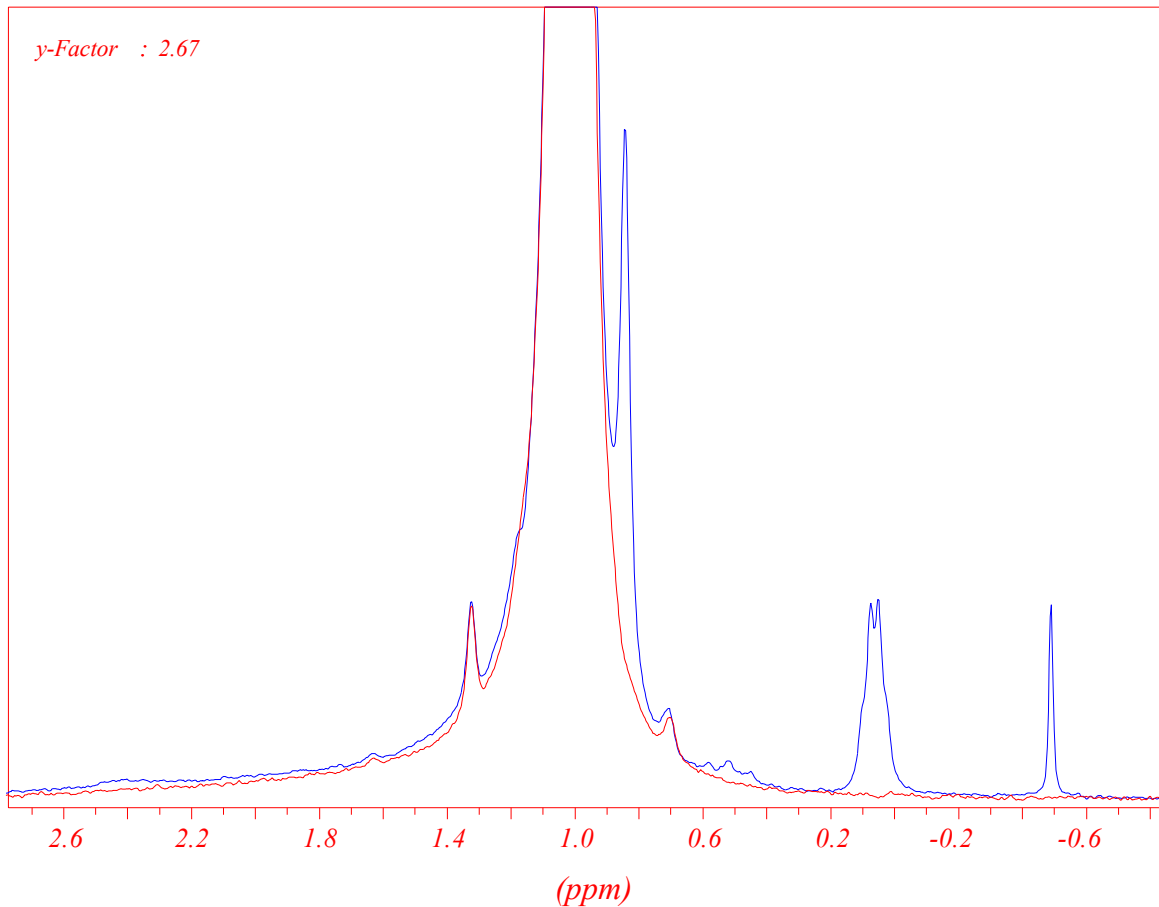


Abbildung 91:  $^{19}\text{F}$ -NMR von DMPBTFAc, Original rot, belastet (S5) blau

In diesem Spektrum sind 3 deutlich erkennbare Peaks hinzugekommen.

Um die Kopplungen besser auswerten zu können, wurde das FID des Spektrums bearbeitet. Es wurde ein „Zero-Filling“<sup>8</sup> auf 512k und ein „Lorentz-Gauss Enhance“<sup>9</sup> mit den Parametern  $\text{LB}=-1.00\text{ Hz}$  und  $\text{GB}=50.00\%$  durchgeführt (Abbildung 92). Durch diese Behandlung kann die Breite der Peaks verringert und die Aufspaltung verbessert werden. Allerdings wird dadurch die Intensität und das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert.

<sup>8</sup> Bei einem „Zero-Filling“ wird die digitale Auflösung verbessert, indem der FID mit Nullen aufgefüllt wird. Die Anzahl der Datenpunkte im Realteil des Spektrums wird vergrößert, um Feinkopplungen besser sichtbar zu machen, sowie die Peakform zu optimieren [80].

<sup>9</sup> Dabei wird das Erhaltene FID mit der Funktion  $e^{(-\pi \cdot \text{LB} \cdot t)} \cdot e^{(-\pi \cdot \text{LB} \cdot (\frac{t_m^2 + t^2}{2t_m}))}$ , mit  $t_m = \text{GB} \cdot t_{aq}$ , (mit  $t_{aq}$  als Messzeit) multipliziert [81]. Dadurch wird im FID der exponentielle Abfall der Signalintensität verzögert. Dies führt zu dünneren Peaks, die Aufspaltung kann besser beobachtet werden. Weiteres siehe unter [82].

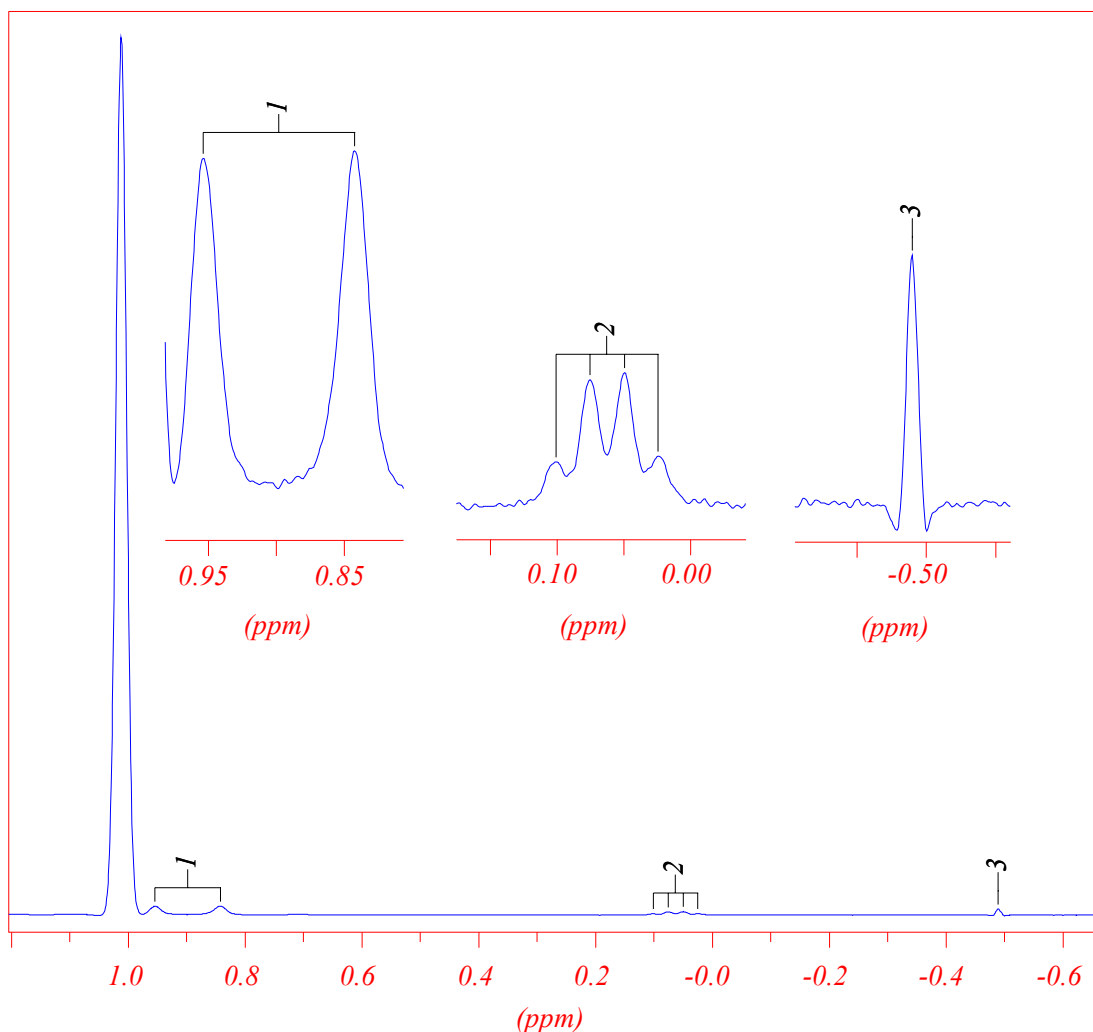


Abbildung 92: Bearbeitetes Spektrum von DMPBTFAc, belastet

In dem bearbeiteten Spektrum erkennt man nun deutlich, dass es sich bei dem Peak bei 0.06 ppm um ein Quartett handelt. Zusätzlich taucht ein neuer Peak bei 0.95 ppm auf, der vorher von dem  $B(TFAc)_4$  Peak überlagert war. Dieser bildet mit dem Peak bei 0.84 ppm ein Dublett mit der Kopplungskonstante 14.4 Hz. Das im Orginalspektrum gerade noch zu erkennende Triplet bei 0.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von ca. 9 Hz ist in der Überarbeitung nicht mehr zu sehen.

Verschiebung / ppm	Multiplizität	J (B-F)/ Hz	Zuordnung
0.90	d	14.4	$BF_1TFAc_3$
0.5	t	9	$BF_2TFAc_2$
0.06	q	3.3	$BF_3TFAc_1$
-0.49	s		$BF_4$

Tabelle 42: Zusätzliche Peaks in DMPBTFAc, belastet

Vergleicht man die erhaltenen Kopplungen mit denen für die F-B-Kopplung in  $BF_xTFAc_{(4-x)}$  Komplexen [78, 79], so kann man die Peaks mit relativ großer Sicherheit den

Komplexen mit  $x=1-4$  zuordnen. Allerdings zeigt das Dublett eine etwas größere Kopplungskonstante (14.4 Hz) als laut [78] erwartet (13.5 Hz) wurde. Das Quartett zeigt eine etwas kleinere Kopplungskonstante (3.3 Hz) als erwartet (4.5 Hz).

Auch in den Massenspektren (siehe Anhang C) lassen sich Veränderungen finden. Bei den +ESI lässt sich der relativ intensive Peak bei 569.2 m/z einem Cluster von 2 Kationen mit einem  $\text{BF}_1\text{TFAc}_3$  zuordnen. Auch im -ESI kann ein Peak, mit 368.9 m/z, dieser Verbindung zugeordnet werden.

Es kommt also durch die Belastung zu einem Austausch von TFAc mit F. Allerdings konnte der Verbleib des Acetates, bzw. der Ursprung des Fluorids nicht geklärt werden. Das Fluorid könnte entweder aus dem Trifluoracetat kommen oder aber aus einem Bestandteil der AC-Elektrode.

## **10.4 Bewertung**

Das DMPBTFAc ist ein äußerst gut lösliches Salz. Seine Leitfähigkeit in Acetonitril ist mit einem  $\kappa_{\text{max}}$  von  $38.2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $1.7 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$  für die Ionengröße des Anions ungewöhnlich hoch. An der Glaskohlenstoffelektrode hat es ein oxidatives Limit von 1.8 V gegen die Silber-Kryptandelektrode, bei der Messung nach Jow eines von 1.7 V gegen das OCP an AC, was um ca. 100 mV mehr ist, als für  $\text{TEABF}_4$  (1.6 V) erhalten wurde.

In den Kondensatoren hat das DMPBTFAc allerdings einen sehr hohen Spannungsabfall und eine geringere Kapazität als das  $\text{TEABF}_4$ . Ersteres könnte, wenn man die Messungen an der AC-Elektrode betrachtet, an der Verunreinigung durch DMPTFAc liegen, die trotz aller Bemühungen nicht vollständig eliminiert werden konnte.



## 11 Tetraethylammoniummethansulfonat (TEAMeSO)

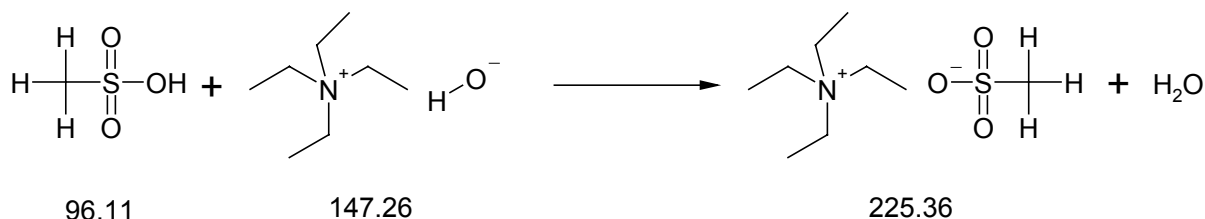


Abbildung 93: Darstellung von TEAMeSO.

In einem 500 mL Becherglas werden 20.0 mL (29.66 g, 0.309 mol) Methansulfonsäure (*Fluka, purum*) in 100 mL *Millipore* Wasser vorgelegt. Man neutralisiert langsam mit einer 20%igen Tetraethylammoniumhydroxid Lösung. Der pH wird während der Reaktion mit einer pH-Elektrode gemessen. Es wurden 222.9 mL der Hydroxid Lösung benötigt um pH 7 einzustellen. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das erhaltene Produkt am OV bei 100 °C für 24 h getrocknet. Man erhält 69.26 g (307 mmol, 99 %) des Rohproduktes. Dieses wird noch dreimal mit 2-Propanol umkristallisiert. Anschließend trocknet man noch 24 h bei 100 °C am OV.

Man erhielt 61.56 g (273 mmol, 88 %) des Produktes.

### 11.1.1 Analysen

#### <sup>1</sup>H-NMR:

100 mg TEAMeSO in 1 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>, AC-250

ppm	Multiplizität	J / Hz	Zuordnung
1.04	d	6.34 (CH <sub>3</sub> -CH)	2-Propanol
1.18	tt	7.27 (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) 1.92 (CH <sub>3</sub> -N)	TEA-CH <sub>3</sub>
2.36	s		CH <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
3.20	q	7.27 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	CH <sub>2</sub> -TEA

Tabelle 43: <sup>1</sup>H-NMR von TEAMeSO.

<sup>13</sup>C-NMR:

ppm	Multiplizität	<i>J</i> / Hz	Dept	Zuordnung
118.52	s		0	AN
120	s		0	AN
53.05	t	3.17 (C-N)	-	TEA-CH <sub>2</sub>
39.99	s		+	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
25.79	s		0	CH <sub>3</sub> -2-Propanol
7.82	s		+	CH <sub>3</sub> -TEA
1.37	sept	20.56	0	AN

Tabelle 44: <sup>13</sup>C-NMR von TEAMeSO.

Da in den NMR-Spektren noch Lösungsmittel-Peaks erschienen, wurde nochmals 48 h bei 120 °C am OV getrocknet. Erst dann wurde die Elementaranalyse erstellt.

**Elementaranalyse:**

	% C	% H	% N	% S
Theoretisch	47.97	10.29	6.08	14.79
Experimentell	47.46	10.82	6.08	14.08

Tabelle 45: Ergebnisse der Elementaranalyse von TEAMeSO.

Die Elementaranalyse ergibt einen leicht geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Schwefel als erwartet, der Wasserstoffwert ist etwas höher. Da das Salz hygroskopisch ist, liegt das wahrscheinlich an einer Wasseraufnahme bei der Vorbereitung der Elementaranalyse.

## 11.2 Elektrochemische Charakterisierung von TEAMeSO

### 11.2.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklischen Voltammogramme von TEAMeSO wurden in einer Leitsalzlösung gemessen. Als Leitsalz wurde TEABF<sub>4</sub> in EC/PC 1:1 verwendet. Die Konzentration des Leitsalzes betrug 1.0 mol·kg<sup>-1</sup>. Als Referenzelektrode wurde ein Li-Blech verwendet, als Gegenelektrode ein Platinblech.



