Fakultät für Naturwissenschaften

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Erdalkali-basierter Elektrolyte für post-Lithium-Ionen-Zellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften an der Universität Ulm

vorgelegt von:
Steve Zaubitzer
aus Apolda

Ulm, 2021

Fassung vom 18. November 2022

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2017 bis Dezember 2021 im Fachbereich Akkumulatoren Materialforschung des Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg unter der Leitung von Prof. Dr. Werner Tillmetz angefertigt.

Amtierender Dekan der Fakultät für Naturwissenschaften:
Prof. Dr. Thorsten Bernhardt

Erstgutachter: Prof. Dr. Werner Tillmetz (Betreuer)
Zweitgutachter: Prof. Dr. Timo Jacob

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2022

Abstract

The realisation of the climate goal of net zero CO_2 emission is one of the greatest challenges of our generation. For the transition from classic fossil to purely electric transport, lithium-ion batteries are the only choice today. However, the raw materials for lithium-ion batteries are not available in unlimited quantities and therefore cannot meet the increasing demand for electrochemical storage in the long term [1]. Which is why the demand for more sustainable, cost-effective and efficient energy storage technologies is one of the most important concerns [2, 3]. Due to their wide availability, low cost and predicted recycling benefits, magnesium and calcium-based batteries are promising candidates to replace lithium-based energy storage devices [4]. In this work, new Hauser-based hexamethyldisalazide bromide, indolyl bromide and carbazolyl bromide-based magnesium electrolytes were investigated. These new formulations have excellent long-term stability behaviour for more than 700 cycles with Coulomb efficiencies of >99 %. Mg is deposited at low overvoltages of -185 mV (copper) and -190 mV (platinum) against magnesium reference. An analysis of the deposited layers with SEM and XRD shows that Mg can be deposited in dendrite-free and compact layers. Furthermore, NMR measurements were able to identify Schlenk equilibria present in the electrolyte. A proof-of-concept with the cathode material of the type Mo_6S_8 (Chevrel structure) yields a specific capacity of about 50 mAh g^{-1}. For the commercially available $Ca(BH_4)_2$-THF based electrolyte, reversible deposition and dissolution of calcium on the base electrodes copper, nickel, aluminium and stainless steel could be demonstrated for the first time. The deposition of calcium from an electrolyte containing 0.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF takes place with a low overvoltage of -90 mV on copper and -150 mV for nickel against calcium reference. The anodic stability for this electrolyte is 3.3 V on copper and 3.8 V on aluminium. Furthermore, the analysis with mathematical models showed that the deposition of calcium follows a 3-dimensional nucleation and growth.

All these results provide a new perspective and a better understanding of magnesium and calcium chemistry.

Abstrakt

Die Verwirklichung des Klimaziel Netto-Null-CO_2-Emission ist eine der größten Herausforderungen unserer Generation. Für den Übergang vom klassischen fossilen zum rein elektrischen Verkehr sind Lithium-Ionen-Batterien heutzutage die einzige Wahl. Allerdings sind die Rohstoffe für Lithium-Ionen-Batterien nicht in unbegrenzter Menge verfügbar und können daher die steigende Nachfrage nach elektrochemischen Speichern nicht langfristig abdecken [1]. Weshalb die Nachfrage nach nachhaltigeren, kostengünstigeren und effizienteren Energiespeichertechnologien eines der wichtigsten Anliegen ist [2, 3]. Aufgrund ihrer großen Verfügbarkeit, den geringen Kosten und den prognostizierten Vorteilen beim Recycling sind Magnesium- und Calcium-basierte Batterien vielversprechende Kandidaten zum Ersatz von Lithium-basierten Energiespeichern [4]. In dieser Arbeit wurden neue Hauser-basierte Hexamethyldisalazid-Bromid-, Indolyl-Bromid- und Carbazolyl-Bromid-basierte Magnesium Elektrolyte untersucht. Dies neuen Formulierungen besitzen ein hervorragendes Langzeit-Stabilitätsverhalten für mehr als 700. Zyklen mit Coulomb-Wirkungsgraden von >99 %. Die Abscheidung von Mg erfolgt bei geringen Überspannungen von -185 mV (Kupfer) und -190 mV (Platin) gegen Magnesium-Referenz. Eine Analyse der abgeschiedenen Schichten mit SEM und XRD zeigt, dass sich Mg in kompakten Schichten und Dendriten-frei abscheiden lässt. Darüber hinaus konnten mit NMR-Messungen im Elektrolyten vorliegende Schlenk-Gleichgewichte identifiziert werden. Ein Proof-of-Concept mit dem Kathodenmaterial vom Typ Mo_6S_8 (Chevrel-Struktur) liefert eine spezifische Kapazität von etwa 50 mAh g^{-1}. Für den kommerziell verfügbaren $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten konnte erstmalig eine reversible Abscheidung und Auflösung von Calcium auf den unedlen Elektroden Kupfer, Nickel, Aluminium und Edelstahl demonstriert werden. Die Abscheidung von Calcium aus einem 0.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten erfolgt mit einer geringen Überspannung von -90 mV auf Kupfer und -150 mV für Nickel gegen Calcium-Referenz. Die anodische Stabilität für diesen Elektrolyten beträgt auf Kupfer 3.3 V und 3.8 V auf Aluminium. Darüber hinaus konnte durch die Analyse mit mathematischen Modellen gezeigt werden dass die Abscheidung von Calcium nach einem 3-dimensionalen Keimwachstum erfolgt. All diese Ergebnisse ermöglichen eine neue Sichtweise und ein besseres Verständnis der Magnesium- und Calcium-Chemie.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **xi**

1 Einleitung **1**

2 Theorie **4**

2.1 Grundlagen einer Batterie 4
2.2 Stand der Technik 6
2.2.1 Entwicklung der Magnesium-Hauser-basierten Elektrolyte 6
2.2.2 Entwicklung der Calcium-Elektrolyte 8
2.2.3 Elektrochemische Abscheidung von Magnesium und Calcium . . 9
2.3 Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in das Chevrel-Kathodenmaterial 11
2.4 Elektrochemische Grundlagen 14
2.4.1 Gleichgewichtspotential 14
2.4.2 Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt 16
2.4.3 Überspannung und Elektrodenkinetik 16
2.4.4 Elektrochemische Metallabscheidung 19

3 Materialien und Methoden **26**

3.1 Materialien 26
3.1.1 Elektrolytpräparation 26
3.1.2 Elektrodenpräparation 26
3.1.3 Zellpräparation 27
3.1.4 *Ex-situ* Charakterisierungen 29
3.2 Methoden 37
3.2.1 Elektrochemische Charakterisierungen 37

4 Ergebnisse und Diskussion **40**

4.1 Einleitung 40
4.2 Charakterisierung Magnesium-Hauser-basierte Elektrolyte 43
4.2.1 Elektrochemische Charakterisierung 43
4.2.2 *Post-Mortem*-Analyse 48

4.3 Charakterisierung Magnesium-Indolyl-basierte Elektrolyte 50
4.3.1 Elektrochemische Charakterisierung 50
4.3.2 *Post-Mortem*-Analyse 59
4.3.3 Interkalation in Chevrel-Phase (Mo_6S_8) 66
4.3.4 Elektrochemisches Verhalten in Sauerstoffumgebung 69
4.4 Charakterisierung Magnesium-Carbazolyl-basierte Elektrolyte 71
4.4.1 Elektrochemische Charakterisierung 71
4.5 Charakterisierung von Calciumborhydrid-basierten Elektrolyten 74
4.5.1 Leitfähigkeit und Ramanspektroskopie 74
4.5.2 Elektrochemische Charakterisierungen 78
4.5.3 *Post-Mortem*-Analyse 91
4.5.4 Komplexität $Ca(BH_4)_2$-THF System 104
4.6 Diskussion 107

5 Anhang **111**

Literatur **132**

Danksagung **146**

Abbildungsverzeichnis

1 Vergleich der Eigenschaften potentienteller Kandidaten für den Ersatz von Lithium 3

2 Vereinfachte Darstellung des Ladeprinzips einer Batterie 4
3 Vereinfachte Darstellung des Entladeprinzips einer Batterie 5
4 Zeitliche Übersicht in der Entwicklung von Mg-basierten Elektrolyten. . 7
5 Vereinfachte Darstellung der elektrochemischen Abscheidung von Magnesium 10
6 Vereinfachte Darstellung der elektrochemischen Ca-Abscheidung auf edlen Metallelektroden 10
7 Strukturelle Darstellung der Chevrel-Phase 11
8 Strukturelle Darstellung der nach Interkalation von Mg^{2+}-Ionen gebildeteten Kristallstruktur $MgMo_6S_8$ 12
9 Strukturelle Darstellung der nach Interkalation von Mg^{2+}-Ionen gebildeteten Kristallstruktur $Mg_2Mo_6S_8$ 13
10 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Differenz der Gleichgewichts-Galvanispannung und der daraus resultierenden reversiblen Zellspannung 15
11 Vereinfachte Darstellung der Elementarschritte bei der Metallabscheidung 19
12 Dimensionslose Darstellung der Strom-Zeit-Transienten für instantane sowie progressive 3D-Keimbildung nach Scharifker-Hills 24
13 Darstellung der möglichen Wachstumsformen bei der elektrochemischen Metallabscheidung 25

14 3D-Querschnitt einer EL-CELL© EEC-Ref Messzelle 28
15 Darstellung des Wechselwirkungsvolumen von einfallenden Elektronen mit dem Volumen der Probe 31
16 Schematische Darstellung des Prinzips der Auger-Elektronenspektroskopie 32
17 Schematische Darstellung des Arbeitsprinzips der Rasterkraft-Mikroskopie 33
18 Prinzip der Aufspaltung eines Kerns unter Einfluss eines Magnetfelds . 34
19 Schematische Darstellung des Prinzips der Ramanspektroskopie 36

20 Darstellung des Prinzips der Chronoamperometrie 37
21 Schematische Darstellung des Prinzips der Zyklovoltammetrie durch das Anlegen einer sogenannten Dreiecksspannung 39
22 Strukturübersicht der entwickelten Mg-basierten Elektrolyte 41
23 Veranschaulichung des im Mg(HMDS)Br-basierten Elektrolyten vorliegenden Schlenk-Gleichgewichts 41
24 Veranschaulichung des im Mg(Ind)Br-THF und Mg(Carb)Br-THF basierten Elektrolyten vorliegenden Schlenk-Gleichgewichts 42
25 Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Magnesium aus Hauser-basierten Elektrolyten 43
26 Grafische Darstellung des Diffusionskoeffizienten und der Leitfähigkeit für Hauser-basierte Elektrolyte 44
27 Scharifker-Hills Darstellung für die Mg-Abscheidung auf Cu 45
28 Scharifker-Hills Darstellung für die Mg-Abscheidung auf Al 46
29 Chronopotentiometrie für 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF basierte Elektrolyte an einer Cu-Elektrode 47
30 SEM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen Mg-Schichten . . 48
31 Röntgendiffraktogramm abgeschiedener Mg-Schichten aus Mg(HMDS)Br-basierten Elektrolyten 49
32 SEM-Aufnahme des Querschnitts einer auf Cu abgeschiedenen Mg-Schicht 49
33 Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Magnesium auf edlen, und unedlen Metallelektroden aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyten 51
34 Darstellung der ermittelten Überspannungen für die Mg-Abscheidung aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyt 52
35 Linear Sweep-Voltammetrie eines 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyts 52
36 Elektrochemisches Verhalten eines 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyten mit und ohne $AlCl_3$ 54
37 Chronopotentiometrie eines 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyts für verschiedene Metallelektroden 55
38 Coulomb-Effizienzen für die Mg-Abscheidung sowie Auflösung aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyts 56
39 Scharifker-Hills Darstellung für die Mg-Abscheidung auf Cu und Al aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyts 57
40 Analyse der Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Keimbildung auf Cu 58

41 SEM-Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedener Mg-Schichten auf Cu 59
42 SEM-Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedener Mg-Schichten auf Pt . 60
43 SEM-Analyse der auf Pt abgeschiedenen Mg-Schicht 61
44 Röntgendiffraktogramme abgeschiedener Mg-Schichten auf Cu, Ni, SS 316L und Pt 62
45 Veranschaulichung der Bragg-Beugungsbenen für einen hexagonalen Mg-Kristall 63
46 AFM-Aufnahmen einer zyklisierten Cu und Pt Elektrode 64
47 AFM-Aufnahmen einer zyklisierten SS 316L und Ni Elektrode 64
48 AFM-Aufnahmen einer zyklisierten Al-Elektrode 65
49 Darstellung der ermitteleten Rauhigkeitswerte für die zyklisierten Elektroden Pt, SS 316L, Ni und Cu ermittelt aus den AFM-Messungen . . . 65
50 Zyklovoltammogramm für die Interkalation und de-Interkalation von Li^+-Ionen in Mo_6S_8 66
51 Galvanostatische Entlade- und Ladekurven für die Interkalation und de-Interkalation von Li^+-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 1 M $LiPF_6$ EC:DMC (3:7, v/v) Elektrolyten 67
52 Galvanostatische Lade- und Entladekurven für die Interkalation und de-Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br in THF-basierten Elektrolyts 68
53 Röntgendiffraktogramm einer CP-Kathode nach der Entladung (rot) nach dem Laden (blau) sowie für einen besseren Vergleich die Chevrel-Phase (grau). 69
54 Zyklovoltammogramme eines mit O_2-gesättigten Mg(Ind)Br-THF Elektrolyts 70
55 Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Magnesium auf Cu aus Mg(Carb)Br-THF basierten Elektrolyten 72
56 SEM-Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedener Mg-Schichten auf Cu 73
57 Molare Leitfähigkeit für verschieden konzentrierte Calciumborhydrid-THF basierte Elektrolyte 75
58 Ramanübersichtsspektrum für verschieden konzentrierte $Ca(BH_4)_2$-THF basierte Elektrolyte 76
59 Ramanspektrum für die Ringstreckschwingung und die symmetrsiche C-O-C und C-C Streckschwingung für verschieden konzentrierte $Ca(BH_4)_2$-THF basierte Elektrolyte. 77
60 Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf einer Cu-Elektrode 78

61 Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf unedlen Metallelektroden aus einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyt 79
62 Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf unedlen Metallelektroden 81
63 Übersicht über die ermittelten Überspannungen für die Ca-Abscheidung auf unedlen Elektroden 81
64 Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf einer Cu-Elektrode 82
65 Darstellung des Einlfuss der Elektrolytkonzentration auf den Coulomb-Wirkungsgrad 83
66 Linear Sweep-Voltammetrie für zwei verschieden konzentrierte $Ca(BH_4)_2$-THF basierte Elektrolyte 84
67 Strom-Zeit-Transient für die elektrochemische Abscheidung von Ca auf einer Cu-Elektrode aus einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF-basierten Elektrolyten 86
68 Scharifker-Hills Darstellung für die Abscheidung von Ca auf Cu 87
69 Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Keimbildung auf einer Cu-Elektrode 88
70 Strom-Zeit-Transienten für die elektrochemische Abscheidung von Ca auf Au und Pt 89
71 Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Keimbildung auf einer Au- und Pt-Elektrode 90
72 Mikroskopische Aufnahme der Elektrodenoberfläche einer zyklisierten Cu-Elektrode 91
73 Aufnahme eines verwendeten und ungenutzten Separators 91
74 SEM-Aufnahme der auf einer Cu-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht 92
75 SEM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen Ca auf einer Cu-Elektrode bei einer Vergrößerung von V = 500x und V = 1.000x 93
76 SEM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenem Ca auf einer Cu-Elektrode bei einer Vergrößerung von (a) V = 10.000x und (b) V = 30.000x. Erhalten durch Linear-Sweep-Voltammetrie bis zu einem Abschaltpotential von -0.5 V *vs.* Ca-Referenz und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 mV s^{-1}. Im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. 94
77 SEM-Aufnahme der auf einer Ni-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht . 95
78 SEM-Aufnahme der auf einer Pt-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht . 97
79 SEM-Aufnahme der auf einer Au-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht 98

80 SEM-Aufnahme des Querschnitts einer mit Ca-beschichteten Cu-Elektrode 100
81 Auger-Elektronenspektrum einer auf Cu abgeschiednen Ca-Schicht . . . 101
82 XPS-Spektren der auf einer Cu-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht . 103
83 SEM-EDX Analyse von abgeschiedenen Ca auf einer Cu-Metallelektrode 105
84 SEM-EDX Analyse von abgeschiedenen Ca auf einer Cu-Metallelektrode 106

85 Zyklovoltammogramm für die Interkalation und de-Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF Elektrolyten . . 111
86 Veranschaulichung in der Reaktion von Sauerstoff mit dem Indolyl-basierten Elektrolyten 111
87 1H-NMR-Spektrum des isolierten Indolyl Oxidationsprodukts 112
88 13C-NMR-Spektrum des isolierten Indolyl Oxidationsprodukts 112
89 HMBC-NMR-Spektrum des isolierten Indolyl-Oxidationsprodukts . . . 113
90 ASAP-HSQC-NMR-Spektrum des isolierten Indolyl-Oxisationsprodukts 113
91 COSY-NMR-Spektrum des isolierten Indolyl-Oxisationsprodukts 114
92 Reaktionsmechanismus für die Bildung des Indolyl-Oxidationsprodukts 114
93 Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Mg-Keimbildung auf Cu 115
94 Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Mg-Keimbildung auf Al 116
95 Ergebnis der SEM-EDX Untersuchung der auf Cu abgeschiedenen Mg-Schicht aus Mg(Carb)Br-THF basierten Elektrolyten 117
96 Ramanspektrum die symm. und asymm. B-H-Streckschwingung 118
97 Galvanostatische Profile für einen 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THF und 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolyten an einer Cu-Elektrode 119
98 Galvanostatische Profile für einen 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THF und 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolyten an einer Al-Elektrode 120
99 EDX-Summenspektrum der auf Cu abgeschiedenen Ca-Schicht 121
100 EDX-Summenspektrum der auf Ni abgeschiedenen Ca-Schicht 121
101 EDX-Summenspektrum der auf Pt abgeschiedenen Ca-Schicht 122
102 EDX-Summenspektrum der auf Au abgeschiedenen Ca-Schicht 122
103 Aufnahme der auf einer Cu-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht 123
104 Das EDX-Summenspektrum für die Tiefenanalyse der auf Cu abgeschiedenen Ca-Schicht. 123
105 XPS-Spektrum einer unbehandelten Ca-Elektrode 124
106 XPS-Spektrum einer im 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF Elektrolyten aufbewahrten Ca-Elektrode 125

107 Zyklovoltammogramme für einen 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THP, 1.0 M $Ca(BH_4)_2$-THT und 0.77 M $Ca(BH_4)_2$-DME basierten Elektrolyten 126
108 1H-NMR-Spektrum von der Verbindung $(THF)_2Ca(Cp)_2$ 127
109 DEPT135-NMR-Spektrum von der Verbindung $(THF)_2Ca(Cp)_2$ 127
110 1H-NMR-Spektrum von der Verbindung $(THF)_2Ca(HMDS)_2$ 128
111 29Si-NMR-Spektrum von der Verbindung $(THF)_2Ca(HMDS)_2$ 128
112 Zyklovoltammogramm für einen 0.75 M $Ca(Cp)_2$-THF und (b) 0.86 M $Ca(HMDS)_2$-THF basierten Elektrolyt. 129
113 1H-NMR-Spektrum von der Verbindung $(THF)_2Ca(Ind)_2$ 130
114 13C-NMR-Spektrum von der Verbindung $(THF)_2Ca(Ind)_2$ 130

1 Einleitung

Ohne die Möglichkeit der Energietransformation von chemischer in elektrische Energie wäre uns das uns im Jahr 2021 bekannte Leben mit all seinen Vorzügen im Hinblick auf technische Errungenschaften (u.a. Gebrauch von Mobiltelefonen) und Erleichterungen im Alltag (stetige Verfügbarkeit elektrischer Energie über Akkusysteme) nicht möglich. Diese Entwicklung vollzog sich jedoch über mehrere Jahrhunderte und involvierte u.a. Personen wie z.B. Galvani, Volta, Faraday und Ritter. Letzterer ermöglichte hierbei durch Veränderungen im Aufbau der Volta-Säule das Laden einer Leidenflasche für mehrere Tage und stellte somit den Grundstock für die Entwicklung der uns heute bekannten Batterieformen dar [5, 6]. Obwohl diese Errungenschaften und Entdeckungen unter anderem dazu führten, dass beispielsweise in Amerika im Jahre 1900 etwa 38% aller Automobilfahrzeuge mit einen Elektromotor ausgestattet waren, etablierte sich letztendlich der Verbrennungsmotor - insgesamt also die Nutzung fossiler Energien- am konkreten Beispiel nicht zuletzt durch dessen größere Reichweite und das Vorhandensein eines elektrischen Starters.

Heute, nach mehr als 100 Jahren, befinden wir uns erneut im Wandel- diesmal allerdings hin zur Nutzung und Weiterentwicklung erneuerbarer Energien wie z.B. stationärer Energiespeicher oder der Elektromobilität. Ursächlich hierfür sind u.a. die stetig abnehmenden Ressourcen an fossilen Energieträgern und die allgegenwärtige CO_2-Problematik, welche letztendlich maßgeblich zur globalen Klimaerwärmung beiträgt [7, 8]. So betrug beispielsweise im Jahre 2019 die durch Öl verursachte CO_2-Emission 113440 Mt (Mega, 10^6) wobei 44 YJ (Yotta, 10^{24}) Öl für Verbrennungsmotoren benötigt wurden [9]. Für die Reduzierung der CO_2-Emission ist jedoch die langfristige Abkehr von fossilen Brennstoffen unvermeidlich. Dies wurde bereits in der Pariser Klimakonferenz von 2015 als Zielsetzung, im Sinne des Erreichens des „Zwei-Grad-Ziels“ festgelegt. Eine solche Verringerung der CO_2-Emission ist u.a. durch den forcierten Einsatz elektrochemischer Energiespeicher möglich. Allerdings lässt sich die Transformation von fossiler Energie zu elektrochemischen Energiespeichern nur dann erfolgreich realisieren, wenn künftige Batteriegenerationen neben den technischen Anforderungen ebenfalls den Nachhaltigkeitsaspekt berücksichtigen und in entsprechend benötigten Mengen verfügbar sein werden. Dabei verdeutlichen multiple Prognosen

einen immensen künftigen Energiebedarf, welcher über elektrochemische Energiespeicher bereitgestellt werden soll/muss. Für den zu erwartenden Bedarf an Speichern für Laptops liegt dieser hierbei in einer Größenordnung von ca. 100-300 GWh und für Eigenheime bei ca. 300-3.000 GWh [1]. Diese exorbitanten Energiemengen lassen sich jedoch mit den derzeit kommerziell erhältlichen Li-basierten Batteriezellen zukünftig nicht bereitstellen. Zum einen ist dies deren geringen gravimetrischen Energiedichte (250 Wh kg^{-1}) als auch der geringen Verfügbarkeit von Lithium (Li) selbst geschuldet (siehe Abb. 1) [10]. Bereits heutzutage wird Lithium (Li) und ebenso weitere Bestandteile der Lithium-Ionen-Batterie wie z.B. Graphit (C) und Kobalt (Co)- als kritisches Rohmaterial gelistet [11]. Desweiteren spielt der in Verruf gekommene, ethisch fragwürdige Abbau diverser Ausgangsmaterialien eine entscheidende Rolle, weshalb an potenziell nachhaltigeren, elektrochemischen Energiespeichern intensiv geforscht wird [12]. Von den möglichen Kandidaten als Ersatz von Lithium stechen insbesondere die Elemente Mg und Ca aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit in der Erdkruste hervor (Ca: 46.600 Anteile pro Million (engl. *parts per million*, ppm), Mg: 27.640 ppm im Vergleich dazu 18 ppm für Li) [13–19]. Darüber hinaus ist deren Standardredoxpotential vergleichbar zu Li und beträgt für Mg -2.37 V *vs.* Standardwasserstoffelektrode (engl. *standard hydrogen electrode*, SHE) und -2.87 V *vs.* SHE für Ca. Ebenso bieten diese beiden Metalle aufgrund ihrer zweifachen Ladung die Möglichkeit eines mehrfachen Elektronenübertrags.

Neben all diesen Vorteilen gegenüber der derzeit kommerziell verfügbaren LIB stellt jedoch der Transfer „von der Laborzelle“ hin zur kommerziellen Realisierung dieser Erdalkali-basierten elektrochemischen Energiespeicher eine große Herausforderung dar. Zum einen gilt es dabei geeignete und einfach zu synthetisierende Elektrolytformulierungen zu identifizieren. Erschwert wird dies durch die in Elektrolyten selbst vorliegenden und komplexen Gleichgewichte, welche die Elektrolyteigenschaften und die daraus resultierende Batterieperformance maßgeblich beeinflussen können [20, 21]. Darüber hinaus tendieren Mg und Ca beim Kontakt mit einem Elektrolyten zur Ausbildung hinderlicher Passivierungsschichten auf der Metallanode [22]. Zusätzlich stellt sich die Festkörperdiffusion durch die zweifache Ladung deutlich geringer als für einfach geladene Ionen dar [23–25], weshalb die Einlagerung dieser deutlich komplexer ist und geeignete Wirtsmaterialien hierfür entwickelt werden müssen [26].

Zielsetzung der vorliegenden Dissertation war es daher- unter Berücksichtigung der oben geschilderten Gesichtspunkte- für die beiden Erdalkalimetalle Mg und Ca neuartige, geeignete Elektrolytformulierungen zu identifizieren, elektrochemisch zu charakterisieren und somit ein tieferes und grundlegenderes Verständnis der stattfindenden initialen Prozesse der Metallabscheidung zu erlangen. Basierend auf diesen Erkennt-

nissen sollten desweiteren Optimierungen an den Formulierungen erfolgen mit dem letztendlichen Ziel der Realisierung eines Prototypen eines Erdalkali-basierten, elektrochemischen Speichers.

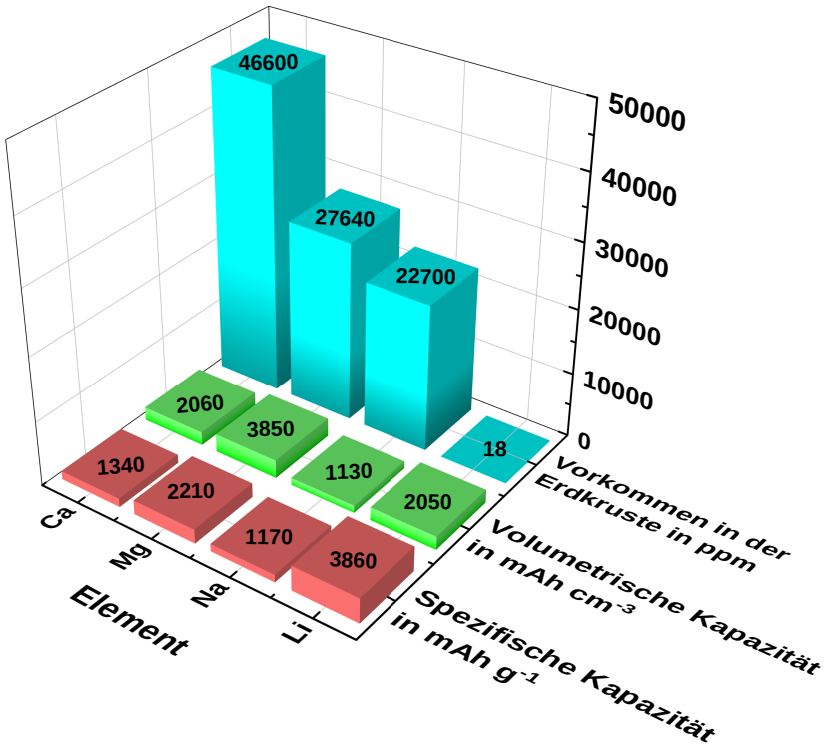


Abb. 1: Gegenüberstellung der Eigenschaften potentieller Kandidaten für *post*-Lithium-Batterien, im Vergleich zu Lithium [4, 13].

2 Theorie

2.1 Grundlagen einer Batterie

Elektrochemische Energiespeicher bestehen aus zwei Elektroden welche über einen externen Stromkreis miteinander verbunden sind. Der Transport von Ionen zwischen den beiden Elektroden (Elektronenleiter) wird durch einen Elektrolyten gewährleistet (Ionenleiter). Die dabei ablaufenden Prozesse für den Lade- und Entladevorgang sind vereinfacht in den Abb. 2 und 3 dargestellt.

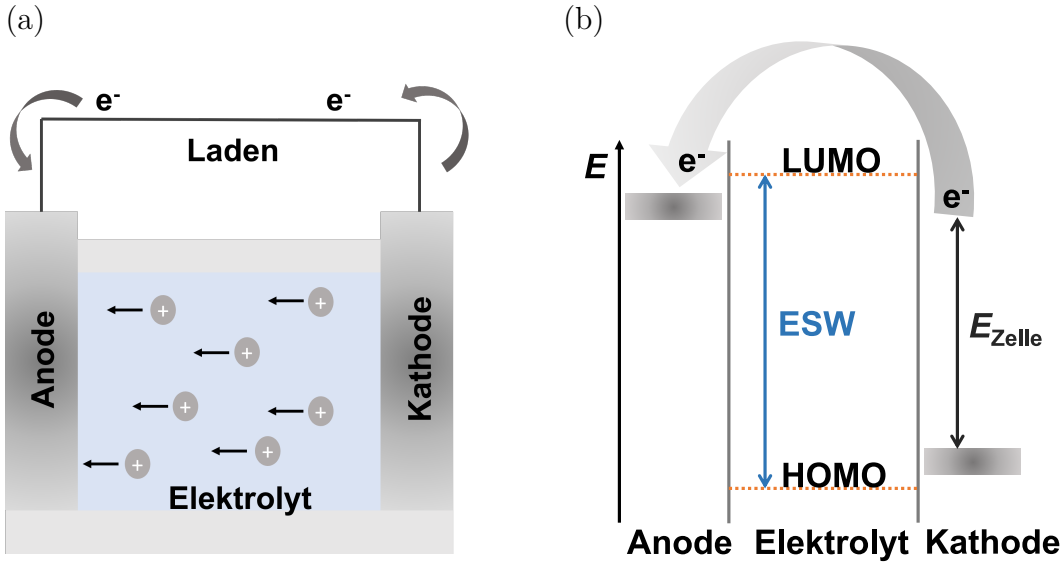


Abb. 2: a) Vereinfachte Darstellung des Ladevorgangs einer Batterie. b) Das vereinfachte Prinzip der Elektronenübertragung. Nach [27].

Beim Ladevorgang wandern die Ionen von der positiven zur negativen Elektrode und die Elektronen über einen äußeren Stromkreis zur negativen Elektrode. Ebenso wird aus den Abbildungen ersichtlich, wie die energetische Lage vom höchstbesetzten Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) sowie vom niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) des verwendeten Elektrolyten, die Auswahl des Elektrodenmaterials (Anode und Kathode) vorgibt. Dabei sollte deren Lage, welche auch als elektrochemisches Stabilitätsfenster

(engl. *electrolyte stability window*, ESW) des Elektrolyten bezeichnet wird, soweit wie möglich auseinander liegen [27]. Durch Verwendung geeigneter Anoden- und Kathodenmaterialien lässt sich die theoretische Leerlaufspannung einer Batteriezelle maximieren. Ist über den äußeren Stromkreis ein elektrischer Verbraucher angeschlossen, kann dieser über den Entladevorgang der Batterie betrieben werden (siehe Abb. 3).

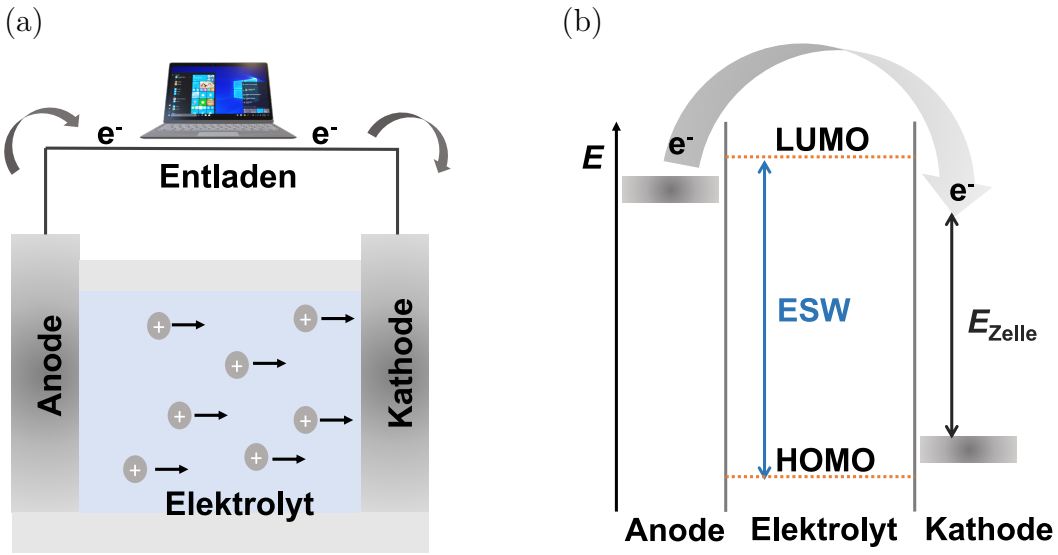


Abb. 3: a) Vereinfachte Darstellung des Entladevorgangs einer Batterie sowie b) das vereinfachte Prinzip der Elektronenübertragung. Nach [27].

Im Laufe der Zeit wurden verschiedenste Batterietypen entwickelt und etabliert [4, 28]. Um die Vielzahl an unterschiedlichen Batterien besser untereinander vergleichen zu können, haben sich im Laufe der Zeit wichtige Parameter zur Charakterisierung des Betriebes sowie der Performance einer Batterie etabliert, von denen im Nachfolgenden nur die für diese Arbeit relevantesten kurz erläuter werden:

Theoretische spezifische Kapazität

Die spezifische Kapazität $C_{spez.}$ gibt die maximale Ladung welche in ein Aktivmaterial gespeichert werden kann [4].

$$C_{spez.} = \frac{Q}{m}, \tag{2.1}$$

mit C in Ah kg^{-1}, der übertragenen Ladung Q in Ah und der Masse m in kg.

Die theoretische Kapazität für die gängigen Li-Anoden betragen z.B. 372 Ah kg^{-1} für Graphit, 4197 Ah kg^{-1} und für Si [4]. Für Li-Kathoden z.B. 274 Ah kg^{-1} für $LiCoO_2$, 170 Ah kg^{-1} für $LiFePO_4$ und 267 Ah kg^{-1} für $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (NMC811). Im Gegensatz dazu besitzt die Mg-Kathode Mo_6S_8 (Chevrel-Phase) nur 129 Ah kg^{-1} [4].

C-Koeffizient

Der C-Koeffizient (auch als C-Rate bezeichnet), beschreibt den Entladestrom welcher aus einer Batterie über einen Zeitraum X entnommen werden kann, bis diese vollständig entladen ist. Aus einer Batterie deren Nennkapazität 1000 mAh beträgt, über einen Entladezeitraum von 1 h ein konstanter Strom von 1000 mA entnommen werden kann.

Coulomb-Wirkungsgrad

Der Coulomb-Wirkungsgrad (engl. *coulombic efficiency*, CE) $\eta_{coulomb}$ lässt sich durch den Quotienten aus entnommener Ladung $Q_{discharge}$ und zugeführter Ladung Q_{charge} bestimmen (siehe Gleichung 2.2). Dabei gibt das Verhältnis, Rückschlüsse über mögliche Ladungsverluste.

$$\eta_{coulomb} = \frac{Q_{discharge}}{Q_{charge}}. \tag{2.2}$$

2.2 Stand der Technik

In den folgenden Abschnitten wird der aktuelle Entwicklungsstand der in der Literatur beschriebenen Elektrolyte für die elektrochemische Abscheidung von Magnesium (Hauser-basiert) (Kapitel 2.2.1) und Calcium (Kapitel 2.2.2) betrachtet. Darüber hinaus wird auf den Mechanismus der Metallabscheidung (Kapitel 2.2.3) näher eingegangen.