CV an Platin

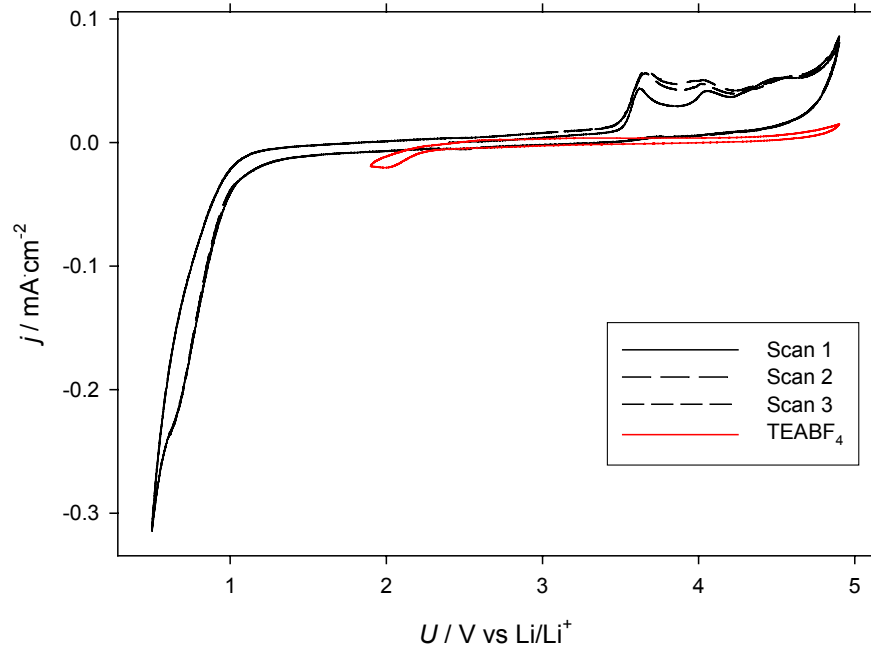


Abbildung 94: CV von TEAMEsO an Pt;  $c=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Das Ruhepotential an der Pt-AE lag bei 2.685 V gegen die Lithiumreferenzelektrode. Das CV zeigt drei Oxidationspeaks bei 3.5, 4.0 und 4.5 V mit jeweils etwa  $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ab 4.8 V findet eine weitere Oxidation statt, die bei 5.0 V eine Stromdichte von fast  $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  erreicht. Im Reduktiven ist der Elektrolyt bis 1.0 V gegen Lithium stabil.

CV an GC

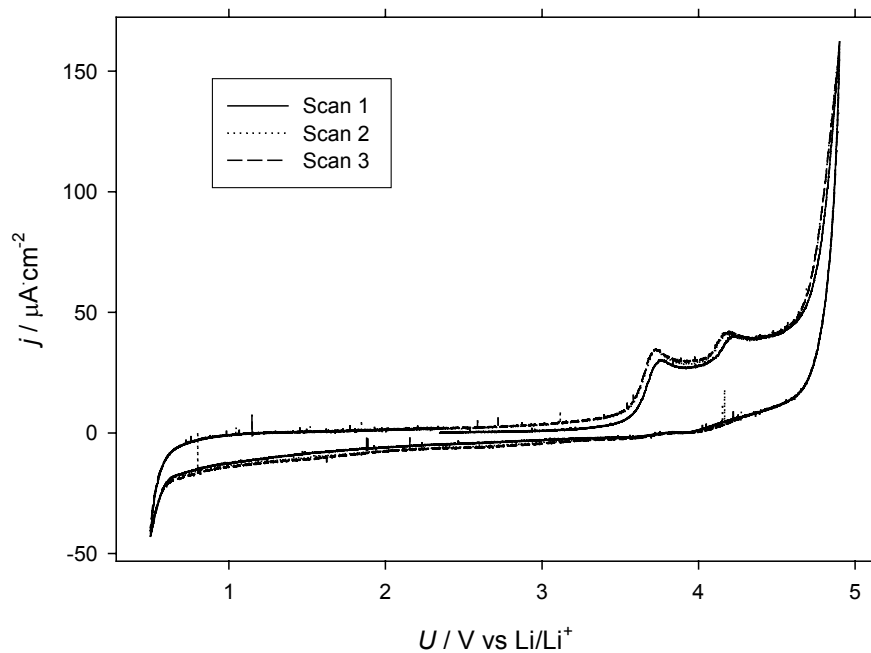


Abbildung 95: CV von TEAMEsO an GC;  $c=0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Das Ruhepotential an der Glaskohlenstoffelektrode liegt bei 2.347 V gegen die Lithiumreferenz. Auch an der GC-Elektrode beginnen ab 3.5 V oxidative Prozesse, der Stromanstieg ab 4.7 V gegen Lithium ist deutlicher zu erkennen. Im Reduktiven ist der Elektrolyt bis unter 1.0 V gegen Lithium stabil.

### 11.2.2 Leitfähigkeit

Es wurde die Leitfähigkeit von 1.2 molalen TEAMeSO Lösungen in Acetonitril und PC/EA 1:3 bestimmt.

T / °C	k / mS·cm <sup>-1</sup>	
	AN	EC/EA 1:3
25.00	34.93	6.86
-5.00	26.41	5.61
-35.00	15.14	1.53

Tabelle 46: Leitfähigkeit von TEAMeSO,  $m = 1.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$ .

Mit knapp  $35 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  ist die Leitfähigkeit des Methansulfonates bei  $1.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$  in Acetonitril kleiner als die des Standards (TEABF<sub>4</sub>:  $51.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

## 11.3 Kondensatormessungen

### 11.3.1 Imprägnierung

Ein prismatischer Kondensator wurde mit einem TEAMeSO-Elektrolyten mit  $1.2 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$  in Acetonitril befüllt.

### 11.3.2 Spannungsabfallmessungen

Von dem Kondensator wurden 3 Spannungsabfälle gemessen. Die ersten beiden in Folge, nach den Impedanzmessungen und einer zwischenzeitlichen Entladung ein dritter.

Spannungsabfall Nr.	$\Delta U / \text{mV}$	Bemerkung
1	836.1	unmittelbar nach Befüllung
2	640.5	direkt nach 1
3	798.8	vorher entladen

Tabelle 47: Spannungsabfall TEAMeSO.

Der Elektrolyt führt zu einem hohen Spannungsabfall im Kondensator. Wie bei dem Triflat, dem perfluorierten Methansulfonat, liegt das wohl an einer Korrosion der Aluminium Stromableiter [63].

### 11.3.3 Impedanzmessungen

Die Impedanzmessungen wurden nach dem zweiten Spannungsabfall durchgeführt. Nach einer Messung bei 2.3 V wurde noch eine im entladenen Zustand gemessen. Auf eine Bestimmung der Impedanz bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde wegen der ungenügenden Spannungsstabilität und den schlechten Impedanzwerten des Kondensators bei Raumtemperatur verzichtet. Die Ergebnisse der Messung bei 2.3 V sind in den Abbildungen 96, 97 und 98 dargestellt.

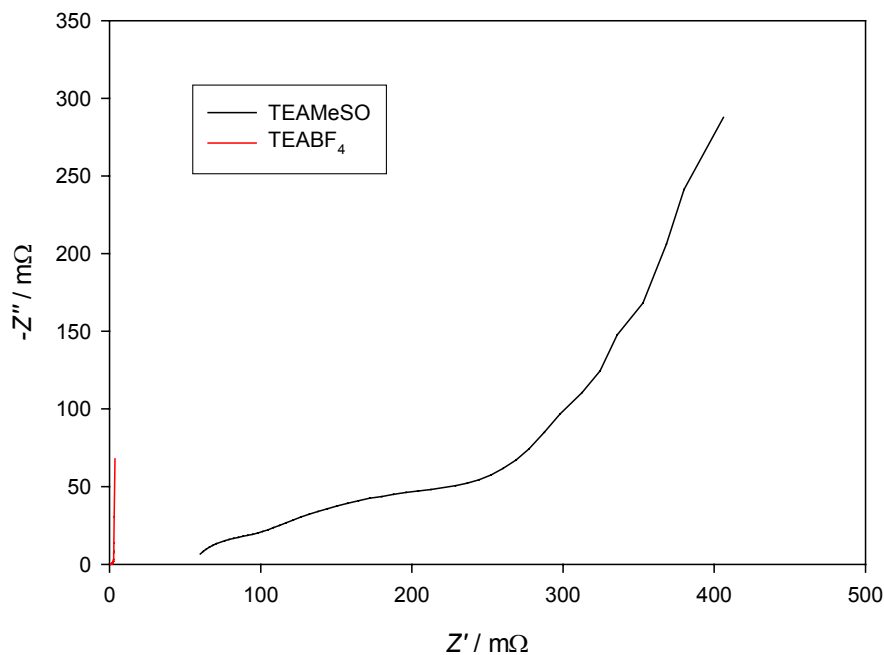


Abbildung 96: Nyquistplot von TEAMeSO 1.2 m.

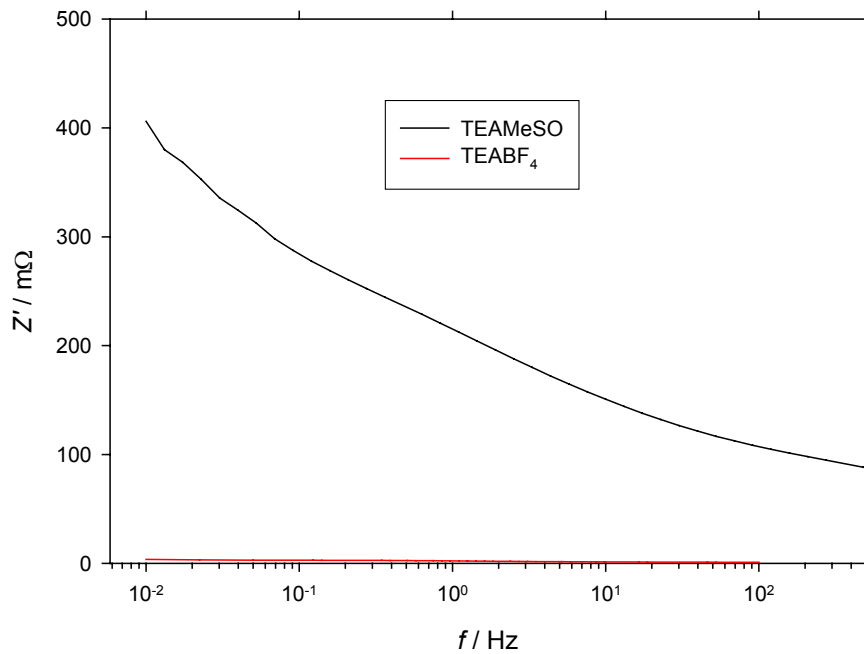


Abbildung 97:  $Z'(f)$  von TEAMeSO

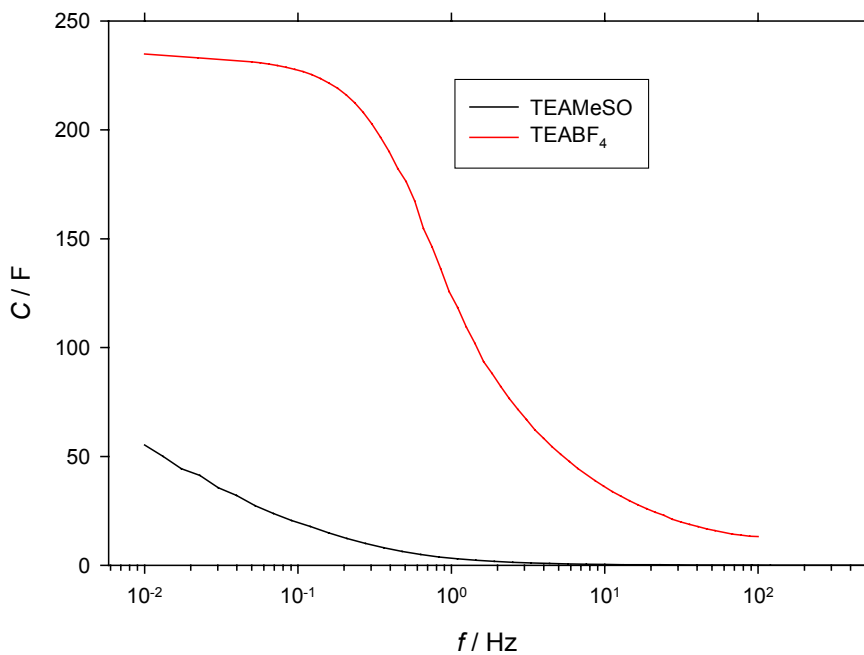


Abbildung 98:  $C(f)$  von TEAMeSO

Der mit TEAMeSO befüllte Kondensator zeigt nur eine sehr geringe Kapazität und hat einen sehr großen Innenwiderstand.

## 11 Tetraethylammoniummethansulfonat (TEAMeSO)

Kondensator	$\theta/^\circ\text{C}$	50 mHz			10 mHz	100 Hz			$U/V$	
		$\tau$ /s	$Z'$ /m $\Omega$	$-Z''$ /m $\Omega$	$C$ /F	$Z'$ /m $\Omega$	$-Z''$ /m $\Omega$	$C$ /F		
TEABF4 1.4 m Acetonitril	RT	2.6	20.8	25.1	127.0	142.8	7.48	0.64	2.50	2.3
TEAMeSO 1.2 m AN	RT	8.85	314.87	113.26	28.10	55.31	107.39	23.13	0.07	2.3
	RT	10.93	185.38	54.00	58.94	95.23	115.55	22.19	0.07	0.0

**Tabelle 48: Impedanzkennzahlen TEAMeSO.**

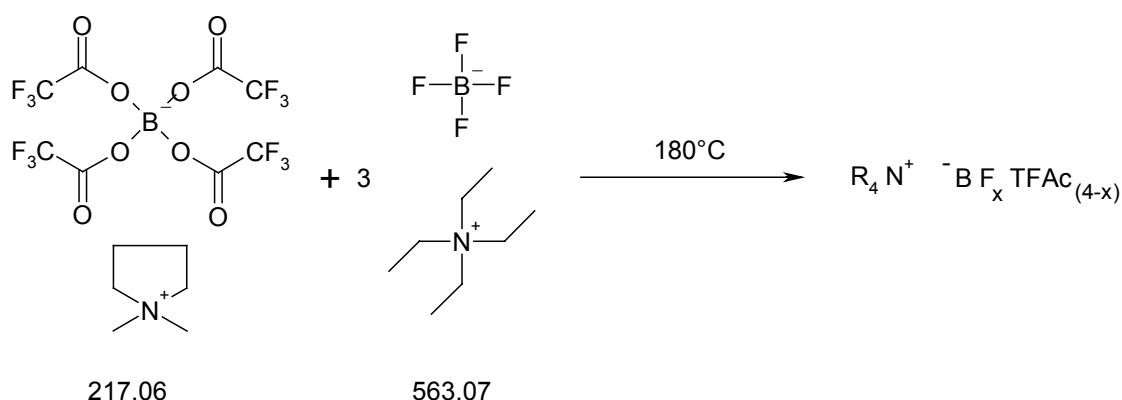
Die Werte bei 0 V sind zwar etwas besser als die des geladenen Kondensators, aber insgesamt kann das erhaltene Gerät kaum noch als Kondensator bezeichnet werden.

### 11.4 Bewertung

Das TEAMeSO dürfte, wie auch das Triflat [63], die Stromableiter aus Aluminium korrodieren. Zusätzlich ist seine Leitfähigkeit und Spannungsstabilität geringer als die des Triflats.



## 12 Asymmetrisches Borat auf Basis von Tetrafluoroborat und Tetrakistrifluoracetatoborat



**Abbildung 99: Synthese asymmetrisches Borat.**

In einem 50 mL Kolben mit Gasanschluss werden 2.31 g (10.6 mmol) des Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (TEABF<sub>4</sub>) und 2.00 g (3.55 mmol) des Dimethylpyrrolidiniumtetrafluoracetat (DMPBTFAc) unter Schutzgas eingewogen. Die Mischung wird unter Rühren langsam erhitzt. Ab etwa 80 °C beginnen Teile der Mischung zu schmelzen und es bildet sich schnell eine klare Schmelze aus. Es wird noch 30 Minuten bei 180 °C gerührt, dann lässt man auf Raumtemperatur abkühlen. Dabei blieb die Schmelze erhalten. Auch nach 12 h im Eisfach bei –30 °C war die Schmelze nicht erstarrt, allerdings hatten sich Kristalle gebildet, welche die Lösung trübten. Das Reaktionsprodukt wurde in den Handschuhkasten eingeschleust und dort gelagert. Nach 3 Tagen hatte sich der größte Teil der Trübung abgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit einer Pipette abdekantiert und zur Entfernung restlicher Kristallite über Glaswolle filtriert. Dadurch wurden zwei Fraktionen gewonnen, eine mit Feststoff angereicherte und eine, die nur noch sehr wenig festen Anteil hatte. Von der flüssigen Phase wurden 1.50 g isoliert.