2.2.1 Entwicklung der Magnesium-Hauser-basierten Elektrolyte

Die Entwicklung Mg-basierter Elektrolyte der letzten zehn Jahre ist in der Abb. 4 veranschaulicht und verdeutlicht den umfangreichen und stetig zunehmenden Fortschritt. Dabei sind die Anionen verschiedenartig zusammengesetzt und beinhalten als Zentralatom in der Regel ein Element aus der Bor (Triele) oder der Stickstoffgruppe

(Pentele). Wobei aus der Gruppe der Pentele insbesondere die Hauser-basierten Elektrolyte hervorstechen. Nicht zuletzt durch die Realisierung der ersten Mg-Schwefel (S)-Batterie [29]. Wobei das Hexamethyldisalazid ($HMDS^-$)-Anion als Hauser-Base bezeichnet wird und erstmalig von Hauser und Walker beschrieben wurde [30, 31]. Die Möglichkeit einer reversiblen Mg-Abscheidung aus Hauser-basierten (Mg(HMDS)Cl-THF) Elektrolyten konnte erstmalig durch Liebenow *et al.* realisiert werden [32]. Die moderaten Stromdichten (μA-Bereich) und anodischen Stabilitäten konnten durch die Zugabe der Lewis-Säure Aluminiumchlorid signifikant auf über 20 mA cm^{-2} und 3.2 V *vs.* Mg-Referenz verbessert werden [29]. Darüber hinaus konnte im Elektrolyten ein Schlenk-Gleichgewicht und die elektrochemisch aktive Spezies $Mg_2(\mu\text{-}Cl)_3{\cdot}6THF^+$ identifiziert werden [29, 33]. Zhao-Karger *et al.* konnte die reversible Mg-Abscheidung aus $Mg(HMDS)_2$-$AlCl_3$-THF haltigen Elektrolyten demonstrieren [34]. Wobei die beste elektrochemische Performance mit einer Stöchiometrie von 1 $Mg(HMDS)_2$: 4 $AlCl_3$ erzielt wurde. Durch den Austausch von $AlCl_3$ mit $MgCl_2$ konnten die elektrochemische Performance nicht signifikant verbessert werden [35]. Die Metallabscheidung aus diesen $Mg(HMDS)_2$-$MgCl_2$ bzw. $Mg(HMDS)_2$-$AlCl_3$-THF haltigen Formulierungen erfolgt bei Überspannungen von -230 mV bis -550 mV *et al.* und Coulomb-Wirkungsgraden von 20 - 92 %, abhängig von der Formulierung [36].

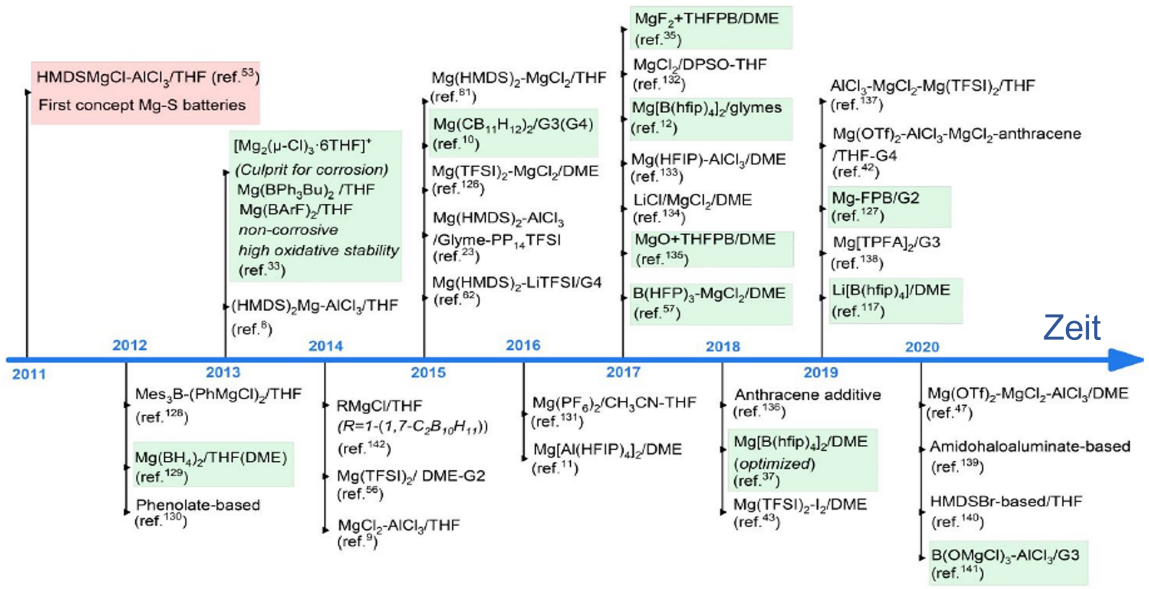


Abb. 4: Zeitliche Übersicht in der Entwicklung von Mg-basierten Elektrolyten. Reproduced from Ref. [37] with permission from the Royal Society of Chemistry.

2.2.2 Entwicklung der Calcium-Elektrolyte

Das Standardelektrodenpotential von -2.87 V *vs.* SHE für das Element Ca ist Segen und Fluch zugleich. Denn bedingt durch dieses, tendieren Ca-Anoden in Kontakt mit nicht-wäßrigen Lösungsmitteln (organisch sowie anorganisch) zur Ausbildung störender Passivierungsschichten [38–50]. Diese führten letztendlich dazu, dass sich der Fortschritt in der Entwicklung kompatibler Calciumelektrolyte zeitlich verzögerte. Die erstmalige Demonstration einer reversiblen elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium, konnte durch die Verwendung eines Calciumtetrafluoroborat $Ca(BF_4)_2$ in Ethylencarbonat (EC)/Propylencarbonat (PC) basierten Elektrolyten bei Temperaturen >75 °C realisiert werden [51]. Effizient und bei Raumtemperatur konnte das Calcium erstmalig aus einen Calciumborhydrid $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolyten elektrochemisch abgeschieden werden [52]. Die Einführung vom Fluorierten-Alkoxyborat-Anion führte zur Verbesserung in der Leitfähigkeit und Stabilität (siehe Tabelle 2.1) [53, 54]. Ebenfalls fanden Monocarboran-basierte (CMC) Elektrolyte ihre Anwendung [55].

Tabelle 2.1: Calcium-basierte Elektrolyte.

Elektrolytzusammensetzung	**Zyklisierbarkeit**	**Stabilität**
0.45 M $Ca(BF_4)_2$ in EC/PC [51]	30. Zyklen	CV: 4 V (Al)
1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF [52]	>50. Zyklen	CV: 3 V (Au)
0.5 M $Ca[B(hfip)_4]_2$ in DME [54]	40. Zyklen	LSV: >4.5 V (Al)
0.25 M $Ca[B(hfip)_4]_2$ in DME [53]	22. Zyklen	LSV: >4.5 V (Al)
0.4 M $Ca(BH_4)_2/LiBH_4$ in THF [56]	200. Zyklen	n.b.
0.25 M $Ca[B(hfip)_4]_2$ in DGM [57]	n.b.	LSV: 5 V (Pt)
0.5 M CMC in DME/THF [55]	10. Zyklen	CV: 4 V (Au)

Allerdings ist einzig mit den Borhydrid-basierten Elektrolyten eine Langzeit-Stabilität (Zyklisierbarkeit) realisierbar. Dieser Umstand verdeutlicht den Einfluss des Anions auf die Langzeit-Stabilität und lässt sich durch die auf der Elektrodenoberfläche gebildeten Zersetzungsprodukte erklären. So bildet sich z.B. Calciumhydrid CaH_2 im $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolyten durch die Zersetzung von BH_4^- und Calciumfluorid CaF_2 im $Ca[B(hfip_4)]_2$-DME basierten Elektrolyten. Diese sind, bedingt durch ihre große Bandlücke, elektronisch isolierend (siehe Tabelle 2.2), und unterbinden dementsprechend die weitere Reaktion vom abgeschiedenen Metall mit Bestandteilen des Elektrolyten [58, 59].

Tabelle 2.2: Migrations-Energie und Bandlücke für CaH_2 und CaF_2 [58, 60].

Verbindung	**Migrationsenergie in meV**	**Bandlücke in eV**
CaH_2	541	3.02
CaF_2	2046	7.26

Allerdings beträgt die Migrations-Energie für Ca^{2+}-Ionen in CaH_2 nur etwa ein viertel von der Energie, welche für CaF_2 erforderlich wäre. Dieser Gegensatz in den Energien für die Migration von Ca^{2+}-Ionen, könnte für die unterschiedlichen Langzeit-Stabilitäten verantwortlich sein.

2.2.3 Elektrochemische Abscheidung von Magnesium und Calcium

Auch heutzutage ist der Mechanismus für die Elektronenübertragung bei der elektrochemischen Abscheidung zweifach positiv geladener Metallkationen noch nicht bis ins Detail aufgeklärt. Bereits 1947 mutmaßte Heyrovsky basierend auf seinen Experimenten mit der Quecksilber-Tropfelektrode, dass die Entladung zweifach geladener Metallkationen womöglich über mehrere Einzelschritte erfolgt [61]. Neuere theoretische Simulationen von Koper *et al.* bestätigen diese von Heyrovsky getroffene Mutmaßung [62]. Die aus diesen Simulationen resultierenden Ergebnisse dargestellt als Potentialhyperfläche verdeutlichen, dass ein stufenloser zwei-Elektronenübertrag mit einem enormen Energieaufwand verbunden ist und dieser daher eher unwahrscheinlich ist [63, 64].

Abscheidung von Magnesium- im Detail

Darüber hinaus kann die elektrochemische Metallabscheidung neben den eigentlichen Elektronenübertrag auch chemische Zwischenschritte beinhalten [65, 66]. Ein solcher komplexer postulierter-Mechanismus ist in der Abb. 5 dargestellt. Bei diesen geht man davon aus, dass die elektrochemisch aktive Mg-Spezies zuerst auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Anschließend erfolgt die Entladung des Metallkations über Einzelschritte mit einer darauffolgenden Oberflächendiffusion und Einlagerung des Metallatoms ins Kristallgitter [67].

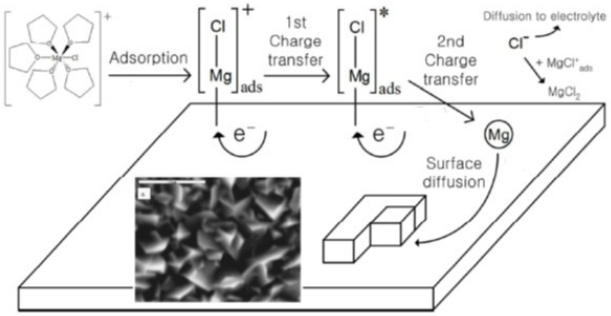


Abb. 5: Vereinfachte Darstellung der elektrochemischen Abscheidung von Mg aus einem Ether-haltigen Elektrolyten. Reproduced from Ref. [67] with permission from the Royal Society of Chemistry.

Abscheidung von Calcium- im Detail

Derzeit vermutet man, dass die elektrochemische Abscheidung von Calcium aus Bohrhydrid-THF haltigen Elektrolyten, über einen sogenannten CE-Mechanismus stattfindet [68]. Bei diesem Mechanismus ist vor dem eigentlichen Elektronenübertrag ein chemischer Prozess vorgelagert [69]. Dieser könnte der Bildung und Adsorption von Hydrid (H^-) oder der Adsorption von Borhydrid (BH_4^-) und einen Bindungsbruch der Metall-Ligand Bindung entsprechen [70, 71]. Im Moment ist dieser Prozess allerdings noch nicht im Detail aufgeklärt. SEM-EDX Aufnahmen von abgeschiedenen Calcium deuten jedoch darauf hin, dass dieser Prozess durch das Elektrodenmaterial beeinflusst wird. Auf einer Au-Elektrode erfolgt z.B. eine gleichmäßige Abscheidung von Ca, während auf Pt eine Inselbildung stattfindet (siehe Abb. 6).

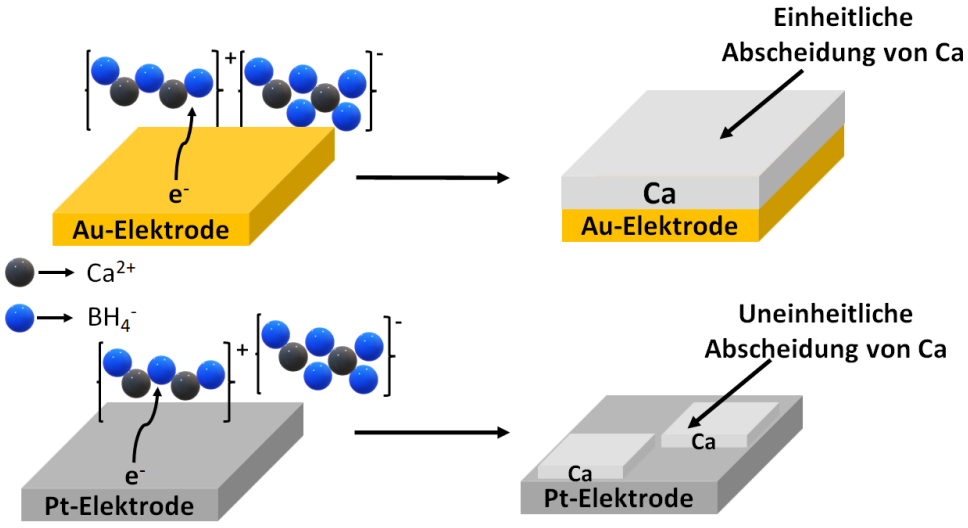


Abb. 6: Vereinfachte Darstellung der elektrochemischen Abscheidung von Ca aus einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten auf Au und Pt. Dabei wird Ca auf Au einheitlich und hingegen auf Pt uneinheitlich abgeschieden. Nach [68].

Derzeit wird in der Literatur berichtet, dass einzig die edlen Metalle Pt und Au dazu befähigt sind, Calciumhydrid auf der Elektrodenoberfläche zu bilden und somit eine reversible Abscheidung sowie Auflösung von Ca zu ermöglichen [18]. Darüber hinaus konnten im zyklisierten Borhydrid-Elektrolyten Ca·THF-Komplexe sowie BH_x ·THF-Komplexe mittels chromatografischer Analysetechniken nachgewiesen werden [68].

2.3 Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in das Chevrel-Kathodenmaterial

Als Chevrel-Phase (CP) bezeichnet man im Allgemeinen chemische Verbindungen von Molybdän der Form Mo_6X_8 (mit X= S (Schwefel), Se (Selen) oder Te (Tellur)) welche erstmalig 1973 synthetisch zugänglich wurde [72]. Dabei bilden 6 Molybdän (Mo)-Kationen ein Oktaedron, welches von einem Würfel eingeschlossen ist, auf dessen Ecken sich Schwefel-Anionen befinden (siehe Abb.7).

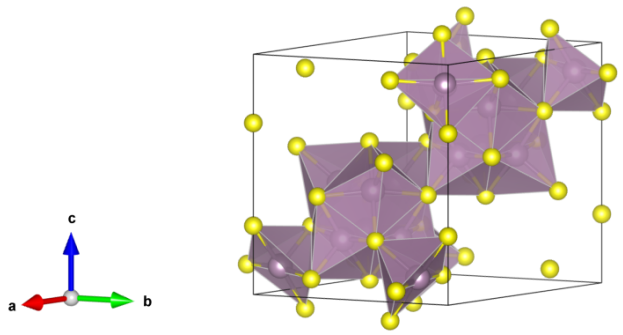


Abb. 7: Strukturelle Darstellung der Chevrel-Phase. Visualisiert durch die kristallographische Software Vesta. Nach [73, 74].

Eine Aneinanderreihung dieser Einheiten führt zu einem Netzwerk mit Leerstellen, weshalb die CP als Wirtsgitter für die Interkalation von ein-, und zweiwertigen Metallkationen geeignet ist [75]. Grundlegend kann eine Interkalation in drei wesentliche Teilreaktionen unterteilt werden [76, 77]:

- Der erste Teilschritt beinhaltet einen Ladungstransfer an der Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt. Dieser umfasst ebenfalls die De-Solvatisierung und Migration durch einen vorhandenen Oberflächenfilm.
- Daraufhin erfolgt die Diffusion der Interkalierten Spezies innerhalb des Wirtsgitters.

- Der letzte Schritt beinhaltet die Akkumulierung der eingelagerten Ionen im Wirtsgitter selbst.

Die Diffusion zu benachbarten Leerstellen im Wirtsgitter ist mit einen Energieaufwand verbunden. Da diese durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind. Die Überwindung dieser, erfolgt durch den sogenannten *hopping* (engl.)-Mechanismus [78]. Die dafür aufgewendete Energie kann mit einem Arrhenius-Ansatz quantitativ beschrieben werden [79, 80]. Diese ist, wie die Geschwindigkeit für eine Interkalation und die Festkörperdiffusion, u.a. abhängig von der Wertigkeit des Metallkations [78, 81, 82]. Die Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in die CP erfolgt über zwei Teilschritte. Diese lassen sich mittels folgender Reaktionsgleichung wie folgt formulieren [81]:

$$\begin{aligned} Mo_6S_8 + Mg^{2+} + 2\,e^- &\xrightarrow{\text{langsam}} MgMo_6S_8 \\ MgMo_6S_8 + Mg^{2+} + 2\,e^- &\xrightarrow{\text{schnell}} Mg_2Mo_6S_8 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Wobei die Interkalation des ersten Mg^{2+}-Ions stellt den kinetisch limitierenden Prozess dar. Eine fortschreitende Interkalation von Mg^{2+}-Ionen verläuft dagegen schneller [83, 84]. Die aus der Interkalation von Mg^{2+}-Ionen gebildeten Kristallstrukturen sind in den Abb. 8 und 9 gezeigt. Weil das für die Interkalation/de-Interkalation benötigte Potential nur bei etwa 1 V *vs.* Mg-Referenz, weshalb nur eine geringe Energiedichte mit Kombination einer CP erreicht werden kann.

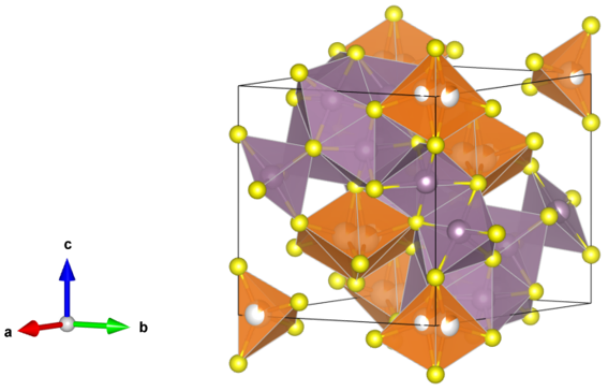


Abb. 8: Strukturelle Darstellung der nach Interkalation von Mg^{2+}-Ionen gebildeteten Kristallstruktur $MgMo_6S_8$. Visualisiert durch die kristallographische Software Vesta. Nach [74, 85].

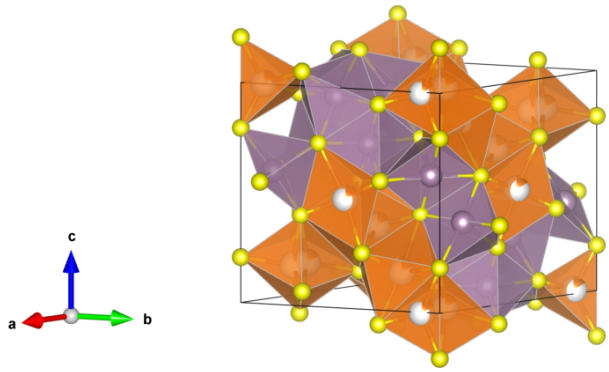


Abb. 9: Strukturelle Darstellung der nach Interkalation von Mg^{2+}-Ionen gebildeteten Kristallstruktur $Mg_2Mo_6S_8$. Visualisiert durch die kristallographische Software Vesta. Nach [74, 86].

Eine vollständige Interkalation von zwei Mg^{2+}-Ionen liefert dabei eine theoretische spezifische Kapazität von etwa 129 mAh g^{-1}. Erstmalig, konnte das Konzept einer wiederaufladbaren Mg-Batterie mit einer CP-Kathode durch die Verwendung eines Organomagnesium-Chloroaluminat-basierten $(Mg(AlCl_2BuEt)_2)$-THF Elektrolyten von Aurbach *et al.* realisiert werden [87]. Diese zeigt eine beeindruckende Zyklisierbarkeit über 3500 Zyklen hinweg. Ebenso konnte die Kompatibilität eines $(TBMPhO)_2$-MgCl (2-tertiär-butyl-4-methyl-Phenolat-Magnesiumchlorid)-$AlCl_3$-THF basierten Elektrolyten mit der CP-Kathode demonstriert werden [88]. Bei einer Stromdichte von 0.05 C konnte eine spezifische Kapazität von ~100 mAh g^{-1} im 32. Entladezyklus erzielt werden. Allerdings limitiert dessen Korrosivität, hervorgerufen durch die Lewis-Säure $AlCl_3$, die Praktikabilität für eine kommerzielle Anwendung. Im Vergleich dazu, erzielen die Lewis-Säure freien Phenolat-basierten (DTBPhO)-MgCl-$MgCl_2$ Elektrolyte, einzig bei einer Temperatur von 55 °C vergleichbare spezifische Kapazitäten von ~100 mAh g^{-1} [89]. Der Hauser-basierter Elektrolyt 0.35 M $Mg(HMDS)_2-AlCl_3$-Diglyme (DG) zeigt auch eine Kompatibilität mit der CP-Kathode. So konnten bei einer Stromdichte von ~0.08 C 30. Lade- und Entladezyklen mit einer spezifische Kapazität von ~85 mAh g^{-1} für den 30. Entladezyklus demonstriert werden [34]. Eine entsprechende Kompatibilität hinsichtlich einer Interkalation von Mg aus Halogen-freien Elektrolyten konnte erstmalig durch die Verwendung eines 0.18 M $Mg(BH_4)_2$/0.6 M $LiBH_4$-DME-basierten Elektrolyten demonstriert werden [90]. Bei einer 20-fach höheren Stromdichte (1C) konnte im 40. Entladezyklus noch eine spezifische Kapazität von etwa 40 mAh g^{-1} erzielt werden. Diese vielversprechender Möglichkeit der

Mg-Interkalation aus Bor (B)-basierten Elektrolyten führte zu einem wesentlichen Fortschritt in deren Entwicklung. Für die Mg-Interkalation aus einem einem 0.75 M $Mg(CC_{11}H_{12})_2$ (Mono-Carboran)/Tetraglyme (TG) und 0.3 M $Mg(B(hfip_4)_2)$/DME Elektrolyten bei ~0.08 C, konnte für den 10. Entladezyklus eine spezifische Kapazität von ~80 mAh g^{-1} erzielt werden [91, 92]. Im allgemeinen beeinflusst das Gegenion, die im Elektrolyt vorliegende elektroaktive Spezies sowie die Gegenwart zugesetzter Additive die Interkalation von Mg [76, 92–95]. Neben der Kompatibilität mit einer CP zeigen die beiden B-basierten Elektrolyte $Mg(CC_{11}H_{12})_2$/TG und $Mg(B(hfip_4)_2)$/DME eine hohe anodische Stabilität von ~3.9 V sowie 4.3 V *vs.* Mg-Referenz. Gleichfalls erreicht die Leitfähigkeit Werte von 1.8 mS cm^{-1} für 0.4 M $Mg(CC_{11}H_{12})_2$/TG sowie 6.8 mS cm^{-1} für 0.6 M $Mg(B(hfip_4)_2)$/DME, was durch die schwache Koordination der Anionen zum Mg hervorgerufen wird. Allerdings nachteilig, sind die für die Mg-Abscheidung erforderlichen hohen Überspannungen von ~400 mV. Ebenso zeigen diese beiden Elektrolytsysteme eine moderate Zyklenstabilität und darüber hinaus ist die Syntheseroute aufwendig und kostenintensiv [96, 97].

2.4 Elektrochemische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die benötigten Grundlagen wie das Gleichgewichtspotential (Kapitel 2.4.1), Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt (Kapitel 2.4.2), Elektrodenkinetik (Kapitel 2.4.3) und elektrochemische Metallabscheidung behandelt. Für weiterführende Informationen wird auf die Quellen [98–101] verwiesen.

2.4.1 Gleichgewichtspotential

Betrachtet man das an einer Elektrode vorliegende und wie in Gleichung 2.4 dargestellte Gleichgewicht einer Metallabscheidung bzw. -auflösung [102]

$$Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^{-}, \tag{2.4}$$

so gilt, dass unter dieser Gleichgewichtsbedingung das elektrochemische Potential der Komponente i in beiden Phasen identisch ist

$$\tilde{\mu}_i(I) = \tilde{\mu}_i(II). \tag{2.5}$$

Aus dieser Bedingung ergibt sich, mit den jeweiligen Galvanipotentialen für Elektrolyt φ_L und Elektrode φ_{Me}:

$$\mu_{\mathrm{Me}^{z+}} + RT \ln a_{\mathrm{Me}^{z+}} + zF\varphi_{\mathrm{L}} = \mu_{\mathrm{Me}} + RT \ln a_{\mathrm{Me}} + zF\varphi_{\mathrm{M_e}}. \tag{2.6}$$

Aus der Differenz der beiden Galvanipotentiale ergibt sich die sogenannte Gleichgewichts-Galvanispanung φ_0 (siehe Abb. 10).

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{Me} - \varphi_L = \frac{\mu^0_{Me^{z+}} - \mu^0_{Me}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}. \tag{2.7}$$

Durch die weitere Einführung der Standard-Galvanispannung φ^0_0 und mit der Bedingung $a_{Me} = 1$ lässt sich die Gleichung 2.7 weiter vereinfachen und man erhält:

$$\varphi_0 = \varphi^0_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}. \tag{2.8}$$

Die Gleichung 2.8 beschreibt die Abhängigkeit der Gleichgewichts-Galvanispannung von der Lösungsaktivität und ist als Nernst´sche-Gleichung bekannt [103]. Die Differenz der beiden Gleichgewichts-Galvanispannungen entspricht der sogenannten reversiblen Zellspannung E^0.

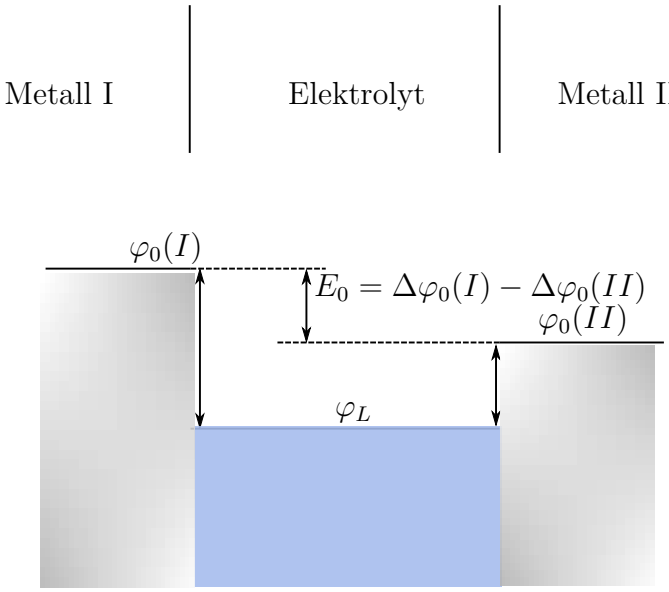


Abb. 10: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Differenz der Gleichgewichts-Galvanispannung und der daraus resultierenden reversiblen Zellspannung. Nach [104, 105].

Die reversible Zellspannung ist die thermodynamisch maximale Spannung, die eine Batterie im stromlosen Zustand bereitstellen kann. In der Realität weicht die gemessene

Zellspannung auf Grund von Verlusten von der theoretischen ab. Man bezeichnet diese Spannung auch als sogenannte Klemmspannung (engl. *open circuit voltage*, OCV).

2.4.2 Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt

Wird eine Elektrode in einen Elektrolyten getaucht, bildet sich an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen eine sogenannte elektrische Doppelschicht aus. Diese entsteht durch die elektrostatische Anziehung von Ionen aus dem Elektrolyten, welche durch die Oberflächenladung im Metall der Elektrode hervorgerufen wird. Nach von Helmholtz liefert diese Doppelschicht "*eine Kraftcomponente, welche senkrecht zur Berührungsfläche von Metall und Lösung gerichtet ist und die metallischen Ionen aus dem Elektrolyten zum Metall hinzutreiben sucht*"[106]. Die erste Modellvorstellung zur Erklärung der elektrischen Doppelschicht stammt von Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1879) und kann vereinfacht als Plattenkondensator verstanden werden [107]. Der Potentialabfall zwischen den Platten des Kondensators erfolgt, wegen der Annahme einer starren Anordnung der elektrischen Ladung, linear. Allerdings wirkt die thermische Bewegung der Ionen im Elektrolyten einer elektrostatischen Anziehung entgegen und somit muss die elektrische Doppelschicht als diffus angesehen werden. Diese Betrachtung wurde unabhängig voneinander von Gouy (1913) und Chapmann (1913) gefunden [108, 109]. Durch die Kombination mit der Boltzmann- und Poisson-Gleichung konnte mathematisch gezeigt werden, dass unter Annahme dieses Modells der Potentialabfall exponentiell erfolgen muss. Eine Kombination aus beiden Modellen wurde von Stern (1924) vorgeschlagen und im Laufe der Zeit folgten weitere Modelle zur Beschreibung der elektrischen Doppelschicht [110]. Eine ausführliche Darstellung dieser findet sich in der klassischen Literatur von Butler, Vetter, Delahay, Bockris *et al.* und Sabo *et al.* [111–116]. Einen kurzen Abriss über neuere Ansichten der elektrischen Doppelschicht ist in Lauth beschrieben [117] .

2.4.3 Überspannung und Elektrodenkinetik

Im vorherigen Abschnitt wurde stets davon ausgegangen, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht, d.h. ein stromloser Zustand, im betrachteten System vorliegt. Kommt es nun zu einem Stromfluss zwischen den beiden Elektroden, so verändern sich die inneren Potentiale und unterscheiden sich von denen im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Abweichung vom Gleichgewichtszustand bezeichnet man auch als Überspannung. Dabei unterscheidet man zwischen der Kristallisations- (η_{Kristt}), Reaktions- (η_{Reakt}), Diffusions- (η_{Diff}) sowie Durchtrittsüberspannung ($\eta_{Durchtritt}$) [114]. Die resultierende

Gesamtüberspannung setzt sich dabei additiv aus den jeweiligen Anteilen zusammen. Dabei besitzt die Durchtrittsreaktion und deren Hemmung eine zentrale Bedeutung in der Elektrodenkinetik und zeigt eine Abhängigkeit vom Elektrodenpotential. Für eine Metallionenelektrode lässt sich die Durchtrittsreaktion wie bereits in Gleichung 2.4 dargestellt, formulieren. Ohne das Vorhandensein einer Potentialdifferenz und unter der Berücksichtigung der Eyring-Polanyi Theorie des aktivierten Komplexes [118–120], lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Metallauflösung (Oxidation) k_a^0 bzw. Abscheidung (Reduktion) k_k^0 wie folgt beschreiben [121]:

$$k_k^0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^{0\ddagger}}{RT}\right) \tag{2.9}$$

$$k_a^0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{0\ddagger}}{RT}\right), \tag{2.10}$$

mit k_B als Boltzmann-Konstante, h die Planck´sches Wirkungsquantum sowie der Gibbschen freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_{k/a}^{0\ddagger}$ für die kathodische bzw. anodische Reaktion.
In Gegenwart einer Potentialdifferenz wird die freie Aktivierungsenthalpie um den Anteil $\alpha z F E$ verändert. Allerdings ist der Anteil der Potentialdifferenz, welche die Lage der freien Aktivierungsenthalpie beeinflusst, aufgrund des lokalen Verlaufs des Potentials in der Doppelschicht abhängig vom Abstand des aktivierten Komplexes zur Elektrodenoberfläche. Diese Abstandsäbhängigkeit bewirkt, dass die freie Aktivierungsenthalpie nur noch einen gewissen Anteil der Potentialdifferenz erfährt. Dieser wirkende, effektive Anteil wird durch den Durchtrittsfaktor α beschrieben und nimmt Werte zwischen Null und Eins an [122–125]. Somit ergibt sich nun für den kathodischen Prozess [121],

$$k_k^0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^{0\ddagger} + \alpha z F E}{RT}\right) \tag{2.11}$$

$$= k_k^{'} \exp\left(-\frac{\alpha z F E}{RT}\right) \tag{2.12}$$

sowie für den anodischen Prozess [121]

$$k_a^0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{0\ddagger} - (1-\alpha) z F E}{RT}\right) \tag{2.13}$$

$$= k_a^{'} \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F E}{RT}\right). \tag{2.14}$$

Durch die Einführung einer neuen Konstante $k_k^{'}$ und $k_a^{'}$ und in Anbetracht eines vorliegenden Gleichgewichtes, gilt nun für die Stromdichte j [121]:

$$j = zFc_{\mathrm{Red}}k_a^{'}\exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE}{RT}\right) - zFc_{\mathrm{Ox}}k_k^{'}\exp\left(-\frac{\alpha zFE}{RT}\right). \tag{2.15}$$

Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand wird durch das Überpotential wiedergegeben, $\eta_{Durchtritt} = E - E^0$ und somit lässt die Gleichung entsprechend umformulieren [64, 121]:

$$\begin{aligned} j =& nFc_{\mathrm{Red}}k_{\mathrm{a}}^{'}\exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE^0}{RT}\right)\exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta_{Durchtritt}}{RT}\right) \\ &- nFc_{\mathrm{ox}}k_{\mathrm{k}}^{'}\exp\left(-\frac{\alpha zFE^0}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\alpha zF\eta_{Durchtritt}}{RT}\right) \end{aligned} \tag{2.16}$$

Im Gleichgewichtszustand gilt, dass die Hin- und Rückreaktion identisch in ihren Beträgen der Geschwindigkeiten sind, d.h. es muss gelten:

$$k_k^{'}\exp\left(-\frac{\alpha zFE^0}{RT}\right) = k_a^{'}\exp\left(\frac{(1-\alpha)zFE^0}{RT}\right) = k_{\mathrm{Gl}} \tag{2.17}$$

sowie mit der Einführung der Austauschstromdichte j_0,

$$j_0 = zFk_{Gl}\left(c_{\mathrm{Ox}}\right)^{(1-\alpha)}\left(c_{\mathrm{Red}}\right)^{\alpha}. \tag{2.18}$$

Durch umformen und zusammenfassen ergibt sich:

$$j = j_0\left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta_{Durchtritt}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha zF\eta_{Durchtritt}}{RT}\right)\right]. \tag{2.19}$$

Dieser fundamentale exponentielle Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Elektrodenpotential wird als Butler-Volmer-Erdey-Gruz Gleichung bezeichnet [122, 124, 126].

2.4.4 Elektrochemische Metallabscheidung

Unter der elektrochemischen Metallabscheidung, oft auch als Elektrokristallisation bezeichnet, versteht man einen Vorgang, der die Ausbildung einer neuen metallischen Oberfläche auf einen Substrat (Elektrode) beinhaltet. Die dabei ablaufenden Prozesse sind komplex und beinhalten, wie in Abb. 11 dargestellt, mehrere Teilschritte [121, 127].

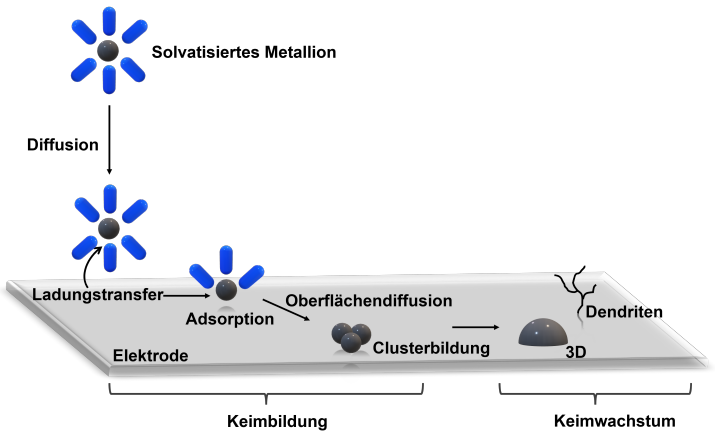


Abb. 11: Vereinfachte Darstellung der Elementarschritte bei der Metallabscheidung. Nach [121, 127].

Der erste Teilschritt beinhaltet den Stofftransport der solvatisierten Metallionen aus dem Lösungsinneren (*bulk*-Volumen) zur polarisierten Elektrodenoberfläche mittels Diffusion. An der Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt erfolgt der Ladungstransfer von der Elektrode zum Metallion. Der darauffolgende Einbau des entladenen Metallatoms ins Gitter des Substrats ist an Stufenkanten und Knickstellen (engl. *kink site*) energetisch bevorzugt. Dadurch ergeben sich für die Einlagerung in das Gitter verschiedene Möglichkeiten:

- Einbau in das Gitter direkt oder über den Zwischenschritt eines Adatom (adsorbiertes Atom). Der darauffolgende Transport des Adatom zur Einbaustelle des Gitters erfolgt mittels Oberflächendiffusion.
- Die Adatome können ihre Stabilität vergrößern, in dem sie sich zu Clustern zusammenlagern. Diese Clusterbildung wird auch als Nukleation bezeichnet und findet gleichzeitig zum Einbau der abgeschiedenen Metallatome in das Gitter statt.

Die für die Bildung von N Clustern benötigte Gibbs-Energie $\triangle G$ setzt sich dabei nach Budevski aus zwei Termen zusammen [128, 129]:

$$\Delta G(N) = -Nze_0\eta + \varphi(N). \tag{2.20}$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die Bildung von N Adatomen auf der Oberfläche des Substrats und ist vom Betrag her negativ. Die durch die Nukleation zunehmende Oberflächenenergie wird durch den zweiten Term beschrieben. Für eine dreidimensionale Nukleation muss die gebildete Keimoberfläche A_S sowie die Oberflächenenergie γ berücksichtigt werden, wobei für halbkugelförmige-Keime gilt [128, 129]:

$$\varphi(N) = A_S\gamma. \tag{2.21}$$

Ebenso gilt für die Keimoberfläche die folgende Beziehung [128, 129]:

$$A_S = B^{1/3}\ \mathrm{V}^{2/3}, \tag{2.22}$$

eingesetzt in den Oberflächenterm der Gibbs-Energie ergibt sich,

$$\varphi(N) = A_S\gamma = B^{1/3}\ \mathrm{V}^{2/3}\gamma = \left(B^{1/3}{V_m}^{2/3}\gamma\right) N^{2/3}. \tag{2.23}$$

Mit V_m den Volumen eines Atoms im eingebauten Gitter und N der Anzahl der Atome, aus welchen der Keim besteht. Mit diesen Umformungen bekommt die Gleichung zur Beschreibung der Gibbs-Energie die Form:

$$\Delta G(N) = -Nze_0\eta + \left(B^{1/3}{V_m}^{2/3}\gamma\right) N^{2/3}. \tag{2.24}$$

Die Ableitung der Gibbs-Energie $\triangle G$ nach N liefert einen Ausdruck zur Berechnung der Anzahl der kritischen Adatome ab welcher ein Cluster stabil ist [64, 128]:

$$N_{krit,\mathrm{3D}} = -\frac{8BV_m^2\gamma^3}{27\left(ze_0\eta\right)^3}. \tag{2.25}$$

Das wiederum bedeutet, dass unterhalb der kritischen Anzahl an Adatomen der Cluster dazu tendiert evtl., sich wieder aufzulösen. Jedoch kann durch eine Erhöhung der Überspannung η die für das weitere Wachstum benötigte Anzahl an Adatomen vermindert werden. Die dazugehörige Gibbs-Energie beträgt dann [64, 128]:

$$\Delta G_{krit,\mathrm{3D}} = \frac{4BV_m^2\gamma^3}{27\left(ze_0\eta\right)^2}. \tag{2.26}$$

Zusätzlich führt die Erhöhung der Überspannung η zu einer Vergrößerung der Nuklea-

tionsrate [64, 115, 130–132]. Vereinfacht kann das Keimwachstum über ein Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden [64]:

$$N(t) = N_0 \left[1 - \exp\left(-k_N t\right)\right]. \tag{2.27}$$

Dabei ist N_0 die maximale Anzahl an möglichen Nukleationsstellen auf der Oberfläche des Substrats und k_N die Geschwindigkeitskonstante für den betrachteten Nukleationsprozess. Aus diesem Zeitgesetz ergeben sich zwei bedeutende Grenzfälle [64]: Für sehr hohe Keimbildungsraten $k_N \gg 1$ ergibt sich [64]:

$$N(t) = N_0. \tag{2.28}$$

Dies wiederum bedeutet, dass die Anzahl der Keime unmittelbar ein konstantes Maximum erreicht. Hierbei spricht man von instantaner Keimbildung.

Vice-versa $k_N \ll 1$ ergibt sich [64]:

$$N(t) = k_N N_0 t. \tag{2.29}$$

Aus Gleichung 2.29 wird sofort ersichtlich, dass die Anzahl der gebildeten Keime mit der Zeit t zunimmt. Ein solches Wachstum wird auch als progressive Keimbildung bezeichnet. Unter Berücksichtigung dieser beiden Grenzfälle entwickelten Bewick, Fleischmann und Thirsk ein Modell zur Beschreibung der zweidimensionalen (2D) Keimbildung [133]. Unter der Annahme, dass das Wachstum eines isolierten, scheibenförmigen Keimes durch die Anlagerung von weiteren Adatomen an der Peripherie des Keimes erfolgt und dies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, so gilt für die Zunahme des von einem solchen Keim ausgehenden Stromes I mit der Zeit t [127, 133]:

$$I = \frac{2\pi z F k^2 h M}{\rho} \cdot t, \tag{2.30}$$

mit z der Anzahl an übertragenen Elektronen, F der Faraday-Konstante, k der Geschwindigkeitskonstante für den Abscheidungsprozess, h der Höhe des Keimes, M der molaren Masse des abgeschiedenen Metalls, ρ der Dichte des abgeschiedenen Metall und π der Kreiszahl.

Unter Berücksichtigung des Grenzfall für die instantane Keimbildung folgt daraufhin [127]:

$$I = \frac{2N_\mathrm{o}\pi z F k^2 h M}{\rho} \cdot t. \tag{2.31}$$

Im Gegensatz dazu gilt für die progressive Keimbildung [127]:

$$I = \frac{2k_N N_o \pi z F k^2 h M}{\rho} \cdot t^2. \tag{2.32}$$

Allerdings berücksichtigen diese Gleichungen nur das Wachstum voneinander unabhängiger Keime und diese Annahme ist nur für das Anfangsstadium der Nukleation gegeben. Ein fortschreitendes Keimwachstum führt dazu, dass sich die Peripheriezonen der wachsenden Keime berühren und somit weniger Randfläche für ein weiteres Wachstum zur Verfügung steht. Man bezeichnet diesen Vorgang der Überlagerung der Randzonen auch als Überlappungsproblem. Dieses wurde erfolgreich durch Avrami gelöst [134–136]. Unter der Berücksichtigung des Avrami-Theorem ergibt sich somit für ein zweidimensionales Wachstum folgender Zusammenhang [127]:

$$I_{2D-instantan} = \frac{2\pi z F M h N_0 k^2 t}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi N_o M^2 k^2 t^2}{\rho^2}\right) \tag{2.33}$$

$$I_{2D-progressiv} = \frac{\pi z F M h k_N N_o k^2 t^2}{\rho} \exp\left(-\frac{\pi M^2 k_N N_o k^2 t^3}{3\rho^2}\right). \tag{2.34}$$

Mit Hilfe dieses Theorems lässt sich das Keimwachstum in eine Strom-Zeit Beziehung überführen. Für das dreidimensionale (3D) Keimwachstum (halbkugelförmige Keime) ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für die Zunahme des Stromes mit der Zeit gilt [137]:

$$I_{3D-instantan} = \frac{z F \pi (2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \tag{2.35}$$

für instantanes Wachstum,

$$I_{3D-progressiv} = \frac{2 z F A N_\infty \pi (2Dc)^{3/2} M^{1/2} t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \tag{2.36}$$

und für progressives Wachstum [137]. Für die Berücksichtigung des Überlappungsproblems entwickelten Scharifker & Hills ein mathematisches Modell [138]:

$$I_{3D-instantan,\text{Überlappung}} = \frac{z F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi \mathrm{k} D t)] \tag{2.37}$$

$$I_{3D-progressiv,\text{Überlappung}} = \frac{2 F D^{1/2} c}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-k_N N_x \pi \mathbf{k}' D t^2/2\right)\right]. \tag{2.38}$$

Der Strom nimmt durch ein fortschreitendes Keimwachstum zu und ab einem gewissen Zeitpunkt führt die Überlappung dazu, dass der Strom ein Maximum durchläuft und anschließend wieder exponentiell abfällt. Ebenfalls können bei nicht zu großen Zeiten t die Exponentialterme vernachlässigt werden und es gilt die folgende $I \sim t^{\alpha}$ Beziehung: $\alpha = 1$ für 2D-instantan, $\alpha = 2$ für 2D-progressiv, $\alpha = \frac{1}{2}$ für 3D-instantan sowie $\alpha = \frac{3}{2}$ für 3D-progressiv. Eine entsprechende Auftragung *I vs.* t^{α} liefert einen Zusammenhang mit welchem über das Bestimmtheitsmaß R^2 die Güte bestimmen lässt und die aus diese Auftragung die jeweiligen Modelle für eine Keimbildung zugeordnet werden können [139, 140]. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Keimwachstums ist die Methode der dimensionslosen Darstellung. Bei dieser erfolgt eine Normierung auf das Strommaximum I_{max} und der Zeit t_{max}, bei welcher das Maximum des Stroms erreicht wird. Gleichfalls, lässt sich auch auf das Maximum der Stromdichte j_{max} normieren und die Gleichungen haben dann die Form für das zweidimensionale Wachstum [64, 140, 141]:

$$2D - instantan : \frac{j}{j_{\max}} = \frac{t}{t_{\max}} \exp\left(-\frac{(t^2 - t_{\max}^2)}{2t_{\max}^2}\right) \tag{2.39}$$

$$2D - progressiv : \frac{j}{j_{\max}} = \frac{t^2}{t_{\max}^2} \exp\left(-\frac{2\,(t^3 - t_{\max}^3)}{3t_{\max}^3}\right) \tag{2.40}$$

und für das dreidimensionale Keimwachstum [138]:

$$3D - instantan : \frac{j^2}{j_{\max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \tag{2.41}$$

$$3D - progressiv : \frac{j^2}{j_{\max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2}\right)\right]^2 . \tag{2.42}$$

Die Strom-Zeit-Transienten für die 3D-Keimbildung unter Diffusionslimitierung haben dann die in Abb. 12 dargestellte Form:

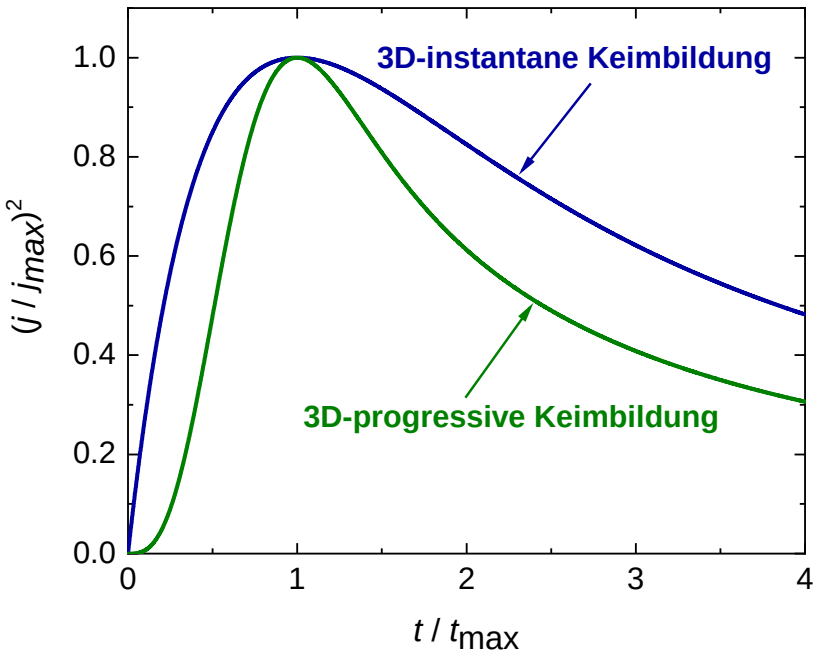


Abb. 12: Dimensionslose Darstellung der Strom-Zeit-Transienten für instantane sowie progressive 3D-Keimbildung unter Diffusionslimitierung nach dem theoretischen Modell von Scharifker-Hills.

Wie bereits im oberen Abschnitt beschrieben, nimmt bei der progressiven Keimbildung die Anzahl der Keime und deren Umfang mit der Zeit zu. Dieser Unterschied im Mechanismus der Keimbildung wird reflektiert durch die unterschiedliche Steigung zu Beginn der Keimbildung bis zum Zeitpunkt, bei welcher eine Überlappung eintritt. Durch einen Vergleich des Kurvenverlaufs der experimentellen Daten mit den beiden theoretischen Grenzfällen lässt sich das entsprechende Nukleationsmodell eindeutig zuordnen. Die sich dabei ausbildende Morphologie der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten wird unter anderem durch die Überspannung, den Elektrolyt und durch das verwendete Substrat beeinflusst. Der Einfluss der Überspannung wird allgemein durch den Strom-Überspannung-Zusammenhang qualitativ beschrieben [131]. So neigen die Texturen der Metallabscheidungen bei niedrigen Überspannungen eher zur Bildung von kompakten und kristallinen Strukturen und *vice-versa* für große Überspannungen, welche in der Region der limitierenden Stromdichte liegen, ist die Bildung von Dendriten bevorzugt. Erklären lässt sich dieser Unterschied der Texturen durch den sich unmittelbar an der Elektrode ausbildenden Konzentrationsgradienten. Dieser führt bei hohen Überspannungen (Stromdichten) dazu, dass die elektroaktive Spezies schneller im Bereich der Elektrodenoberfläche verarmt und die Diffusionslimitierung zur Bildung von dendritischen-Strukturen führt. Ebenso wird die Struktur durch das Sub-

strat, auf welchem der Abscheideprozess stattfindet, beeinflusst. Dies wird durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und dem abgeschiedenen Metall sowie durch die kristallographischen Unterschiede verursacht. Man unterscheidet dabei zwischen drei verschiedenen Wachstumsmöglichkeiten, welche nach Ihren Entdeckern benannt wurden. Ist die Wechselwirkung der abgeschiedenen Metallatome mit sich selbst größer als wie mit dem Substrat, so findet bevorzugt ein Inselwachstum statt, welches als Volmer-Weber Wachstum bekannt ist (siehe Abb.13) [142]. Gegenteilig zum Inselwachstum, führt ein starke Wechselwirkung mit dem Substrat dazu, dass zu aller erst eine Atomlage auf dem Substrat ausgebildet wird. Ein weiteres Wachstum kann entweder als Lagen oder Inselwachstum stattfinden. Beeinflusst wird dieses durch die Gitterkonstante des Substrats und vom abgeschiedenen Metall. Man bezeichnet ein reines Lagenwachstum als auch Frank-van-der-Merwe Wachstum und ein gemischtes Wachstum als Stranski-Krastanov Wachstum [143–146]. Alle drei Fälle sind in Abb. 13 dargestellt.

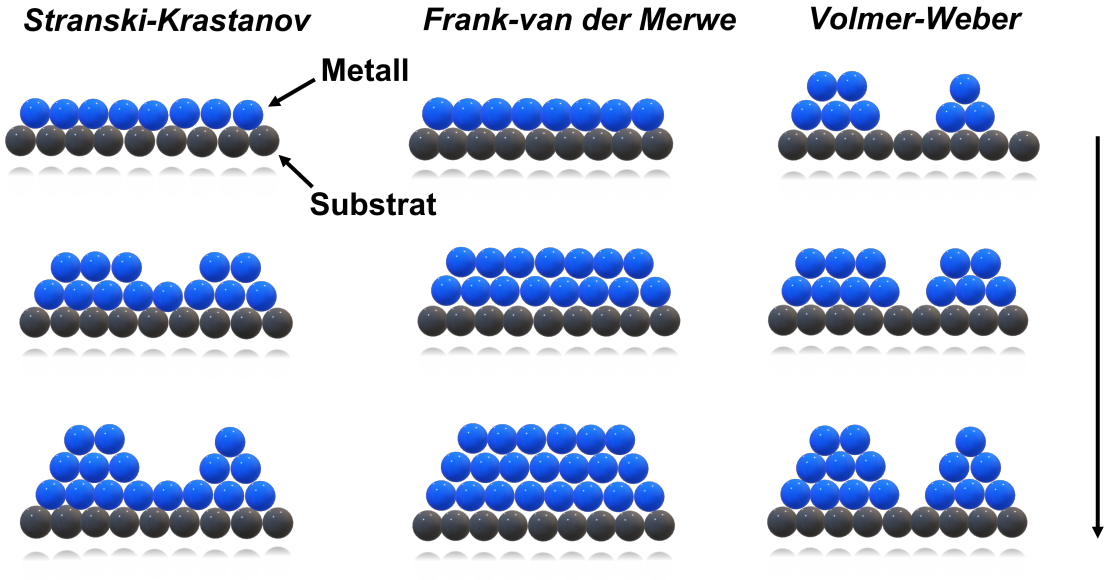


Abb. 13: Darstellung der drei möglichen Wachstumsmöglichkeiten bei der elektrochemischen Metallabscheidung. Nach [64, 131].

3 Materialien und Methoden

3.1 Materialien

Zum Ausschluß ungewünschter Reaktionen der Metalle und Elektrolyte mit Bestandteilen der Atmosphäre wurden alle Präparationen, bis auf die Herstellung vom Kathodenmaterial, in einer MBRAUN MB 200B Glovebox unter Argonatmosphäre mit einen Sauerstoff und Wassergehalt kleiner 0.5 ppm durchgeführt. Verwendete Glasgeräte, Messzellen und Verbrauchsmaterialien wurden für einen Tag im Ofen bei 80 °C sowie für zwei weitere Tage bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Anschließend erfolgte die Aufbewahrung in der Glovebox. Verwendete Lösungsmittel wurden, falls nötig, gemäß den Arbeitsmethoden der Organischen Chemie getrocknet und anschließend in der Glovebox aufbewahrt [147, 148].

3.1.1 Elektrolytpräparation

Ein großer Teil der neuartigen Elektrolyte wurde vom Arbeitskreis Westerhausen (Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena) synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die Reinheit dieser wurde mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR) bestimmt. Die $Ca(BH_4)_2$-basierten Elektrolyte wurden durch abwiegen der entsprechenden Menge an $Ca(BH_4)_2$ (>99 %, Sigma-Aldrich) mit anschließender Überführung in einem Messkolben und Auffüllung mit THF bis zur Eichmarke hergestellt.

3.1.2 Elektrodenpräparation

Als Arbeitselektrode (AE) für die elektrochemischen Messungen wurde Aluminium (Schlenk), Kupfer (99.95 %, mit der Dicke (d) = 0.01 mm, Goodfellow), Nickel (99 %,

$d = 0.1$ mm, Goodfellow), Platin (99.99 %, $d = 0.1$ mm, Goodfellow), Gold und Edelstahl ($d = 0.025$ mm, Goodfellow) mit einen Durchmesser von $D = 18$ mm ausgestanzt und im Büchi Glasofen B585 bei 120 °C unter Vakuum für einen Tag getrocknet und anschließend in die Glovebox überführt. Metallisches Lithium, Magnesium (99.95 %, $d = 0.15$ cm, Goodfellow (als GE); 99.99 %, $D = 1$ mm, Goodfellow (als RE)) und Calcium (99 %, $d = 0.3$ cm, Onyxmet PL) wurde als Referenz- und Gegenelektrode verwendet. Die Präparation erfolgte in der Glovebox. Die Herstellung der Mo_6S_8 Kathode (Chevrel-Phase) erfolgte wie in der Literatur beschrieben [92]. Zuerst wurde eine Mischung bestehend aus 70 Gew.% Mo_6S_8 (NEI Corporation), 20 Gew. % Super C65 und 10 Gew. % Polyvinylidenfluorid (PVDF, Solvay) hergestellt und diese im Speedmixer bei 1000 U min^{-1} (1 min), 1500 U min^{-1} (2 min) sowie 2000 U min^{-1} (2 min) homogenisiert. Die Mischung wurde mit 20 mL N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) versetzt und erneut im Speedmixer bei 1000 U min^{-1}, 1500 U min^{-1} und 2000 U min^{-1} für jeweils 1 min homogenisiert. Anschließend wurde diese Mischung auf eine Kupferfolie aufgebracht und gleichmäßig verteilt (2.5 mm s^{-1}) und für 2 h bei 80 °C getrocknet. Aus dieser wurden scheibenförmige Elektroden mit dem Durchmesser d = 18 mm ausgestanzt und daraufhin im Büchi Glasofen B585 unter Vakuum für 15 h bei 80 °C getrocknet. Nach Trocknen der Elektroden lag die Masse an Aktivmaterial dabei zwischen 1.0-1.5 mg cm^{-2}.

3.1.3 Zellpräparation

Eine kommerzielle erhältliche EL-CELL© EEC-Ref wurde dabei als Messzelle für die elektrochemischen Charakterisierungen verwendet (siehe Abb. 14). Scheibenförmige Elektroden mit einem Durchmesser von $D = 18$ mm wurden verwendet. Als Referenz wurde ein Magnesium Draht mit einer Länge von etwa 1.5 mm und einen Durchmesser von $D = 1$ mm und für Lithium und Calcium entsprechend ein kleines Stück des jeweiligen Metalls verwendet. Trotz Lagerung in der Glovebox bilden sich auf der Metalloberfläche dünne Oxidschichten, welche vor dem Gebrauch durch Polieren mit Schleifpapier 1200 (Buehler) entfernt wurde. Für den Zusammenbau der Zelle wurde zuerst die PEEK-Hülse in den Zellenboden gelegt und anschließend durch einen Sicherungsring in ihrer Position fixiert. Anschließend wird die Referenz und Gegenelektrode positioniert, mit einem Glasfaserseparator (Dicke: 1.55 mm) abgedeckt und mit 450 μL Elektrolyt benetzt. Nach Einsetzen der Arbeitselektrode erfolgt der Zusammenbau und die Messzelle wird mit den Potentiostaten BioLogic VMP3 verbunden, welcher über die BioLogic EC-Lab Software V10.32 gesteuert wird.

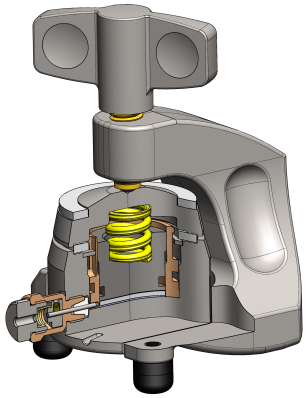


Abb. 14: Schematische Darstellung des 3D-Querschnitts einer EL-CELL© ECC-Ref Messzelle. Mit freundlicher Genehmigung durch EL-CELL GmbH.

Das Metallabscheide- und Auflösungsverhalten wurde mittels zyklischer Voltammetrie (CV) an verschiedensten Stromkollektoren (Cu, Ni, Al, SS 316L, Pt und Au) untersucht. Dazu wurde für die Untersuchung der Ca- und Mg-basierten Elektrolyte in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 1.5 V *vs.* Ca-Referenz bzw. -0.8 V bis 1.8 V *vs.* Mg-Referenz gezykelt. Die Bestimmung der Elektrolyt-Stabilität erfolgte durch lineare-Voltammetrie (LSV) an verschiedensten Stromkollektoren (Cu, Ni, Al, SS 316L, Pt und Au) mit einer Vorschubrate von 5 mV s^{-1}. Für die Untersuchung der Morphologie und der elementaren Zusammensetzung der Abscheideprodukte wurde aus den Magnesium- und Calcium-basierten Elektrolyten, nach 2-4 CV-Zyklen, metallisches Magnesium sowie Calcium mittels Chronoamperometrie (CA) bei einen Potential von -350 mV bis zur Kapazitätsgrenze von 3.93 mAh cm^{-2} elektrochemisch abgeschieden. Ebenfalls wurde untersucht, welchen Einfluss das zyklisieren auf die Morphologie der Abscheideprodukte besitzt. Dazu wurde ausgehend vom *open-circuit voltage* das Potential auf -0.5 V *vs.* Ca-Referenz, bei einer Vorschubgeschwindigkeit mit 0.2 mV s^{-1}, erniedrigt. Für die Magnesium-basierten Elektrolyte erfolgte die Bestimmung der Coulomb-Effizienz für die Metall-Abscheidung sowie Auflösung mittels Chronopotentiometrie (CP) bei einer konstanten Stromdichte von $\pm$0.8 mA cm^{-2} für 30 min zur elektrochemischen Abscheidung und Auflösung bei einen Abschaltpotential von 0.8 V *vs.* Mg-Referenz.
Nach Beendigung der elektrochemischen Charakterisierungen, wurde die Messzelle vom Potentiostaten getrennt, geöffnet und in der Glovebox demontiert. Die einzelnen Zellkomponenten wurden aus der Glovebox geschleust und jeweils zweimal mit einen Ge-

misch aus Wasser/Essigsäure sowie Wasser/Isopropanol für jeweils 30 min im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden die gereinigten Zellkomponenten zuerst über Nacht im normalen Trocknungschrank und anschließend im Vakuumtrockenschrank für zwei Tage getrocknet. Falls weitere *ex-situ* Untersuchungen der Elektroden erforderlich waren, wurden diese zur Beseitigung von Elektrolyt Rückständen mit einen geeigneten Lösungsmittel gewaschen, und anschließend über Nacht zum Entfernen der Lösungsmittelrückstände im Vakuum aufbewahrt.

3.1.4 *Ex-situ* Charakterisierungen

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Nicht nur die elektrochemische Charakterisierung neuartiger Elektrolyte ist von großer Bedeutung. Auch deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer Abscheide- und Zersetzungs-Produkte sowie deren gebildete kristallographische Struktur sind von großer Relevanz, da basierend auf diesen, mögliche Erkenntnisse über den Mechanismus der Metallabscheidung gewonnen werden können. Zur Vermeidung von eventuell möglichen Reaktionen der abgeschiedenen Produkte mit Feuchtigkeit oder anderen Bestandteilen aus der Umgebungsatmosphäre während des Messvorgangs, erfolgten die XRD-Messungen unter der Verwendung eines luftdichten Probenhalters. Dazu wurden die Elektroden in der Glovebox auf den Probenhalter mittels einer speziellen Knetmasse befestigt und anschließend unter der gegebenen inerten Atmosphäre in der Glovebox verschlossen. Daraufhin wurde der Probenhalter aus der Glovebox geschleust und in das Röntgendiffraktometer eingesetzt. Die Untersuchung der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten erfolgte im 2 θ-Bereich zwischen 10° und 60° für Calcium und 10° bis 90° im Fall für Magnesium mit einer Schrittweite von 0.02°. Die Messungen erfolgten an einem Röntgendiffraktometer AXS D8 Advanced der Firma Bruker mit einer Kupfer-Kα Strahlungsquelle der Wellenlänge $\lambda = 0.154$ nm, einen Nickel-Monochromator und einem energie-dispersiven Detektor LYNXEYE 2D.

Die Entdeckung der Röntgenstrahlen im Jahre 1895 durch W. C. Röntgen und deren Interferenzerscheinungen am Kristallgitter durch Max von Laue eröffneten die Möglichkeit der zerstörungsfreien Material- und Struktur-Analyse [149–152]. Die mittels einer Kupfer-Röntgenröhre erzeugte Röntgenstrahlung beinhaltet neben der charakteristischen Strahlung vom Kupfer (K_α und K_β) auch das dazugehörige Bremsspektrum. Durch die Verwendung eines Nickel-Monochromator werden alle Bestandteile aus dem Spektrum mit einer kleineren Wellenlänge als die K_α-Strahlung herausgefiltert. Diese

monochromatische Röntgen-Strahlung wird am Kristallgitter gebeugt und konstruktive Interferenz tritt nur dann auf, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist [153]:

$$2\ \mathrm{d}\sin\theta = \mathrm{n}\lambda. \tag{3.1}$$

mit d den Abstand der Netzebenen, θ Winkel des einfallenden Strahls = gebeugter Strahl, n die Beugungsordnung sowie λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung. Man erhält Beugungswinkel, die auf ein Gitter deuten, das spezifisch für verschiedene Verbindungen sein kann.

Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) mit Energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDS)

Die Elektroden wurden in der Glovebox mit einem leitfähigen, Kohlenstoff basierten Klebebands auf einen Alumium Probenhalter befestigt und mit Hilfe einer speziellen Transferkammer unter Inert-Atmosphäre in das Rasterelektronen-Mikroskop transferiert. Die REM-Aufnahmen wurden mit einen LEO 1530 VP Mikroskop mit einer Beschleunigungs-Spannung von 5 kV und Sekundär-Elektronen-Detektor durchgeführt.

Die Raster-Elektronenspektroskopie ist eine bedeutende Methode zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen [154, 155]. Dazu wird ein Elektronenstrahl auf die Festkörperoberfläche gerichtet, wobei als Elektronenquelle ein beheizbarer Wolframdraht (W) dient. Anschließend werden die Elektronen beschleunigt (1-30 keV). Über nachgeschaltete Magnetkondensatorlinsen sowie Magnetobjektivlinsen lässt sich der Messfleck auf der Probenoberfläche auf einen Durchmesser von 2-10 nm fokussieren [154]. Anschließend wird dieser Strahl von gebündelten Elektronen über die Probenoberfläche geführt und somit der eingegrenzte Bereich abgetastet. Dabei dringt der gerichtete Elektronenstrahl in die Oberfläche ein und diese Elektronen wechselwirken mit dem Festkörper (siehe Abb. 15). Zur Bildgebung wird die Anzahl der Zurückgestreuten Elektronen mit einen Detektor ermittelt und die Anzahl an Elektronen pro Bildpunkt ergibt ein Abbild der Probe. Die Analyse rückgestreuter Elektronen (BE) ergibt dabei einen Material-Kontrast und die sekundären Elektronen (SE) liefern eher ein Topographie-Kontrast. Ebenso regt der Elektronenstrahl dazu an, dass charakteristische Röntgenstrahlen von der Probe emittiert werden. Die Energie dieser Röntgenphotonen kann durch die Verwendung eines enerdispersiven Detektor bestimmt werden. Dabei werden im Detektor Elektronen-Lochpaare erzeugt, deren Anzahl proportional zur Energie des Röntgenphotons ist.

Auger-Elektronen-Spetroskopie (AES)

Die Aufnahme der Auger-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer PHI 660 Auger-Mikroskop. Dabei wurde LiB_6 als Filament mit einer Primär-Elektronenenergie von 5 keV verwendet.

Im ersten Viertel des zwanzigsten Jahrhunderts konnten durch die Exposition einer Probe mit Röntgenstrahlung, auf einer Fotoplatte Elektronen nachgewiesen werden [156]. Dieser Effekt des strahlungslosen Übergangs wurde bereits einige Jahre zuvor entdeckt wurde und wird neuerdings zu Ehren beider Entdecker als Auger-Meitner-Effekt bezeichnet [157]. Da diese Auger-Elektronen unmittelbar an der Probenoberfläche entstehen (4-50 Å) und elementspezifische Energien aufweisen, zählt die Auger-Spektroskopie zu den Oberflächenspezifischen und -sensitiven Messmethoden. Auger-Elekronen entstehen durch die Absorption von energiereicher Strahlung (hier: Elektronen) in einem Festkörper. Dazu wird ein Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Dazu werden aus einem beheizten Filament (Lanthanhexaborid (LaB_6)) Elektronen emittiert, die anschließend über eine angelegte Spannung (3-5 keV) auf die Probenoberfläche beschleunigt werden (siehe Abb. 15).

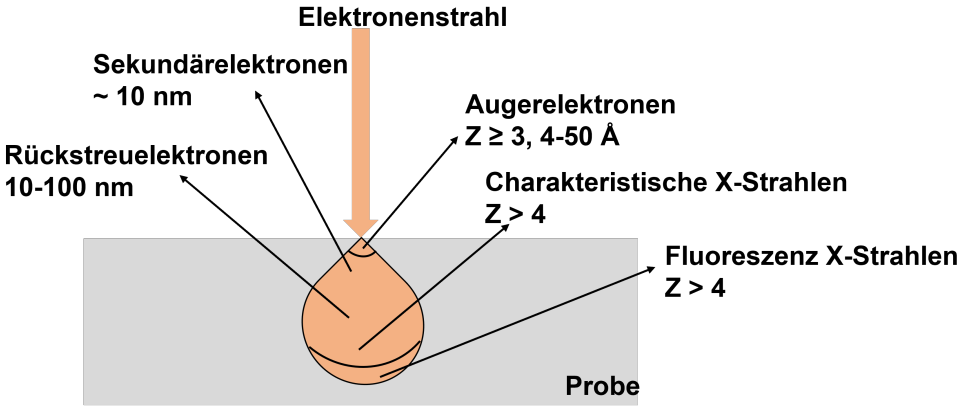


Abb. 15: Schematische Darstellung des Wechselwirkungsvolumen von einfallenden Elektronen mit mit dem Volumen der Probe. Nach [154, 158].

Die eindringenden Elektronen wechselwirken über Stoßprozesse mit dem Festkörper, wobei das Wechselwirkungsvolumen eine Birnen-Form einnimmt. Durch die Stoßprozesse kann ein Elektron aus der K-Schale herausgeschossen werden. Anschließend kann dieses Loch mit einem Elektron aus einem höher gelegenen Energieniveau (z.B. L-Schale) aufgefüllt werden. Die beim Rücksprung in das tiefer gelegene Energieniveau freiwerdende Energie kann dabei auf ein höher gelegenes Elektron übertragen werden. Die überschüssige Energie wird dann dazu genutzt das Atom zu verlassen. Dieses entstandene Elektron bezeichnet man als Augerelektron (siehe Abb. 16), dessen kinetische Energie elementspezifisch ist und z.B. mit einen Sekundärelektronenvervielfacher

(SEV) detektiert und analysiert werden kann.

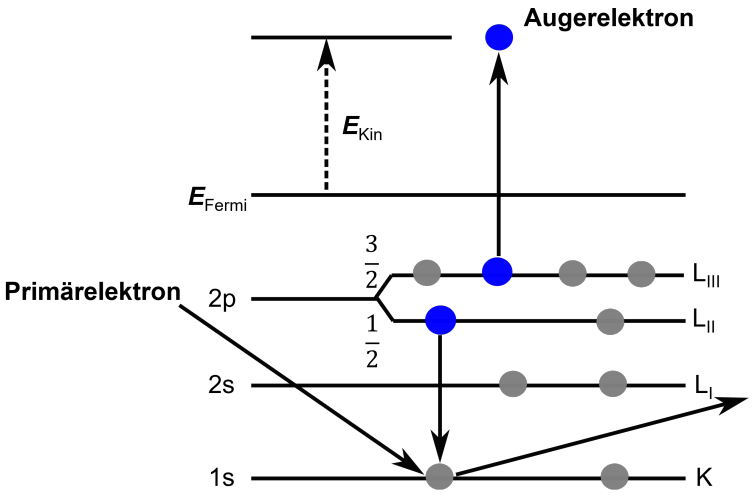


Abb. 16: Schematische Darstellung des Prinzips der Auger-Elektronenspektroskopie. Nach [158, 159].

Röntgen-Photo-Elektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden mit dem Gerät PHI Versaprobe 2 durchgeführt.
Bei der Röntgen-Photo-Elektronenspektroskopie werden mittels einer monofrequenten Röntgenstrahlung Elektronen aus dem Probenmaterial emittiert. Die Analyse derer erlaubt Rückschlüsse über die Zusammensetzung, Struktur und Oxidationszustand der Probe [154].

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Charakterisierung der Oberflächen-Topographie der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten erfolgte mittels AFM (Topometrix Explorer) mit einer Anfatec Steuerung. Dabei wurden Multi75GD-G Cantilever der Firma BudgetSensors© (Sofia, Bulgarien) verwendet. Der gewählte Scanbereich betrug 50x50 μm^2 mit einer Scangeschwindigkeit von 2 Hertz (Hz). Limitierende Probenfaktoren bei der Rastertunnel-Mikroskopie (STM) motivierten Binnig *et al.* zur Entwicklung der Rasterkraft-Mikroskopie [158, 160]. Diese Messmethode nutzt eine dünne Spitze, die sich an einem kraftempfindlichen sowie flexiblen Hebelarm (engl. *cantilever*) befindet. Die Annäherung dieses Hebelarms an die Probenoberfläche erfolgt über eine piezoelektrische Einheit (siehe dazu Abb. 17).