### 12.1 Analysen

Zur Analyse der Reaktionsprodukte wurden von jeweils 200 mg der Fraktionen in 1 mL Acetonitril-d<sub>3</sub> ein <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren aufgenommen.

### <sup>1</sup>H-NMR

In dem <sup>1</sup>H-NMR erscheinen, wie erwartet, die Peaks für beide Kationen. Aus dem Integralverhältnis zwischen dem CH<sub>3</sub>-Peak des DMP (sechs Protonen) zu dem CH<sub>2</sub>-Peak des TEA (sechs Protonen) kann das Verhältnis der beiden Kationen in den beiden Fraktionen abgeschätzt werden. Dies ergab für TEA in der flüssigen Fraktion einen Anteil von 74.0 %, in der feststoffhaltigen von 85.2 %. Ansonsten waren die beiden Spektren deckungsgleich.

Verschiebung / ppm	Multiplizität	J / Hz	Zuordnung
3.44-3.38	m		α-CH <sub>2</sub> Pyrrolidinium
3.14	q	7.3 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )	CH <sub>2</sub> TEA
3.03	s		CH <sub>3</sub> - Pyrrolidinium
2.16-2.11	m		β-CH <sub>2</sub> Pyrrolidinium
1.17	tt	7.3 (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ); 1.8 (CH <sub>3</sub> ,N)	CH <sub>3</sub> TEA

Tabelle 49: <sup>1</sup>H-NMR-Peaks

### <sup>13</sup>C-NMR:

In den <sup>13</sup>C-NMR sind nur die Peaks der Kationen zu erkennen, die des TFAc erscheinen wegen der geringen Konzentration nicht mehr deutlich genug für eine Auswertung.

Verschiebung / ppm	Multiplizität	J / Hz	Zuordnung
157.23			COO TFAc
118.40	s		AN
66.83	t	3.4	α-CH <sub>2</sub> -Pyrrolidinium
53.12	t	3.4	CH <sub>2</sub> -TEA
52.72	t	4.4	CH <sub>3</sub> -Pyrrolidinium
22.67	s		β-CH <sub>2</sub> -Pyrrolidinium
7.62	s		CH <sub>3</sub> -TEA
1.8-0.6	m		AN

Tabelle 50: <sup>13</sup>C-NMR-Peaks.

### <sup>11</sup>B-NMR:

Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der beiden Fraktionen zeigen beide eine Reihe von Peaks zwischen +1 und -0.6 ppm. Dies sind gerade die Grenzen, die von den Ausgangssubstanzen (+1 ppm BTFAc<sub>4</sub>; -0.6 ppm BF<sub>4</sub>) vorgegeben werden.



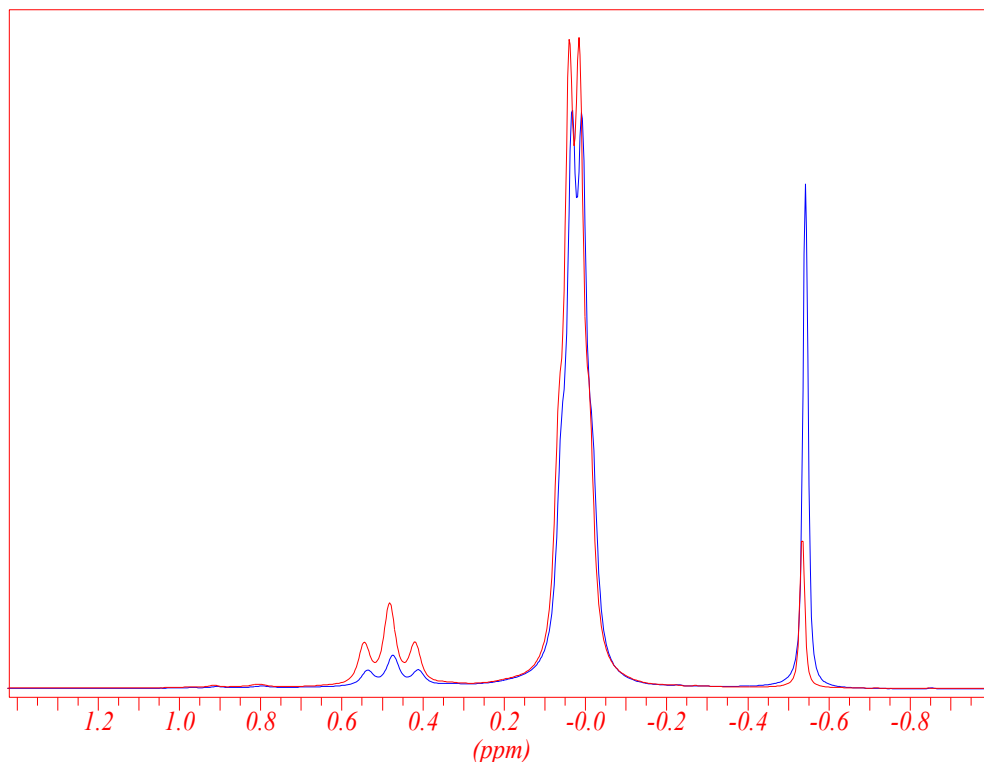


Abbildung 100:  $^{11}\text{B}$ -NMR von Produkt; rot: flüssige Phase, blau: feststoffhaltige Phase.

Wie schon in Kapitel 10.3.5 ausgeführt, lassen sich diese Peaks in Abbildung 100 von rechts nach links den Verbindungen  $\text{BF}_4$ ,  $\text{BF}_3\text{TFAc}$ , und  $\text{BF}_2\text{TFAc}_2$  zuordnen. Die Peaks für das  $\text{BFTFAc}_3$  und das  $\text{BTFAc}_4$  sind nur sehr schwach ausgeprägt. Man kann auch gut erkennen, dass die Produktverteilung in den beiden Fraktionen unterschiedlich ausfällt. In der feststoffreichen Fraktion hat sich das  $\text{BF}_4$  angereichert, in der flüssigen Fraktion liegen mehr asymmetrische Borate vor (Tabelle 51).

Fraktion	$\text{BF}_4$ / %	$\text{BF}_3\text{TFAc}$ / %	$\text{BF}_2\text{TFAc}_2$ / %	$\text{BF}_1$ & $\text{BF}_0$ / %
Flüssig	5.5	80.4	13.5	<0.6
Fest	18.0	76.5	4.9	<0.6

Tabelle 51: Produktverteilung in den Fraktionen.

Verschiebung / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Zuordnung
3.30	s		Unbekannt
2.38	s		Unbekannt
0.86	d	14.1	$\text{BFTFAc}_3$
0.48	t	7.8	$\text{BF}_2\text{TFAc}_2$
0.03	q	2.9	$\text{BF}_3\text{TFAc}$
-0.53	s		$\text{BF}_4$

Tabelle 52:  $^{11}\text{B}$ -NMR Peaks.

**<sup>19</sup>F-NMR:**

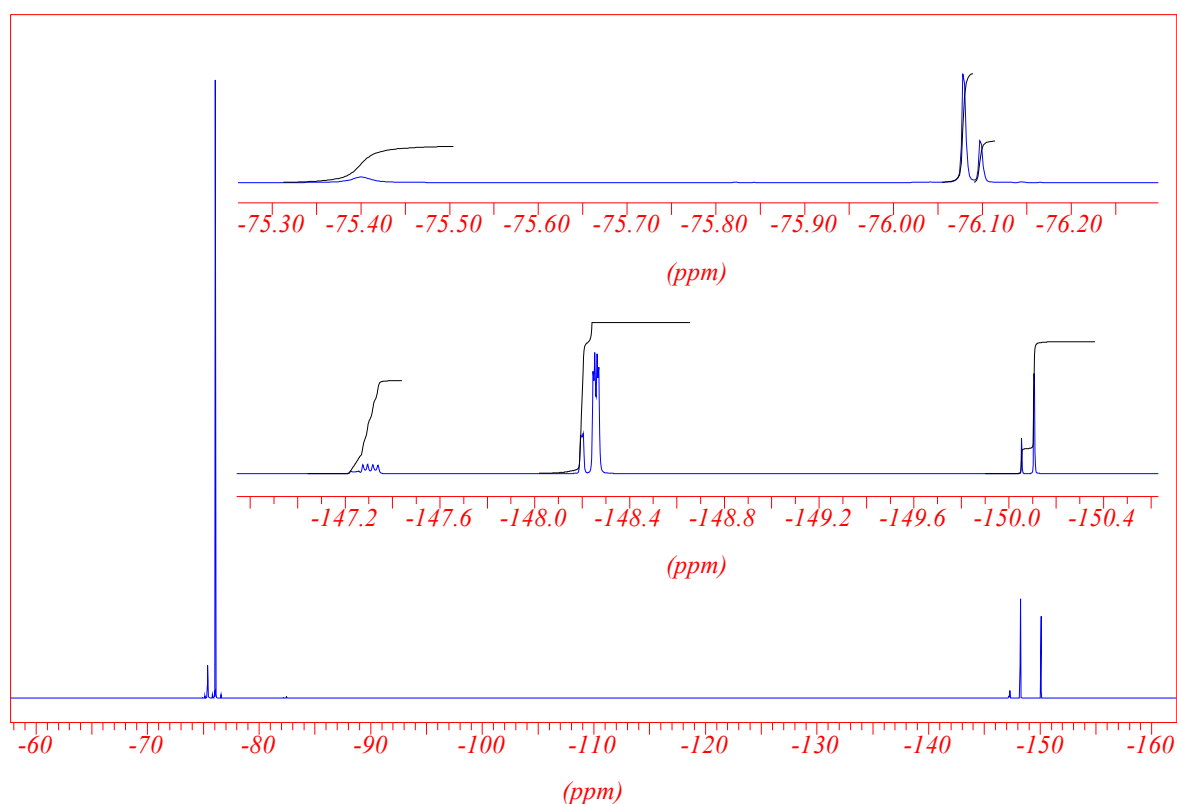
Später, als <sup>19</sup>F-NMR-Messungen möglich wurden, wurde noch ein <sup>19</sup>F-Spektrum der flüssigen Fraktion gemessen.

Die Auswertung der Integrale des am Bor gebundenen Fluors ergab:

Fraktion	BF <sub>4</sub> / %	BF <sub>3</sub> TFAc / %	BF <sub>2</sub> TFAc <sub>2</sub> / %	BF <sub>1</sub> & BF <sub>0</sub> / %
flüssig	10	75	14	<1%

**Tabelle 53: Produktverhältnis aus <sup>19</sup>F-NMR.**

Die Abweichung der Produktverteilung zwischen <sup>11</sup>B und <sup>19</sup>F kann mehrere Ursachen haben. Zum einen liegen die Peaks im Bor-NMR sehr nahe beieinander, so dass eine saubere Trennung des Integrationsbereiches kaum möglich ist. Zusätzlich erscheint in den Bor-Spektren immer ein sehr breiter Peak von +20 bis -20 ppm der von Bor-Verbindungen im Messkopf des Spektrometers stammt. Auch hatten sich in der Zwischenzeit Kristalle in der Lösung gebildet, was die Produktverteilung geändert haben könnte. Außerdem wäre da noch an die Möglichkeit einer Umlagerungsreaktion zu denken, welche die Produktverteilung ändern könnte.



**Abbildung 101: <sup>19</sup>F-NMR der flüssigen Fraktion.**

Verschiebung / ppm	Multiplizität	<i>J</i> / Hz	Zuordnung
-75.40	s		
-76.08	s		BF <sub>3</sub> TFAc <sub>1</sub>
-76.10	s		BF <sub>2</sub> TFAc <sub>2</sub>
-82.46	s		
-147.31	q	8.0	BF <sub>2</sub> TFAc <sub>2</sub>
-148.26	q	3.2	BF <sub>3</sub> TFAc
-150.11	s		BF <sub>4</sub>

Tabelle 54: <sup>19</sup>F-NMR Peakauswertung.

### 12.2 Bewertung

Durch das Zusammenschmelzen entstanden asymmetrische Borate. Die erhaltene Produktmischung hatte einen sehr niedrigen Schmelzpunkt. Das Produkt war zudem sowohl in Lösung als auch in Reinform stabil, es kam zu keinen Zersetzungsreaktionen, wie z.B. bei den Syntheseversuchen mit BF<sub>3</sub> und Triflat beobachtet [63].



## 13 Messungen zur Abhängigkeit der Kapazität von der Ionengröße

Es ist noch nicht geklärt, ob sich die Ionengröße auf die Kapazität von Doppelschichtkondensatoren auswirkt. Um erste Erkenntnisse zu gewinnen, wurden mehrere Kondensatoren mit Elektrolytlösungen von Tetraethylammoniumsalzen mit unterschiedlich großen Anionen befüllt. Die Auswahl der Salze erfolgte an Hand von der Verfügbarkeit und den Ionenvolumen. Das TEA wurde als Kation gewählt, da es fast kugelsymmetrisch ist und deshalb keine besonderen Effekte aufgrund der Ionenform zu erwarten waren. Außerdem ist seine elektrochemische Stabilität bekannt.

Folgende Anionen standen zur Verfügung:

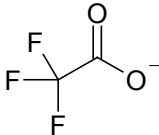
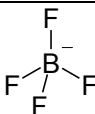
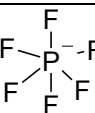
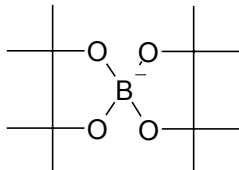
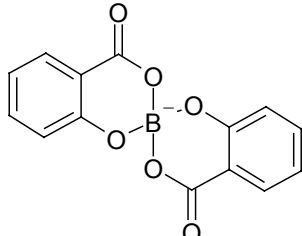
Anion	Struktur	Radius /Å	Volumen /Å <sup>3</sup>	Lit
Trifluoracetat		<b>1.6<sup>10</sup></b>	17	[60]
Tetrafluoroborat		2.27	<b>49</b>	[90]
Hexafluorophosphat		2.54	<b>69</b>	[90]
Bispinakolatoborat		4.38	<b>352<sup>11</sup></b>	[90]
Bissalicylatoborat		3.76 / 6.46	<b>222 / 1130</b>	[90] / [53] <sup>12</sup>

Tabelle 55: Anionengrößen (Orginaldaten fett).

<sup>10</sup> Ermittelt für Acetat.

<sup>11</sup> Berechnet für perfluoriertes Analogon.

<sup>12</sup> Rotationsvolumen berechnet mit MOPAC.

Von diesen Salzen wurden  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$  Lösungen in Acetonitril hergestellt und in prismatische Kondensatoren gefüllt.

Da sowohl das Salicylatoborat als auch das Pinakolat nicht besonders spannungsstabil sind, wurden die Kondensatoren nur bis 0.6 V geladen. Von diesen Kondensatoren wurde dann ein Impedanzspektrum von 1000 Hz bis 1 mHz gemessen.