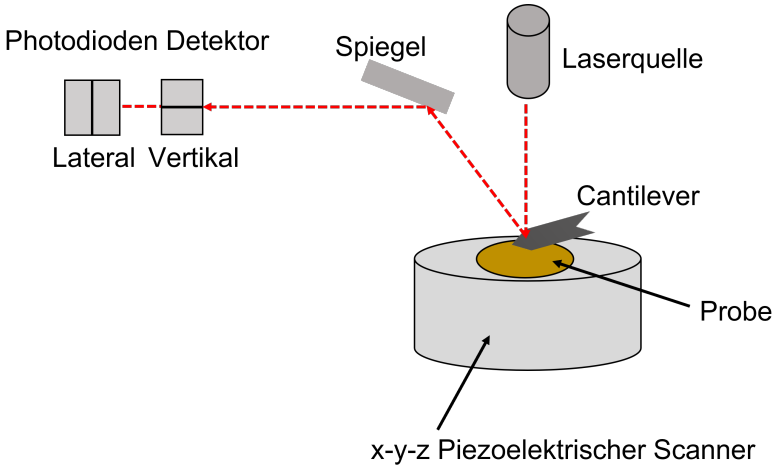


Abb. 17: Schematische Darstellung des Arbeitsprinzips der Rasterkraft-Mikroskopie. Adapted with permission from H. Takano, J. R. Kenseth, S.-S. Wong, J. C. O´Brien, M. D. Porter, Chem. Rev., 99 (1999) 2845. Copyright 1999 American Chemical Society.

Eine Wechselwirkung zwischen der Spitze des Hebelarms und der Probenoberfläche führt zur Auslenkung des Hebelarms. Diese Wechselwirkungen können von der Art her van-der-Waals, chemischer, magnetischer oder elektrostatischer Natur sein [158]. Dabei ist die Reichweite abhängig von der Art der Kraft und beträgt z.B. für elektrostatische Kräfte 100 nm und für Kontakt Kräfte 0.1 nm [158]. Die Detektion erfolgt über Photodioden, welche die Auslenkung des Lasers registriert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Charakterisierung erfolgte mit einen Bruker Avance III 400 MHz sowie 600 MHz. Einige Milligramm an Feststoff in einem deuterierten Lösungsmittel (THF-d8, CD_3CN) gelöst und etwa 500 μL dieser Lösung in einem NMR-Röhrchen überführt und die chemischen Verschiebungen in parts per million (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS, $Si(CH_4)_4$) als externer Standard bestimmt. Die Bestimmung der molekularen Masse erolgte mit der sogenannten Stalke Methode (ECC-DOSY [161]) mit THF-d8 als internen Standard und einem ledbgp2s Pulsprogramm. Die Messung von ASAP-HSQC-NMR-Spektren erfolgte mit dem Pulsprogramm wie in der Literatur beschrieben [162].

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR) hat sich über die letzten Jahrzehnte zu einer bedeutenden spektroskopisch-basierten Analysetechnik zur Identifikation chemischer Verbindungen etabliert [163–165]. Das physikalische Prinzip beruht auf der Wechselwirkung vom Eigendrehimpuls J des Atomkerns mit dem angelegten Magnetfeld B_0. Wie der Elektronenspin ist auch der Eigendrehimpuls der Kerne gequantelt [166, 167]:

$$J = \sqrt{I(I+1)}\hbar. \tag{3.2}$$

Hierbei ist I die Kernspinquantenzahl, welche Null, halb- oder ganzzahlig ist, und $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum. Für den ^{25}Mg-Kern beträgt die Kernspinquantenzahl $I = 5/2$ und für ^{43}Ca ist $I = 7/2$ [167]. Weil bewegte elektrische Ladungen ein Magnetfeld erzeugen, bedeutet das, dass Kerne mit einer Kernspinquantenzahl $\neq 0$ ein magnetisches Moment μ besitzen [166, 167]:

$$\mu = \gamma J. \tag{3.3}$$

Hierbei entspricht μ den magnetischen Moment und γ dem gyromagnetischen Verhältnis. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfelds ist die Orientierung der Kerne rein zufällig. In Gegenwart eines Magnetfelds kommt es zur Ausrichtung und Präzession der Kerne in Richtung des angelegten Magnetfelds J_z mit genau $(2I+1)$ möglichen Orientierungsmöglichkeiten, wobei z der Richtung des angelegten Magnetfelds entspricht (siehe Abb. 18).

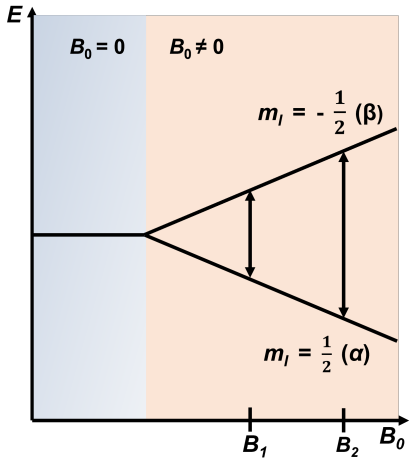


Abb. 18: Schematische Darstellung der Aufspaltung eines Kerns mit $I = 1/2$ in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Wobei $B_2 > B_1$ ist. Nach [154, 167].

Für einen Kern mit der Kernspinquantenzahl $I = 1/2$ ergeben sich somit (2(1/2)+1) Orientierungsmöglichkeiten im Magnetfeld. $m_l = 1/2$ wird auch als α und m_l = -1/2 als β bezeichnet. Ebenfalls aus der Abb. 18 ersichtlich, ist der energetische Unterschied zwischen einer parallelen (α) sowie antiparallelen (β) Spin-Anordnung. Entspricht die Frequenz des angelegten Magnetfelds der Larmor-Frequenz, wobei der Energieunterschied zwischen dem α- und β-Zustand identisch mit der Larmor-Frequenz ist, mit welcher der Kern in Feldrichtung präzisiert, so kommt es zur Resonanzbedingung. Bei dieser gehen die α-Spins über in den β-Zustand [168]. Bei den heutigen verwendeten NMR-Geräten werden nicht einzelne Frequenzen, sondern ein Frequenzband für die

Anregung genutzt. Damit werden alle Kerne, bei welchen die Resonanzbedingung erfüllt ist, simultan angeregt. Die Präzession bleibt nach den Abschalten des Magnetfelds erhalten und induziert in der Empfängerspule eine Spannung, aus welcher durch eine anschließende Fourier-Transformation das NMR-Spektrum generiert wird. Die entsprechenden Resonanzfrequenzen werden allerdings auf einen Referenzkern bezogen und man bezeichnet diese Standardisierung auch als chemische Verschiebung δ. In der Regel ist das Bezugssystem Tetramethylsilan $Si(CH_3)_4$. Die chemische Verschiebung berechnet sich dabei wie folgt [168]:

$$\delta = \frac{f_{\text{Probe}} - f_{\text{Referenz}}}{f_{\text{Referenz}}} \cdot 10^6 \text{ppm}, \tag{3.4}$$

f_{Probe} entspricht dabei der Resonanzfrequenz der Probe und $f_{Referenz}$ der Resonanzfrequenz des Referenzkerns.

Ramanspektroskopie

Die Raman-Charakterisierung erfolgte mit einen Renishaw inVia Raman-Mikroskop.

Während seiner Mittelmeerreise durch "*das tiefe Blau der Adria inspiriert*"[169], veranlassten Chandrasekhara V. Raman nach seiner Rückkehr nach Kalkutta, dieses Phänomen näher zu untersuchen. Er beobachtete "*bei der Streuung monochromatischen Lichts in Flüssigkeiten, daß neben der Linie des eingestrahlten Lichts noch schwache Nebenlinien anderer Frequenzen auftraten*"[169]. Diese Frequenz-Aufspaltung wird durch inelastische Streuung eines Photons mit Molekülen verursacht. Heutzutage verwendet man eine Laserquelle, welche einen monochromatischen Strahl erzeugt, der auf eine Probe gestrahlt wird. Die eingestrahlten Photonen ($h\nu_{ex}$) können an den Molekülen elastisch und inelastisch gestreut werden. Für den Fall einer elastischen Rayleigh-Streuung bleibt der Energie des Photons unverändert. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der inelastischen Streuung ein Energie Austausch, wobei das Photon Energie vom Molekül aufnehmen (anti-Stokes) oder an das Molekül abgegeben werden kann (Stokes) (siehe Abb. 19).

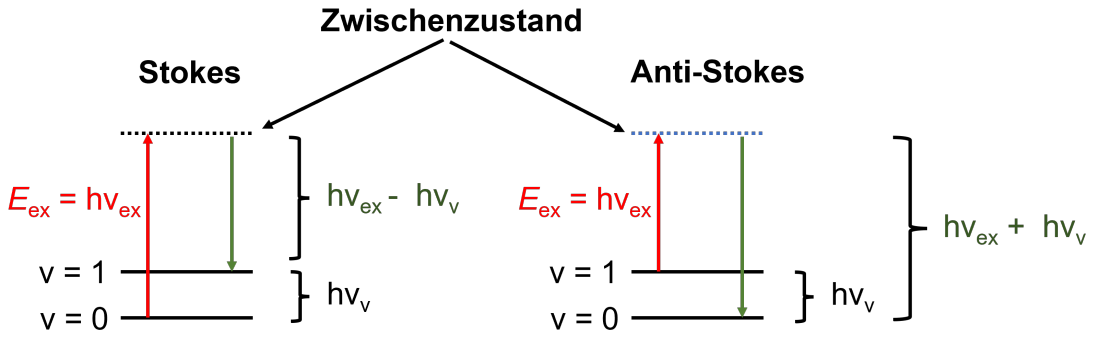


Abb. 19: Schematische Darstellung des Prinzips der Ramanspektroskopie. Modifiziert nach [154]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1996, 2013.

Maßgebend für die Ramanaktivität eines gegebenen Moleküls ist dessen Polarisierbarkeit. Unter dieser versteht man, wie einfach ein elektrisches Feld im Molekül oder Atom ein Dipolmoment induzieren kann. Zur Entfernung der Anregungswellenlänge aus dem gestreuten Licht wird dieses durch einen optischen Filter geleitet. Die intensive Rayleigh-Streuung wird von der weniger intensiven Raman-Streuung durch optische Gitter getrennt. Anschließend gelangen diese Strahlen auf ein ladungsgekoppeltes Bauteil (CCD), welches die Intensität ermittelt.

3.2 Methoden

3.2.1 Elektrochemische Charakterisierungen

Chronoamperometrie (CA)

Die Chronoamperometrie (CA) bezeichnet eine Potentialsprungmethode, bei welcher ausgehend von einen Anfangspotential (E_1) die Änderung zum Endpotential (E_2) sprunghaft erfolgt. Anschließend wird diese Endpotential konstant gehalten. Dabei reagiert die oxidierte Spezies (S_{ox}) beim Erreichen des Potentials (E_2) vollständig zu der reduzierten Form (S_{red}) (siehe dazu Gleichung 3.5 und Abb. 20)

$$S_{ox} + e^- \rightarrow S_{red}. \tag{3.5}$$

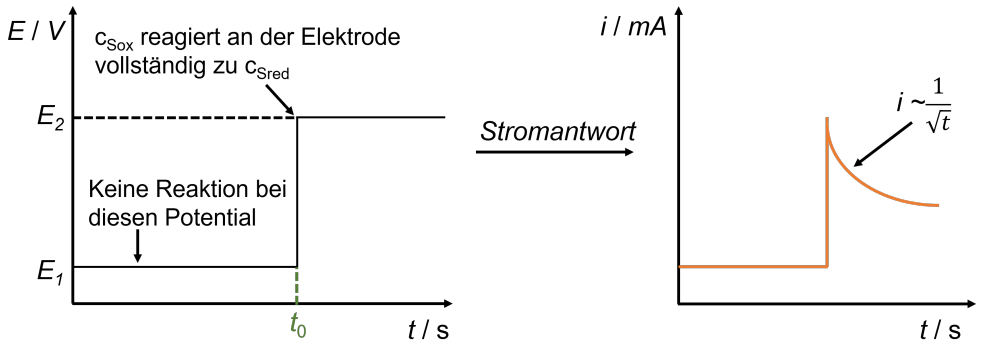


Abb. 20: Schematische Darstellung des Prinzips der Chronoamperometrie. Nach [101, 132].

Trägt man den Strom als Funktion der Zeit auf, erkennt man, dass der Strom beim Erreichen des Endpotentials (E_2) abklingt [170]. Dieser Abfall lässt sich durch die Diffusionslimitierung im Massentransport der oxidierten Spezies (S_{ox}) hin zur Elektrode erklären. Dieser Transport lässt sich mit dem zweiten Fick´schen-Gesetz beschreiben

$$\frac{\partial c_{ox}(x)}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}(x)}{\partial x^2}. \tag{3.6}$$

Löst man diese partielle Differentialgleichung für den Fall, dass die Konzentration an der Elektrode 0 ist, erhält man für den Strom als Funktion der Zeit die sogenannte Cottrell-Gleichung [171]:

$$i(t) = \frac{nFAc_{ox}^{0}\sqrt{D_{ox}}}{\sqrt{\pi t}}. \tag{3.7}$$

Dabei beschreibt der Nenner in der Cottrell-Gleichung die zeitliche Entwicklung der Diffusionsschicht ins *bulk*-Volumen des Elektrolyten. Aus Gleichung 3.7 erhält man durch Umformung mit folgender Gleichung

$$\frac{1}{i^2} = \frac{\pi t}{n^2F^2A^2c_{ox}^{0^2}D} \tag{3.8}$$

einen direkten Zugang zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, indem man $\frac{1}{i^2}$ gegen t grafisch aufträgt. Die Chronoamperometrie kann aber nicht nur zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten verwendet werden, sondern auch für die elektrochemische Metallabscheidung. Die abgeschiedenen Schichten werden anchließend mittels *ex-situ* Analysemethoden charakterisiert. Desweiteren wurden die Strom-Zeit-Kurven zur Bestimmung des Abscheide-Mechanismus nach Scharifker-Hills verwendet [138].

Zyklische Voltammetrie (CV)

Bei den an der Grenzfläche einer Elektrode stattfindenden Prozessen handelt es sich in der Regel um Elektronenübertragungsreaktionen von oder hin zur Elektrode selbst. Diese lassen sich mit zyklischer Voltammetrie detailliert untersuchen [69, 71, 172, 173]. Man bezeichnet diese elektrochemische Untersuchungsmethode auch als die Spektroskopie der Elektrochemie [174]. Bei der CV wird an die Arbeitselektrode (AE) eine sogenannte Dreiecksspannung angelegt. Dabei wird das Potential der Arbeitslektrode, ausgehend einen Ausgangspotential (E_{Start}), mit einer Vorschubgeschwindigkeit $\frac{dE}{dt}$ bis zum Erreichen eines Potentialmaximums (E_λ) linear verändert. Bei diesem ändert sich die Richtung der Vorschubgeschwindigkeit und das Potential kehrt zu seinem Ausgangspotential zurück. Der Verlauf des Potentials bis zum Erreichen des Umkehrpunkt (t_λ) lässt sich wie folgt beschreiben, wobei v der Vorschubgeschwingigkeit entspricht [69]:

$$E = E_{Start} + vt. \tag{3.9}$$

Entsprechend gilt dann, nach Richtungsumkehr der Vorschubgeschwindigkeit [69]:

$$E = E_{Start} + 2vt_\lambda - vt. \tag{3.10}$$

Abb. 21 veranschaulicht das Prinzip einer solchen Dreiecksspannung.

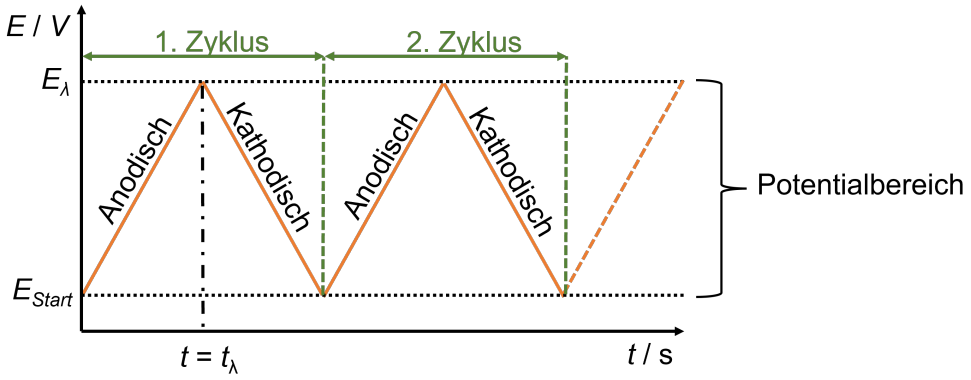


Abb. 21: Schematische Darstellung des Prinzips der Zyklovoltammetrie durch das Anlegen einer sogenannten Dreiecksspannung. Nach [104, 129].

Eine Auftragung der Strom-Spannungskuren (*I*-*E*) ergibt dann das typische Zyklovoltammogramm. Dessen Form ist für jedes Elektrolytsystem charakteristisch und erlaubt qualitative und quantitative Rückschlüsse über den an der Elektrode stattfindenden elektrochemischen Prozess zu ziehen. Befindet sich im Elektrolyten evtl. nur eine elektrochemisch aktive Spezies in ihrer oxidierten Form (ox), so wird diese unter kathodischer Polarisierung zur Elektrode diffundieren und durch einen Elektronenübertrag in die reduzierte Form (red) umgewandelt. Der Massentransport lässt sich dabei mit Hilfe des zweiten Fick´schen-Gesetz beschreiben,

$$\frac{\partial c_{\mathrm{ox}}(x)}{\partial t} = D_{\mathrm{ox}} \frac{\partial^2 c_{\mathrm{ox}}(x)}{\partial x^2}. \tag{3.11}$$

Mit Verwendung der Laplace-Transformation und geeigneter Randbedingungen ergibt sich somit die Randles-Ševčik-Gleichung zur Berechnung des Strommaximums bei einem ungehemmten Ladungsdurchtritt [69, 175–177]:

$$j_{\mathrm{p}} = 2,69 \cdot 10^5 z^{3/2} D_{\mathrm{ox}}^{1/2} c_{\mathrm{ox}}^0 v^{1/2}. \tag{3.12}$$

Dabei entspricht z der Anzahl an übertragenen Elektronen, D dem Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies, c der Konzentration der elektroaktiven Spezies im Volumen des Elektrolyten und v der Vorschubgeschwindigkeit. Entsprechend findet man für einen gehemmten Ladungsdurchtritt [69]:

$$j_{\mathrm{p}} = 3,01 \cdot 10^5 z^{3/2} \alpha^{1/2} D_{\mathrm{ox}}^{1/2} c_{\mathrm{ox}}^0 v^{1/2}. \tag{3.13}$$

Darüber hinaus lässt sich aus einem Zyklovoltammogramm die Überspannung der elektrochemischen Metallabscheidung, ein Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die ablaufenden Redoxprozesse und darüber hinaus, Erkenntnisse über die Langzeitstabilität ermitteln.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einleitung

Die eingehende Untersuchung über das Passivierungsverhalten Erdalkali-basierter Metallelektroden (Mg, Ca) in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln durch Aurbach *et al.*, ebnete den Weg für unser heutiges Verständnis im Umgang mit diesen [22]. Einzig die Befähigung in einer effizienten Metallabscheidung ist für unseren heutigen Stand der Forschung, nicht mehr ausreichend zur Generierung eines tiefgründigen Verständnis in der Elektrochemie Erdalkali-basierter Elektrolyte. Die enge Vernetzung zur Theorie und Synthese wird somit immer relavanter [79, 80, 178]. Nebst einem atomistischen Verständnis bzgl. der Elementarschritte für die Metallabscheidung sind Strukturaufklärungen für die im Elektrolyten gebildeten elektrochemisch aktiven Spezies ebenso essenziell [179, 180]. Erste Schritte in diese Richtung konnten durch die intensive Untersuchung an Hauser-basierten Elektrolyten gegeben werden [34, 36, 181]. Durch die Zugabe Chlorid-basierter Salze in günstigen Stöchiometrischen Verhältnissen können die elektrochemischen Eigenschaften wie z.B. die Elektrolytleitfähigkeit und die anodische Stabilität signifikant verbessert werden. Unerwarteterweise, richtet sich derzeit der Fokus ausschließlich auf Chlorid-basierte Elektrolyte, Lewis-Säuren und additive Zusätze [182]. In enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Westerhausen vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena sowie der Arbeitsgruppe Jacob vom Institut für Elektrochemie der Universität Ulm konnte eine neue potentielle Materialklasse für die Anwendung in *post*-Lithium basierten Energiespeichern, identifiziert und synthetisiert werden. Ebenfalls konnte aufgezeigt werden, dass der Ersatz von Chlor durch Brom die Elektrolyt Leistungsfähigkeit drastisch verbessert. Abb. 22 veranschaulicht, die in enger Zusammenarbeit entwickelten, neuartigen Mg-basierten Elektrolyte.

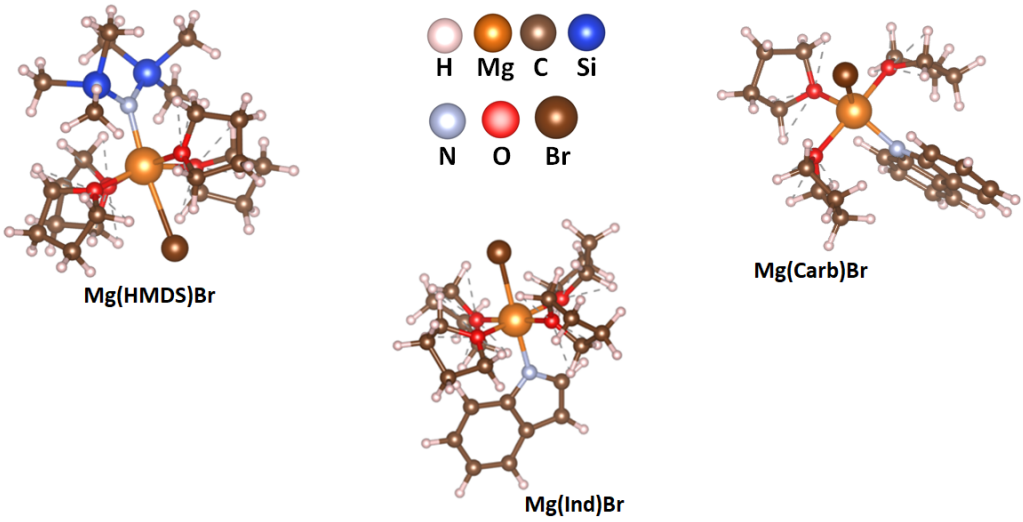


Abb. 22: Strukturübersicht für die entwickelten, neuartigen Magnesium Elektrolyte. Mg(HMDS)Br entspricht dem Hauser-basierten, Mg(Ind)Br dem Indolyl-basierten und Mg(Carb)Br dem Carbazolyl-basierten Elektrolyten entsprechen. Die Struktur wurde mittels COSMO simuliert und von Florian Fiesinger vom Institut für Elektrochemie der Universität Ulm zur Verfügung gestellt. Die Visualisierung der simulierten Strukturen erfolgte mit der kristallographische Software VESTA[74].

Diese neuartigen Elektrolytsysteme lassen sich durch eine *in-situ* Grignard Metallierungs Methode (*i*-GMM), im Eintopfverfahren herstellen [183, 184]. Abb. 23 und 24 visualisiert dabei, die durch NMR-Strukturaufklärung detektierten Spezien [20]. Diese ermittelten homo- und herteroleptischen Moleküle unterliegen dabei einen Schlenk-Gleichgewicht dessen Lage eine Elektrolytabhängigkeit aufweist [20, 33].

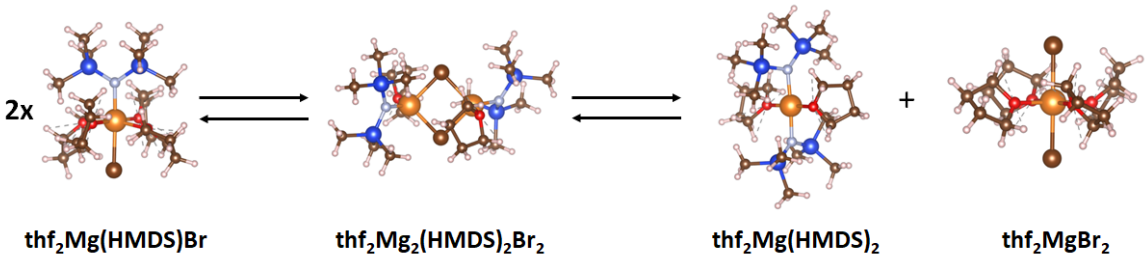


Abb. 23: Veranschaulichung des im Mg(HMDS)Br-basierten Elektrolyten vorliegenden Schlenk-Gleichgewichts, mit den entspechenden homo- und herteroleptischen Spezies. Die Strukturen wurden mittels COSMO simuliert und von Florian Fiesinger vom Institut für Elektrochemie der Universität Ulm zur Verfügung gestellt. Die Visualisierung der simulierten Strukturen erfolgte mit der kristallographische Software VESTA [74].

Unter der Anwendung des impliziten Lösungsmittel-Modell COSMO konnten die jeweiligen Solvatisierungsenergien ermittelt werden [185]. Für die Ermittlung der Lage des Gleichgewichts, wurden die Solvatisierungsenergien theoretisch bestimmt und miteinander verglichen. So kann z.B. für den Indolyl-basierten Elektrolyten gezeigt werden, dass die beiden Mg(Ind)Br Moleküle um 16 kJ mol^{-1} thermodynamisch begünstigter sind, verglichen mit den beiden Edukten $MgBr_2$ sowie $MgInd_2$. Damit sollte das im Indolyl-basierten Elektrolyten vorliegende Schlenk-Gleichgewicht zugunsten der heteroleptischen Verbindung (Mg(Ind)Br) verschoben sein. Dieser theoretisch vorhergesagte Befund, konnte durch die NMR Ergebnisse experimentell bestätigt werden. Die Identifikation dieser im Elektrolyten vorliegenden Gleichgewichte, ist essenziell, da diese die Elektrochemische Performance maßgeblich beeinflussen [20, 178, 186, 187].

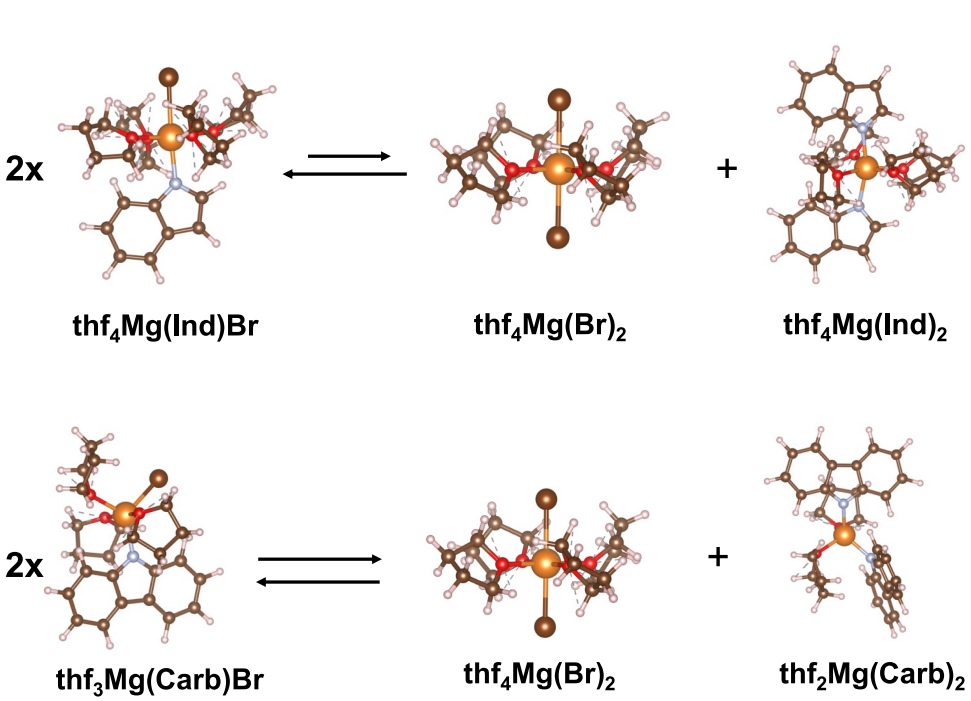


Abb. 24: Veranschaulichung des im (a) Mg(Ind)Br-basierten und (b) Mg(Carb)Br-basierte Elektrolyten vorliegenden Schlenk-Gleichgewicht, mit den entspechenden homo- und herteroleptischen Spezies. Die Strukturen wurden mittels COSMO simuliert und von Florian Fiesinger vom Institut für Elektrochemie der Universität Ulm zur Verfügung gestellt. Die Visualisierung der simulierten Strukturen erfolgte mit der kristallographische Software VESTA [74].

4.2 Charakterisierung Magnesium-Hauser-basierte Elektrolyte

4.2.1 Elektrochemische Charakterisierung

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse für den Mg(HMDS)-Br basierten Elektrolyten aufgezeigt werden. Abb. 25 zeigt die elektrochemische Überprüfung hinsichtlich einer Kompatibilität mit einer Mg-Anode sowie die Ermittlung der anodischen Stabilität für diese nicht Literatur bekannten, HMDSBr-basierten Elektrolyte.

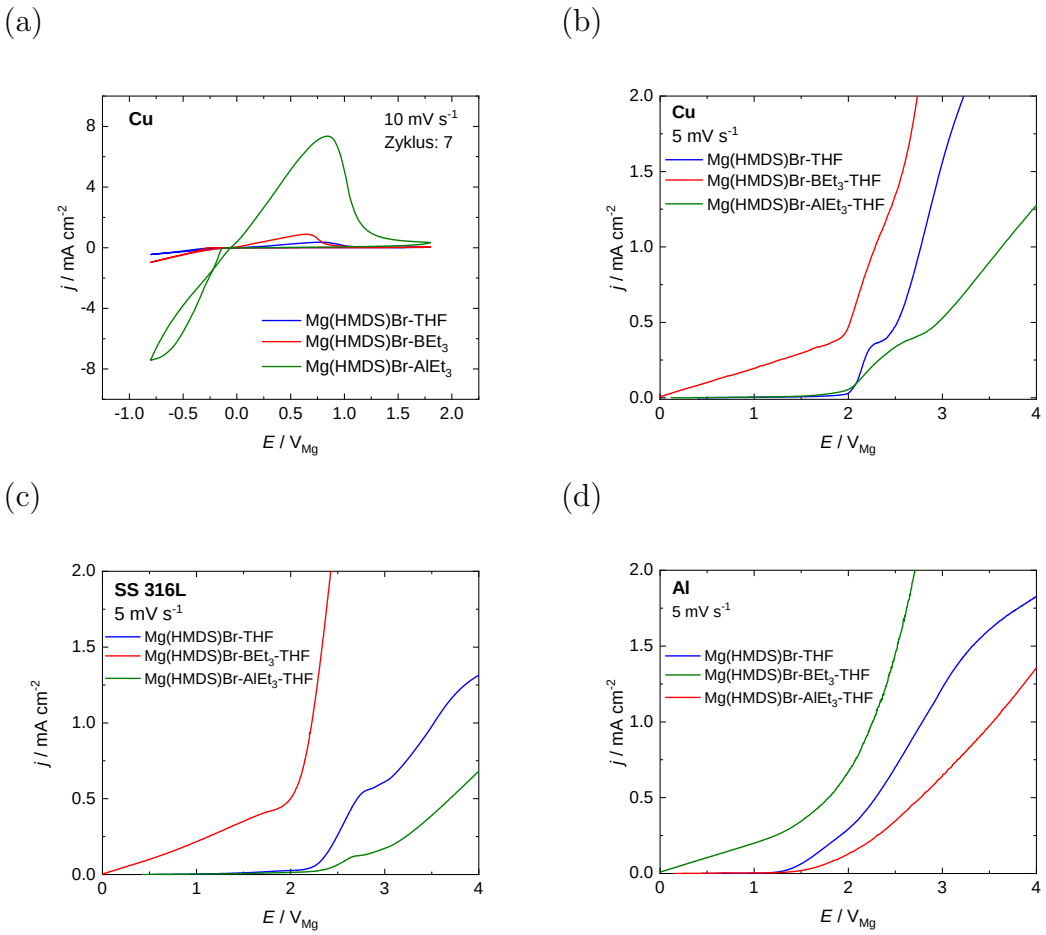


Abb. 25: (a) Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Magnesium aus einem 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF (blau), 0.5 M Mg(HMDS)Br – BEt_3-THF (rot), 0.5 M Mg(HMDS)Br – $AlEt_3$-THF (grün) basierten Elektrolyten auf einer Cu Elektrode. Gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE. Lineare Sweep-Voltammetrie der korrespondierenden Elektrolyte an einer (b) Cu, (c) SS 316L und (d) Al Elektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit vo 5 mV s^{-1}, ebenfalls im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE.

Die Zugabe der halogen-freien Lewis-Säuren Triethylboran (BEt_3) und Triethylaluminium ($AlEt_3$, TEA) führt dazu, dass die Peakstromdichten für die Abscheidung und Auflösung von Mg deutlich zunehmen. Eine solche Zunahme ist dabei insbesondere bei Triethylaluminium festzustellen (siehe Abb. 25). Diese Änderung in der Elektrolyt Eigenschaft lässt Schlussfolgern, dass die Gegenwart dieser Lewis-Säuren Auswirkungen auf die gebildete elektrochmisch aktive Spezies hat. Insbesondere lässt sich dies beim Betrachten der ermittelten Werte für den Diffusionskoeffizienten und der Elektrolytleitfähigkeit erkennen (siehe Abb.26 a-b). Die gebildete Spezies, hervorgerufen durch die Lewis-Säure TEA, zeigt dabei eine außergewöhnliche Befähigung zur Verbesserungen der Elektrolyteigenschaften und führt zu einen zehnfach höheren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Mg(HMDS)Br. Durch die entsprechende Untersuchung dieser Elektrolyte mittels NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass in den Elektrolyten Schlenk-ähnliche Gleichgewichte vorliegen, abhängig von der jeweiligen Elektrolytformulierung [20].

(a) (b)

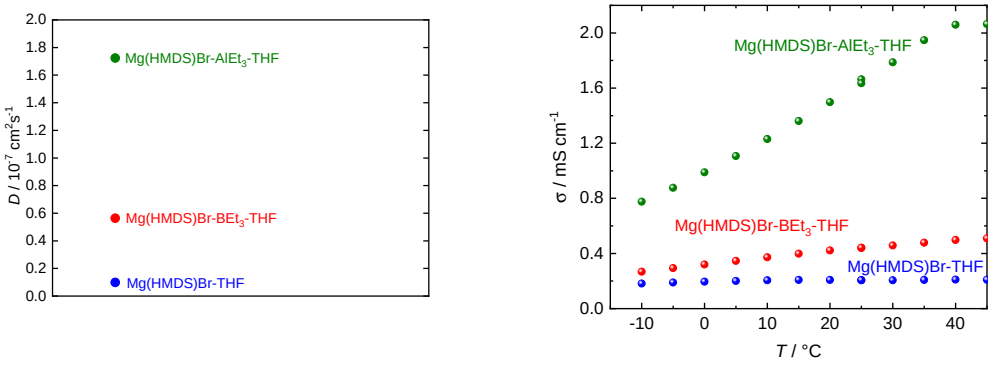


Abb. 26: (a) Ermittelte Diffusionskeoffizienten für 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF (blau), 0.5 M Mg(HMDS)Br – BEt_3-THF (rot), 0.5 M Mg(HMDS)Br – $AlEt_3$-THF Elektrolyten (grün) aus Galvanostatischen Messungen. (b) Die zu den Elektrolyten korrespondierenden Leitfähigkeiten. Aus [20] modifiziert mit Genehmigung von ©2020 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Im Falle von Mg(HMDS)Br liegt ein komplexes Schlenk-ähnliches Gleichgewicht vor und die Zugabe der Lewis-Säuren führt zur Bildung einer ionischen Spezies. Die Hauser-Base (HMDS) bildet mit der jeweiligen Lewis-Säure einen ionischen Komplex der Form $(HMDS – BEt_3)^-$ bzw. $(HMDS – AlEt_3)^-$ mit dem entsprechenden Gegenion $(MgBr)^+$. Das Vorhandensein einer solchen ionischen Spezies erklärt den Trend in den verbesserten Elektrolyteigenschaften. Diese gebildeten ionischen Spezien sollten Auswirkungen auf die Metallabscheidung haben. Aus diesem Grund wurde das Keimwachstum mittels der Scharifker-Hills Asuwertung untersucht. Abb. 27 zeigt die dimensionslo-

se Darstellung der experimentellen Ergebnisse in Verbindung mit den theoretischen Modellen für ein zwei- und dreidimensionales Keimwachstum für zwei unterschiedliche Potentiale (-1.0 V und -1.25 V *vs.* Mg-Referenz). Für ein Potential von -1.0 V ist der Verlauf der experimentellen Werte identisch mit dem theoretischen Modell für ein 3D-instantanes Keimwachstum unter Diffusionslimitierung. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass eine Änderung im Potential zu einem Wechsel im Abscheidemechanismus führen kann. Die aus der Scharikfer-Hills Darstellung ermittelten Modelle können durch eine linearisierte Strom-Zeit Auftragung des Anfangsstadiums der Keimbildung überprüft werden. Auf Cu scheint die Metallabscheidung von Mg einem 3D-instantanen Keimwachstum zu folgen, zumindest für das Anfangsstadium der Keimbildung (siehe im Anhang Abb. 93).

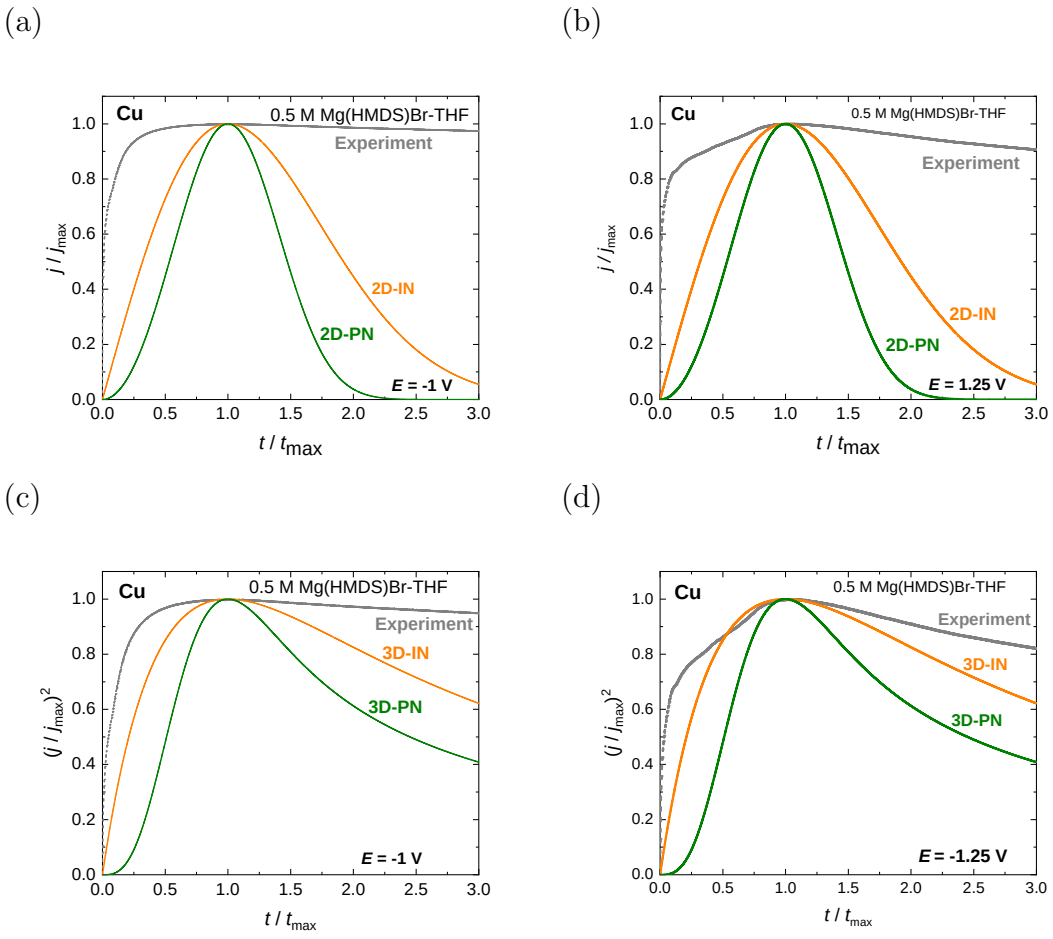


Abb. 27: Dimensionslose Darstellung $(j/j_{max})^2$ *vs.* (t/t_{max}) der Strom-Zeit-Transienten für die Abscheidung von Magnesium auf Cu für -1.0 V (a) und (c) und -1.25 V (b) und (c) gemeinsam mit den theoretischen Modellen für ein 2D- sowie für ein 3D-Keimwachstum. Verwendeter Elektrolyt: 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE.

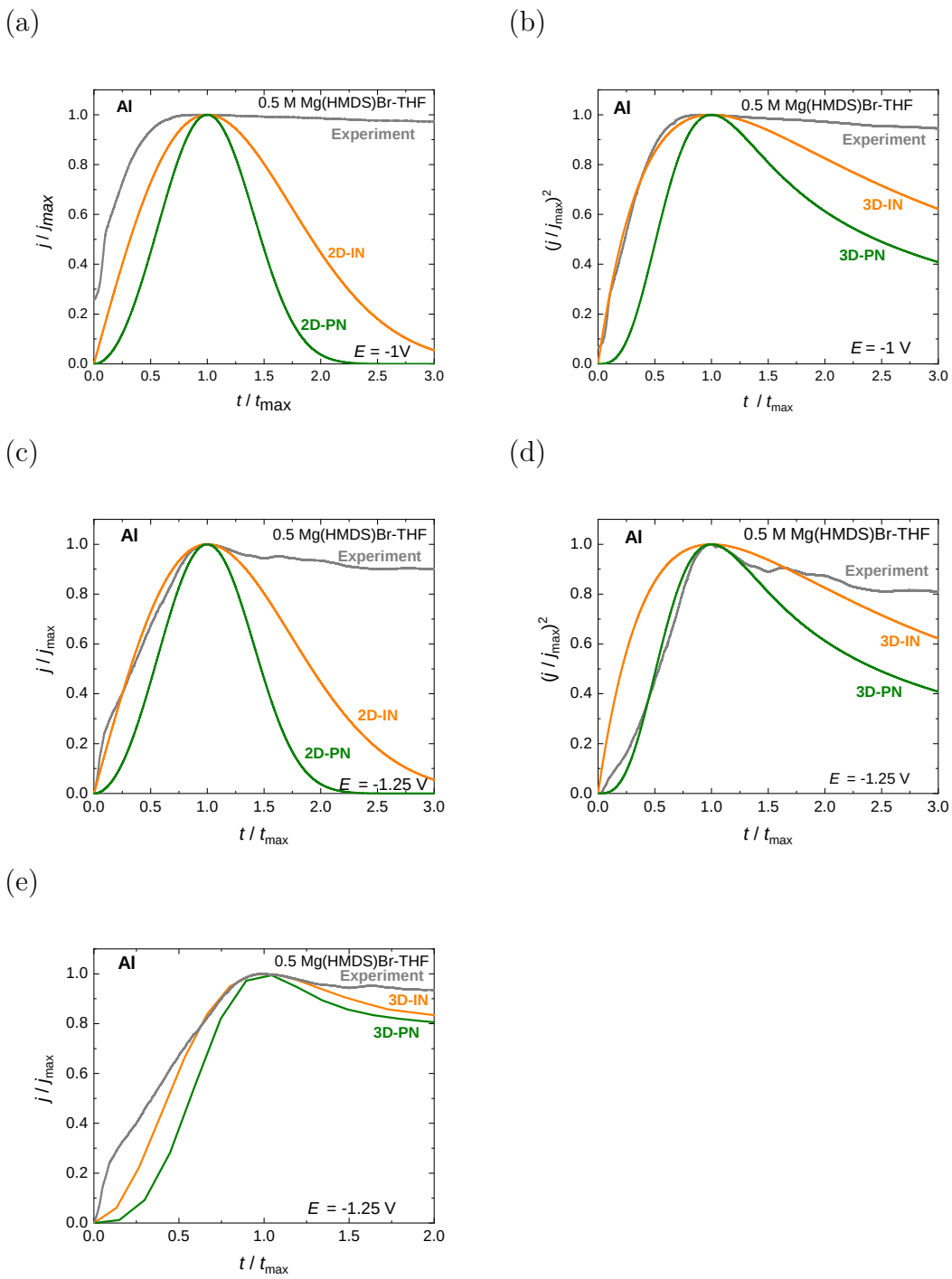


Abb. 28: Dimensionslose Darstellung $(j/j_{max})^2$ *vs.* (t/t_{max}) der Strom-Zeit-Transienten für die Abscheidung von Magnesium auf Al aus einem 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF basierten Elektrolyten, für zwei verschiedene Potentiale (-1 V und -1.25 V). Strom-Zeit-Transient für ein (a) 2D-Keimwachstum unter Diffusionslimitierung (-1 V), (b) ein 2D-Keimwachstum unter Diffusionslimitierung (-1.25 V), (c) ein 2D-Keimwachstum unter Diffusionslimitierung (-1.25 V), (d) ein 3D-Keimwachstum unter Diffusionslimitierung und (e) ein 3D-Keimwachstum unter kinetischer Kontrolle (-1.25 V), jeweils mit den theoretischen Modellen dargestellt. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Al als AE.

Ein identischer Mechanismus für das Keimwachstum wird ebenfalls für die Potentiale -350 mV, -500 mV, -750 mV sowie -1.0 V (*vs.* Mg-Referenz) auf Al beobachtet (siehe Abb. 28). Beim Potential von -1.25 V kann diese Schlußfolgerung allerdings nicht so einfach getroffen werden. Denn aus der Abb. 94 lassen sich für das Potential von -1.25 V zwei ähnliche Bestimmtheitsmaße R^2 für zwei unterschiedliche Grenzbetrachtungen identifizieren (kinetisch und diffusionskontrolliert). Abb. 29 veranschaulicht die Untersuchung hinsichtlich der Lanzeitstabilität gegenüber einer Mg-Anode mittels galvanostatischer Messungen bei einer konstanten Stromdichte von $j = 0.6$ mA cm^{-2}. Alle drei Elektrolyte weisen ein konstantes Potential-Zeit Verhalten auf. Unerwarteterweise, ist zur Aufrechterhaltung des angelegten konstanten Stroms, ein größere Überspannung für den Mg(HMDS)Br – BEt_3 – THF-basierten Elektrolyten erforderlich, als für den ohne Lewis-Säuren. Dies könnte daran liegen, dass sich im HMDSBr – BEt_3-basierten Elektrolyten, möglicherweise Passivierungsschichten auf der Mg-Anode bilden.

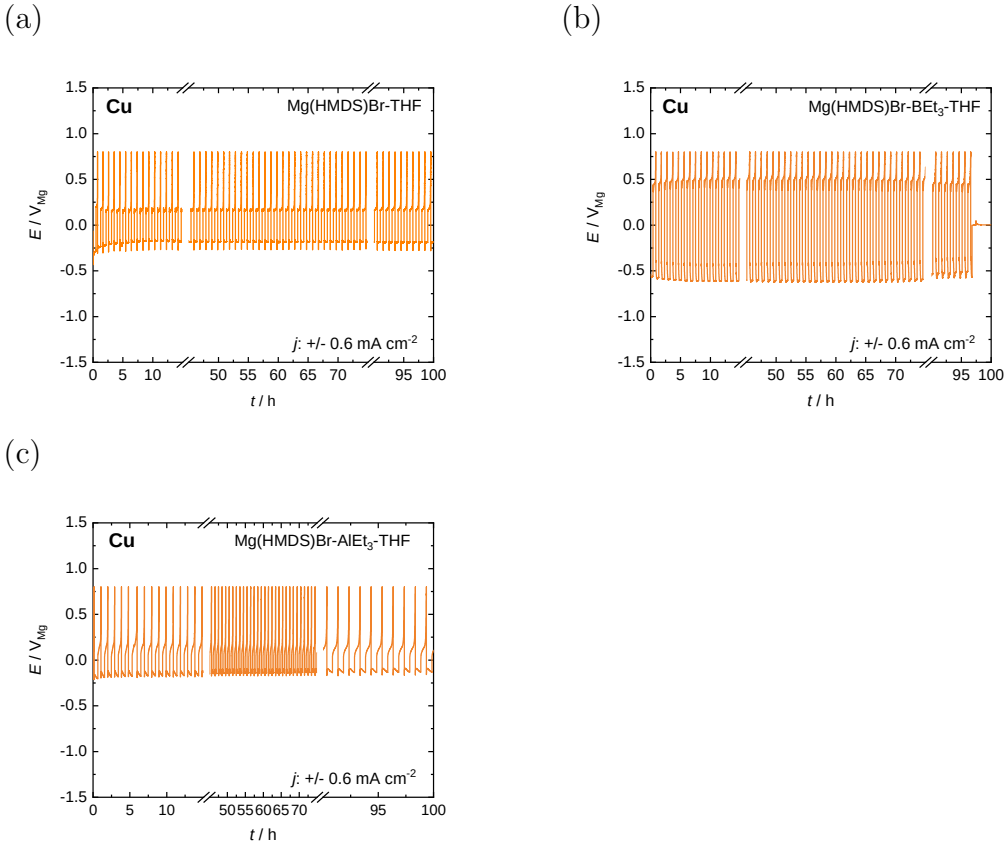


Abb. 29: Chronopotentiometrie für 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF basierte Elektrolyte. (a) Mg(HMDS)Br-THF, (b) Mg(HMDS)Br – BEt_3 – THF, (c) Mg(HMDS)Br – $AlEt_3$ – THF mit einer Stromdichte von $j = 0.6$ mA cm^{-2}. Als zeitliche Limitierung wurden 30 min für die Metallabscheidung und als Abschaltpotentail von 0.8 V für die Metallauflösung festgelegt. Gemessen in Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Cu als AE.

4.2.2 *Post-Mortem*-Analyse

Eine morphologische Untersuchung der elektrochemisch abgeschiedenen Mg-Schichten erfolgte mittels SEM. Abb. 30a-c zeigt die *ex-situ* SEM-Aufnahmen nach erfolgter Mg-Abscheidung. Diese weisen einen strukturellen Unterschied auf. Eine Abscheidung von Mg aus einem Mg(HMDS)Br-basierten Elektrolyten erfolgt dabei in kompakten Schichten mit einer globularen Struktur (siehe Abb. 30a). Hingegen scheidet sich Mg aus den Lewis-Säure basierten Elektrolyten uneinheitlich ab (siehe Abb. 30b-c). Abb. 31 zeigt das Röntgendiffraktogramm der auf Cu abgeschiedenen Mg-Schichten. Die dabei auftretenden Beugungsreflexe lassen sich eindeutig Mg und den Elektrodenmaterial (Cu) zuordnen [188].

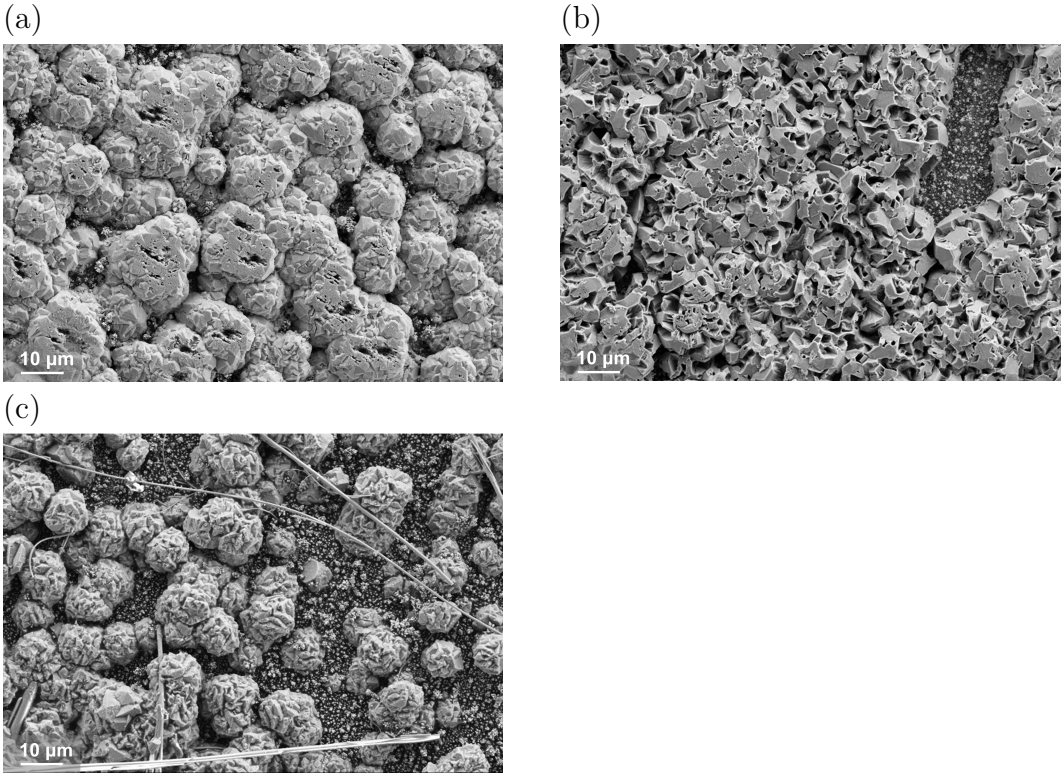


Abb. 30: SEM-Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedener Mg-Schichten aus (a) 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF, (b) 0.5 M Mg(HMDS)Br – BEt_3 – THF und (c) 0.5 M Mg(HMDS)Br – $AlEt_3$ – THF basierten Elektrolyten. V = 3.000x. Erhalten durch Chronoamperometrie bei einem Potential von -250 mV gegen Mg-Referenz und einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Cu als AE. Aus [20], Abdruck mit Genehmigung von ©2020 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

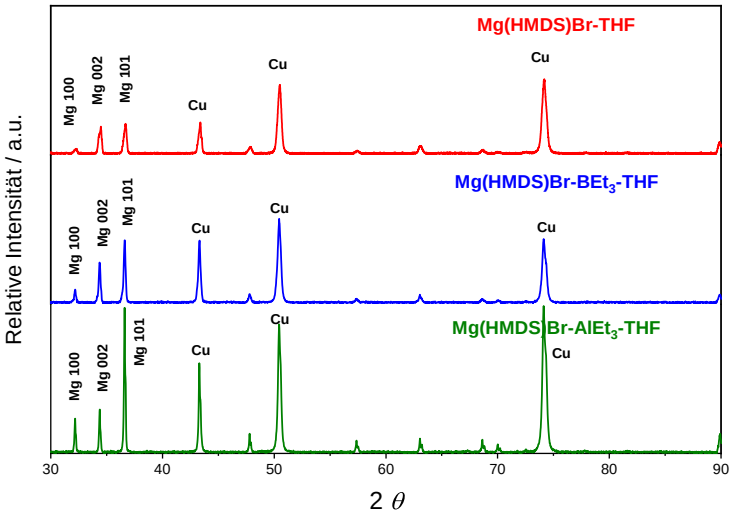


Abb. 31: Röntgendiffraktogramm abgeschiedener Mg-Schichten aus Mg(HMDS)Br-basierten Elektrolyten. 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF (rot), 0.5 M Mg(HMDS)Br – BEt_3 – THF (blau), 0.5 M Mg(HMDS)Br – $AlEt_3$ – THF (grün). Erhalten durch Chronoamperometrie bei einem Potential von -250 mV *vs.* Mg-Referenz und einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Aus [20], modifiziert mit Genehmigung von ©2020 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Abb. 32 zeigt die SEM-Aufnahme eines Querschnitts von abgeschiedenen Mg auf Cu. Dabei lässt sich deutlich erkennen, dass Mg kompakte Schicht abgeschieden wird. Dabei beträgt die Dicke dieser Mg-Schicht mehrere μm. Darüber hinaus, kann auch ein Materialabtrag von der Elektrode selbst festgestellt werden. Dies könnte vermutlich daran liegen, dass die Hauser-basierten Elektrolyte ein Halogenid beinhalten.

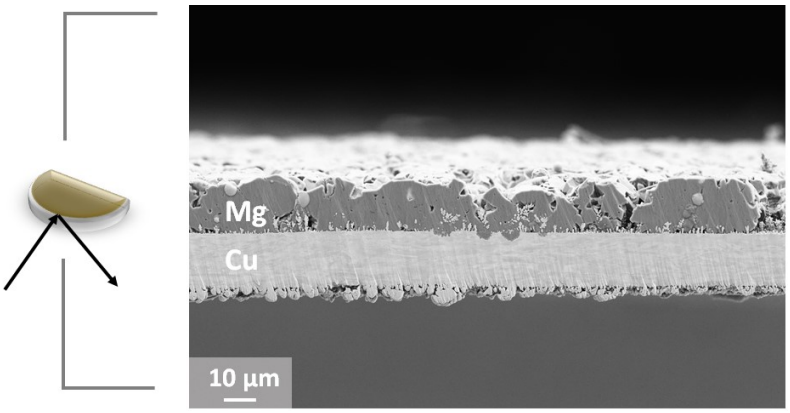


Abb. 32: SEM-Aufnahme des Querschnitts einer auf Cu abgeschiedenen Mg-Schicht. Erhalten durch Chronoamperometrie bei einem Potential von -250 mV *vs.* Mg-Referenz und einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Verwendet wurde ein 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF basierter Elektrolyt. Zur Verfügung gestellt von Saustin Dongmo, Zentrum für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Fachbereich Akkumulatoren und Materialforschung (ECM).

4.3 Charakterisierung Magnesium-Indolyl-basierte Elektrolyte

4.3.1 Elektrochemische Charakterisierung

Die Metallabscheidung sowie Auflösung ist ein wesentlicher Bestandteil zur Realisierung einer effizient betriebenen Metall-Batterie. Von ebenso großer Bedeutung ist die Kompatibilität (Stabilität) mit unedlen Metallelektroden. Abb. 33 zeigt die elektrochemische Abscheidung sowie Auflösung von Mg auf verschiedenen Metallelektroden. Dabei verdeutlicht die auf den Elektroden für die Mg-Abscheidung variierende Überspannung sowie die unterschiedlich stark ausgeprägte, zeitliche Entwicklung der Stromdichte eine Substrat bedingte Abhängigkeit. Für den 10. Zyklus beträgt die für eine Mg-Abscheidung erforderliche Überspannung ~ -190 mV auf Cu und Pt, ~ -220 mV auf Ni und Al und ~ -250 mV auf SS 316L *vs.* Mg-Referenz. Diese Überspannungen sind vergleichbar mit denen für die Mg(HMDS)Br-basierten Elektrolyte, aber deutlich geringer als für die B-basierten Elektrolyte $Mg(CB_{11}H_{12})_2$-TG (-400 mV), $Mg(B(hfip_4)_2)$-DME (-400 mV) oder $Mg(B(Otfe)_4)_2$-THF (siehe Abb. 34) [20, 91, 92, 189]. Bei einem Endpotential von -0.8 V *vs.* Mg-Referenz beträgt die Stromdichte im 10. Zyklus ~ -2 mA cm^{-2} für Pt, Ni und SS 316L und -1.5 mA cm^{-2} für Cu. Ein fortführendes Zyklisieren führt dazu, dass sich die auf Cu, Al und Pt erhaltene Stromdichte vergrößert. Verantwortlich dafür könnte ein Substrat abhängiger Prozess sein, welcher die elektrochemische Aktivität im Verlaufe des Zyklisierens beeinflusst.

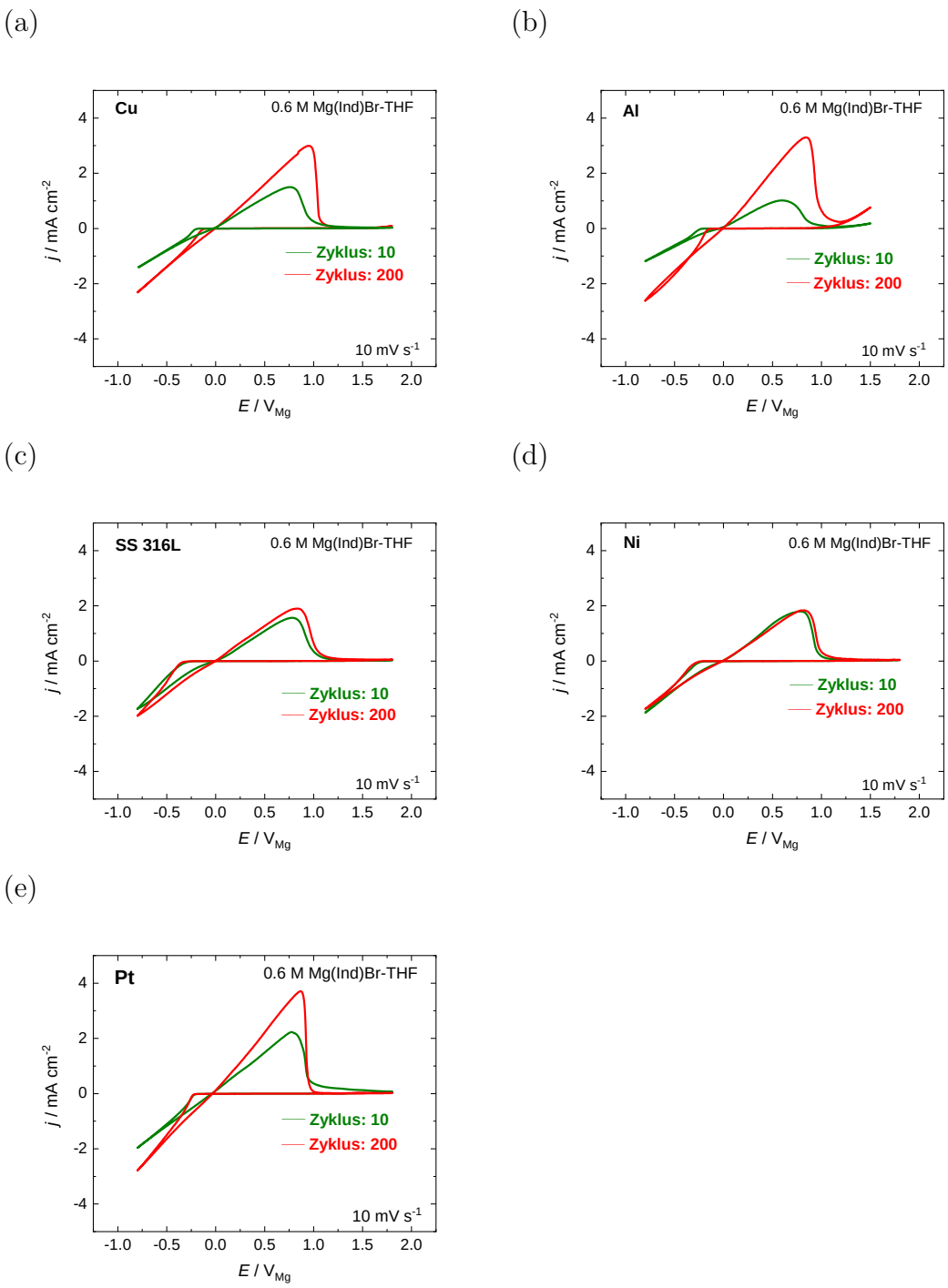
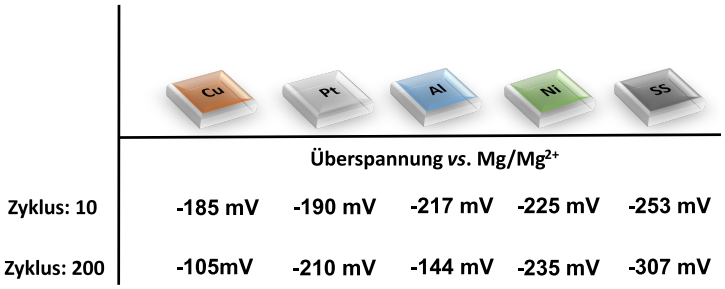


Abb. 33: Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Magnesium auf edlen, und unedlen Metallelektroden aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF Elektrolyten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1}. (a) Cu, (b) Al, (c) SS 316L, (d) Ni und (e) Pt. Der 10. Zyklus in grün und der 200. Zyklus in rot dargestellt. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE. Aus [190], modifiziert mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.



	Überspannung *vs.* Mg/Mg^{2+}				
Zyklus: 10	-185 mV	-190 mV	-217 mV	-225 mV	-253 mV
Zyklus: 200	-105mV	-210 mV	-144 mV	-235 mV	-307 mV

Abb. 34: Darstellung der ermittelten Überspannungen für die Mg-Abscheidung aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyt, für den 10. und 200. Zyklus.

Die Bestimmung der anodischen Stabilität erfolgte durch lineare Sweep-Voltammetrie (LSV). Abb. 35 zeigt die anodische Stabilität für verschiedene Metallelektroden. Die Stabilitäten sind dabei vergleichbar mit der eines Mg-bis(di-isopropyl)-amid-$AlCl_3$-basierten (MBA) Elektrolyten [191]. Die anodische Stabilität eines 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyten beträgt für eine Ni Elektrode 2.3 V und 2.5 V *vs.* Mg-Referenz für SS 316L. Die geringste Stabilität wurde bei der Verwendung einer Al Elektrode erhalten (1.8 V *vs.* Mg-Referenz). Diese ermöglicht einzig eine Kombination mit den sogenannten Niedrigspannung-Kathoden (engl. *low-voltage cathode*), wie z.B. die Chevrel-Phase (Mo_6S_8). Wobei die Elektrolytstabilität maßgebend durch die Mg-C Bindung vorgegeben wird. Durch Lewis-Säuren, wie z.B. $AlCl_3$, kann die anodische Stabilität durch eine Lewis-Säure-Base Reaktion verbessert werden [191].

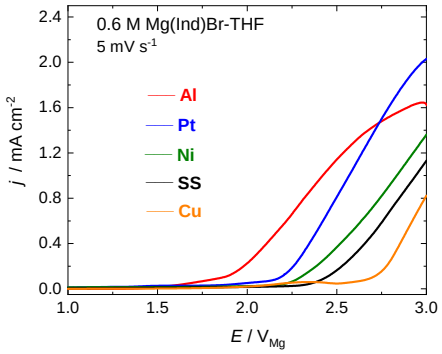


Abb. 35: Linear Sweep-Voltammetrie zur Bestimmung der Elektrolytstabilität bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} für die Metallelektroden Al (rot), Pt (blau), Ni (grün), SS 316L (schwarz) sowie Cu (orange). Elektrolyt: 0.6 M Mg(Ind)Br-THF. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE.

Abb. 36 veranschaulicht die Veränderung des elektrochemischen Verhaltens eines Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyten durch die Zugabe der Lewis-Säure $AlCl_3$. Wie an Hand der Ergebnisse zu sehen ist, wird die anodische Stabilität durch Zugabe von $AlCl_3$ nicht verbessert. Die Gegenwart einer Lewis-Säure führt zu keiner deutlichen Verbesserung

der anodischen Stabilität (siehe Abb. 36a), aber im Gegensatz dazu verbessert sich die Elektrolytleitfähigkeit signifikant (ohne $AlCl_3$ 0.46 mS cm^{-1} und 0.70 mS cm^{-1} für 10 Mol-% $AlCl_3$, siehe Abb. 36b). Im Vergleich dazu beträgt die Leitfähigkeit für einen Mg(HMDS)Br-THF basierten Elektrolyten 0.2 mS cm^{-1}.Diese Verbesserung der Leitfähigkeit führt letztendlich dazu, dass sich die Stromdichte im 10. Zyklus durch die Gegenwart von $AlCl_3$ auf -3.5 mA cm^{-2} erhöht und darüber hinaus entspricht die Form CVs im 900. Zyklus dem ohne Gegenwart von $AlCl_3$. Durch die Zugabe von $AlCl_3$ reduziert sich ebenfalls die Überspannung der Metallabscheidung von -185 mV auf -135 mV (für den 10. Zyklus) und erreicht nach 900. Zyklen einen Wert von -60 mV *vs.* Mg-Referenz. Ein solcher Trend tritt dabei insbesondere bei Halogen und Lewis-Säure basierten Elektrolyten auf [192, 193].

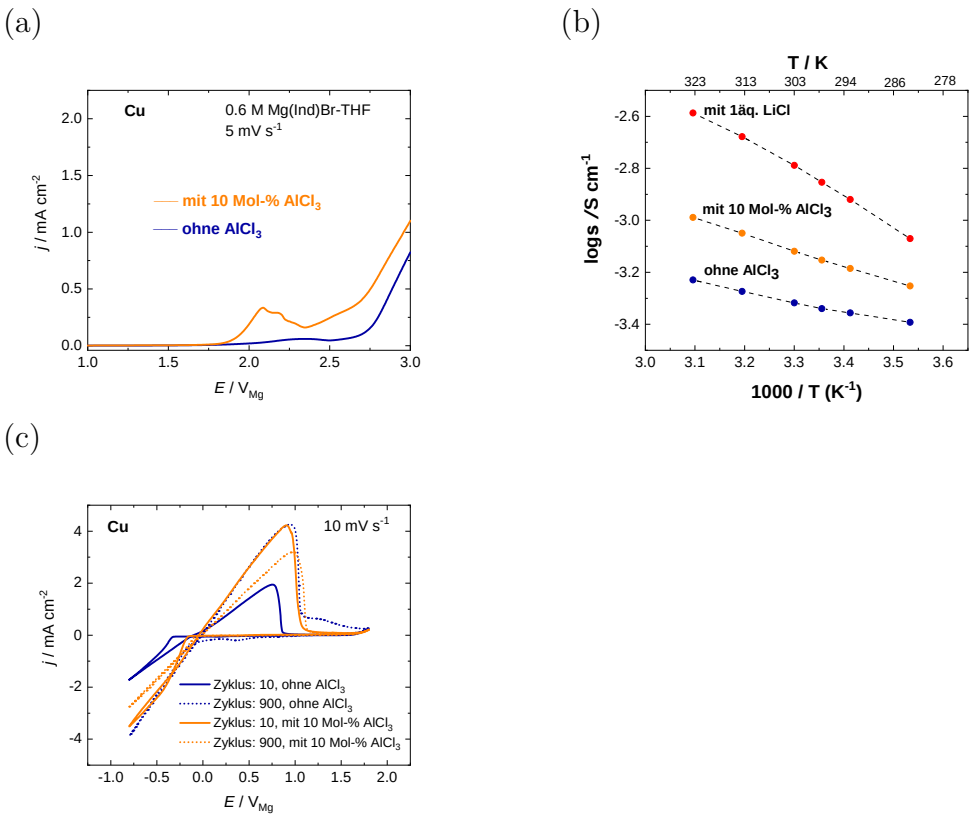


Abb. 36: Einfluss der Lewis-Säure $AlCl_3$ auf das elektrochemische Verhalten eines 0.6 M Mg(Ind)Br in THF basierten Elektrolyten. (a) Anodische Stabilität mit sowie ohne Lewis-Säure $AlCl_3$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} an einer Cu-Metallelektrode. (b) Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit mit (orange) und ohne (blau) Zusatz von $AlCl_3$ für einen Temperaturbereich von 278 K bis 323 K. In dieser Darstellung ebenfalls gezeigt, die Leitfähigkeit in Gegenwart eines 1 äq. LiCl (rot). (c) Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Magnesium auf einer Cu-Metallelektrode mit (orange) und ohne (blau) Zusatz von $AlCl_3$. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Cu als AE. Aus [190] modifiziert mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

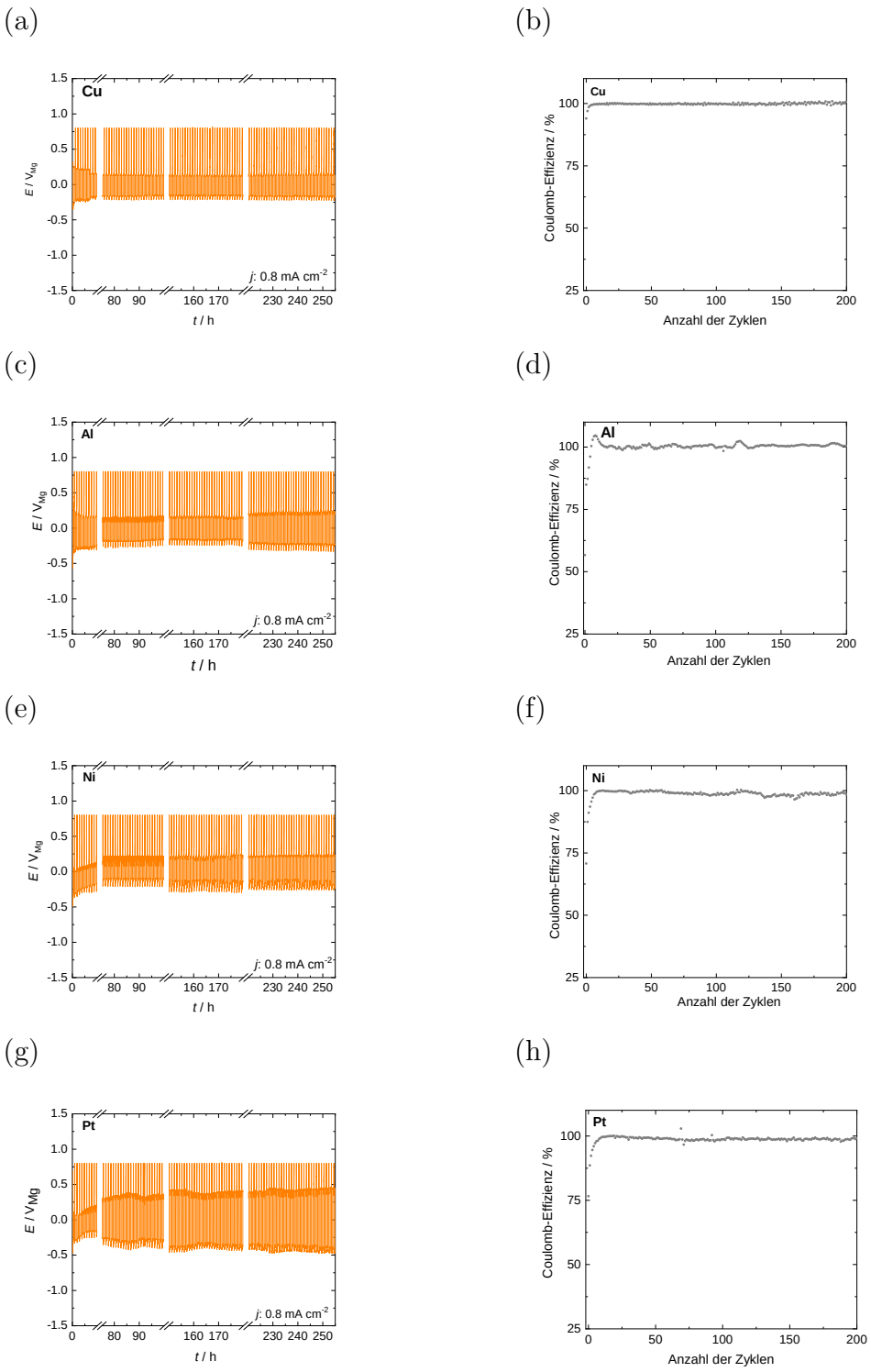


Abb. 37: Chronopotentiometrie eines 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyten für verschiedene Metallelektroden mit einer Stromdichte von $j = 0.8$ mA cm^{-2}. Mit 30 Minuten als zeitliche Limitierung für die Metallabscheidung und einem Abschaltpotentail von 0.8 V für Metallauflösung. Als Zellaufbau wurde ein Dreielektroden Set-up verwendet, mit Mg als RE und GE. Galvanostatisches Profil und die daraus ermittelte CE für (a-b) Cu, (c-d) Al, (e-f) Ni und (g-h) Pt. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE. Aus [190], modifiziert mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

Darüber hinaus konnten die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten nicht weiter optimiert werden, da eine Zunahme der $AlCl_3$-Konzentration (>10 %) zu einer sichtbaren Nebenreaktion im Elektrolyten führte, welcher daraufhin eine Gel-artige Konsistenz annahm und damit als Elektrolyt nicht mehr verwendbar war. Eine exakte Bestimmung der Reversibilität der Metallabscheidung und Auflösung erfolgte dabei mittels galvanostatischer Messungen [17].
Abb. 37(a-h) zeigt die galvanostatischen Profile eines 0.6 M Mg(Ind)Br in THF basierten Elektrolyten sowie die daraus ermittelte Coulomb-Effizienz, für verschiedene Metallelektroden. Dabei zeigten die untersuchten Elektroden (Cu, Al, Ni und Pt) eine Langzeitstabilität über einen Zeitraum von mehreren hundert Stunden mit CE-Effizienzen von >99 %. Außerdem, zeigen die unedlen Metallelektroden Cu, Al und Ni die geringsten Überspannungen für die Mg-Abscheidung und gewährleisten diese auch über einen länger betrachteten Zeitraum. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass dieser neue Mg(Ind)Br-THF Elektrolyt eine hervorragende Langzeitstabilität (700. Zyklen) an einer Cu sowie Pt Elektrode aufweist (siehe Abb. 38).