Die erhaltenen Messwerte sind in den Abbildung 102, 103 und 104 zusammen mit den jeweiligen Fit (Linie) aufgetragen

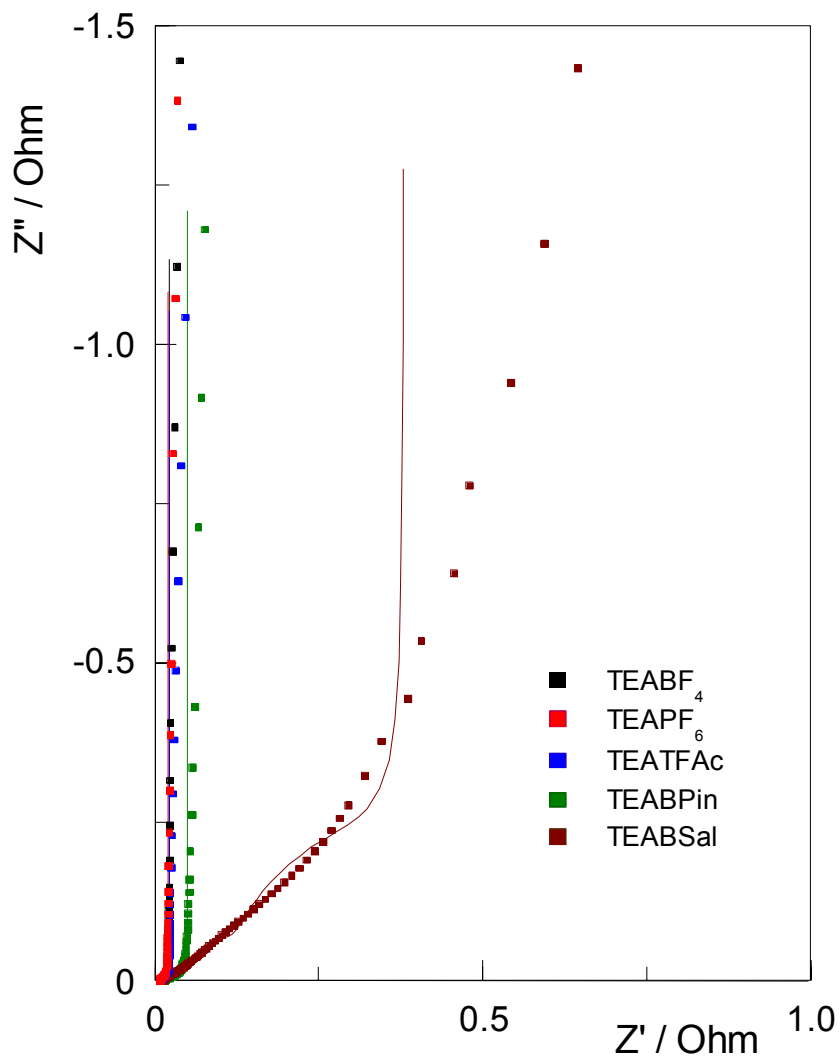


Abbildung 102: Nyquistplot der Kondensatoren.

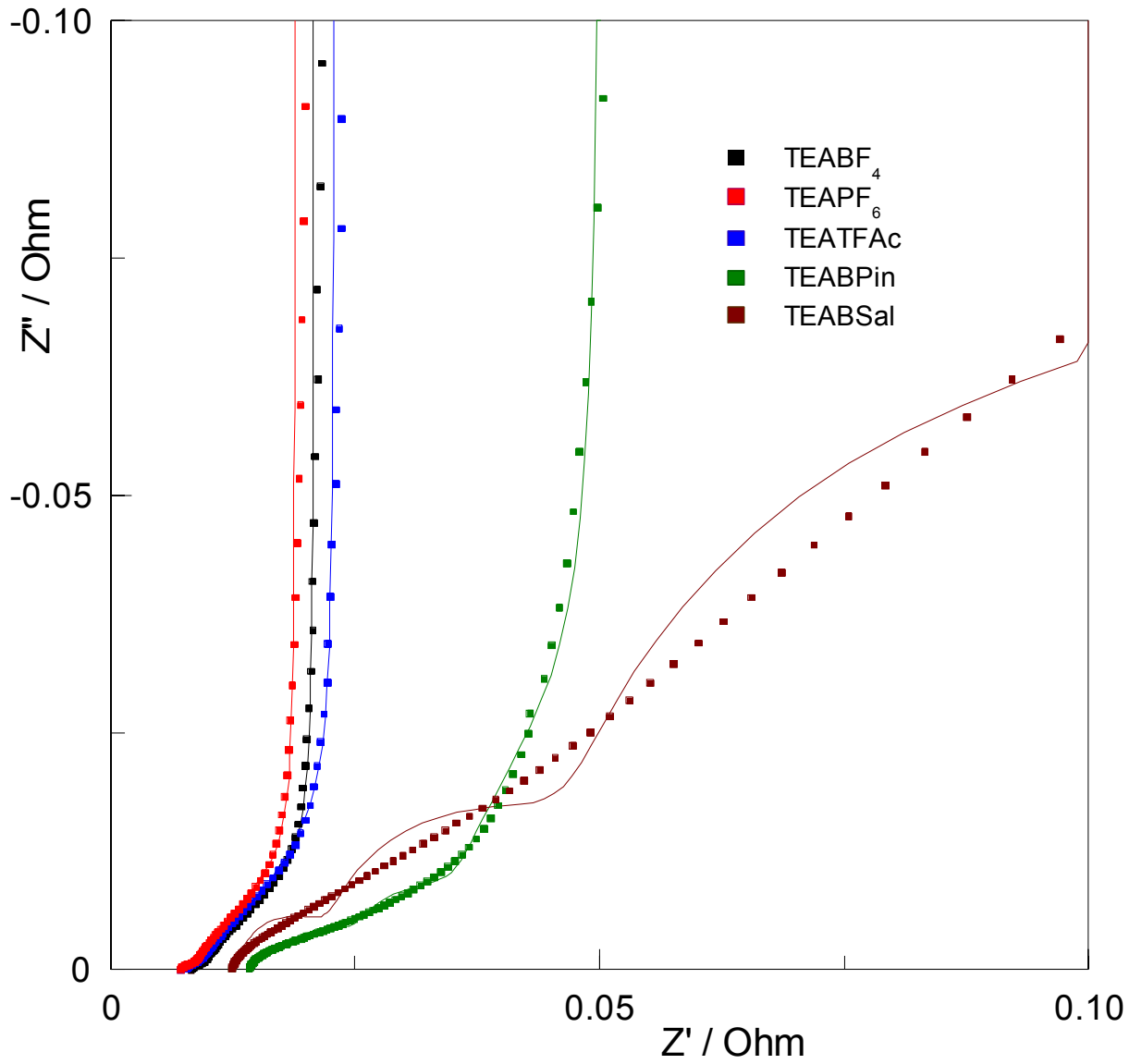


Abbildung 103: Ausschnitt aus Abbildung 102.

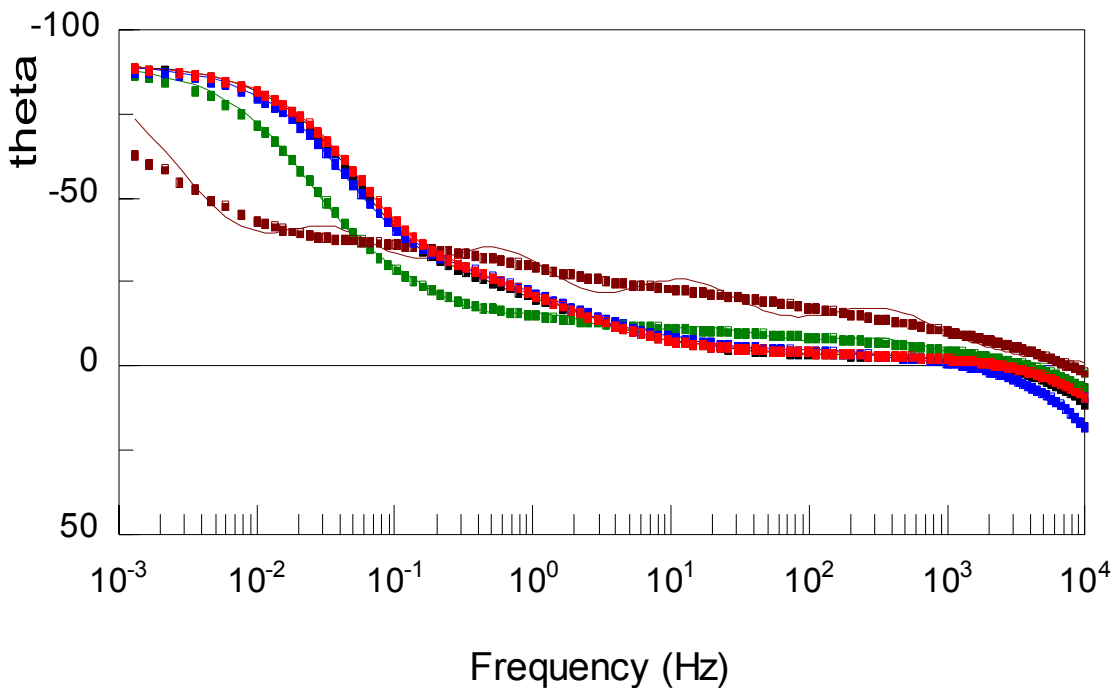
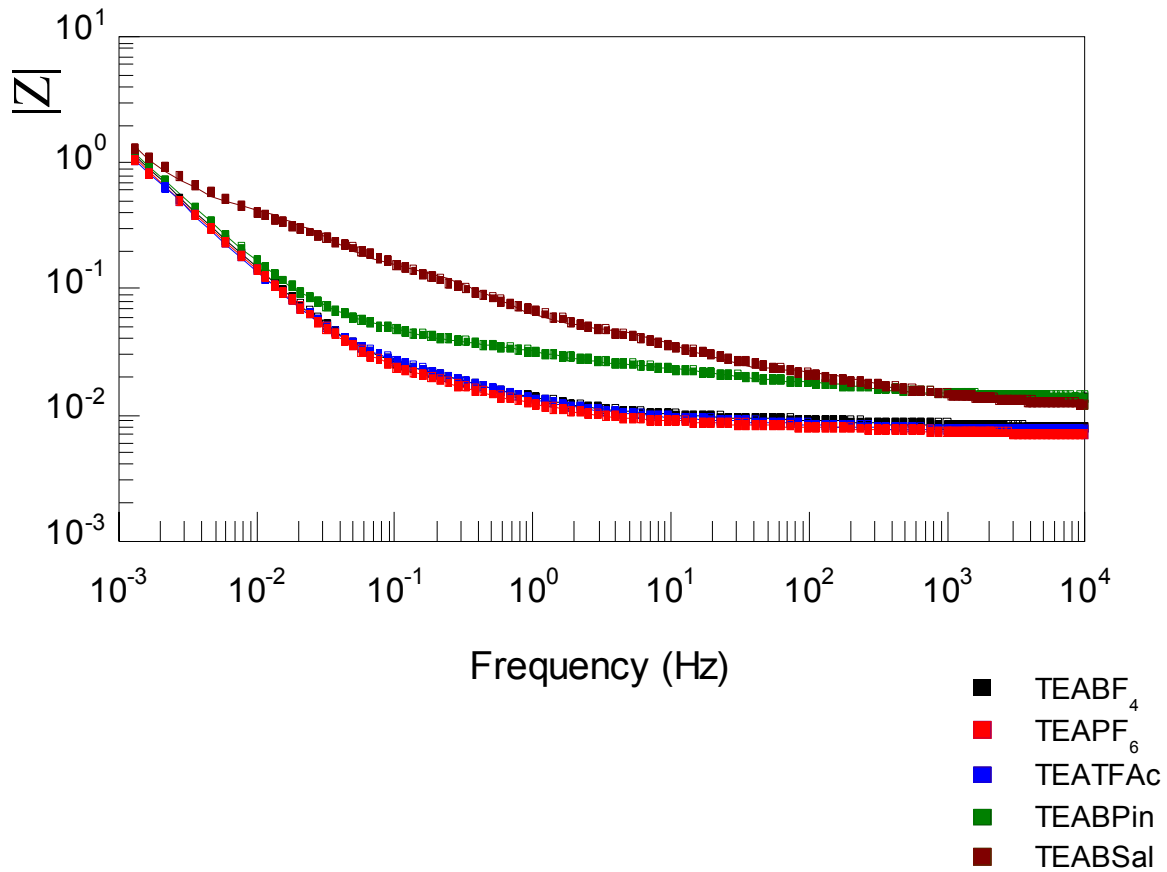


Abbildung 104: Bodeplot der Kondensatoren.

Die erhaltenen Daten wurden mit einem fünfgliedrigen Transmissionline-Modell (siehe Abbildung 105) gefittet.



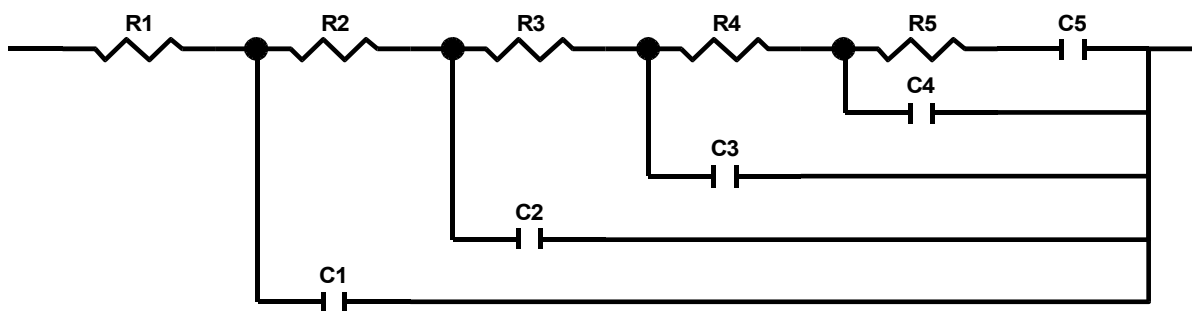


Abbildung 105: Für Fit verwendete Transmissionline.

Die Fits wurden mit *Z-View* der Firma Solartron durchgeführt. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 56 aufgeführt. Die Werte für Widerstände (R) sind in Ohm angegeben, die für Kapazitäten (C) in Farad.

	TEABS <sub>al</sub>		TEABF <sub>4</sub>		TEABP <sub>in</sub>		TEATF <sub>ac</sub>		TEAPF <sub>6</sub>	
	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler
R1	0.01304	0.00010	0.00825	4.38E-5	0.01434	5.71E-5	0.0077	6.57E-5	0.00721	3.35E-5
R2	0.01114	0.00036	0.00117	0.00013	0.00485	0.00017	0.00146	0.00024	0.00106	9.74E-5
R3	0.03085	0.00096	0.00223	0.00055	0.00755	0.00028	0.00333	0.00103	0.00171	0.00026
R4	0.11414	0.00379	0.00801	0.00109	0.01483	0.00057	0.01091	0.00238	0.00794	0.00083
R5	0.42841	0.01661	0.02325	0.00394	0.07095	0.00668	0.03599	0.01375	0.02366	0.00335
C1	0.06224	0.00304	0.69332	0.11648	0.13587	0.00730	1.132	0.25374	0.62644	0.08749
C2	0.62277	0.02957	6.649	1.5203	1.338	0.09710	8.29	2.27	5.941	1.201
C3	4.553	0.17003	14.85	2.1646	10.35	0.64045	18.87	4.0332	17.48	1.567
C4	21.98	0.84067	39.77	4.892	48.2	1.9076	46.65	9.0556	42.2	4.0667
C5	70.75	2.2514	46.76	6.249	41.88	2.0858	42.03	11.505	47.69	4.9848
ΣC	97.96		108.72		101.90		116.97		113.94	

Tabelle 56: Ergebnisse der Fits

Betrachtet man die erhaltene Gesamtkapazität, so sieht man, dass sie um so größer ist, je kleiner das Anion ist. Einzig das PF<sub>6</sub> fällt etwas aus dieser Reihe.

Die am einfachsten zu interpretierenden Werte der Fits sind der Widerstand R1 und die zugehörige Kapazität C1. Der Widerstand R1 sollte nach dem Modell dem Innenwiderstand des Kondensators entsprechen, die Kapazität C1 der Kapazität der Oberfläche ohne die Poren, da nur diese ohne eine Erhöhung des Elektrolytwiderstandes erreichbar ist. Allerdings handelt es sich bei der bestimmten Kapazität C1 um die Summe der seriellen Kapazitäten an der Anode und an der Katode (Siehe Abb 106).

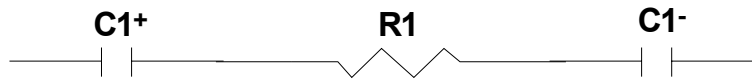


Abbildung 106: Ersatzschaltbild für hochfrequente Kapazität C1

Damit gilt für die bestimmte Kapazität C1 wegen der Serienschaltung von Anode und Kathode:

$$\frac{1}{C1} = \frac{1}{C1^-} + \frac{1}{C1^+} \quad \text{Gleichung 36}$$

Da in der Messreihe das Kation nicht verändert wurde, bleibt die Kapazität an der Kathode C1<sup>-</sup> konstant. Damit gilt für C1:

$$\frac{1}{C1} = \frac{1}{C1^+} + k ; \text{ mit } k = \text{konstant} \quad \text{Gleichung 37}$$

Ein Ansatz für die Abhängigkeit der Kapazität von der Ionengröße ergibt sich direkt aus der Gleichung für den Plattenkondensator (Gleichung 17). Damit müsste das Reziproke der Kapazität von dem Radius der Ionen abhängen.

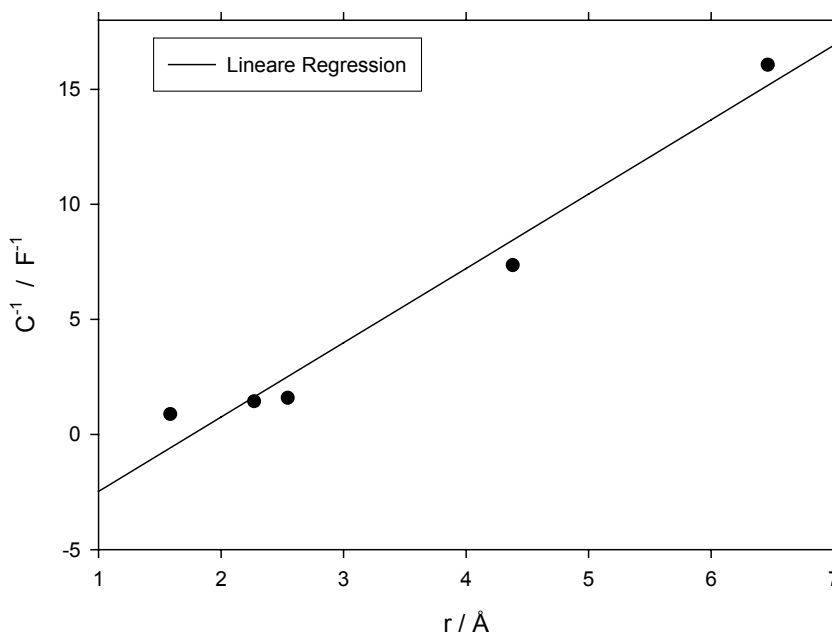


Abbildung 107: 1/C1 als Funktion von r.

	Wert	Standardfehler
Steigung	3.23	0.33
<i>k</i>	-5.7	1.3
Korellationskoeffizient <i>r</i>	0.970	

Tabelle 57: Ergebnisse der linearen Regression.

Die erhaltene Regressionsgerade hat eine Steigung von  $3.23 (\text{F} \cdot \text{\AA})^{-1}$  und einen Achsenabschnitt von  $-5.7 \text{ F}^{-1}$ . Damit entspricht das Ergebnis nicht den Erwartungen, da die Kapazität der Anode,  $C_1^-$ , mit  $-175 \pm 52 \text{ mF}$  negativ erhalten wird.

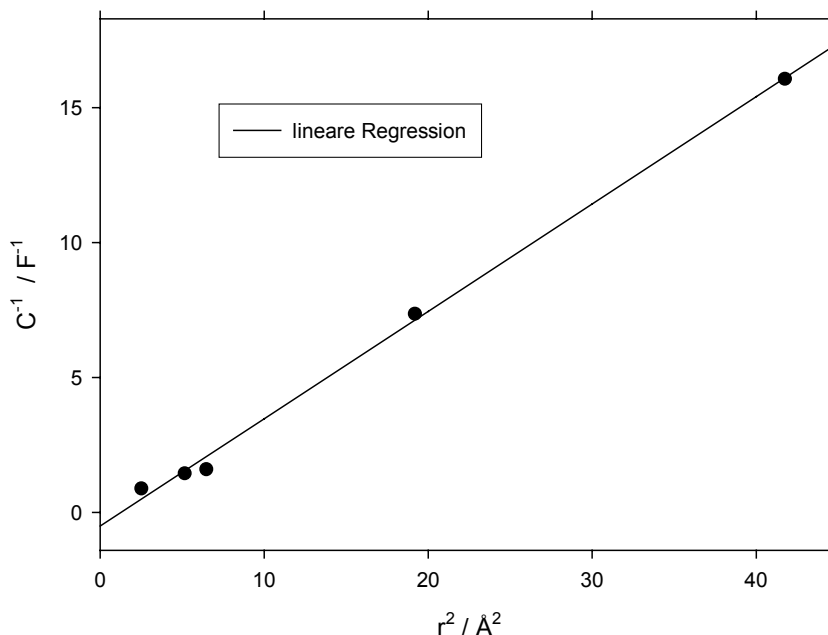


Abbildung 108:  $1/C_1$  als Funktion von  $r^2$ .

	Wert	Standardfehler
Steigung	0.398	0.012
$k$	-0.51	0.25
Bestimmtheit $r$	0.997	

Tabelle 58: Ergebnisse der linearen Regression.

Einen quadratischen Zusammenhang könnte man annehmen, wenn man davon ausgeht, dass die mögliche Belegungsdichte von der Projektion der Ionen auf eine Elektrodenoberfläche ( $\pi r^2$ ) abhängt.

Die lineare Regression für  $1/C = F(r^2)$  hat für die angenommenen Ionenradien einen besseren Korrelationskoeffizienten, liefert aber wiederum einen negativen Achsenabschnitt, der eine anodische Kapazität von  $-1.96 \pm 0.96 \text{ F}$  ergibt.

### 13.1 Fazit

Die erhaltenen Werte belegen einen Zusammenhang zwischen Ionengröße und Kapazität. Mit den vorliegenden Daten ist es aber noch nicht möglich, die Art des Zusammenhanges sicher zu ermitteln. Dies liegt zum einen daran, dass die Summe zweier, etwa gleich großer

serieller Kapazitäten gemessen wurde. Dadurch wirken sich etwaige geringe Änderungen der als konstant angenommenen Kapazität stark aus. Für eine genaue Feststellung des Zusammenhangs zwischen Kapazität und Ionengröße müssten die Kapazitäten der Elektroden unabhängig voneinander bestimmt werden. Dies kann erreicht werden, wenn die zweite Kapazität sehr viel größer ist, als die zu messende, was durch eine sehr viel größere Gegenelektrodenfläche erreicht wird. Aber auch die verwendeten Ionenradien müssen nochmals überprüft und auf eine einheitliche Basis gestellt werden. Dies gilt vor allem für das TFAc und das BSal, die nicht kugelförmig sind. Zusätzlich kann beim TFAc die Lage der Ladung von Bedeutung sein.

## 14 Zusammenfassung

Diese Arbeit entstand innerhalb des Projektes „Neuartige Elektrolyte für Energiespeicher, die auf dem Doppelschichteffekt basieren“ mit den Firmen *EPCOS AG* und *Merck KGaA*. Ziel war es, neue Salze für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren zu synthetisieren und diese elektrochemisch zu charakterisieren. Es wurden folgende Salze hergestellt:

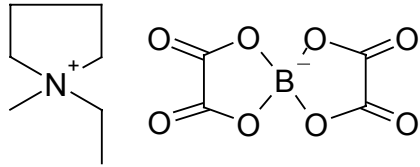
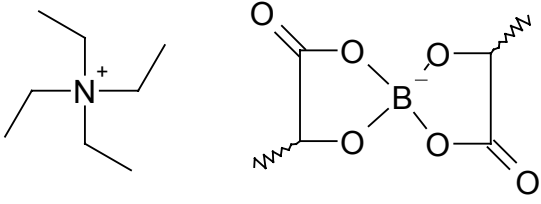
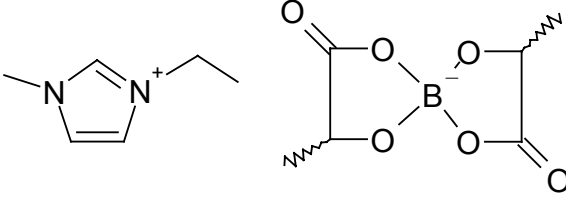
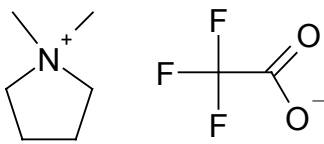
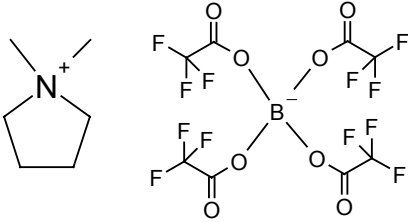
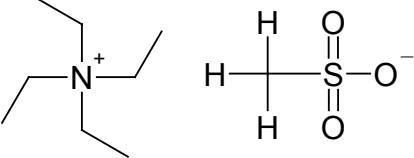
Name	Struktur
N-Ethyl-N-methylpyrrolidinium bis[1,2-oxalato(2-O,O')]borat (EMPBOX)	
Tetraethylammonium bis[1,2-lactato(2-)-O,O']borat (TEABLac)	
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis[1,2-lactato(2-)-O,O']borat (EMIBLac)	
N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoroacetat (DMPTFAc)	
N,N-Dimethylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoroacetato)borat (DMPBTFAc)	
Tetraethylammoniummethansulfonat (TEAMeSO)	

Tabelle 59: Synthetisierte Salze.

Für die elektrochemische Charakterisierung wird eine sehr hohe Reinheit benötigt. Allerdings war ein Teil der Salze aufgrund ihrer sehr hohen Löslichkeit nur schwer zu reinigen. So gelang es bei dem DMPBTFAc nur mit Mühe, die erforderliche Qualität zu erreichen, bei den Lactaten nicht mehr.

Für die elektrochemische Untersuchung der Salze war die Stabilität der Salze in den Kondensatoren von EPCOS von besonderem Interesse. Deshalb wurde das Spannungsfenster neben den Messungen an Modellelektroden, wie Platin und Glaskohlenstoff, vor allem an den tatsächlich eingesetzten Elektrodenmaterialien Aluminium und aktivierter Kohlenstoff bestimmt. Für die Bestimmung am aktivierten Kohlenstoff erwies sich die Methode nach Jow als geeignet, um Aussagen zum Spannungsfenster des Elektrolyten im Kondensator zu treffen. Allerdings muss zur Vorhersage der maximalen Arbeitsspannung des Kondensators neben dem Faradayschen Anteil  $R$  auch noch die CV-Kurve hinzugezogen werden. Zudem besteht der begründete Verdacht, dass der von Jow gewählte Grenzwert für  $R$  mit 0.1 zu hoch angesetzt ist. Wir schlagen deshalb einen geringeren Wert von 0.02 zur Beurteilung des Spannungsfensters vor. Wie dem auch sei, zur genauen Vorhersage der an den Kondensator anlegbaren Spannung muss auch noch die spezifische Kapazität des Elektrolyten an den Elektroden sowohl im anodischen Bereich als auch im katodischen bekannt sein, um eine eventuelle asymmetrische Aufladung des Kondensators zu berücksichtigen.

Die Bestimmung der Spannungsfenster der dargestellten Salze lieferte für das EMPBOX und das DMPBTFAc ein besseres Ergebnis als die Referenz TEABF<sub>4</sub>. Diese zeigen, laut der Jow-Messung, mit 1.9 V bzw. 1.7 V gegen das Ruhepotential, eine höhere Oxidationsstabilität als das TEABF<sub>4</sub> (1.5 V). Das DMPTFAc zeigte mit 1.0 V gegen das Ruhepotential ein geringeres Oxidationslimit als die Referenz. In wie weit dieses auf die Neigung zur Korrosion des Aluminiumträgers zurückzuführen ist, konnte nicht vollständig geklärt werden. Mehrere Messungen mit Aluminiumelektroden führten zu unterschiedlichen Ergebnissen, ab wann eine Korrosion einsetzt. Darin unterscheidet es sich vom Methansulfonat, das stark korrodierend wirkt, wie auch sein fluoriertes Analogon Trifluormethansulfonat (Triflat, siehe [63]). Die Lactatoborate konnten nicht ausreichend gereinigt werden, um ihr Spannungsfenster zu beurteilen. Voruntersuchungen an Platin- und Glaskohlenstoffelektroden weisen auf eine oxidative Grenze von ca. 4.6 V gegen Lithium (ca. 1.1 V gegen Ag/Ag<sup>+</sup>) hin.

Bei den Leitfähigkeits- und Löslichkeitsversuchen zeigten die Borate eine hohe Löslichkeit, insbesondere das Trifluoracetatoborat. Allerdings erreichte keines der Borate in Acetonitril die Leitfähigkeit der Referenz. Überraschend war die hohe Leitfähigkeit des DMPBTFAc, das in AN ein  $\kappa_{\max}$  von  $38 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  erreicht und damit trotz wesentlich größerem Radius fast die gleiche Leitfähigkeit wie das EMPBOX ( $40 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) zeigt, und dieses bei tiefen Temperaturen sogar übertrifft.

Bei der Erprobung der Elektrolyte in den Kondensatoren bestätigten sich die Ergebnisse der Voruntersuchungen. So zeigte das EMPBOX die vorhergesagte gute Stabilität, so dass nach über 60000 Zyklen keine Verschlechterung des Innenwiderstandes und der anderen Kennwerte eintrat. Bei dem DMPTFAc konnte auch in den Kondensatoren nicht entgültig geklärt werden, ob es zu einer Korrosion der Elektroden führt. Zwar hatten die DMPTFAc befüllten Kondensatoren einen vergleichsweise hohen Spannungsabfall und wiesen eine Erhöhung des Innenwiderstandes nach Belastungen auf, dieser war aber meist reversibel. Auch bei der Zyklisierung trat innerhalb der 10000 Zyklen keine signifikante Erhöhung des Innenwiderstandes oder Verlust von Kapazität auf. Bei dem TEAMethansulfonat entstanden dahingegen neben einem hohen Spannungsabfall korrosionsbedingt auch ein hoher Innenwiderstand und eine geringe Kapazität. Einzig das DMPBTFAc zeigte nicht (ganz) die aus der Jow-Messung vorhergesagte Stabilität. Dies kann mehrere Gründe haben: Zum einen eine asymmetrische Aufladung von Kathode und Anode, bedingt durch den Größenunterschied zwischen Anion und Kation, zum anderen eine Reaktion mit einem Elektrodenbestandteil, der im Testsystem wegen der geringeren „Konzentration“ nicht zum tragen kommt. Die Analyse des belasteten Elektrolyts ergab einen partiellen Austausch von TFAc-Liganden mit Fluorid, was keine der beiden Möglichkeiten ausschließt.

Außerdem ist es in einem Vorversuch gelungen, ein stabiles asymmetrisches Borat herzustellen. Dieses zersetzte sich nicht, wie bei den Versuchen mit  $\text{BF}_3\cdot\text{LM}$  (LM=Diethylether, AN), im Vakuum und zeigte auch nicht die übliche Verfärbungsreaktion in Lösung oder als „Reinstoff“. Damit konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungsklasse prinzipiell stabil ist. Es gilt nun einen effektiveren Syntheseweg zu finden, mit dem diese Verbindungen ohne Nebenreaktionen erhalten werden können. Erst dann kann geklärt werden, ob die Erwartungen einer hohen Löslichkeit und guten elektrochemischen Stabilität erfüllt werden.

Somit sind das EMPBOX und das DMPBTFAc wegen ihrer höheren Spannungsstabilität besonders geeignet für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren, da die Energiedichte

quadratisch mit der Spannung steigt. Dies kann, zumindest bei manchen Anwendungen, die geringere Leitfähigkeit kompensieren. Auch das DMPTFAc zeigt eine gute Leistung und wurde deshalb mit anderen Salzen zum Patent angemeldet.