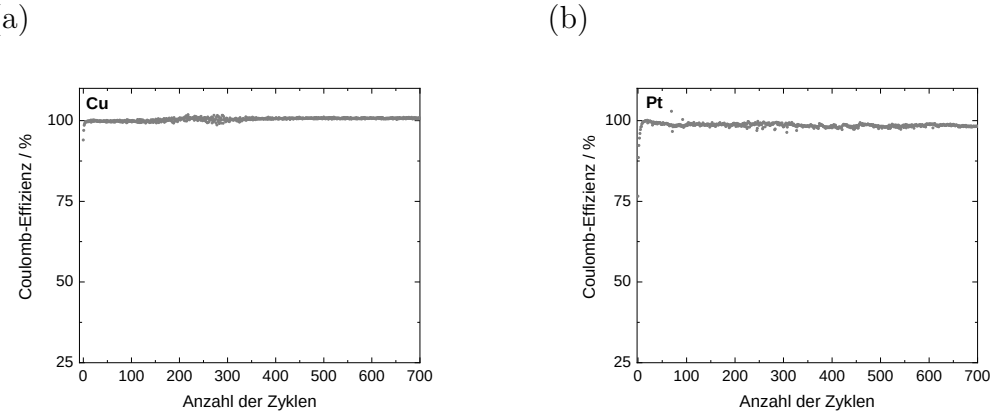
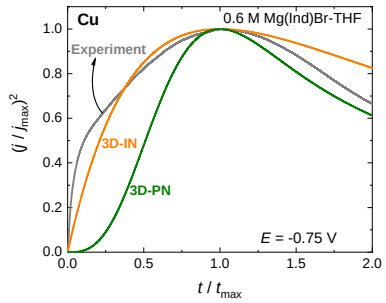


Abb. 38: Coulomb-Effizienzen für die Mg-Abscheidung sowie Auflösung aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyts, ermittelt aus den Galvanostatischen Messungen bei einer Stromdichte von $j = 0.8$ mA cm^{-2}. Mit 30 Minuten als zeitliche Limitierung für die Metallabscheidung und ein Abschaltpotentail von 0.8 V für die Metallauflösung. Gemessen im Dreielektroden Set-up, mit Mg als RE und GE sowie den AE Cu (a) und Pt (b).

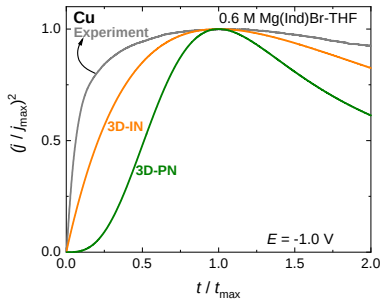
Neben den elektrochemischen Eigenschaften, wie z.B. niedrige Überspannungen für die Metallabscheidung, moderate Leitfähigkeiten und Stromdichten, Kompatibilität und Langzeitstabilität mit unterschiedlichsten Metallelektroden, besitzt die Morphologie der abgeschiedenen metallischen Schichten eine ebenso große Bedeutung für die Gewährleistung eines effizienten und sicheren Batteriebetriebes. Prinzipiell tendieren Metalle dazu Dendriten zu bilden, wenn ihr Abscheidungspotential negativer als ihr Nullladungspotential ist [194]. Weiterhin regulieren die experimentellen Parameter die Morphologie der Abscheideprodukte [195, 196]. Dementsprechend sollten die experi-

mentellen Parameter so gewählt werden, um einer Dendritenbildung entgegen zu wirken, z.B. durch nicht zu hohe angelegte Stromdichten. So lässt sich z.B. durch eine Analyse der Transitionszeit (Sand-Zeit) unterscheiden, ob die Metallabscheidung unter kinetischer Kontrolle oder eher unter einer Diffusionslimitierung erfolgt [197, 198]. Eine ebenso elegante Analysemethode zur Bestimmung des Mechanismus der Metallabscheidung ist die Dimensionslose Darstellung nach Scharifker-Hills [138]. Abb. 39 zeigt diese Darstellung für drei verschiedene Potentiale. Dabei entspricht der Verlauf der experimentelle Daten beim Potential von -0.75 V (siehe Abb. 39a), annähernd dem Verlauf des theoretischen Modells für eine 3D-instantane Keimbildung, zumindest bis zum Maximum. Dieser Trend im Kurvenverlauf wird bei größeren Potentialen nicht mehr beibehalten (siehe Abb. 39 (b) -1.0 V, (c) -1.25 V). Die Betrachtung des Kurvenverlaufs für die experimentellen Daten bis zum Maximum lässt vermuten, dass wahrscheinlich ein weiterer Abscheidungsmechanismus vorgelagert ist, welcher sich mit den mathematischen Modellen für eine 3D-Keimbildung unter Diffusionslimitierung nicht beschreiben lässt.

(a)



(b)



(c)

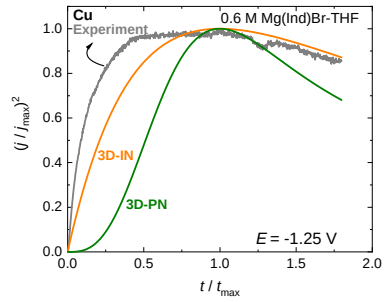


Abb. 39: Dimensionslose Darstellung $(j/j_{max})^2$ *vs.* (t/t_{max}) der Strom-Zeit-Transienten für die Abscheidung von Magnesium auf Cu aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyts für das Potential von (a) -0.75 V, (b) -1.0 V und (c) -1.25 V gemeinsam mit den theoretischen Modellen für ein 3D-instantanes Wachstum (orange Kurve) sowie für das 3D-progressive Wachstum (grüne Kurve) unter Diffusionslimitierung. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Cu als AE.

Aus diesem Grund wurde der Anfangsbereich der Metallabscheidung durch eine entsprechende Auftragung j *vs.* t^{α} analysiert. Abb. 40 zeigt eine solche grafische Auswertung des Anfangsstadiums der Metallabscheidung basierend auf dem Zusammenhang j *vs.* t^{α}. Eine qualitative Aussage zur Güte des Keimbildungsmodells beschreibt hierbei das Bestimmtheitsmaß R^2. So zeigt die Auswertung des Strom-Zeit-Transienten für das 3D-instantane Keimwachstummodell unter Diffusionslimitierung die beste lineare Güte und bestätigt somit die das Modell, erhalten aus der Scharifker-Hills Darstellung. Somit, wird das von Eaves-Rathert *et al.* vorgeschlagene Modell eines 3D-Keimwachstums unter Diffusionslimitierung für die Mg-Abscheidung bestärkt [195].

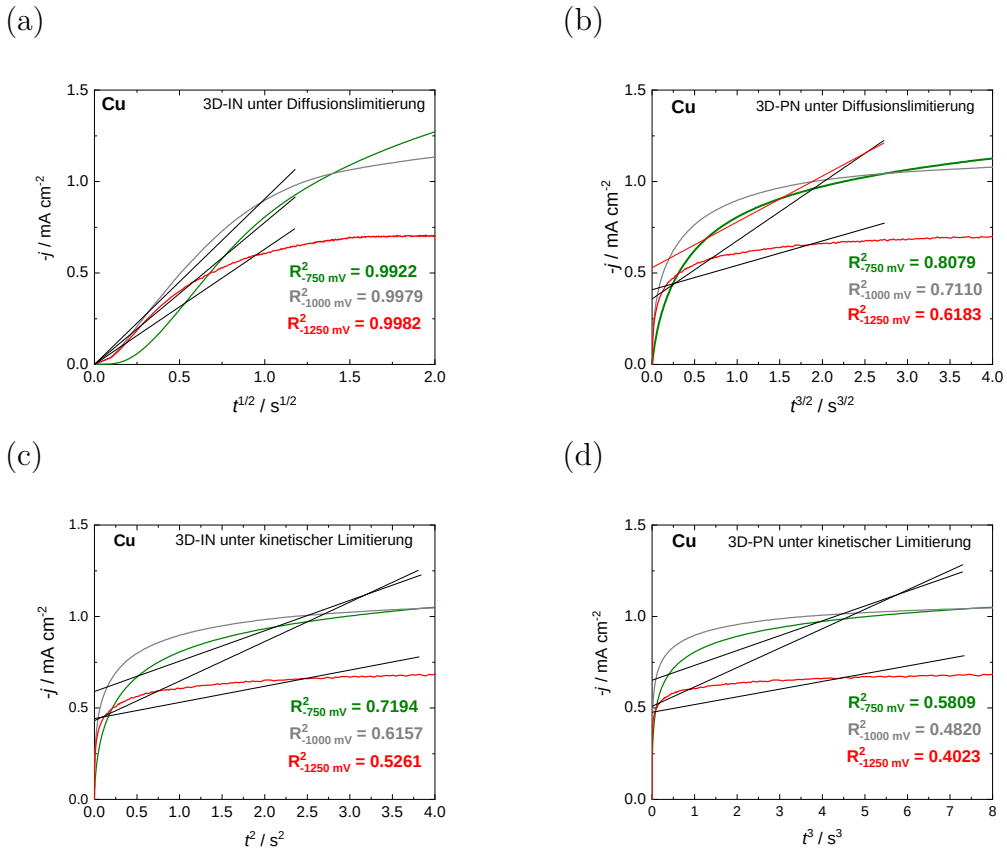


Abb. 40: Analyse der Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Keimbildung auf Cu, für die Potentiale -750 mV (grün), -1000 mV (grau) und -1250 mV (rot). (a) 3D-instantane Keimbildung unter Diffusionslimitierung, (b) 3D-progressive Keimbildung unter Diffusionslimitierung, (c) 3D-instantane Keimbildung unter kinetischer Kontrolle und (d) 3D-progressive Keimbildung unter kinetischer Kontrolle.

4.3.2 *Post-Mortem*-Analyse

Abb. 41 zeigt die *ex-situ* untersuchte Morphologie von abgeschiedenem Mg auf unedlen Metallelektroden. Auf Cu erfolgt die Mg-Abscheidung in gleichmäßigen geometrischen Formen, jedoch mit unterschiedlich präferierten Wachstumsrichtungen (siehe Abb. 41a-b). Vergleichbare morphologien wurden auf SS 316L erhalten (siehe Abb. 41d). Im Gegensatz dazu erfolgt die Abscheidung von Mg auf Ni als kompakte Schicht, aufgebaut aus kleinen Kristallisiten (siehe Abb. 41c).

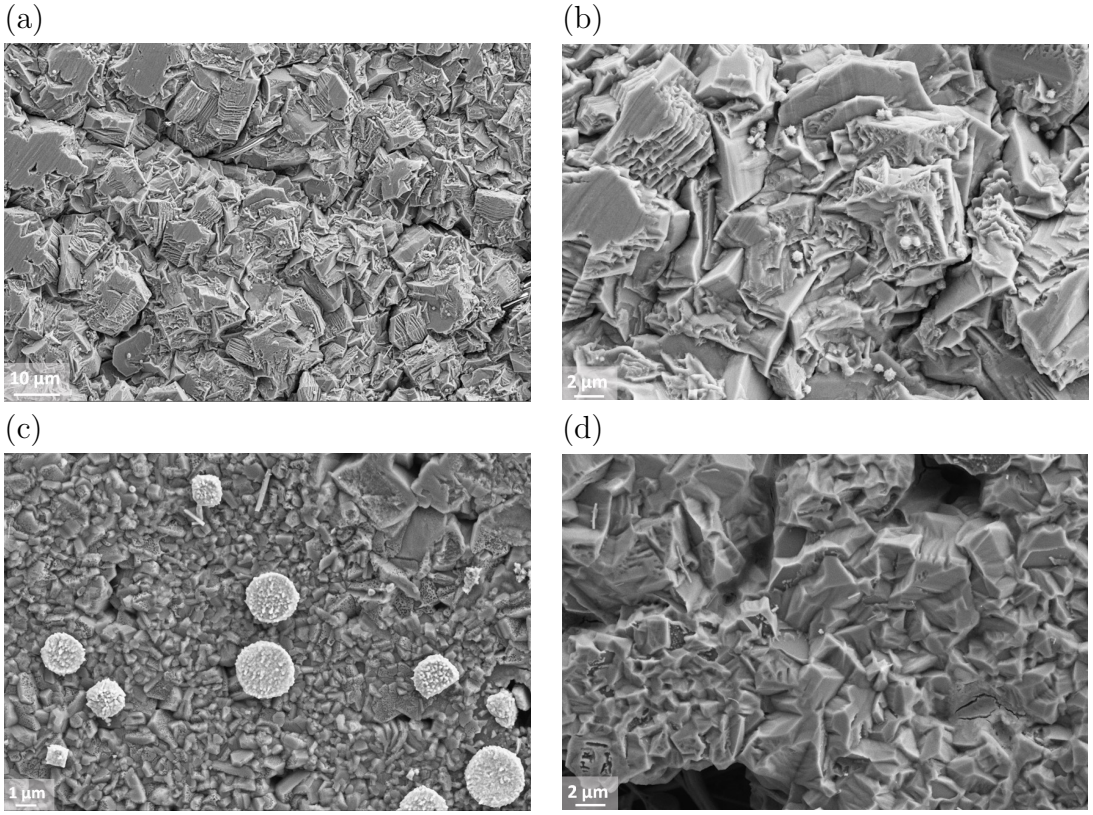


Abb. 41: (a) SEM-Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedener Mg-Schichten auf den Metallelektroden (a) Cu mit V = 3.000x, (b) Cu mit V = 10.000x , (c) Ni mit V = 10.000x und (d) SS 316L mit V = 10.000x. Erhalten durch Chronoamperomtrie bei einem Potential von -350 mV *vs.* Mg-Referenz und einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE und 0.6 M Mg(Ind)Br-THF als Elektrolyt. Aus [190], Abdruck mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

Dahingehend stellt die Mg-Abscheidung auf Pt einen Grenzfall dar, da dieses als sehr kompakte Schicht abgeschieden wird und darüber hinaus nur eine geringe Wechselwirkung mit den Substrat zeigt (siehe Abb. 42a-b). Letzteres zeigte sich dadurch dass die abgeschiedene Mg-Schicht sich problemlos von der Elektrode entfernt werden konnte. Eine entsprechende SEM-Analyse dieser Schicht zeigt, dass diese eine Dicke von

~37μm aufweist. Eine dazugehörige Analyse der abgeschiedenen Schicht mittels SEM-EDX zeigt auf, dass diese einzig aus Mg besteht (siehe Abb. 43b). Bei den detektierten Elementen C und O handelt es sich um Rückstände vom Lösungsmittel (THF) in welchem die abgeschiedene Schicht zur Entfernung von Separatorrückständen aufbewahrt wurde. Ebenfalls ist Fe im Diffraktogramm vorzufinden, bei welchem es sich um eine eingetragene Kontamination handelt.

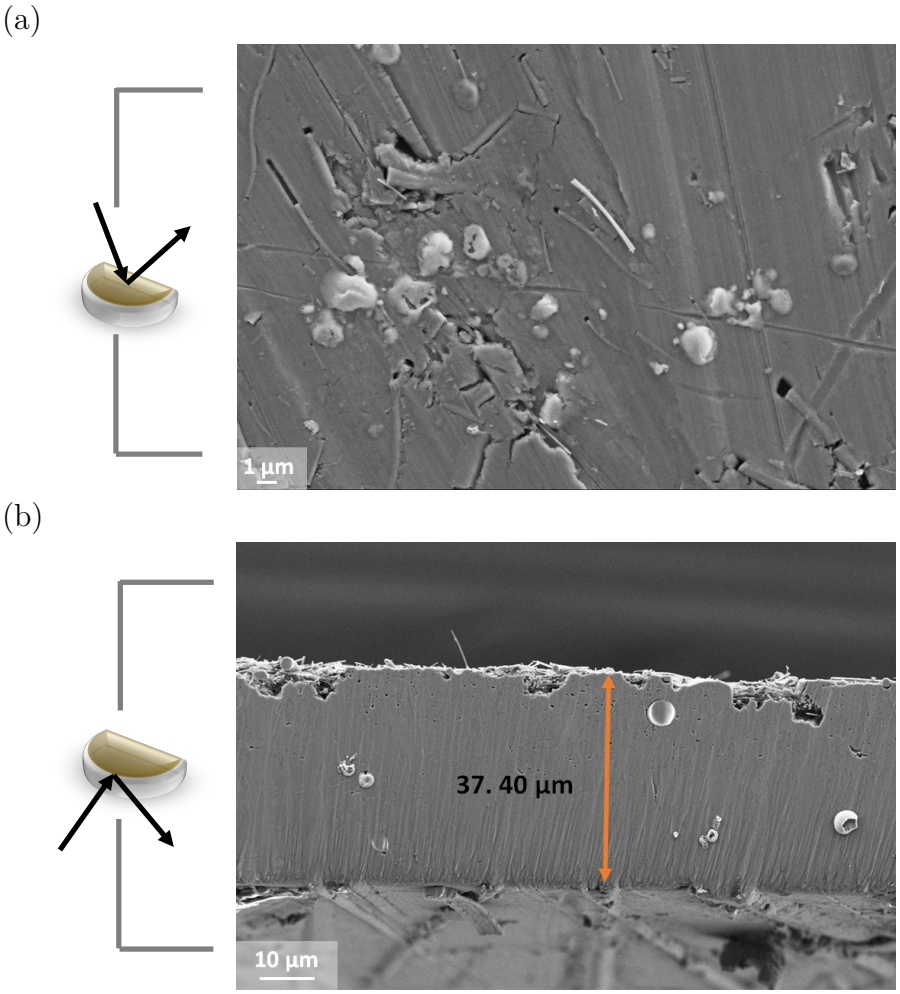
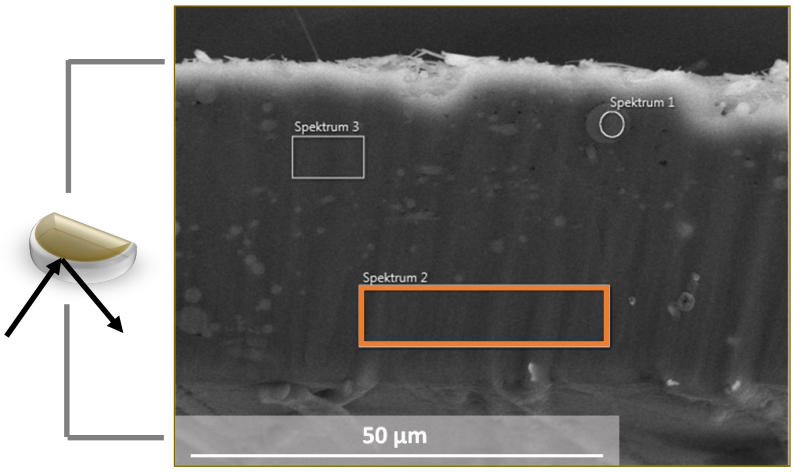


Abb. 42: (a) SEM-Aufnahme von elektrochemisch abgeschiedenen Mg auf Pt bei einer Vergößerung V = 3.000x. (b) Querschnitt dieser Mg-Schicht bei einer Vergrößerung V = 3.000x, welche sich ohne Komplikationen von der Pt-Elektrode entfernen ließ und eine Schichtdicke von ~37μm aufweist. Erhalten durch Chronoamperomtrie bei einem Potential von -350 mV und einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Pt als AE und 0.6 M Mg(Ind)Br-THF als Elektrolyt. Aus [190], Abdruck mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

(a)



(b)

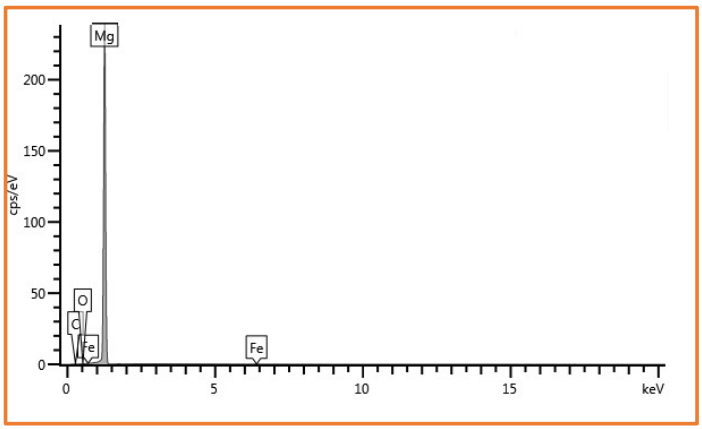


Abb. 43: (a) SEM-Analyse der auf Pt abgeschiedenen Mg-Schicht. (b) EDX-Summenspektrum dieser agbeschiedenen Schicht.

Darüber hinaus wurden diese elektrochemisch abgeschiedenen Mg-Schichten mittels Röntgendiffraktometrie hinsichtlich ihrer kristallographischen Zusammensetzung analysiert. Abb. 44 zeigt die XRD-Analyse dieser auf Cu (a), Ni (b), SS 316L (c) und Pt (d) abgeschiedenen Mg-Schichten. In diesen treten scharfe Beugungsreflexe auf, welche sich Mg zuordnen lassen [188]. Ebenfalls können die Röntgenreflexe für Cu sowie Pt identifiziert werden, welche dem verwendeten Elektrodenmaterial zugeordnet werden können. Im Falle von Ni und SS 316L sind diese nicht vorhanden, da die abgeschiedene Mg-Schicht vor der Analyse von der Elektrode entfernt wurde. Für die weitere morphologische Betrachtung und Analyse sind insbesondere die beobachteten Mg-Reflexe [100], [002] [101] von Bedeutung. Die genannten Oberflächen besitzen verschiedene Energien wobei gilt: [001] < [100] < [101]. Weiterhin gilt, dass nur in der Gleichgewichtsform eine [101] Mg-Oberfläche den größten Oberflächenanteil einnimmt, welcher ungefähr ~45% ausmacht [199]. Dies erfolgt auf Grund einer Minimierung der Oberflächenenergie und die daraus resultierende Kristallform entspricht dabei der einer Wulff-

Konstruktion [200]. Dieser [101] Reflex tritt dabei bei allen Röntgendiffraktogrammen auf und besitzt die höchste Intensität. Weiterhin und einzig nur bei Verwendung eines Cu-Substrat beobachtbar, ist die Divergenz der Intensitäten für die [100] und [002] Reflexe. Im Vergleich dazu gilt für die anderen Elektrodenmaterialien der Zusammenhang [100] < [002] für die Peakintensitäten in den Beugungsreflexen .

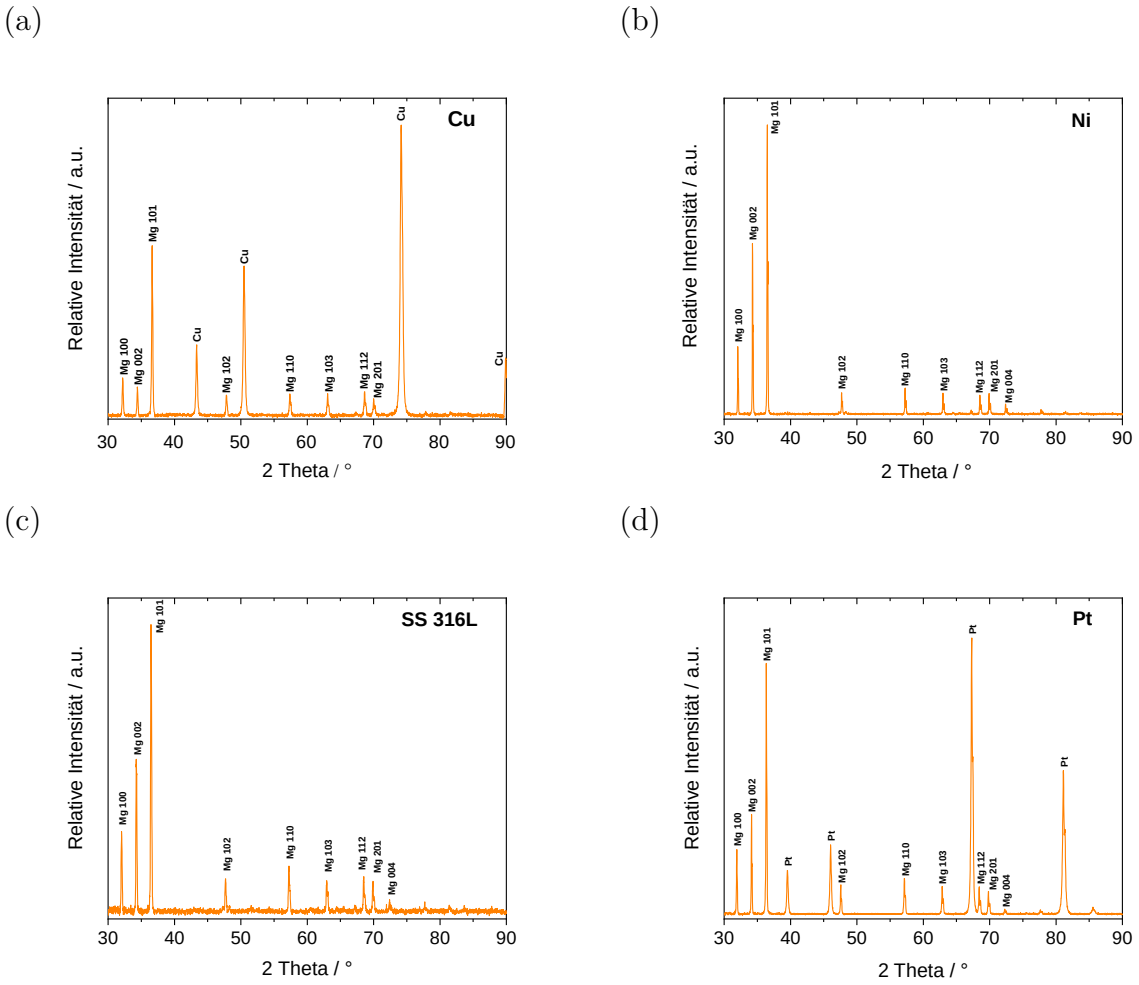


Abb. 44: Röntgendiffraktogramm von abgeschiedenen Mg auf (a) Cu, (b) Ni, (c) SS 316L und (d) Pt. Erhalten durch Chronoamperomtrie bei einem Potential von -350 mV owie einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE sowie 0.6 M Mg(Ind)Br-THF als Elektrolyt. Aus [190], Abdruck mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 45 die Bragg-Beugungsebenen von hexagonalem Mg dargestellt. Ein Vergleich der Verhältnisse der Peakintensitäten [002] / [101] liefert Informationen darüber, welche Wachstumsrichtung Mg bevorzugt. Im einzelnen beträgt das Peakverhältnis 0.167 für Cu, 1.693 für Ni, 1.90 für SS 316 L und 2.50 für Pt. Somit entspricht das Peakverhältnis für Pt dem 14-fachen von Cu. Diese Zunahme lässt sich dadurch erklären, dass das auf Pt abgeschiedene Mg eine zur [002] Kristalle-

bene bevorzugte Orientierung einnimmt [201]. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass ein Kristallwachstum präferiert entlang der c-Achse erfolgt. Diese Änderung in der Wachstumsrichtung für abgeschiedenes Mg wird durch den Vergleich der SEM-Aufnahmen bestätigt (siehe Abb. 41a-d und 42a), denn das auf Pt abgeschiedene Mg, lässt sich im SEM als kompakte Schicht nachweisen.

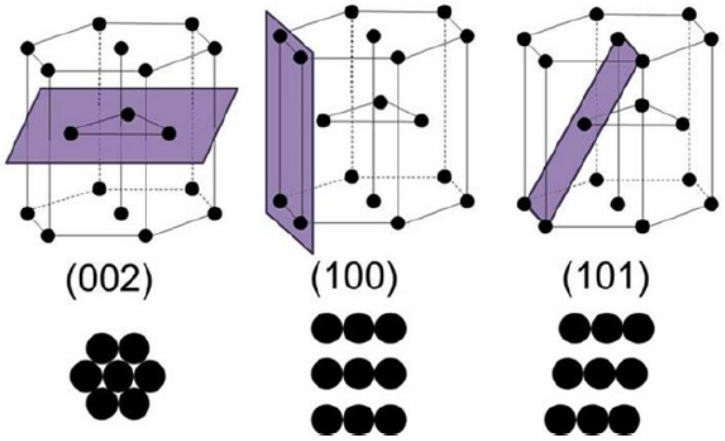


Abb. 45: Veranschaulichung der Bragg-Beugungsbenen für einen hexagonalen Mg-Kristall. Ebenfalls eingezeichnet, die Millerindezes mit den daraus resultierenden Ebenen für einen hexagonalen Mg-Kristall. Aus [202], reprinted with permission from J. L. Esbenshade, C. J. Barile, T. T. Fister, K. L. Bassett, P. Fenter, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 23366-23372. Copyright 2015 American Chemical Society.

Darüber hinaus beobachtet man einzig für das Cu-Substrat den Zusammenhang in den Peakintensitäten [001] > [002]. Somit ist die ab-Ebene eines wachsenden Mg-Kristalls senkrecht zum Substrat orientiert oder zumindest mit einem gewissen Winkel zu dieser [203]. Dementsprechend erwartet man, dass die abgeschiedenen Schichten eine willkürliche Orientierung einnehmen. Besonders ausgeprägt findet man diese für wachsende Mg-Schichten auf einer Cu-Elektrode. Wie bereits schon in Abb. 38 gezeigt, besitzt der Mg(Ind)Br-THF basierte Elektrolyt eine ausgesprochen hohe Langzeitstabilität gegenüber dem Zyklisieren. Grundsätzlich ist ein halogen-basierter Elektrode dazu befähigt an der Elektrode Korrosionsprozesse hervorzurufen [182]. Aus diesem Grund wurden die Elektroden nach 720. CV-Zyklen in einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF Elektrolyten, mittels AFM-Messung untersucht. Die Abbildungen 46, 47 und 48 zeigen die Analyse der Oberfläche mittels AFM für die Elektroden Cu, Pt, SS 316L, Ni und Al.

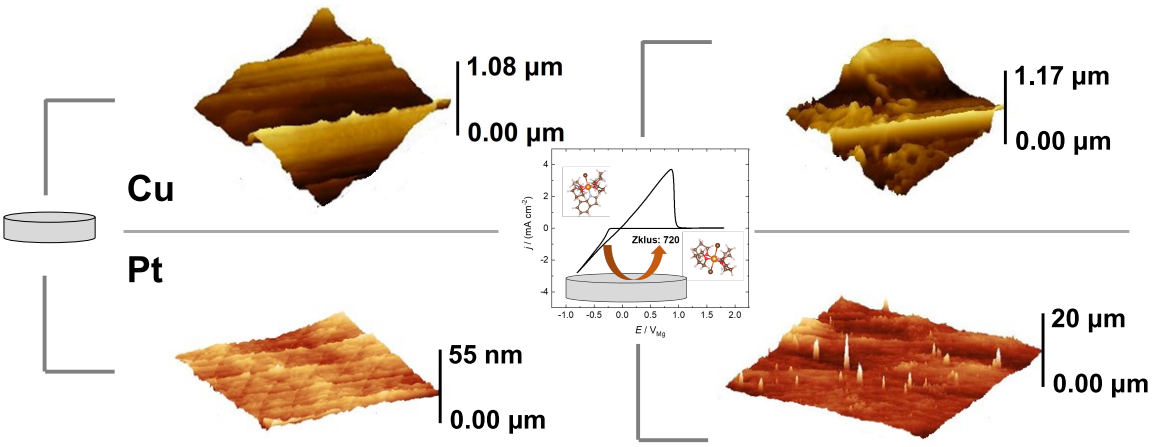


Abb. 46: AFM-Aufnahmen (50 μm x 50 μm) der Cu und Pt Elektrodenoberfläche für die unbehandelte und zyklisierte Elektrode (720. CV-Zyklus). Zyklisiert im Potentialbereich von -0.8 v bis 1.8 V gegen Mg-Referenz mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1}. Aus [190], Abdruck mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

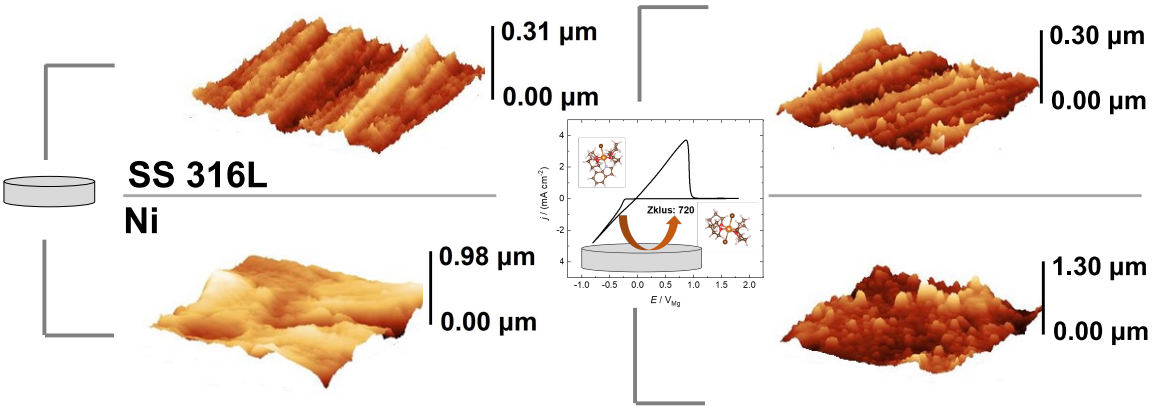


Abb. 47: AFM-Aufnahmen (50 μm x 50 μm) der SS 316L und Ni Elektrodenoberfläche für die unbehandelte und zyklisierte Elektrode (720. CV-Zyklus, 0.6 M Mg(Ind)Br-THF). Zyklisiert im Potentialbereich von -0.8 V bis 1.8 V *vs.* Mg-Referenz mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE. Aus [190], Abdruck mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

Um eine bessere Gewichtung in den Ergebnissen für die zyklisierten Elektroden zu bekommen, wurden ebenfalls zum Vergleich die unzyklisierten Elektroden untersucht. Ein ablaufender Korrosionsprozess sollte zu einer Veränderung der Oberflächenrauhigkeit führen. An dieser Stelle muss aber ebenfalls berücksichtigt werden, dass entsprechend auf der Elektrode gebildete Passivierungsschichten und nicht vollständig abgelöstes Mg eine Änderung in der Rauhigkeit hervorrufen könnten. Eine solche Änderung der Oberflächenrauhigkeit ist für die Elektroden Pt, SS 316L, Ni und Cu eher vernachlässigbar (siehe Abb. 49). Im Gegensatz dazu, betragen die Änderungen auf der Al-Elektrodenoberfläche nach dem Zyklisieren mehrere μm. Zur besseren optischen

Visualisierung dieser hervorgerufenen Veränderungen, erfolgte eine zusätzliche SEM-Analyse. Die Aufnahmen lassen erkennen, dass eine ungleichmäßige Materialabtragung auf der Elektrodenoberfläche stattgefunden hat, welche sich auf Lochfraß-Korrosion zurückführen lässt [204, 205]. Die Tiefe der Löcher erreicht dabei einen Wert von bis zu 11 μm.