## 15 Literatur

1. E. Peled, J. P. Gabano (Ed.); „Lithium Batteries, Lithium Stability and Film Formation in Organic and Inorganic Electrolytes for Lithium Battery Systems“; Academic Press (London), (1983), 43-72
2. A. M. Andersson and K. Edström; J. Electrochem. Soc., **148 (10)**, (2001), A1100-A1109
3. J. O. Besenhard (Ed.); „Handbook of Battery Materials“; Wiley VCH (1999)
4. I. Buchmann; „Batteries in a portable World“; 2nd Ed.; Richmond, B. C., Cadex Electronics (2001)
5. B. Janzig; Die Tageszeitung (TAZ), Nr. 6987; 22.2.2003, S. 25
6. A. Schneuwly, M. Bärtschi\*, V. Hermann, G. Sartorelli, R. Gally, R. Kötz\*; „BOOSTCAP Double-Layer Capacitors for Peak Power Automotive Applications“; Proceedings of the Second International ADVANCED AUTOMOTIVE BATTERY Conference (AABC), Febr. 2002, Las Vegas, Nevada; [http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/AABC\\_2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/AABC_2002.pdf)
7. R. Kötz, M. Bärtschi, F. Büchi, R. Gally, Ph. Dietrich; „HY.POWER – A Fuel Cell Car Boosted with Supercapacitors.“; Proceedings of The 12th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Dec 9 –11, 2002, Deerfield Beach, USA  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/Florida\\_2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/Florida_2002.pdf)
8. B. E. Conway; „Electrochemical Supercapacitors“; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, (1999)
9. R. Knorr; Auto + Elektronik, Ausgabe 4, (2002)
10. R. Kötz; „Doppelschichtkondensatoren – Technik, Kosten, Perspektiven“; Siebentes Kasseler Symposium Energie-Systemtechnik, Erneuerbare Energien und Rationelle Energieverwendung, Energiespeicher und Energietransport, Tagungsband 2002, p. 138-149, ISET e.V.  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/ISET2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/ISET2002.pdf)

11. G. Roos; Electronic Buyer's News, Issue 1211, (2000)
12. M. Bodach, H. Mehlich, W. Hiller; Elektronischer Tagungsband, Eurosolar e.V. und Energieagentur NRW; (2003);  
[http://www.ea-nrw.de/infopool/info\\_details.asp?infoID=1290](http://www.ea-nrw.de/infopool/info_details.asp?infoID=1290)
13. M. Okamura; „A Progress Report of the Capacitor Hybrid System – ECS“; Conference Proceedings of the 18<sup>th</sup> international Electric Vehicle Symposium, Berlin, (2001);  
<http://evs18.tu-berlin.de/Abstracts/Summary-Aud/5d/Okamura-076-7-5D.pdf>
14. [www.ultracapbus.de](http://www.ultracapbus.de)
15. A. Chu, P. Braatz; Journal of Powersources, **112**, (2002), 236-246
16. Merck KgaA; Sicherheitsdatenblatt; Stand 16.07.2002
17. P. Horowitz, W. Hill; „The Art of Electronics“; Cambridge University Press, (1989)
18. W. Baier; „Elektronik-Lexikon“; Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, (1974)
19. M. Waidhas, K. Mund; „Proceedings of the Symposium on Electrochemical Capacitors II“; Proceedings Volume 96-25, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, (1997)
20. H. E. Becker; US Patent 2 800 616, (1957)
21. D. C. Grahame; J. Amer. Chem. Soc., **71**, (1949), 2975
22. G. Mamantov, I. Popov; „Chemistry of Nonaqueous Solutions; Current Progress“; VCH Publishers, New York, (1994)
23. X. Andrieu, L. Josset; „Proceedings of the Symposium on Electrochemical Capacitors“; PV 95-29, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, (1996), 181-186
24. K. Kinoshita, Xi Chu; „Proceedings of the Symposium on Electrochemical Capacitors“; PV 95-29; Electrochem. Soc., Pennington, NJ; (1996), 171-180
25. P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque; J. Electrochem. Soc., **150 (3)**, (2003), A292-A300
26. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger; Pure and Applied Chemistry, **66**, (1994), 1739-1758

27. Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi, A. Ochi; *J. Power Sources*, **60**, (1996), 219-224
28. D. Qu, H. Shi; *J. Power Sources*, **74**, (1997), 99-107
29. To-Chi Wenig, Hsisheng Teng; *J. Electrochem. Soc.*, **148 (4)**, (2001), A368-A373
30. M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, H. Hara, M. S. Dresselhaus; *J. Electrochem. Soc.*, **148 (8)**, (2001), A910-A914
31. G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach; *J. Electrochem. Soc.*, **147 (7)**, (2000), 2486-2493
32. M. Endo, T. Takeda, Y.J.Kim, K. Koshiba, K. Isii; *Carbon Science*, **1(3&4)**, (2001), 117-128
33. H. K. Song, H. Y. Hwang, K. H. Lee, L. H. Dao; *Electrochim. Acta*, **45**, (2000), 2241-2257
34. J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco; „Modern Electrochemistry 2A, Fundamentals of Electrode Processes”, Second Edition; Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, (1998)
35. J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy; „Modern Electrochemistry 1, Ionics”, Second Edition; Plenum Press, New York, London, (1998)
36. P. Wasserscheid, T. Welton; „Ionic Liquids in Synthesis“; Wiley-VCH, Weinheim, (2003)
37. M. Eberwein, A. Schmid, M. Schmidt, M. Zabel, T. Burgemeister, J. Barthel, W. Kunz, H. J. Gores; *J. electrochem. Soc.*, **150 (7)**, (2003), A994-A999
38. A. Schmid; „Neue thermisch und elektrochemisch stabile Lithiumsalze mit organischen Borat- und Phosphatanionen und anionen organischer Supersäuren für Lithium-Ionen-Zellen“; Dissertation, Regensburg, (2000)
39. M. Schmidt; „Neue thermisch und elektrochemisch stabile Lithiumsalze für Batterien hoher Energiedichte mit flüssigen organischen Elektrolyten“; Dissertation, Regensburg, (1997)

40. F. Kita, A. Kawakami, T. Sonoda und H. Kobayashi, „New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors“; B. M. Barnett, E. Dowgiallo, G. Halpert, Y. Matsuda und Z.-I. Takehara, (eds.); P.V. 93-23, p. 321, The Electrochemical Society, Proceeding Series, Pennington, N. J., 1993
41. J. Barthel, R. Buestrich, E. Carl, H. J. Gores; J. Electrochem. Soc., **143 (11)**, (1996), 3572-3575
42. H. R. Horowitz, J. I. Haberman, L. P. Klemann, G. H. J. Newman, E. L. Stogryn und T. A. Whitney; Proceeding on the Symposium on Lithium Batteries, Venkatasetty, H. V. (ed.), Proc. Electrochem. Soc. 81-4, 131 (1981), The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, N. J. (1981)
43. J. Barthel, H. J. Gores, L. Kraml, „Effects of Electronegative Substituents of Anions on Ion-Pair Formation. 1. Temperature Dependence of the Conductivity of Lithium Fluoroacetate and Alkali-Metal Acetate Solutions in Dimethyl Sulfoxide“; J. Phys. Chem., **100**, (1996), 1283
44. J. Barthel, M. Utz, K. Groß, H. J. Gores; J. Solution Chem., **24 (11)**, (1995), 1109-1123
45. J. Barthel, H. J. Gores, M. Utz, K. Groß; J. Solution Chem., **25 (6)**, (1996), 515-527
46. H. J. Gores; „Leitfähigkeitsuntersuchungen an schwach assoziierenden Elektrolyten, insbesondere an Trägerelektrolyten für Batterien mit Lithium als Anode“; Habilitation, Saarbrücken, (1974)
47. H. J. Gores, J. Barthel, „Conductance of salts at moderate and high concentrations in propylene carbonate-dimethoxyethane mixtures at temperatures from  $-45^{\circ}\text{C}$  to  $25^{\circ}\text{C}$ “; J. Solution Chem., **9**, (1980), 939
48. H. J. Gores, J. Barthel, „Nonaqueous electrolyte solutions: new materials for devices and processes based on recent applied research“; Pure Appl. Chem., **67**, (1995), 919-30
49. S. Jordan; „Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren. Synthese und elektrochemische Untersuchungen“; Diplomarbeit, Regensburg (2000)
50. H. P. Kamath; Patent, US20020163772 A1, (2002)

51. B. E. Conway; „Origin and Significance of „Redox Supercapacitance“ and Its Manifestation at Various Inorganic Materials“; Proceedings of the Symposium on New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors, 93-23, (1992), 15-38
52. R. Kötz, M. Carlen; *Electrochim. Acta*, **45**, (2000), 2483-2498
53. Mündliche Mitteilung von Priv. Doz. Dr. Heiner Jakob Gores
54. U. Lischka, U. Wietelmann, M. Wegner; Metallgesellschaft AG, Patent, DE 198 29 030 C1, (1999)
55. R. Wachter, J. Barthel; „Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit von Elektrolytlösungen“; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, (1979), 634-642
56. Bott Adrian W.; *Current Separations*, **14 (2)**, (1995), 64-68
57. M. Ue, K. Ida, S. Mori; *J. Electrochem. Soc.*, **141 (11)**, (1994), 2989-2996
58. Burrows, Brian; Jasinski, Raymond; *J. Electrochim. Soc.*, **115 (4)**, (1968), 365-367
59. G. Mamantov, A. I. Popov; „Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress“; Wiley-VCH, (1994)
60. Yizhak, Marcus; „Ion Solvation“; Chichester, Wiley, (1985)
61. Izutsu, Kosuke; Ito, Masatoshi; Darai, Eiji; *Analytical Science*, **1**, (1985), 341-344
62. A. Lewandowski, A. Szukalska, M. Galinski; *New J. Chem.*, **19**, (1995), 1259-1263
63. Bruglachner H.; „Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren“; Dissertation, Regensburg, in Press
64. E. S. Carl; „Neue Elektrolyte in organischen Carbonatlösungen zur Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien“; Dissertation, Regensburg, (1998)
65. K. Xu, M. S. Ding, T. R. Jow; *J. Electrochim. Acta*, **46**, (2001), 1823-1827
66. K. Xu, M. S. Ding, T. R. Jow; *J. Electrochem. Soc.*, **148 (3)**, (2001), A267-A274
67. K. Xu, M. S. Ding, T. R. Jow; *J. Electrochem. Soc.*; **146 (11)**, (1999), 4127-4178
68. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett; „Elektrochemie“; Oxford University Press, 1993

69. R. De Levie; *Electrochim. Acta*, **8**, (1963), 751-780
70. R. De Levie, *Electrochim. Acta*, **9**, (1964), 1231-45
71. H. Kreiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr; *Electrochim. Acta*, **21**, (1975), 539-543
72. Heinz G. O. Becker, u.a.; „Organikum : organisch-chemisches Grundpraktikum 20. bearb. und erw. Aufl.“, korrigierter Nachdruck; Weinheim, Wiley-VCH, (1999)
73. Martin John Earle, Adrian John Carmichael, Kenneth Richard Seddon; Queen's University of Belfast, World Patent, WO 01/40146 A1, (2000)
74. Abimed CA-06 Feuchtigkeitsbestimmungssystem Betriebsanleitung; Abimed Analysentechnik GmbH, Raiffeisenstr. 3, 40736 Langenfeld, (1994)
75. Lawrence G. Irr; *Electrochimica Acta*, **29 (1)**, (1984), 1-5
76. Casteel J. F., Amis E. S.; *J. Chem. Eng. Data*, **17**, (1972), 634
77. M. G. Harris, J. B. Mile; *Canadian Journal of Chemistry*, **49**, (1971), 3612-3616
78. S. Brownstein; *Can.J.Chem*, **56**, (1978), 343-347
79. S. Brownstein, G. Latermouille; *Can.J.Chem*, **56**, (1978), 2764-2767
80. Dr. T. Burgemeister, F. Kastner;  
<http://www-nw.uni-regensburg.de/%7E.nmz13342.analytik.chemie.uni-regensburg.de/software/winnmr1d.html#Ziel4> ; (2000)
81. A. Gemanus, H. Thiele; „Handbuch zur Software „1D WIN-NMR““; Bruker, (1997)
82. A. E. Derome; „Modern NMR Techniques for Chemistry Research“; Pergamon Press, 1987
83. EPCOS AG; Produktdatenblatt,  
[http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/uc\\_01/b49400a2205q002.pdf](http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/uc_01/b49400a2205q002.pdf) ; (2002)
84. EPCOS AG; Produktdatenblatt,  
[http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/uc\\_01/b49200I1125q000.pdf](http://www.epcos.com/inf/20/35/ds/uc_01/b49200I1125q000.pdf) ; (2002)
85. BaSyTec GmbH, Software Handbuch, Version 2.3.0.4, Stand 25.02.2002
86. H. S. Choe, J. Giaccai, M. Alamgir, K. M. Abraham; *electrochim. Acta*, **40 (13-14)**, (1995), 2289-2293

87. Wrackmeyer Bernd; Progress in NMR Spectroscopy, Vol **12**, (1979), 227-259
88. J. Atchekzaï; B. Bonnetot, Jean-Claude Duplan, B. Fenet, H. Mongeot; Mag. Reson. Chem., Vol. **27**, (1989), 699-701
89. G. E. Blomgren, J. P. Gabano (Ed.); „Lithium Batteries, Properties, Structure and Conductivity of Organic and Inorganic Electrolytes for Lithium Battery Systems”; Academic Press, London, (1983),
90. M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura; J. Electrochem. Soc., **149 (10)**, (2002), A1385-A1388





## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ragone Plot Stromspeicher. ....	2
Abbildung 2: VW HY.POWER beim Überqueren des Simplon Pass. ....	3
Abbildung 3: Ultracapbus und eines der verwendeten Kondensatormodule. ....	3
Abbildung 4: Ersatzschaltbild für die Berechnung von $P_{max}$ . ....	7
Abbildung 5: Ersatzschaltbild für einen DLC. Entnommen aus [10]. ....	10
Abbildung 6: Skizze eines Doppelschichtkondensators. ....	10
Abbildung 7: Impedanzspektren von Kondensatoren mit geringer (TEABF <sub>4</sub> ) und größerer (TEABPin) Abweichung von Transmissionlinemodell (Fits, fünfgliedrig) ....	12
Abbildung 8: Y-Zelle für CV-Messungen. ....	24
Abbildung 9: Glaszelle für CV-Messungen. ....	25
Abbildung 10: Skizze der Referenzelektrode. ....	28
Abbildung 11: Elektrodenhalter für Arbeitselektroden. ....	29
Abbildung 12: Skizze eines anodischen CV-Scans an einer porösen Elektrode. ....	32
Abbildung 13: Leitfähigkeitsmesszelle Abb. entnommen aus [64]. ....	35
Abbildung 14: Fotos der Kondensatorrohlinge. l. prismatisch; r. zylindrisch. ....	37
Abbildung 15: Kondensatoren mit den Kontaktierungen. ....	38
Abbildung 16: Schema Zyklisierung. ....	39
Abbildung 17: Transmissionline nach De Levie. ....	42
Abbildung 18: Gleichgewichtsreaktion zu den Spiroboraten. ....	43
Abbildung 19: Reaktionsschema zur Synthese von Ammoniumkationen. ....	44
Abbildung 20: Synthese von TEABLac. ....	47
Abbildung 21: <sup>1</sup> H-NMR von TEABLac. ....	48
Abbildung 22: <sup>13</sup> C-NMR von TEABLac. ....	49
Abbildung 23: CV von TEABLac; AE: Pt; CE: Pt; Ref: Li/Li <sup>+</sup> 0.13 M in 1 M TEABF <sub>4</sub> EC/PC 1:1. ....	51
Abbildung 24: CV von TEABLac AE: GC; CE: Pt; Ref: Li/Li <sup>+</sup> 0.13 M in 1 M TEABF <sub>4</sub> EC/PC 1:1. ....	51
Abbildung 25: Leitfähigkeit von TEABLac in Acetonitril. ....	52
Abbildung 26: Nyquist TEABLac 2.3 V, RT. ....	54
Abbildung 27: $C(f)$ TEABLac 2.3 V, RT. ....	54
Abbildung 28: $Z'(f)$ TEABLac 2.3 V, RT. ....	55
Abbildung 29: Synthese von EMIBLac. ....	57
Abbildung 30: EMPI Synthese. ....	59
Abbildung 31: Synthese von EMPOH. ....	59
Abbildung 32: EMPBOX Synthese. ....	60
Abbildung 33: CV von EMPBOX 0.2 mol/L in Leitsalzlösung LiPF <sub>6</sub> 1.0 M LM: EC/PC 1:1; AE: Pt; CE: Pt; Ref: Li/Li <sup>+</sup> ; v=5 mV/s. ....	62
Abbildung 34: CV von EMPBOX 0.2 mol/L in Leitsalzlösung LiPF <sub>6</sub> 1.0 M LSM EC/PC 1:1; AE: GC; CE: Pt; Ref: Li/Li <sup>+</sup> , OCP: 3.0V. ....	63
Abbildung 35: EMPBOX nach Jow. ....	64
Abbildung 36: Anodische Grenze von EMPBOX nach Jow. ....	65
Abbildung 37: Kathodische Jow Messung von EMPBOX. ....	66
Abbildung 38: Vergleich EMPBOX mit TEABF <sub>4</sub> . ....	66
Abbildung 39: Leitfähigkeit von EMPBOX in Acetonitril. ....	67
Abbildung 40: Leitfähigkeit von EMPBOX in EC/GBL/MA 1:1:3.2. ....	68
Abbildung 41: EMPBOX Kondensatoren, 2.3 V, RT. ....	70

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 42: $C(f)$ EMPBOX Kondensatoren, 2.3 V, RT. ....	70
Abbildung 43: $Z'(f)$ EMPBOX Kondensatoren, 2.3 V, RT.....	71
Abbildung 44: Zyklisierung von EMPBOX Kondensatoren.....	72
Abbildung 45: DMPTFAc Synthese.....	75
Abbildung 46: $^1\text{H-NMR}$ von DMPTFAc.....	76
Abbildung 47: $^{13}\text{C-NMR}$ von DMPTFAc.....	77
Abbildung 48: $^{19}\text{F-NMR}$ von DMPTFAc.....	78
Abbildung 49: DMPTFAc 1.2 mol/kg <sub>LM</sub> in AN an Aluminium; CE: Pt; Ref: Ag/Ag <sup>+</sup> .....	79
Abbildung 50: CVs von DMPTFAc an Aluminiumfolie.....	80
Abbildung 51: DMPTFAc CV an Al-Streifen.....	81
Abbildung 52: Scan 6 und 10 DMPTFAc an Al.....	81
Abbildung 53: CV DMPTFAc an GC.....	82
Abbildung 54: DMPTFAc 0.9 molal in Acetonitril; Stabilität nach Jow.....	83
Abbildung 55: CA an Al-Streifen, +1.5 V vs Ag/Ag <sup>+</sup> -Kryptand; CE Pt.....	84
Abbildung 56: Chronoamperometrie von DMPTFAc an Aluminium.....	85
Abbildung 57: CA an Al, 1.0 V vs. Ag-Kryptand; CE: AC.....	86
Abbildung 58: CA an Al 1.5 V vs Ag-Kryptand.....	86
Abbildung 59: Leitfähigkeit von DMPTFAc in Acetonitril.....	87
Abbildung 60: Leitfähigkeit von DMPTFAc in EC/GBL/MA Mischungen; A) 1:1:3.2; B) 2:1:4.....	88
Abbildung 61: DMPTFAc Leitfähigkeit der 1.2 molalen Lösungen bei 25 °C und -35 °C.....	91
Abbildung 62: Nyquistplot von DMPTFAc 1.2 m in Acetonitril, prismatische Kondensatoren.....	94
Abbildung 63: $C(f)$ DMPTFAc von DMPTFAc 1.2 m in Acetonitril, prismatische Kondensatoren.....	95
Abbildung 64: $Z'(f)$ DMPTFAc von DMPTFAc 1.2 m in Acetonitril, prismatische Kondensatoren.....	95
Abbildung 65: Nyquistplot von DMPTFAc an Pulver.....	96
Abbildung 66: $C(f)$ von DMPTFAc an Pulver.....	97
Abbildung 67: $Z'(f)$ von DMPTFAc an Pulver.....	97
Abbildung 68: Impedanz vor und nach Belastung bei 60 °C.....	98
Abbildung 69: Ladungsaufnahme der Kondensatoren bei 60 °C, 2.3V.....	99
Abbildung 70: Zyklisierung von 1.2 m DMPTFAc in Acetonitril; z: zylindrisch; p: prismatisch.....	100
Abbildung 71: Darstellung von DMPBTFAC.....	103
Abbildung 72: $^{13}\text{C-NMR}$ von DMPBTFAC.....	105
Abbildung 73: $^{19}\text{F-NMR}$ von DMPBTFAC.....	106
Abbildung 74: CV von DMPBTFAC an GC; CE: AC; $v=5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	108
Abbildung 75: CV von DMPBTFAC an GC; CE: AC; $v=5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Vergleich mit TEABF <sub>4</sub> .....	109
Abbildung 76: CV von DMPBTFAC an Al-Folie; CE: AC, $v=5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	110
Abbildung 77: CV von DMPBTFAC an Al-Streifen; CE: AC, $v=5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	111
Abbildung 78: CV an Al-Streifen, Vergleich mit TEABF <sub>4</sub> .....	111
Abbildung 79: CA an Al-Streifen; DMPBTFAC 1.2 m in Acetonitril.....	112
Abbildung 80: $I-U$ Kurven der CV-Messung von DMPBTFAC nach Jow; Zyklus 10. ...	113
Abbildung 81: Ergebnis von DMPTFAc gemäß der Messmethode nach Jow.....	113
Abbildung 82: Verschiedene DMPBTFAC Chargen, anodisch nach Jow.....	114
Abbildung 83: Relative Intensität des Verunreinigungspeaks in den verschiedenen Chargen.....	115
Abbildung 84: Leitfähigkeit von DMPBTFAC in Acetonitril.....	116
Abbildung 85: Spannungsabfälle S5.....	117

Abbildung 86: Nyquistplot DMPBTFAc in Acetonitril .....	119
Abbildung 87: $Z'(f)$ DMPBTFAc in Acetonitril.....	119
Abbildung 88: $C(f)$ DMPBTFAc in Acetonitril.....	120
Abbildung 89: Zyklisierung von DMPBTFAc (S5) 0.9 molal in Acetonitril.....	122
Abbildung 90: $^1\text{H-NMR}$ von DMPBTFAc aus S5 .....	124
Abbildung 91: $^{19}\text{F-NMR}$ von DMPBTFAc, Original rot, belastet (S5) blau.....	125
Abbildung 92: Bearbeitetes Spektrum von DMPBTFAc, belastet.....	126
Abbildung 93: Darstellung von TEAMeSO. ....	129
Abbildung 94: CV von TEAMeSO an Pt; $c=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	131
Abbildung 95: CV von TEAMeSO an GC; $c=0.07 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $v=5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	131
Abbildung 96: Nyquistplot von TEAMeSO 1.2 <i>m</i> . ....	133
Abbildung 97: $Z'(f)$ von TEAMeSO.....	134
Abbildung 98: $C(f)$ von TEAMeSO.....	134
Abbildung 99: Synthese asymmetrisches Borat. ....	137
Abbildung 100: $^{11}\text{B-NMR}$ von Produkt; rot: flüssige Phase, blau: feststoffhaltige Phase.....	139
Abbildung 101: $^{19}\text{F-NMR}$ der flüssigen Fraktion.....	140
Abbildung 102: Nyquistplot der Kondensatoren.....	144
Abbildung 103: Ausschnitt aus Abbildung 102.....	145
Abbildung 104: Bodeplot der Kondensatoren. ....	146
Abbildung 105: Für Fit verwendete Transmissionline. ....	147
Abbildung 106: Ersatzschaltbild für hochfrequente Kapazität C1 .....	148
Abbildung 107: $1/C1$ als Funktion von $r$ . ....	148
Abbildung 108: $1/C1$ als Funktion von $r^2$ .....	149
Abbildung 109: +ESI von DMPBTFAc, unbelastet,.....	174
Abbildung 110: -ESI von DMPBTFAc, unbelastet.....	175
Abbildung 111: +ESI von DMPBTFAc, Belastet aus S5.....	176
Abbildung 112: -ESI von DMPBTFAc, Belastet aus S5.....	177



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kondensatortypen aus [8], überarbeitet. ....	8
Tabelle 2: Wirkung der Komponenten. ....	16
Tabelle 3: Technische Daten der Potentiostaten. ....	23
Tabelle 4: Wassergehalt der verwendeten Lösungsmittel. ....	23
Tabelle 5: Abkürzungen für Multiplizitäten. ....	45
Tabelle 6: <sup>1</sup> H-NMR von TEABLaC. ....	48
Tabelle 7: <sup>13</sup> C-NMR von TEABLaC. ....	49
Tabelle 8: Umkristallisationsversuche mit TEABLaC. ....	50
Tabelle 9: Fitparameter für TEABLaC in Acetonitril. ....	52
Tabelle 10: Spannungsabfälle TEABLaC. ....	53
Tabelle 11: Impedanzmesswerte TEABLaC Kondensatoren. ....	53
Tabelle 12: Elementaranalyse von EMPBOX. ....	61
Tabelle 13: <sup>1</sup> H-NMR von EMPBOX. ....	61
Tabelle 14: <sup>13</sup> C-NMR. ....	61
Tabelle 15: Fitparameter für EMPBOX in Acetonitril. ....	67
Tabelle 16: Fitparameter für EMPBOX in EC/GBL/MA. ....	68
Tabelle 17: Spannungsabfall EMPBOX. ....	69
Tabelle 18: Kenndaten EMPBOX-Kondensatoren. ....	69
Tabelle 19: Kondensatorkenndaten vor und nach Zyklisieren bei 2.3 V. ....	72
Tabelle 20: <sup>13</sup> C-NMR von DMPTFAc. ....	77
Tabelle 21: Elementaranalyse von DMPTFAc. ....	78
Tabelle 22: Fitparameter für DMPTFAc in Acetonitril. ....	87
Tabelle 23: Leitfähigkeiten in Acetonitril-haltigen Lösungsmittelgemischen. ....	89
Tabelle 24: Spannungsabfall DMPTFAc an Pulver. ....	93
Tabelle 25: Spannungsabfall DMPTFAc an Tuch. ....	94
Tabelle 26: Impedanzkennzahlen DMPTFAc Kondensatoren, prismatisch. ....	96
Tabelle 27: Impedanzkennzahlen DMPTFAc-Kondensatoren, zylindrisch. ....	98
Tabelle 28: Änderung der Kondensatoren durch 24 h, 60 °C, 2.3 V. ....	99
Tabelle 29: Änderung der Impedanz durch die Zyklisierung. ....	100
Tabelle 30: <sup>13</sup> C-NMR von DMPBTFac. ....	104
Tabelle 31: ESI <sup>+</sup> Peaks von DMPBTFac. ....	107
Tabelle 32: ESI <sup>-</sup> Peaks von DMPTFAc. ....	107
Tabelle 33: Fitergebnisse für DMPBTFac in Acetonitril. ....	116
Tabelle 34: Spannungsabfälle S5. ....	118
Tabelle 35: Spannungsabfälle S8. ....	118
Tabelle 36: Spannungsabfall DMPBTFac in Typ C Kondensatoren (2.5 V). ....	118
Tabelle 37: Kenndaten der Kondensatoren (Typ S) mit DMPBTFac-Elektrolyten. ....	120
Tabelle 38: Kenndaten der Kondensatoren (Typ C) mit DMPBTFac-Elektrolyten. ....	121
Tabelle 39: Impedanzdaten bei verschiedenen Spannungen. ....	121
Tabelle 40: Impedanzdaten der Kondensatoren vor und nach der Zyklisierung. ....	122
Tabelle 41: Messungen am S5. ....	123
Tabelle 42: Zusätzliche Peaks in DMPBTFac, belastet. ....	126
Tabelle 43: <sup>1</sup> H-NMR von TEAMeSO. ....	129
Tabelle 44: <sup>13</sup> C-NMR von TEAMeSO. ....	130
Tabelle 45: Ergebnisse der Elementaranalyse von TEAMeSO. ....	130
Tabelle 46: Leitfähigkeit von TEAMeSO, $m = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{LM}}^{-1}$ . ....	132

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 47: Spannungsabfall TEAMeSO.....	132
Tabelle 48: Impedanzkennzahlen TEAMeSO. ....	135
Tabelle 49: <sup>1</sup> H-NMR-Peaks .....	138
Tabelle 50: <sup>13</sup> C-NMR-Peaks. ....	138
Tabelle 51: Produktverteilung in den Fraktionen. ....	139
Tabelle 52: <sup>11</sup> B-NMR Peaks. ....	139
Tabelle 53: Produktverhältnis aus <sup>19</sup> F-NMR. ....	140
Tabelle 54: <sup>19</sup> F-NMR Peakauswertung. ....	141
Tabelle 55: Anionengrößen (Originaldaten fett).....	143
Tabelle 56: Ergebnisse der Fits.....	147
Tabelle 57: Ergebnisse der linearen Regression. ....	148
Tabelle 58: Ergebnisse der linearen Regression. ....	149
Tabelle 59: Synthetisierte Salze. ....	151
Tabelle 60: Verwendete Abkürzungen. ....	169
Tabelle 61: Verwendete Symbole .....	171
Tabelle 62: Messprogramm Spannungsabfall.....	172
Tabelle 63: Messprogramm Zyklisierung.....	172

# Anhänge

## Anhang A: Akronyme und Symbole

Akronym	Bedeutung
AN	Acetonitril
DEC	Diethylcarbonat
CV	Zyklische Voltammetrie
LM	Lösungsmittel
DMC	Dimethylcarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
GBL	$\gamma$ -Butyrolacton
PC	Propylencarbonat
EC	Ethylencarbonat
TEA	Tetraethylammonium
EMI	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EMP	N-Ethyl-N-methylpyrrolidinium
DMP	N,N-Dimethylpyrrolidinium
OCP	Ruhepotential
OV	Oelpumpenvakuum ( $10^{-2}$ mbar)
HV	Hochvakuum ( $<10^{-3}$ mbar)
FID	Free Induktion Decay
UP	Umkehrpotential
DLC	Doppelschichtkondensator

Tabelle 60: Verwendete Abkürzungen.