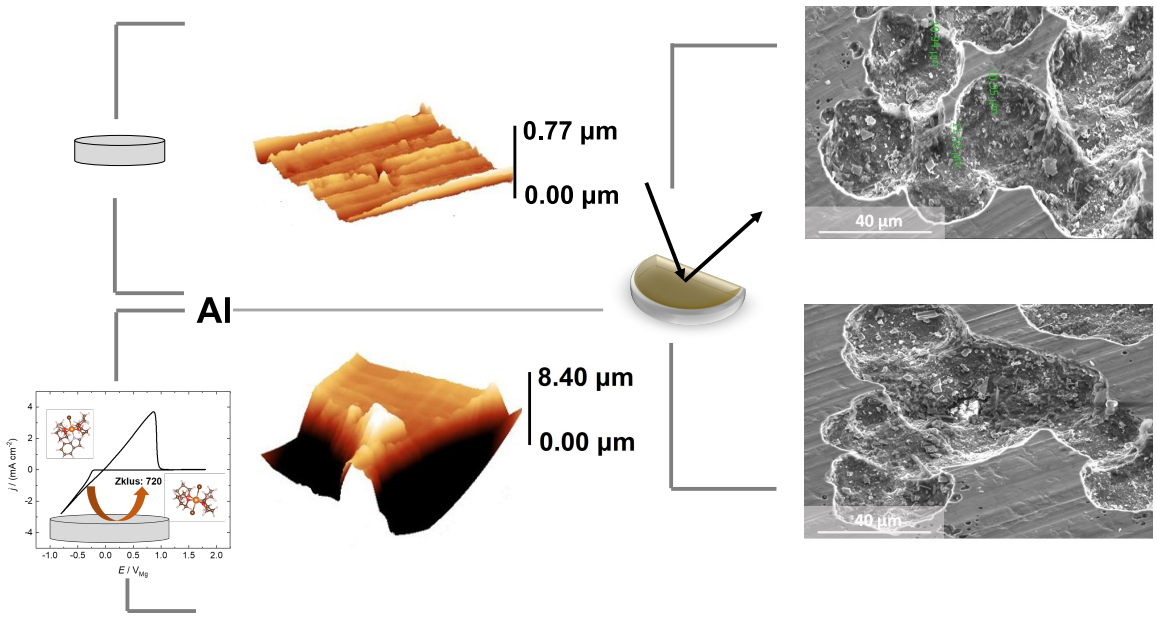


Abb. 48: AFM-Aufnahmen (50 μm x 50 μm) einer unbehandelten und zyklisierten Al-Elektrode (720. CV-Zyklus, 0.6 M Mg(Ind)Br-THF). Zyklisiert im Potentialbereich von -0.8 V bis 1.8 V *vs.* Mg-Referenz mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE. Ebenfalls ist die SEM-Aufnahme der Oberfläche für die zyklisierte Elektrode gezeigt.

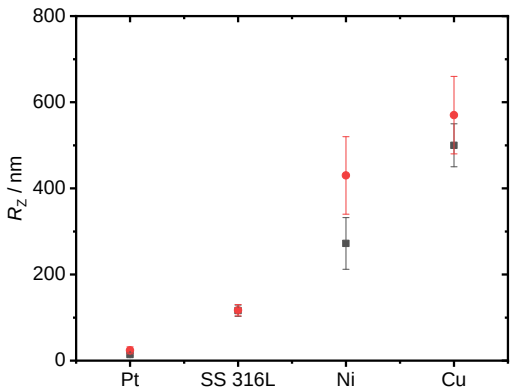


Abb. 49: Graphische Darstellung der ermittelten Rauhigkeitswerte für die zyklisierten Elektroden Pt, SS 316L, Ni und Cu.

4.3.3 Interkalation in Chevrel-Phase (Mo_6S_8)

Wie bereits schon ausführlich erläutert, ist die Chevrel-Phase derzeit das Kathodenmaterial der Wahl für die Interkalation von Mg. Um etwaige Fehler bei der Kathodenpräparation von vornherein ausschließen zu können, wurde die Interkalation anhand eines bekannten Kontrollsystem (1 M $LiPF_6$ EC:DMC (3:7, v/v) untersucht. Abb. 50 zeigt das Zyklovoltammogramm für die Interkalation und de-Interkalation von Li^+-Ionen in Mo_6S_8.

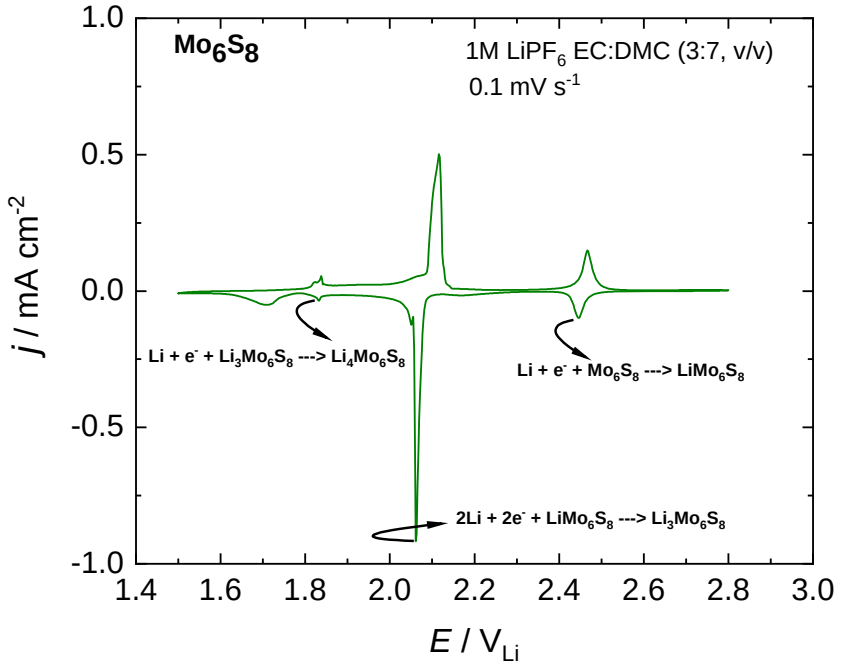


Abb. 50: Zyklovoltammogramm für die Interkalation und de-Interkalation von Li^+-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 1 M $LiPF_6$ EC:DMC (3:7, v/v) Elektrolyten. Im Dreielektroden Set-up mit Li als RE und GE, Chevrel-Phase als AE und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 mV s^{-1}.

Im CV können die kathodischen Peaks der Interkalation von Li^+-Ionen in die CP zugeordnet werden. Im folgenden lauten die Einzelschritte für die Interkalation von Li [206]:

$$\begin{aligned} Mo_6S_8 + Li^+ + e^- &\xrightarrow{\text{Entladen}} LiMo_6S_8 \\ LiMo_6S_8 + 2\,Li^+ + 2\,e^- &\xrightarrow{\text{Entladen}} Li_3Mo_6S_8 \\ Li_3Mo_6S_8 + Li^+ + e^- &\xrightarrow{\text{Entladen}} Li_4Mo_6S_8. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Ebenso wurden Lade- und Entladezyklen bei einer Stromdichte von 95 μA cm^{-2} (117 mA g^{-1}) aufgezeichnet (siehe Abb. 51) Dabei wird im 5. Entladezyklus eine spezifische Kapazität von ~100 mAh g^{-1} erhalten. Dies entspricht 80% vom theoretischen Wert (128 mAh g^{-1}) [207]. Weiterhin wird an der Anode eine geringe Polarisation für den korrespondierenden Prozess der Li-Abscheidung und Auflösung beobachtet (siehe Abb. 51b). Aus diesen Ergebnissen konnte geschlussfolgert werden, dass die Präparation des Kathodenmaterials ohne etwaige Fehler erfolgte. Dementsprechend konnte dies für die Untersuchung zur Interkalation von Mg aus einem Mg(Ind)Br-THF basierten Elektrolyten verwendet werden.

(a) (b)

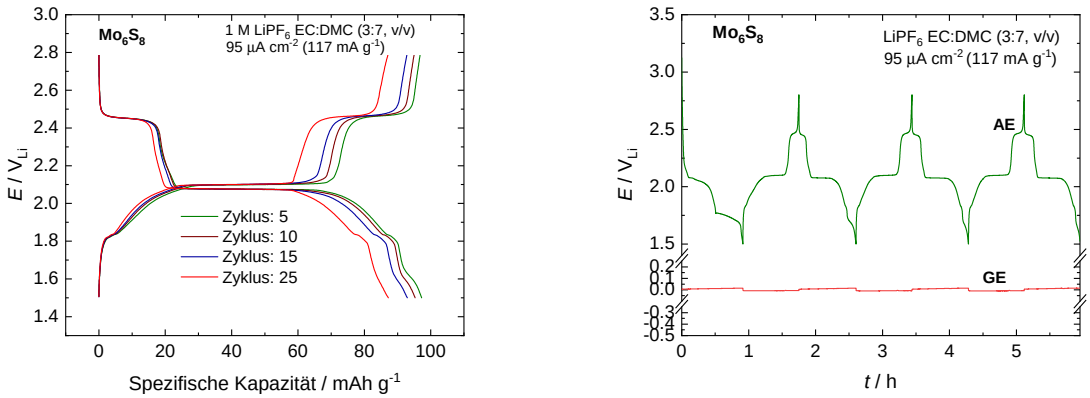
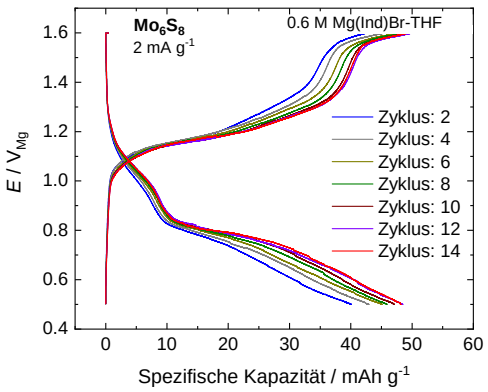


Abb. 51: (a) Galvanostatische Entlade- und Ladekurven für die Interkalation und de-Interkalation von Li^+-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 1 M $LiPF_6$ EC:DMC (3:7, v/v) Elektrolyten bei einer Stromdichte von 95 μA cm^{-2} (117 mA g^{-1}). (b) Respektive Potentialprofile für die Kathode (grün, CP) und Anode (rot, Mg). Im Dreielektroden Set-up mit Li als RE und GE, Chevrel-Phase als AE.

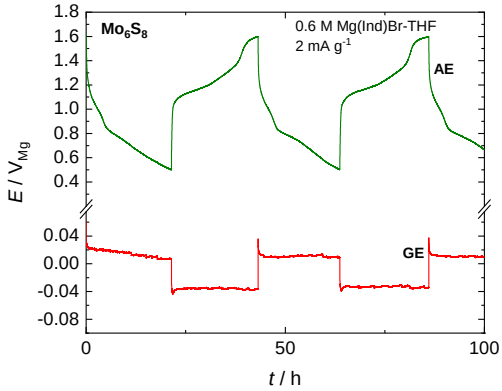
Abb. 85 zeigt das Zyklovoltammogramm bei der Verwendung von CP als Arbeitselektrode, wobei die CV-Form nicht mit derer für die Li-Interkalation vergleichbar ist. Die für die Interkalation und de-Interkalation korrespondierenden Stromdichten sind verhältnismäßig gering, aber in derselben Größenordnung wie für einen Phenolat-basierten Elektrolyten [208]. Abb. 52a zeigt die Lade- und Entladekurven für eine fortschreitende Zyklenanzahl mit CP als Kathode und Mg als Anode.
Für den 2. Entladezyklus wird eine spezifische Kapazität von 40 mAh g^{-1} erhalten und erreicht für den 14. Entladezyklus ein Wert von 50 mAh g^{-1}. Dieser Trend kann auf eine sich verbessernde Kinetik für die Interkalation von Mg erklärt werden [187, 189]. Diese Verbesserung ist ebenfalls an der sich immer mehr ausprägenderen Schulter im Potentialbereich von 1.1 bis 0.8 V erkennbar. Ein Plateau lässt sich beim Potential

~1.1 V nicht erkennen, aber eine Schulter (siehe Abb. 52a,c). Dies kann auf eine erhöhte Überspannung zurückgeführt werden, welche für den Interkalationsprozess von Mg^{2+}-Ionen ins Kathodenmaterial benötigt wird. Generell verläuft die Interkalation von zweifach geladenen Metallionen im Vergleich zu einfach geladenen mit geringeren Geschwindigkeiten ab [209, 210].

(a)



(b)



(c)

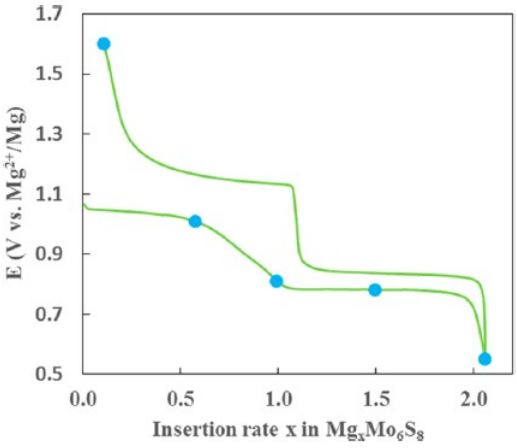


Abb. 52: (a) Galvanostatische Lade- und Entladekurven für die Interkalation und de-Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br in THF-basierten Elektrolyt bei einer Stromdichte von 2 mA g^{-1}. (b) Potentialprofile für die Kathode (grün, CP) und Anode (rot, Mg). Zellaufbau: Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Chevrel-Phase als AE. Aus [190], Abdruck mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH. (c) Galvanostatische Lade- und Entladekurven für die Interkalation und de-Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 1.0 M $Mg(ClO_4)_2$-ACN basierten Elektrolyten bei einer Stromdichte von C/20. Aus [211], reprinted with permission from J. Richard, A. Benayad, J.-F. Colin, S. Martinet, J. Phys. Chem. C 2017, 121, 17096-17103. Copyright 2017 American Chemical Society.

Abb. 53 zeigt das Röntgendiffraktogramm für die CP-Kathode nach dem Laden (blau),

Entladen (grün) und für die unbehandelte CP (orange). Die Reflexe für die unbehandelte CP (Mo_6S_8) entspricht dabei den in der Literatur beschrieben. Insbesondere kann der Doppelreflex unterhalb von 35° als Indikator für den Interkalationsprozess herangezogen werden [212]. Dies wird beim Vergleich mit den Diffraktogrammen für die geladene (blau) und entladene (grün) CP-Kathode ersichtlich. Der im Edukt vorhandene Doppelreflex ist nach dem Entladen und Laden nicht mehr detektierbar. Aus dieser Information lässt sich Schlußfolgern, dass ein de-Interkalations- bzw. Interkalationsprozess stattgefunden hat. Des weiteren tritt beim Entladen der CP-Kathode oberhalb von 36° ein Doppelreflex auf, welcher nach dem Laden nicht mehr vorzufinden ist. Durch den Vergleich mit entsprechender Literatur konnte nach dem Entladen $Mg_2Mo_6S_8$ und nach dem Laden $MgMo_6S_8$ als Spezies identifiziert werden [75, 212].

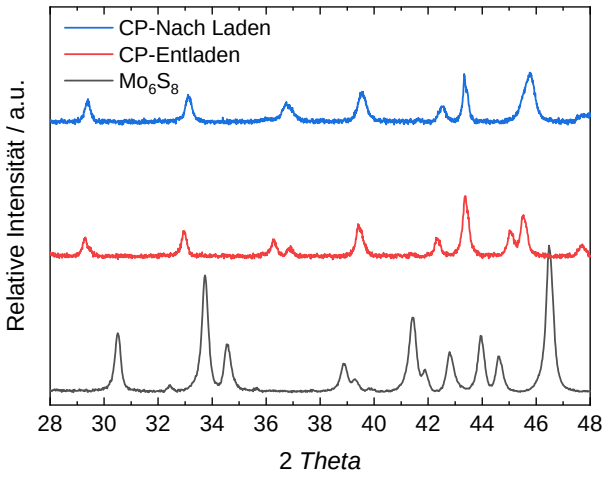


Abb. 53: Röntgendiffraktogramm einer CP-Kathode nach der Entladung (rot) und nach dem Laden (blau) sowie zum besseren Vergleich die Chevrel-Phase (grau). Aus [190], Abdruck mit Genehmigung von ©2022 Wiley-VCH GmbH.

4.3.4 Elektrochemisches Verhalten in Sauerstoffumgebung

Dieser neuartige Indolyl-basierte Elektrolyt zeigt aber nicht allein nur die Kompatibilität mit einer Chevrel-Phase. Denn darüber hinaus, besitzt dieser nach O_2-Anreicherung die Befähigung Mg reversibel abzuscheiden und wieder aufzulösen. Ein solches elektrochemisches Verhalten würde man nicht erwarten, da der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff mit den Metallelektroden reagieren und auf deren Oberfläche eine hinderliche Passivierungsschicht ausbilden sollte. Abb. 54a zeigt das Zyklovoltammogramm der Abscheidung und Auflösung von Mg aus einen mit O_2-gesättigt Benzopyrrol-basierten Elektrolyten. Die Gegenwart von Sauerstoff zeigt dabei keinen nachteiligen Effekt auf

die Metallabscheidung sowie Auflösung, hinsichtlich deren Reversibilität, da selbst beim Erreichen des 400. Zyklus dieser noch elektrochemisch aktiv ist. In den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten kann Mg mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden (siehe Abb. 54b).

(a) (b)

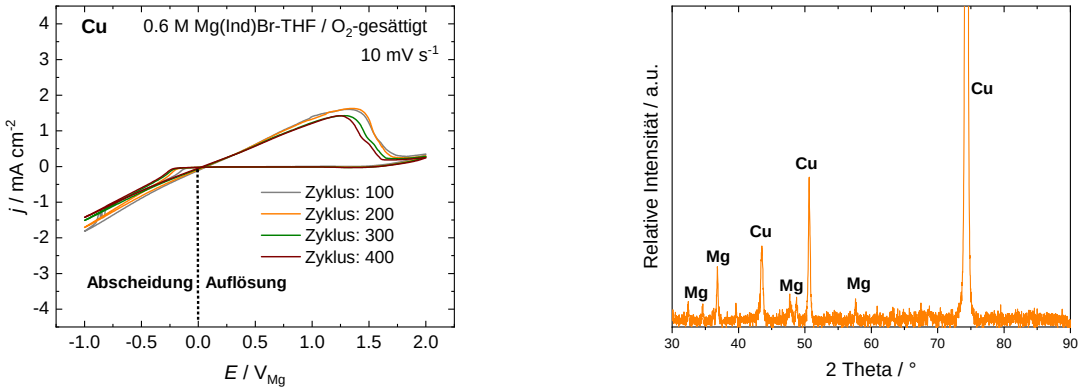


Abb. 54: (a) Ausgewählte Zyklovoltammogramme eines mit O_2-gesättigten Mg(Ind)Br-THF Elektrolyten. Zyklus: 100 (grau), Zyklus: 200 (orange), Zyklus: 300 (grün) und Zyklus: 400 (braun). Im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Cu als AE und einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1}. (b) Röntgendiffraktogramm einer auf Cu abgeschiedenen Mg-Schicht. Erhalten durch Chronoamperomtrie bei einem Potential von -350 mV, im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE sowie einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Zur Verfügung gestellt von Saustin Dongmo, Zentrum für Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Fachbereich Akkumulatoren und Materialforschung (ECM).

Allerdings, kann mittels Röntgendiffraktometrie die genaue elementare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht nicht ermittelt werden. Jedoch konnte während der O_2-Sättigung des Benzopyrrol-basierten Elektrolyten eine Farbveränderung beobachtet werden (siehe Abb. 86b), welches eine chemische Reaktion zwischen den beiden Reaktionsteilnehmern impliziert. Durch chromtografische Aufreinigung und Analyse der erhaltenen Fraktionen konnte mittels NMR (siehe Abb. 88 bis 91) ein Bis-Indol-3on als Reaktionsprodukt identifiziert werden (siehe Abb. 92).

4.4 Charakterisierung Magnesium-Carbazolyl-basierte Elektrolyte

4.4.1 Elektrochemische Charakterisierung

Abb. 55a, c, e veranschaulicht das Auflösungs und Abscheideverhalten von Mg aus Carbazolyl-basierten Elektrolyten. Die Gegenwart dieser XCl-Salze (X = tetra-butyl-ammonium (TBA) oder Li) im Elektrolyten führt dazu, dass sich die Überspannung für eine Metallabscheidung verringert und diese beträgt -163 mV und -200 mV gegen Mg-Referenz, respektive für 0.41 M Mg(Carb)Br/LiCl-THF sowie Mg(Carb)Br/TBACl-THF (im Vergleich -300 mV für 0.26 M Mg(Carb)Br-THF) (beim 50. Zyklus). Zugleich, beobachtet man eine Zunahme in den Peakstromdichten für die Metallabscheidung sowie Auflösung. Diese beträgt für den oxidativen Prozess $j = 0.307$ mA cm^{-2}, 0.827 mA cm^{-2} und 2.24 mA cm^{-2} respektive für Mg(Carb)Br-THF, Mg(Carb)Br/TBACl-THF und Mg(Carb)Br/LiCl-THF. Darüber hinaus beeinflusst das beigefügte XCl-Salz ebenfalls die Coulomb-Effizienz (siehe Abb. 55b, d, f). Eine solche Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens kann durch die „korrosive“ Wirkung vom Halogenid-Ion herrühren [182, 213, 214]. Darüber hinaus besteht ebenso die Möglichkeit, dass sich die Struktur des vorliegenden Mg-Komplexes durch die Anwesenheit des Chlorid-Ion bzw. Li-Ion verändert. Abb.56 zeigt SEM-Aufnahmen abgeschiedener Mg-Schichten auf einer Cu-Metallelektrode. Darüber hinaus werden aber nicht einzig nur die elektrochemischen Eigenschaften des Elektrolyten durch die beigefügten Additive verändert. Diese beeinflussen ebenfalls die Morphologie der Abscheideprodukte (siehe Abb. 56) und deren Zusammensetzung (siehe Abb. 95) Da ohne Gegenwart eines XCl-Salzes die Abscheidung von Mg auf Cu einheitlich erfolgt, sowie *vice-versa* uneinheitlich bei Gegenwart dieser. Zudem lassen sich in der abgeschiedenen Mg-Schicht, unterschiedlich präferierte Wachstumsrichtungen von Mg erkennen. Welche sich in Gegenwart von den beigefügten XCl-Additiven nicht mehr erkennen lassen.

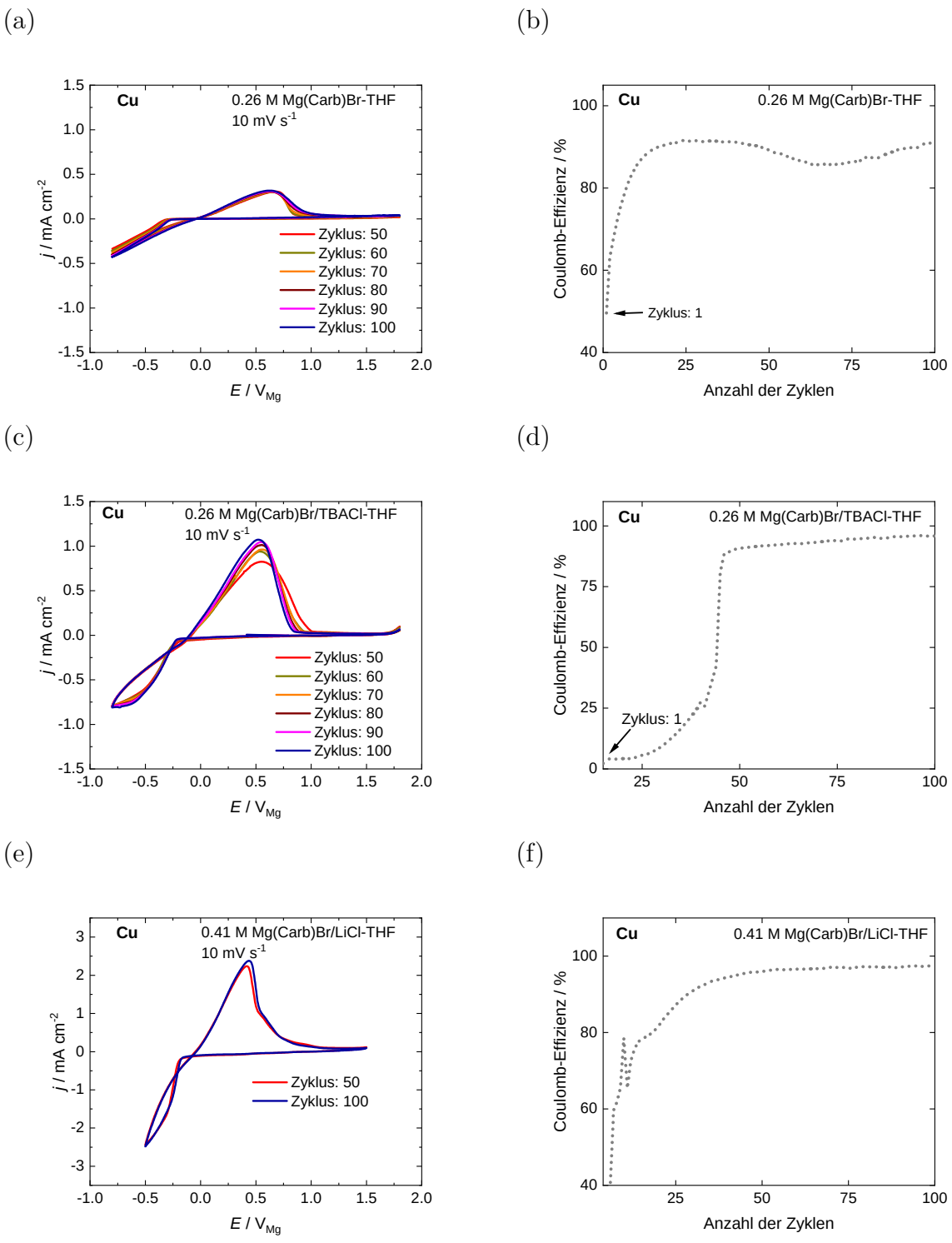
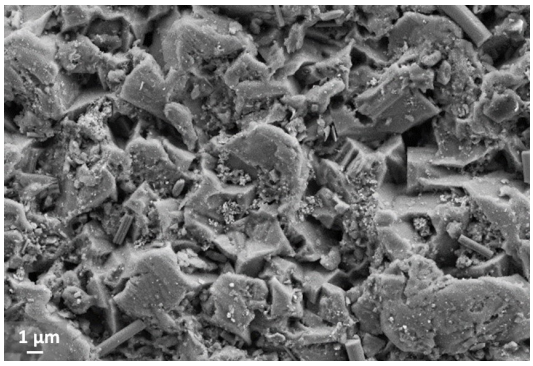
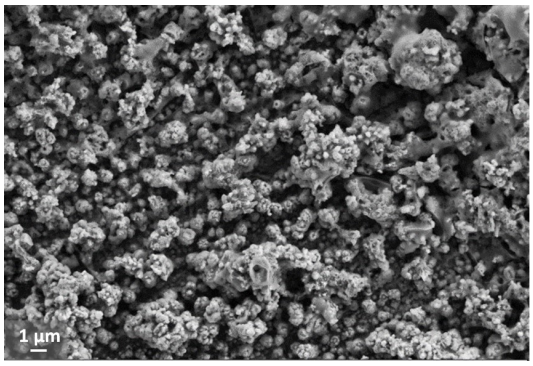


Abb. 55: Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Magnesium auf Cu aus einem (a) 0.26 M Mg(Carb)Br-THF, (c) 0.26 M Mg(Carb)Br/TBACl-THF und (e) 0.41 M Mg(Carb)Br/LiCl-THF-basierten Elektrolyten. Respektive Coulomb-Effizienz für den (b) 0.26 M Mg(Carb)Br-THF, (d) 0.26 M Mg(Carb)Br/TBACl-THF und (f) 0.41 M Mg(Carb)Br/LiCl-THF-basierten Elektrolyten ermittelt aus den CV-Messungen. Die elektrochemischen Messungen erfolgten dabei im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE, Cu als AE und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1}.

(a)



(b)



(c)

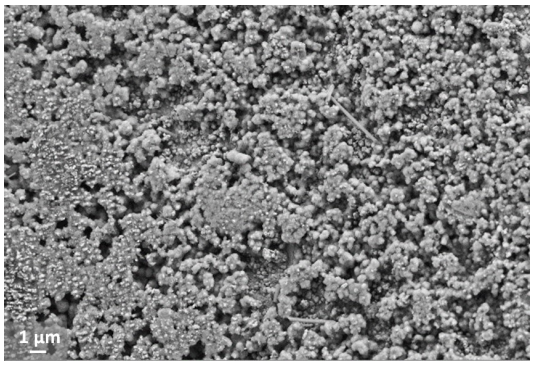


Abb. 56: (a) SEM-Aufnahmen elektrochemisch abgeschiedener Mg-Schichten auf Cu aus einem (a) 0.26 M Mg(Carb)Br-THF, (b) 0.26 M Mg(Carb)Br/TBACl-THF und (c) 0.41 M Mg(Carb)Br/LiCl-THF-basierten Elektrolyten. Aufgenommen mit einer Vergrößerung von V = 10.000x. Erhalten durch Chronoamperomtrie bei einem Potential von -350 mV *vs.* Mg-Referenz und einer limitierenden Kapazität von 3.93 mAh cm^{-2}. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE. Als Autor modifiziert nach [215], CC BY-NC-ND 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/.

4.5 Charakterisierung von Calciumborhydrid-basierten Elektrolyten

4.5.1 Leitfähigkeit und Ramanspektroskopie

Damit bei der elektrochemischen Metallabscheidung hohe Stromdichten erzielt werden können, ist ein effektiver Transport, von den sich im Elektrolyten befindlichen Ionen erforderlich [216]. Dabei tragen sowohl die Kationen als auch die Anionen zur Leitfähigkeit des Elektrolyten bei. Dies bedeutet wiederum, je größer die Gesamtanzahl an sich im Elektrolyten befindlichen Ionen ist, desto größer ist die Leitfähigkeit. Aus diesem Grund ist es von Bedeutung die Leitfähigkeit eines unbekannten Elektrolytsystemen zu ermitteln. Zur Veranschaulichung des Konzentrationseinflusses auf die Leitfähigkeit, wird häufig die molare Elektrolytleitfähigkeit Λ_m als Funktion der Elektrolytkonzentration c grafisch aufgetragen, diese in Abb. 57a gezeigt. Aus dieser Darstellung ist zu erkennen, dass die molare Leitfähigkeit Λ_m mit steigender Elektrolytkonzentration stetig zunimmt. So beträgt z.B. die molare Leitfähigkeit 0.17 $Scm^2\ mol^{-1}$ für einen 0.5 M $Ca(BH_4)_2$ THF-haltigen Elektrolyt und 0.51 $Scm^2\ mol^{-1}$ für 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Diese Zunahme der molaren Leitfähigkeit ist kongruent mit den beschriebenen Werten aus der Literatur [217]. Bereits von dem Magnesiumborhydrid THF-haltigen Elektrolyten ist aus der Literatur bekannt, dass das Borhydrid-Anion $(BH_4)^-$ eine starke Assoziationstendenz zum Magnesium-Kation aufweist [218]. Diese Assoziation zum Metall-Kation wird ebenfalls beim Vergleich der Leitfähigkeit zwischen einer 0.1 M $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolytlösung und einer 0.1 M Tetrabutylammoniumborhydrid ($TB(BH_4)$)-THF haltigen Lösung verdeutlicht. Für eine solche Lösung bei welchen das $(BH_4)^-$-Anion nur schwach an das Kation assoziiert ist, beträgt die Leitfähigkeit 0.17 mS cm^{-1} und im Vergleich dazu 0.0031 mS cm^{-1} für den $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten [217]. Damit ist die Leitfähgikeit um das 50-fache niedriger geringer für den $Ca(BH_4)_2$-THF Elektrolyten und veranschaulicht die starke Assoziation zwischen den $(BH_4)^-$-Anion und den Ca^{2+}-Kation. Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) zeigen, dass die Zunahme der molaren Leitfähigkeit womöglich durch die Bildung ionischer Cluster hervorgerufen wird (siehe Abb. 57b) [217]. Deren Ausbildung findet bevorzugt in konzentrierten Elektrolytlösungen statt. Bereits von Lithium-basierten und auch von Magnesiumborhydrid-basierten Elektrolyten ist bekannt, dass diese zur Clusterbildung tendieren [218, 219]. Dabei begünstigen besonders Lösungsmittel mit geringen Dielektrizitätskonstante wie z.B. THF die Bildung von Clustern [220].

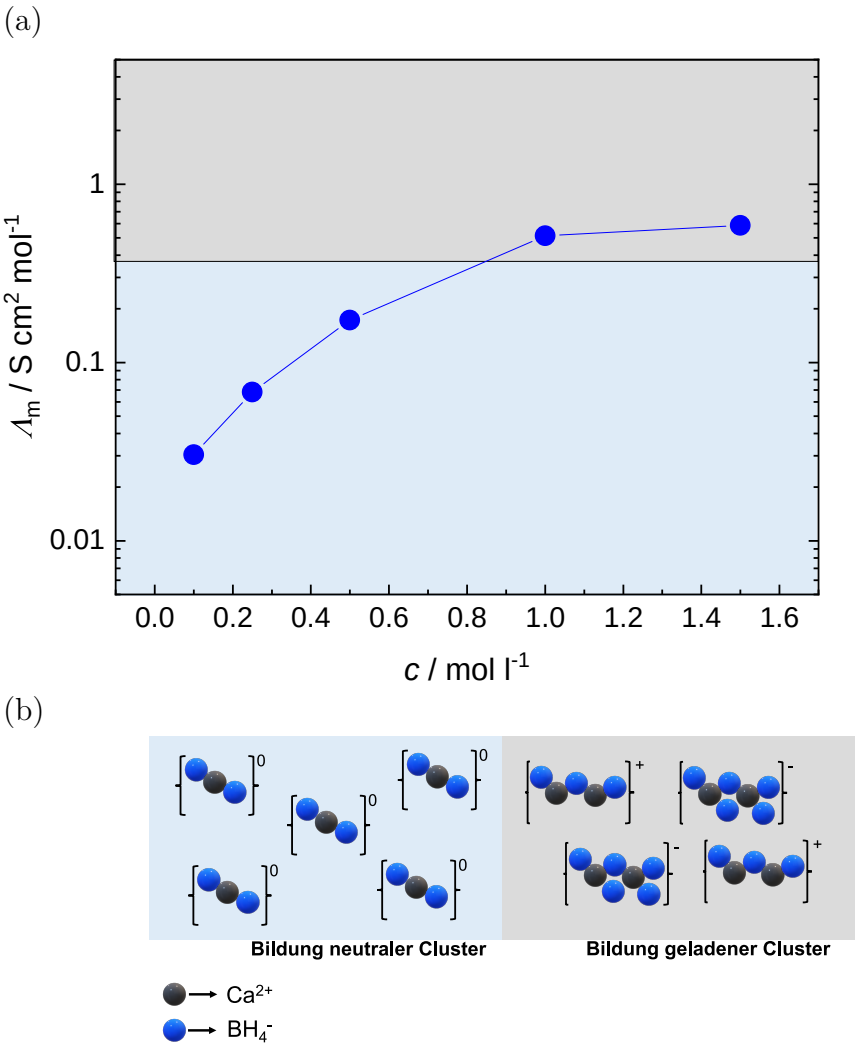


Abb. 57: (a) Molare Leitfähigkeit für verschieden konzentrierte Calciumborhydrid-THF basierte Elektrolyte, gemessen bei 25 °C.(b) Vereinfachte Darstellung der Bildung von neutralen Clustern bei geringen Elektrolytkonzentrationen (blauer Hintergrund) im Vergleich zur Bildung der Bildung von geladenen Clustern (grauer Hintergrund) in konzentrierten Elektrolytlösungen. Zur einfacheren Darstellung wurde auf die Illustration des Löunsgmittel THF verzichtet. Nach [217].