Symbol	Beschreibung
$\eta$	dynamische Viskosität [cP]
$A$	Fläche [m <sup>2</sup> ]
$B$	Zellkonstante der Leitfähigkeitszellen [cm <sup>-1</sup> ]
$c$	Molarität [mol L <sup>-1</sup> ]
$C$	Kapazität [As V <sup>-1</sup> ]
$d$	Abstand, Dicke [m]
$E$	Energie [J]
$\omega$	Kreisfrequenz [s <sup>-1</sup> ]

## Anhang A: Akronyme und Symbole

Symbol	Beschreibung
$f$	Frequenz [ $s^{-1}$ ]
$\hat{E}$	Energiedichte [ $J\ kg^{-1}$ ]
$I$	Strom [A]
$j$	Stromdichte [ $A\ cm^{-2}$ ]
$K_A$	Assoziationskonstante
$l$	Länge [m]
$m$	Molalität [ $mol/kg_{LM}$ ]
$m_i$	Masse des Stoffes $i$
$M$	Molare Masse [ $g\ mol^{-1}$ ]
$N$	Zahl der Zyklen
$\varepsilon_0$	Dielektrizität des Vakuums [ $Fm^{-1}$ ]
$\varepsilon$	relative Dielektrizität
$P$	Leistung [W]
$Q$	Ladung [As]
$r$	Radius [m]
$R$	Widerstand [ $\Omega$ ], Faradayscher Anteil
$t$	Zeit [s]
$\tau$	Zeitkonstante des Kondensators [s]
$\theta$	Temperatur [ $^{\circ}C$ ]
$U$	Spannung [V]
$\kappa$	spezifische Leitfähigkeit [ $S\ cm^{-1}$ ]
$x_i$	Molenbruch der Komponente $i$
$z$	Zahl der Ladungen eines Moleküls



**Tabelle 61: Verwendete Symbole**

## Anhang B: Messprogramme BaSyTec

Step	Ebene	Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Aktion	Registrierung	Kommentar
1			Start					
2			Charge	I=10A	U>2.3V		t=1s U=50mV	
3			Charge	I=500mA	U>2.3V		t=1s U=50mV	
4			Charge	U=2.3V I=200mA	t>6h		t=2min	
5			Pause		t>16h		U=10mV t=5min	
6			Stop					

Tabelle 62: Messprogramm Spannungsabfall

Step	Ebene	Label	Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Aktion	Registrierung	Kommentar
1			Start					
2			Cycle-start				Count=100	
3			Charge	I=10A	U>2.3V		U=400mV	
4			Charge	I=0mA	t>15s		t=1s U=15mV	
5			Discharge	I=10A	U<0V		U=400mV	
6			Discharge	I=0mA	t>15s		t=1s U=15mV	
7			Cycle-end	Anzahl = 10001				
8			Stop					

Tabelle 63: Messprogramm Zyklisierung

## Anhang C: Massenspektren

## Anhang C: Massenspektren

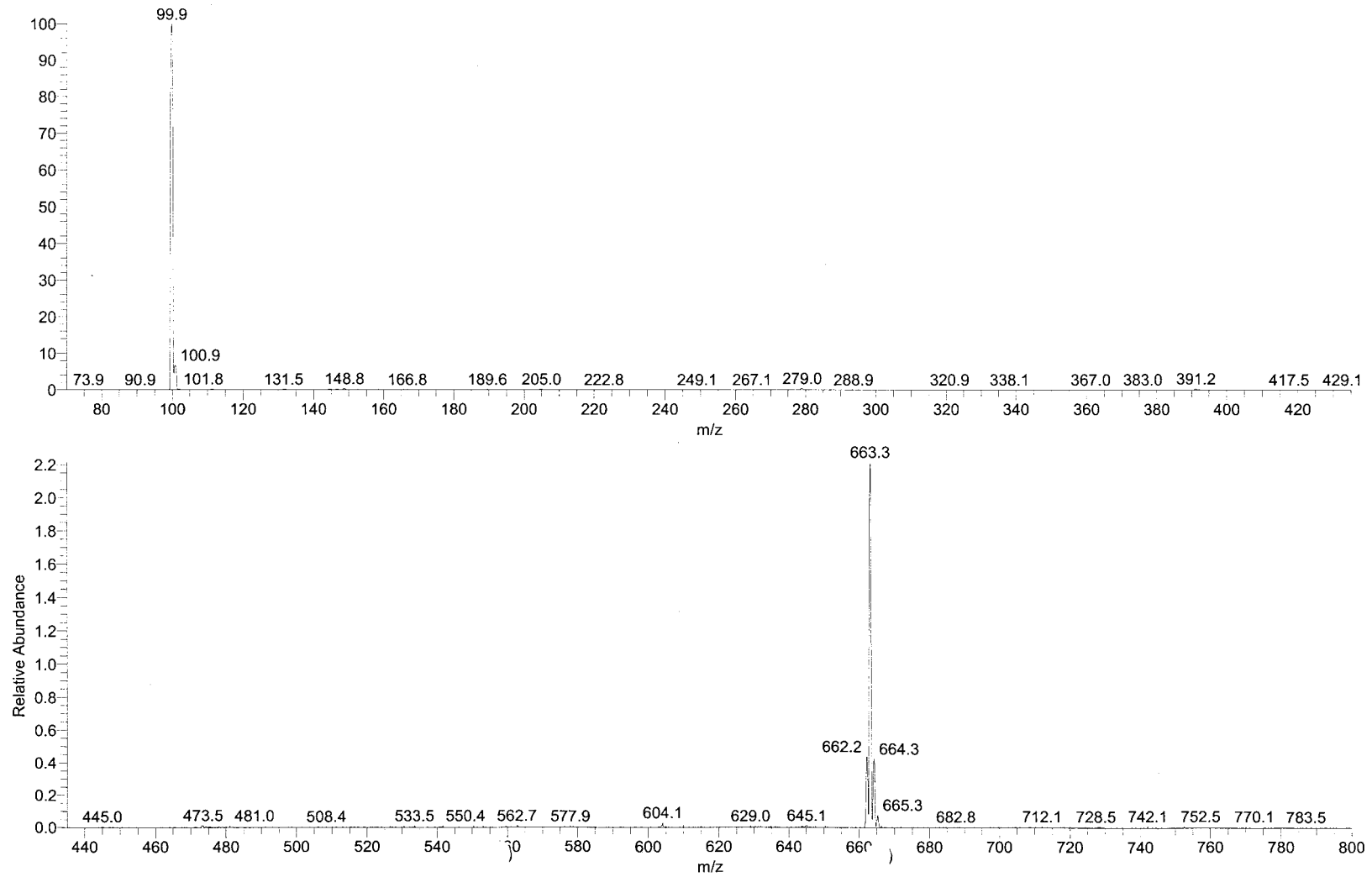


Abbildung 109: +ESI von DMPBTFAc, unbelastet,

## Anhang C: Massenspektren

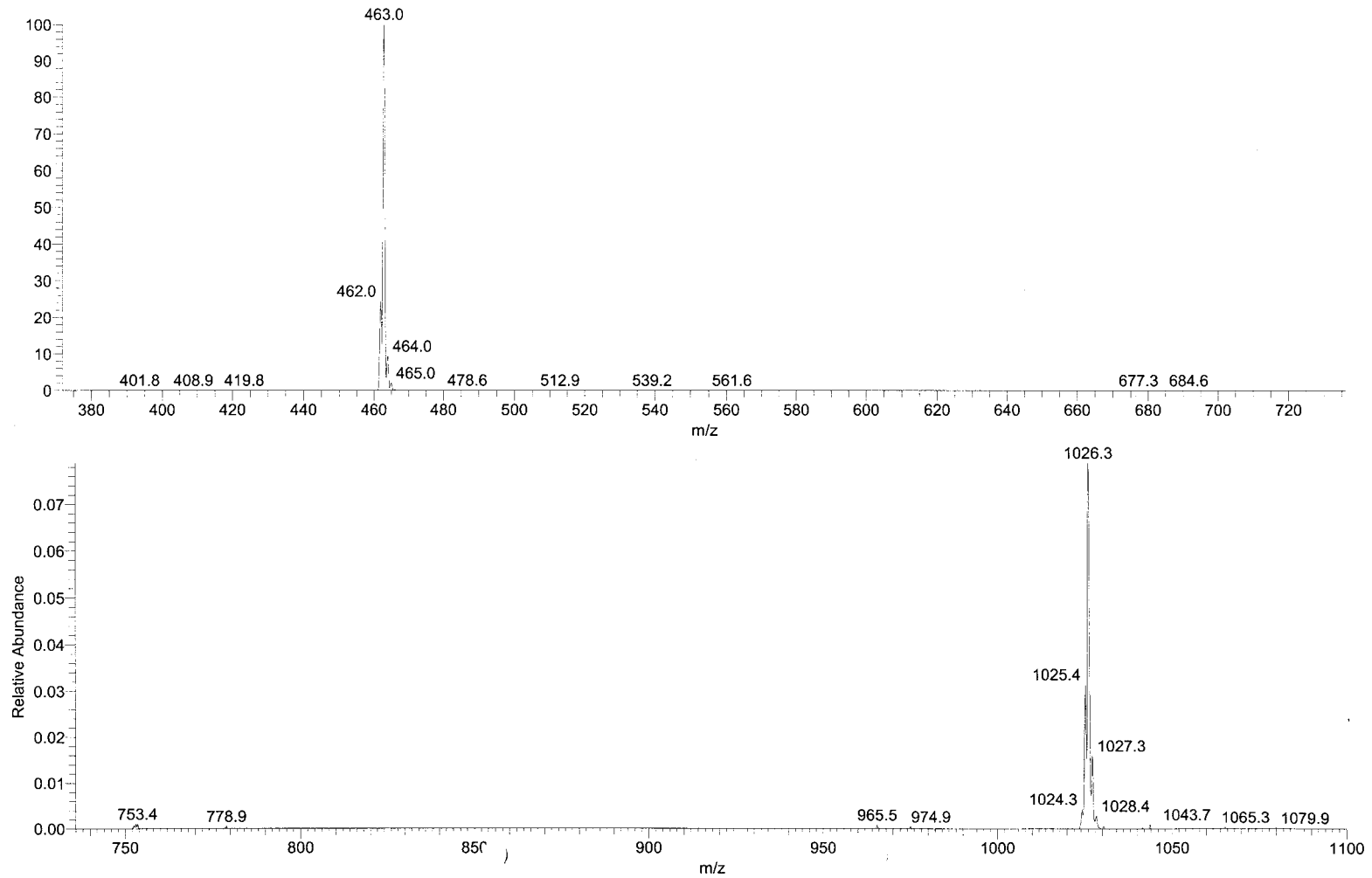


Abbildung 110: -ESI von DMPBTFAc, unbelastet

## Anhang C: Massenspektren

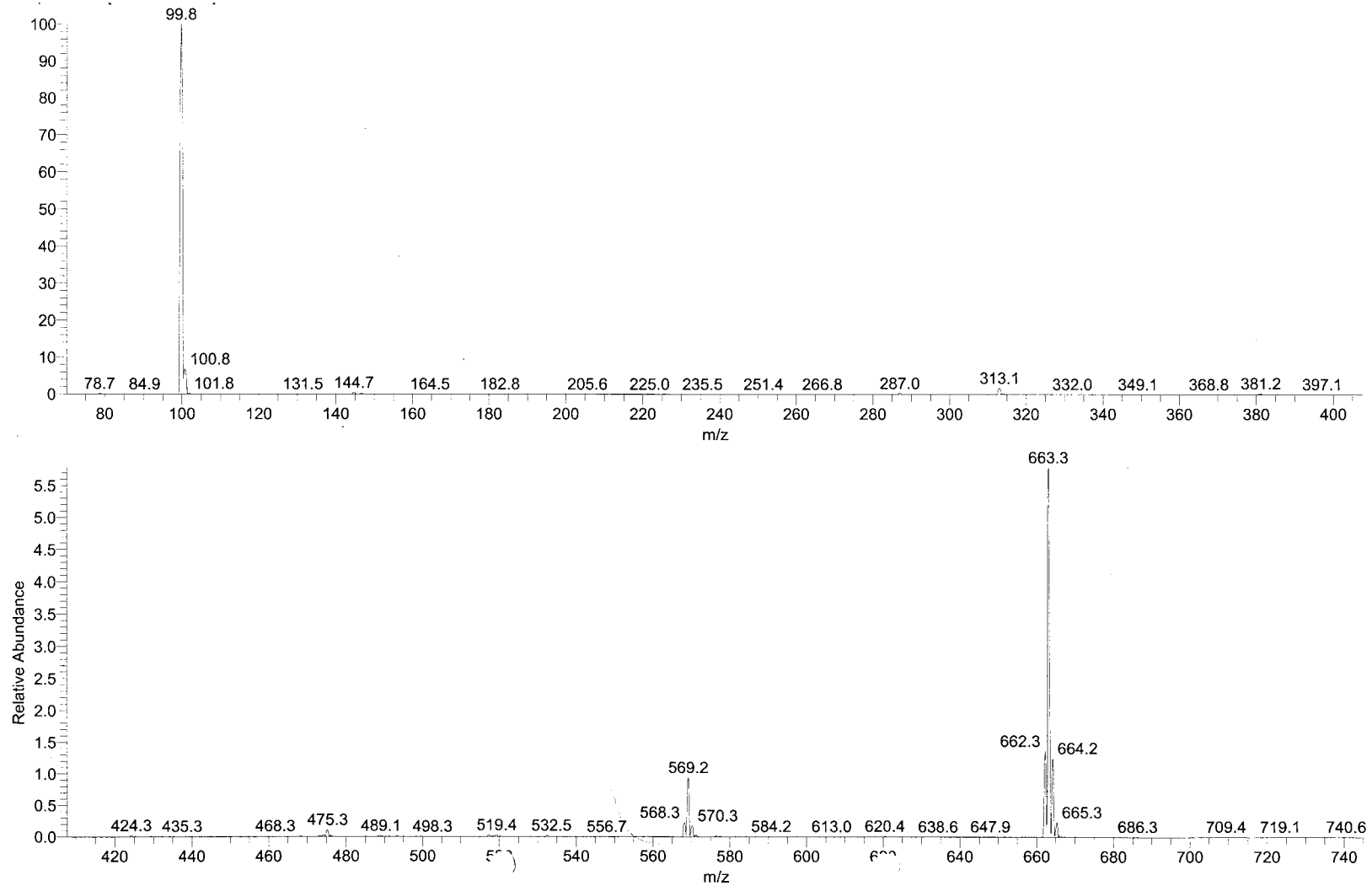


Abbildung 111: +ESI von DMPBTFAc, Belastet aus S5

## Anhang C: Massenspektren

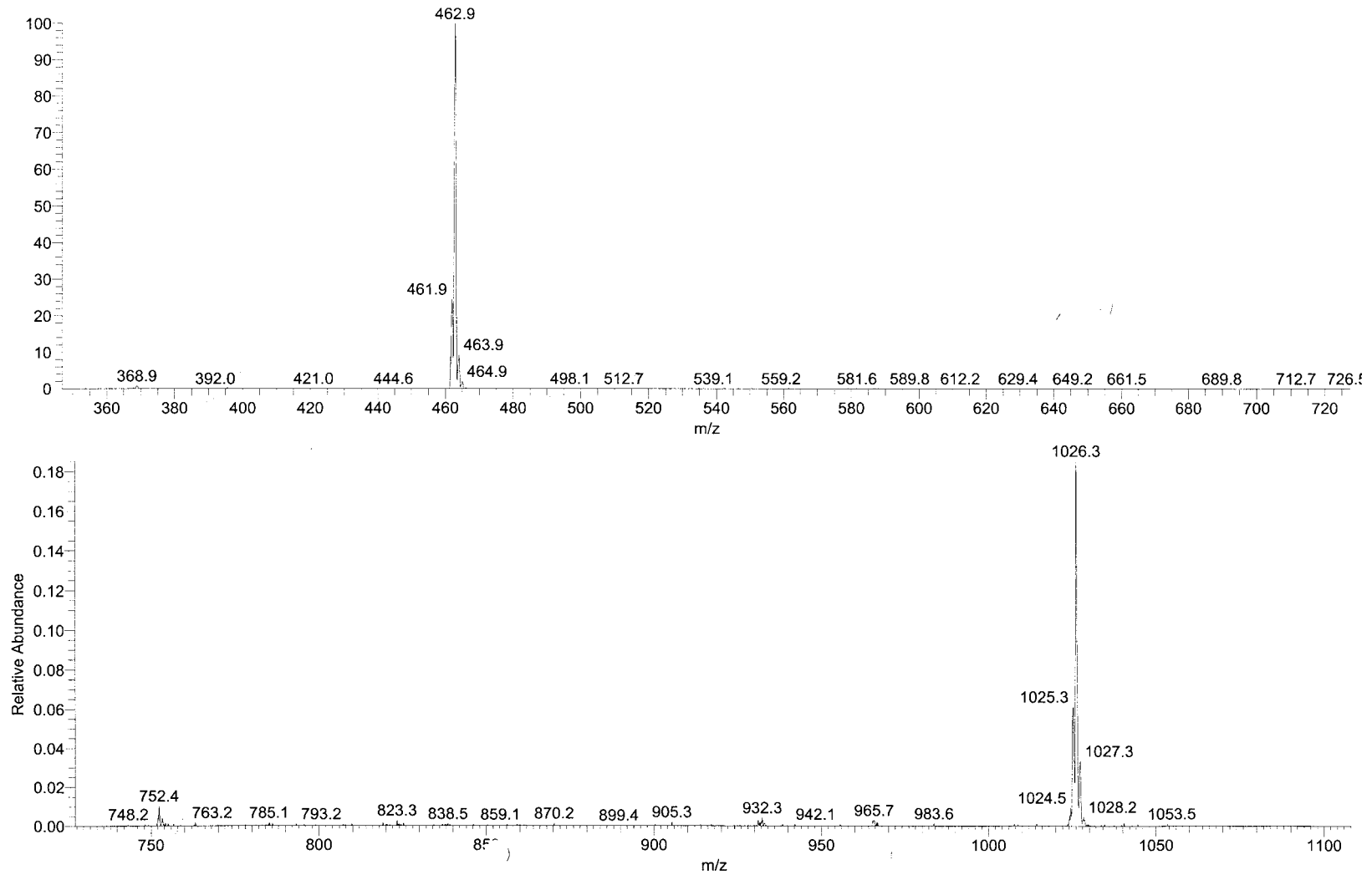


Abbildung 112: -ESI von DMPBTFAc, Belastet aus S5