Um ein besseres Verständnis darüber zu bekommen, inwieweit eine Konzentrationsänderung Einfluss auf die Koordinationssphäre vom Calcium im Elektrolyten hat, wurden verschieden konzentrierte Elektrolytlösungen mittels Ramanspektroskopie untersucht. Die Abb. 58 zeigt das Übersichtsspektrum für verschieden konzentrierte Elektrolyte. Die experimentell ermittelten Raman-Verschiebungen sind dabei identisch mit den Werten aus der Literatur [68]. Insbesondere der Wellenzahlbereich von 900-2000 cm^{-1} ist dabei von großer Bedeutung, da die resultierenden Raman-Signale auf $(BH_4)^-$ und THF zurückzuführen sind. Die für THF sowie für $(BH_4)^-$ möglichen Ramanschwingungen sind detailliert in der Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Ramanschwingungsmoden von THF und $(BH_4)^-$, nach [68].

	Raman-Verschiebung (cm^{-1})	**Spezies**	**Schwingungsmodus**
A	910	THF	C-O-C symm. Streckschw.
B	914	THF	C-C symm. Streckschw.
C	1029	THF, $(BH_4)^-$	Ringstreckung, B-H Biegeschw.
D	1071	THF	Ringstreckung
E	2133	THF	C-H Biegeschw. + wagging
F	2226	$(BH_4)^-$	B-H symm. Streckschw.
G	2321	$(BH_4)^-$	B-H asymm. Streckschw.
H	2373	$(BH_4)^-$	B-H asymm. Streckschw.

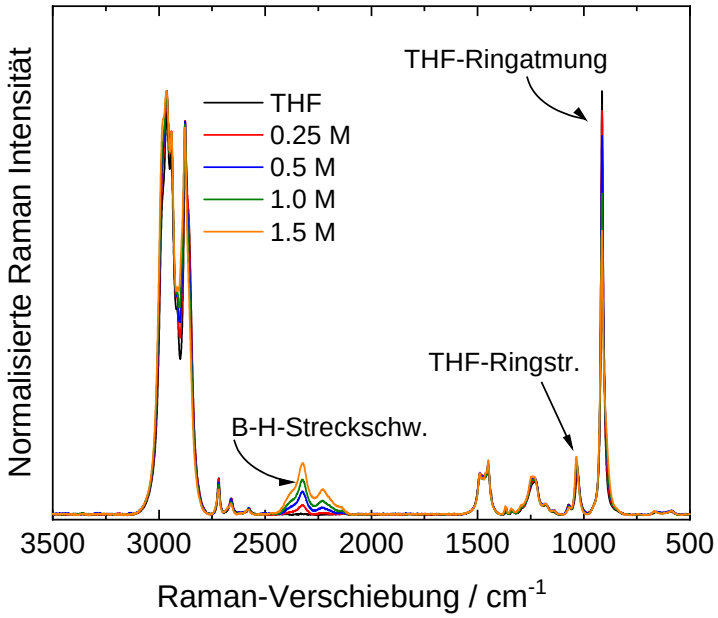


Abb. 58: Ramanübersichtsspektrum für verschieden konzentrierte $Ca(BH_4)_2$-THF haltige Elektrolyte.

Die Abb. 59 zeigt den Schwingungsmodus für die THF-Ringstreckung und symmetrische C-O-C/C-C Streckschwingung. Ebenfalls im selben Wellenzahlbereich tritt die B-H Biegeschwingung auf (siehe dazu Tabelle 4.1).

(a) (b)

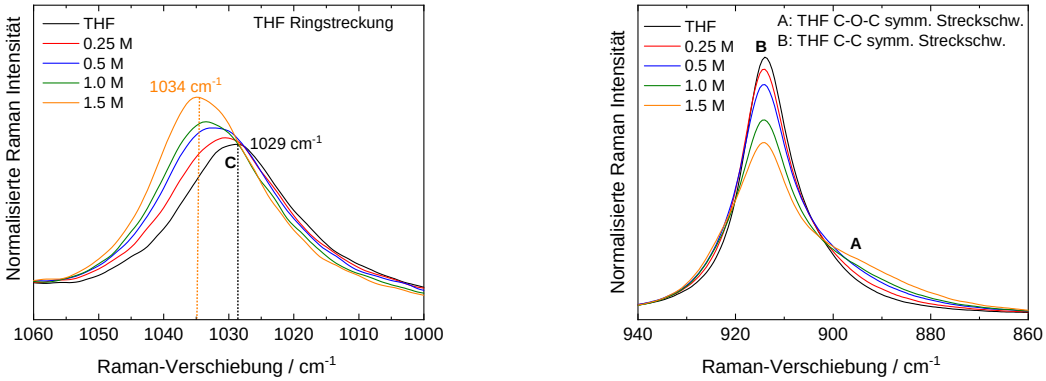


Abb. 59: Ramanspektrum für die (a) Ringstreckschwingung von THF und (b) die symmetrsiche C-O-C (A) sowie die symmetrische C-C (B) Streckschwingung für verschieden konzentrierte $Ca(BH_4)_2$ in THF-basierte Elektrolyte.

Die Raman-Verschiebung für die THF-Ringstreckschwingung im reinen Lösungsmittel beträgt 1029 cm^{-1} und 1034 cm^{-1} für den konzentrierten Elektrolyten (1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF) (siehe Abb. 59a). Die Verschiebung zu größeren Wellenzahlen bedeutet, dass mehr Energie erforderlich ist, um diesen Schwingungsmodus anzuregen. Erklären, lässt sich diese Zunahme der Anregungsenergie dadurch, dass mit steigender Elektrolytkonzentration die Koordinationszahl (KZ) vom THF abnimmt [217]. Die führt dazu, dass der Sauerstoff (O) vom THF eine partiell stärkere Wechselwirkung zum Ca^{2+}-Kation erfährt und deshalb mehr Energie zur Anregung erforderlich ist. Ebenfalls in diesem Wellenzahlbereich anzufinden die B-H Biegeschwingung. Allerdings wird in der Literatur berichtet, dass diese keinen merklichen Einfluss auf die Intensität der Ringstreckschwingung vom THF besitzt [221–223]. Die beobachtet Änderung in der Wechselwirkung zwischen THF und Ca wird ebenfalls durch eine Veränderung des bei 910 cm^{-1} (A) und 914 cm^{-1} (B) auftretenden Raman-Schwingungsmodus bestärkt (siehe Abb. 59b). Diese beiden Schwingungsbanden lassen sich zu THF zuordnen und entsprechen der (A) symmetrischen C-O-C Streckschwingung und einer (B) symmetrischen C-C Streckschwingung. Wobei die Schwingungsbande (A) im reinen THF nur sehr schwach ausgeprägt ist. Eine Veränderung in der Elektrolytkonzentration führt dazu, dass dieser Schwingungsmodus sich immer deutlicher ausprägt und auf eine stärkere Wechselwirkung zurückgeführt werden kann [224, 225]. Auf die detaillierte Darstellung symmetrischen B-H und asymmetrischen B-H Streckschwingung wird an dieser Stelle verzichtet. Allerdings wird diese Abb. 96 im Anhang gezeigt.

4.5.2 Elektrochemische Charakterisierungen

Die Befähigung zur Ausbildung von CaH_2-basierter Schichten auf Pt- und Au-Elektroden, hervorgerufen durch deren katalytische Wirkung hinsichtlich eines B-H Bindungsbruch, dient zur Erklärung für die Realisierbarkeit einer reversiblen Abscheidung sowie Auflösung von Ca aus $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten [68]. Darüber hinaus besitzen die genannten Elektroden eine unterschiedlich katalytische Wirkung auf die B-H Bindungsspaltung (siehe Abb. 6). Darüber hinaus, lassen DFT-basierte Rechnungen vermuten dass ein B-H Bindungsbruch auch auf unedlen Metallen wie z.B Cu und Ni möglich sein sollte [63, 70]. Aufbauend auf den in der Literatur gezeigten Erkenntnissen wurde die elektrochemische Metallabscheidung auf den unedlen Metallen Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Aluminium (Al) sowie Edelstahl (SS 316L) im Detail untersucht. Zu erst erfolgte die Charakterisierung der elektrochemischen Metallabscheidung und Auflösung mittels zyklischer Voltammetrie (CV). Abb. 60 zeigt das Zyklovoltammogramm für die elektrochemische Abscheidung sowie Auflösung von Calcium auf einer Cu-Elektrode.

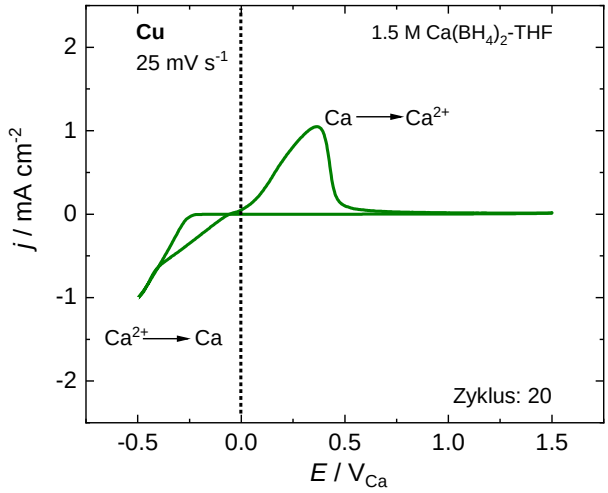


Abb. 60: Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf Cu im 20. Zyklus, aus einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF-haltigen Elektrolyten, gemessen gegen eine Ca-Referenzelektrode. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 25 mV s^{-1}, im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE.

Die Aufnahme der CVs erfolgte in einem Potentialbereich von -0.5 V bis 1.5 V *vs.* Ca-Referenz. Wobei die Ca-Abscheidung unterhalb vom Gleichgewichtspotential erfolgt, also mit einer gewissen Überspannung. Diese wird u.a. durch den verwendeten Elektrolyt sowie das Elektrodenmaterial beeinflusst. Am kathodischen Endpotential (engl.

cut-off potential) von -0.5 V *vs.* Ca-Referenz beträgt die Stromdichte -1 mA cm^{-2}. Dieses unerwartete Resultat über die Möglichkeit der reversiblen Ca-Abscheidung und Auflösung an einer Cu-Elektrode bestätigte somit die theoretischen Vorhersagen, einer möglichen Wechselwirkung des $(BH_4)^-$-Anions mit dem Metall Cu [70]. Diese bedeutsame Befähigung in der elektrochemischen Abscheidung von Ca, wurde ebenfalls auf weiteren unedleren Metallelektroden wie z.B. Al, Ni und SS 316L übertragen und elektrochemisch untersucht. Abb. 61 zeigt den 20. Zyklus für die Abscheidung sowie Auflösung von Ca auf den genannten Metallelektroden für verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten.

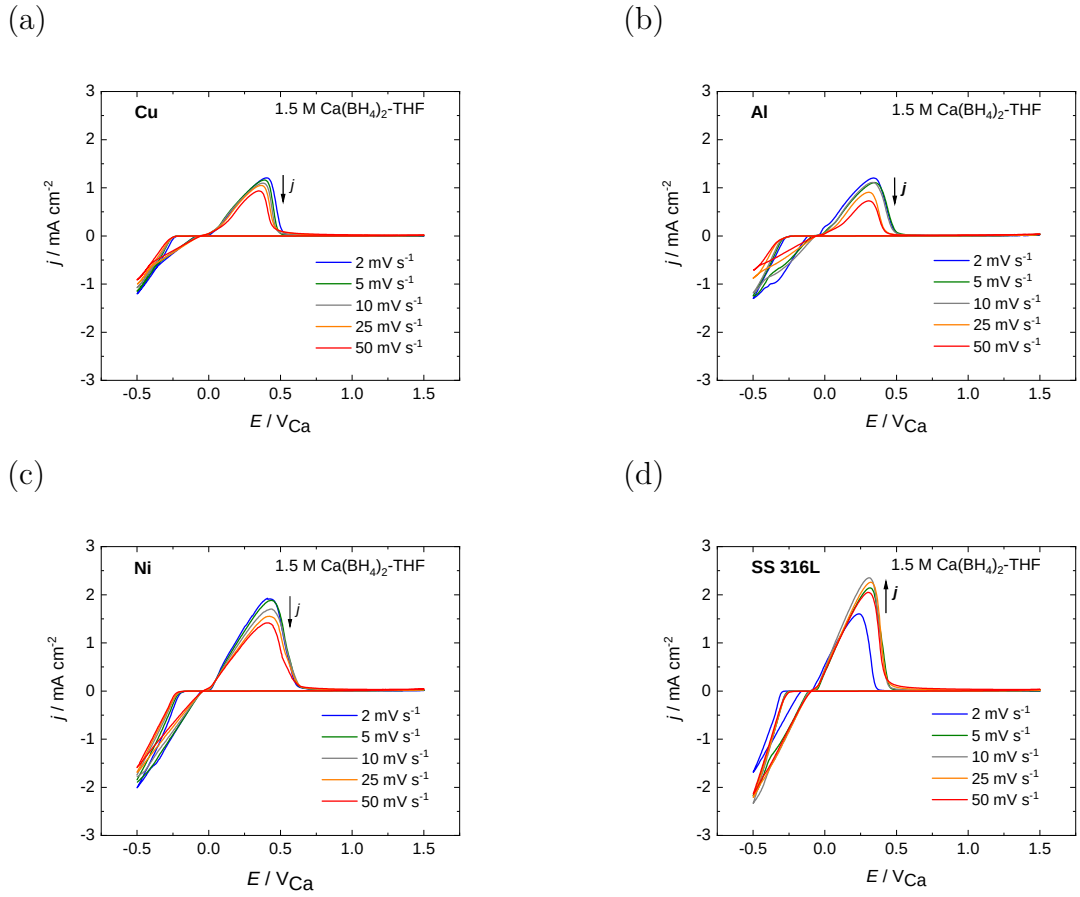


Abb. 61: Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf unedlen Metallelektroden aus einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyt. Gezeigt ist jeweils der 20. Zyklus, gemmessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV s^{-1} (blau), 5 mV s^{-1} (grün), 10 mV s^{-1} (grau), 25 mV s^{-1} (orange) und 50 mV s^{-1} (rot). Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE. AE: Cu (a), Al (b), Ni (c) und SS 316L (d).

Die auf der Cu- und Al-Elektrode resultierenden Peakstromdichten sind zueinander ähnlich und betragen beim Potential von -0.5 V *vs.* Ca-Referenz ~ -1.2 mA cm^{-1}. Ebenfalls deutlich zu erkennen die Verringerung der Peakstromdichte bei einer entsprechen-

den Vergrößerung der Vorschubgeschwindigkeit. Ebenso zeigten die Ni- und SS 316L-Elektrode eine zueinander vergleichbare Peakstromdichte von ~ -2.0 mA cm^{-1}. Auch die Ni-Elektrode zeigt den bereits auf Cu und Al beobachteten inversen Zusammenhang zwischen der Vorschubgeschwindigkeit und Peakstromdichte. Ein solcher Zusammenhang wurde ebenfalls für Au und Pt Ultramikroelektroden (UME) berichtet [68]. Einzig die verwendete SS 316L-Elektrode folgt nicht diesen Trend. Die für die Ca-Abscheidung benötigte Überspannung beträgt -200 mV, -240 mV und -260 mV für Ni, Cu, Al und SS 316L. Damit ist die Überspannung für die Metallabscheidung bei Ni nur 30 mV größer, als wie für das edle Au berichtet [217]. Ebenso wurde der Konzentrationseinfluss auf das Ca-Abscheide- und Auflösungsverhalten detailliert untersucht. Dazu wurde ein verdünnter 0.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF Elektrolyt unter denselben Bedingungen elektrochemisch charakterisiert. Abb. 62 zeigt die dazugehörigen Zyklovoltammogramme für die elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Ca. Beim Vergleich zu Abb. 61 wird ersichtlich, welchen Einfluss die Elektrolytkonzentration auf das Abscheideverhalten und die daraus resultierende CV-Form hat. Entegen der Erwartungen sind die auf der SS 316L-Elektrode ablaufenden elektrochemischen Prozesse nicht besonders ausgeprägt, da die entsprechenden Peakstromdichten nur gering ausfallen. Ebenfalls zeigt die Al-Elektrode bei der Verwendung eines verdünnten Elektrolyten keine merklichen ablaufenden elektrochemischen Prozesse hinsichtlich einer Abscheidung und Auflösung von Ca. Um dies eindeutig aufzuklären sind aber weitere Untersuchungen erforderlich. Der Konzentrationseinfluss erstreckt sich aber nicht nur auf die CV-Form, sondern beeinflusst auch die Überspannungen für die Metallabscheidung. So beträgt beim 20. Zyklus die Überspannung für die Ca-Abscheidung auf Cu ~ -90 mV und Ni ~ -150 mV *vs.* Ca-Referenz. Somit sind die Überspannungen für eine Abscheidung auf diesen beiden unedlen Metallelektroden deutlich geringer, als wie für die Au-Elektrode berichtet.

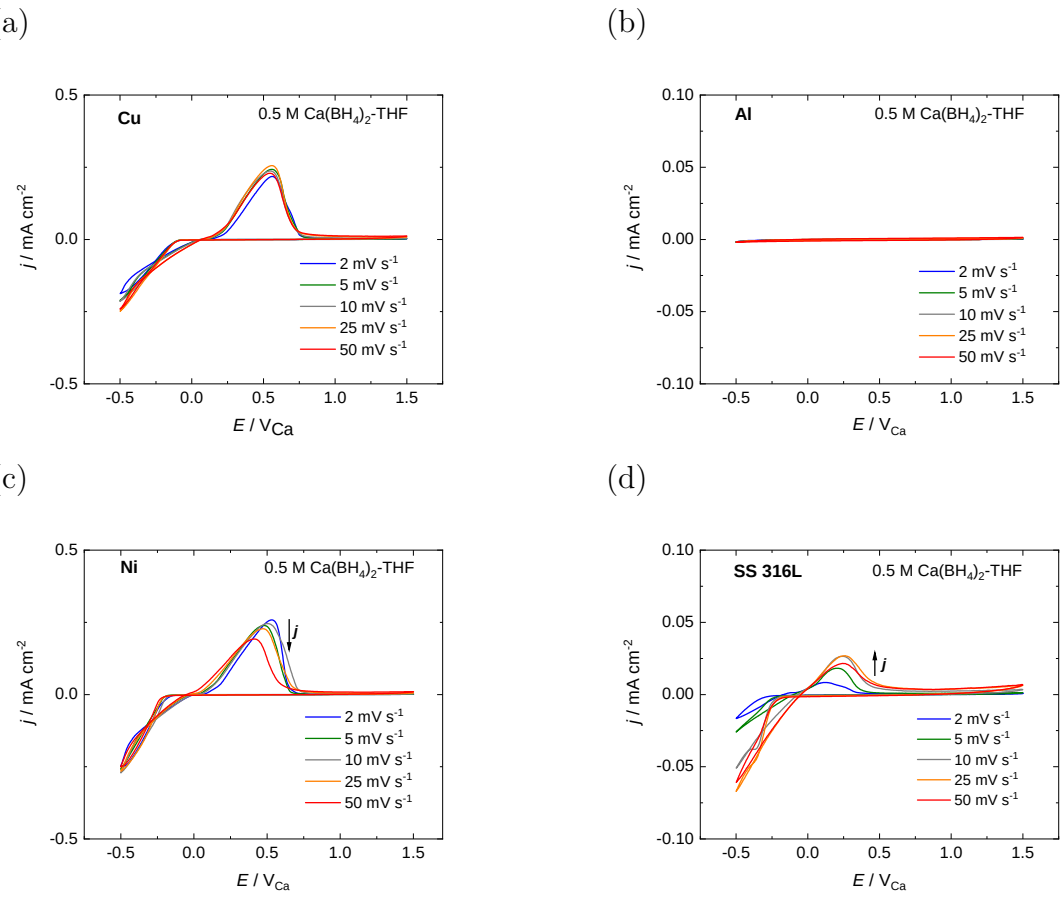


Abb. 62: Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf unedlen Metallelektroden aus einem 0.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten. Gezeigt ist jeweils der 20. Zyklus, gemmessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV s^{-1} (blau), 5 mV s^{-1} (grün), 10 mV s^{-1} (grau), 25 mV s^{-1} (orange) und 50 mV s^{-1} (rot). Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE. AE: Cu (a), Al (b), Ni (c) und SS 316L (d).

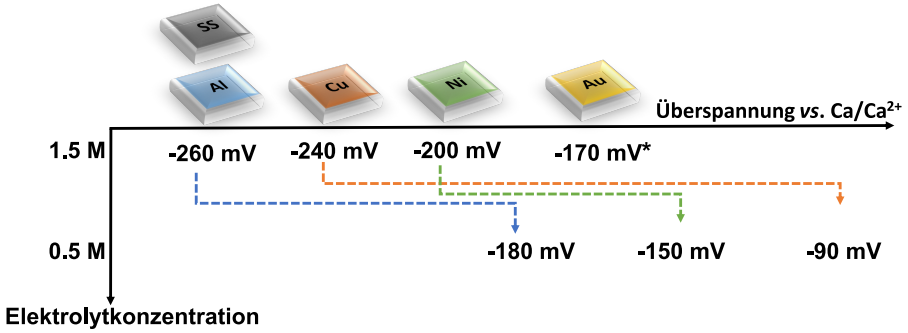


Abb. 63: Übersicht über die ermittelten Überspannungen für die Ca-Abscheidung auf unedlen Elektroden am Zyklus 20, für zwei verschieden-konzentrierte Elektrolyte.

Wie bereits in der Abb. 62 gezeigt, kann bei der Verwendung eines verdünnten Elektrolyten (0.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF) an einer Al-Elektrode kein signifikanter elektrochemischer Prozess beobachtet werden. Dies bedeutet wiederum, dass im Grenzbereich zwischen den Konzentrationen 0.5 M und 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF ein Übergang zur Ca-Abscheidung stattfinden muss. Deshalb wurde zur weiteren Untersuchung des Abscheideverhaltens ein Elektrolyt mit einer mittleren Konzentration (0.75 M $Ca(BH_4)_2$in THF) ausgewählt. Abb.64 zeigt das Abscheideverhalten an einer Al-Elektrode bei der Verwendung eines 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolyten. Unter Verwendung dieses Elektrolyten kann im CV ein signifikanter kathodischer sowie anodischer Prozess beobachtet werden, welcher sich auf die Abscheidung sowie Auflösung von Ca zurückführen lässt

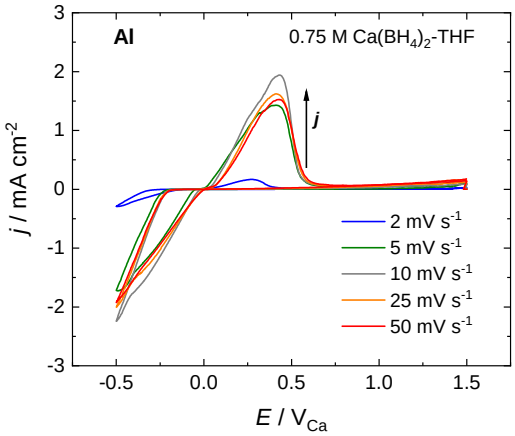


Abb. 64: Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf einer Cu-Elektrode aus einem 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten. Gezeigt ist jeweils der 20. Zyklus, gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV s^{-1} (blau), 5 mV s^{-1} (grün), 10 mV s^{-1} (grau), 25 mV s^{-1} (orange) und 50 mV s^{-1} (rot). Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Al als AE.

Abb. 65a veranschaulicht die zeitliche Entwicklung des Abscheide- und Auflösungsverhalten von Ca an einer Cu-Elektrode. Dabei fällt besonders die Zunahme für die kathodische und anodische Stromdichte beim Übergang vom 30. zum 500. Zyklus auf. Vermutlich hängt diese Beobachtung mit der Tatsache zusammen, dass sich während des Zyklisierens eine Grenzschicht bildet, welche für die Befähigung einer effizienten sowie reversiblen Abscheidung-/-Auflösung von Ca erforderlich ist. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man vereinzelt auch bei Mg-Elektrolyten. Dieser wird dort auch als Vorkonditionierung (engl. *pre-conditioning*) bezeichnet. Im Falle des verwendeten Borhydrid-Elektrolytes besitzt aber nicht einzig die Zyklenanzahl eine Befähigung, dass Abscheide- und Auflösverhalten von Ca zu verbessern.

(a) (b)

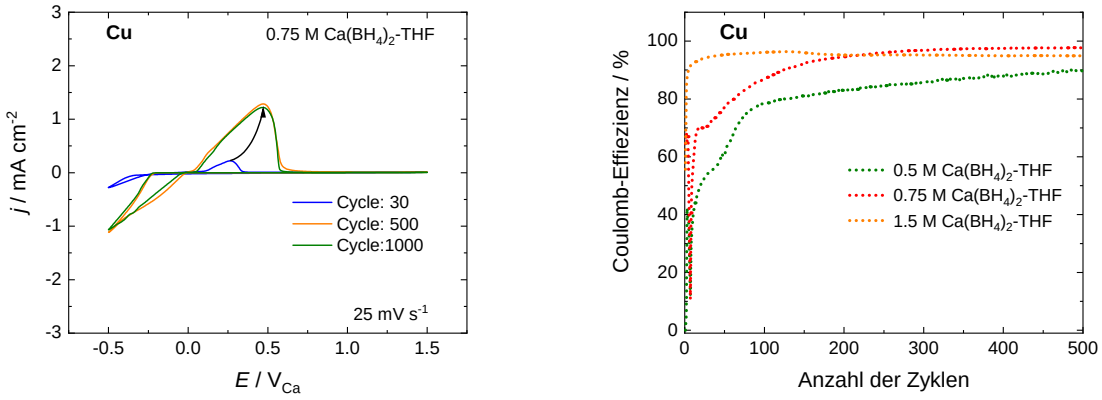


Abb. 65: (a) Zyklovoltammogramm der elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von Calcium auf einer Cu-Elektrode aus einem 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THF haltigen Elektrolyten, gemessen mit eine Vorschubgeschwindigkeit von 25 mV s^{-1}.(b) Auftragung derer Coulomb-Effizienz *vs.* CV-Zyklenanzahl für einen 0.5 M (grün), 0.75 M (rot) und einen 1.5 M Elektrolyten (orange). Im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE.

Ebenso beeinflusst die Elektrolytkonzentration maßgebend die Reversibilität des Prozesses der Metallabscheidung und -Auflösung, was durch die Coulomb-Effizienz (CE-Effizienz) veranschaulicht wird. Abb. 65b veranschaulicht diesen Zusammenhang. Vergleicht man die CE-Effizienz für die beiden Konzentrationen von 1.5 M sowie 0.75 M $Ca(BH_4)_2-THF$ stellt man fest, dass sich diese etwa beim 200. Zyklus stabilisiert und konstant bleibt. Im Vergleich zum 0.75 M $Ca(BH_4)_2-THF$ haltigen Elektrolyt zeigt der konzentrierte Elektrolyt (1.5 M) gleich zu Beginn eine sehr große CE und bleibt dann unverändert. Eine stetige Zunahme in der CE zeigt dabei der verdünnte Elektrolyt (0.5 M). Diese Ergebnisse bestätigen die Abhängigkeit der Reversibilität des Abscheideprozesses auf unedlen Elektroden von der Elektrolytkonzentration, welche von Hahn *et al.* für eine Au-Elektrode beobachtet wurde [217]. Für diesen beobachteten Trend könnte das CaH_2 verantwortlich sein, welches die Reaktion von abgeschiedenem Ca mit Bestandteilen des Elektrolyten verringert oder die Ausbildung einer B-haltigen Grenzschicht verursacht [60, 226]. Darüber hinaus beeinflusst die Elektrolytkonzentration maßgeblich die Stabilität des Elektrolyten. Abb. 66 veranschaulicht diesen Zusammenhang zwischen Elektrolytkonzentration und Stabilität. Für die Elektroden Cu, Al, Ni, und SS 316L ist ein eindeutiger Trend festzustellen. Eine Verringerung der Elektrolytkonzentration (0.5 M) führt zu einer Verbesserung der anodischen Stabilität und beträgt 2.5 V für Cu, 3.3 V für Ni, 3.5 V für SS 316L und 3.8 V *vs.* Ca-Referenz für Al (im Vergleich 3.0 V auf Au für 1.5 M [52]). Wie bereits schon im Raman Ergebnisteil besprochen, verringert sich die KZ vom THF bei Vergrößerung der Elektrolytkonzen-

tration und beträgt für 0.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF etwa 5 [217]. Das wiederum bedeutet, dass mehr THF-Moleküle zum Ca koordinieren [56]. Dieser Zusammenhang reflektiert sich ebenfalls in der anodischen Stabilität wieder. Zusätzlich trägt die Bildung geladener Cluster in konzentrierten Elektrolyten zur Stabilitätsverringerung bei.

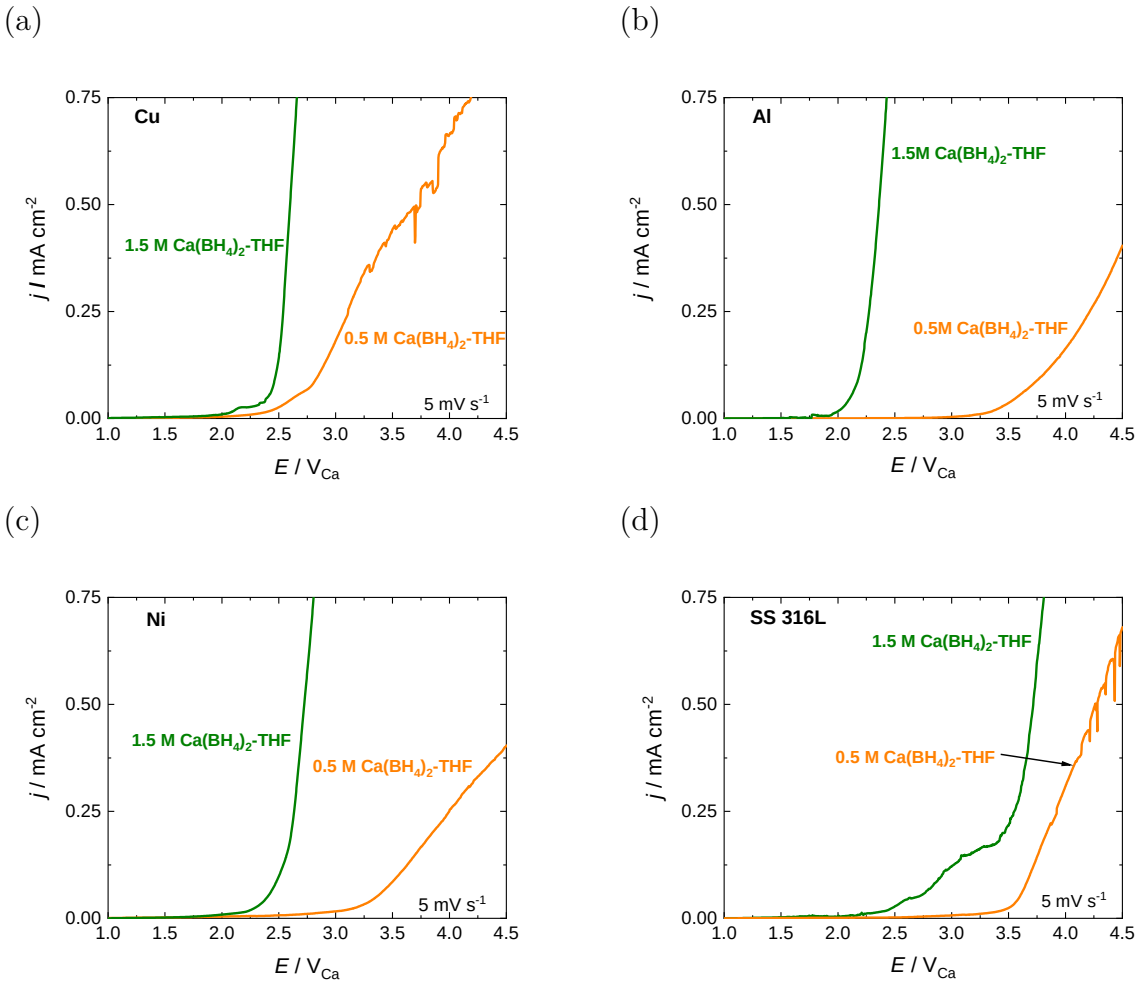


Abb. 66: Linear Sweep-Voltammetrie für einen verdünnten 0.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF(orange) und konzentrierten 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF (grün) Elektrolyten, gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} für die unedlen Elektroden (a) Cu, (b) Al, (c) Ni sowie (d) SS 316L. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE.

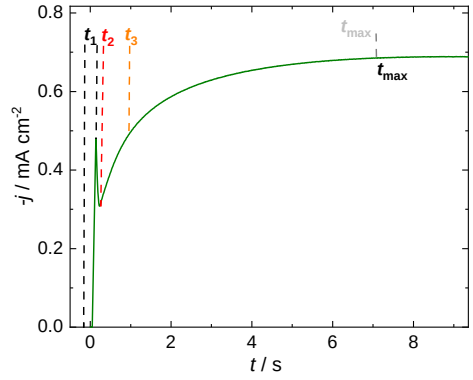
Für die elektrochemische Charakterisierung neuer Elektrolyte sind aber nicht nur entscheidende Kenngrößen wie z.B. die Überspannung, anodische Stabilität, Coulomb-Effizienz oder die Langzeit-Stabilität (Zyklisierbarkeit) von Bedeutung, um einen effizienten Batteriebetrieb zu gewährleisten. Genauso relevant ist das Anfangsstadium der Metallabscheidung sowie das weitere Keimwachstum, da diese initialen Prozesse die Morphologie der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten beeinflussen. Diese lassen sich durch die Anwendung sogenannter Strom-Zeit-Transienten (engl. *current-time*

transient, CCT) aufklären [139, 140, 227–230]. In Abb. 67 ist der Strom-Zeit-Transient für die Calciumabscheidung auf einer Cu-Elektrode bei einem konstanten Potential von -280 mV *vs.* Ca-Referenz gezeigt. Dabei lässt sich der Kurvenverlauf nach Bort *et al.* sowie Scharifker *et al.* in vier Abschnitte (t_1 bis t_4) unterteilen [138, 231]:

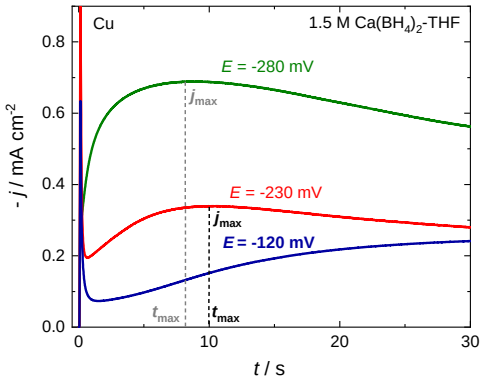
- t_1: Das Anlegen eines konstanten Potentials von -280 mV gegen Ca-Referenz impliziert einen Stromanstieg, welcher sich auf die Doppelschicht-Aufladung (engl. *double-layer charging*, DLC) zurückführen lässt.
- t_2: Ein fluktuierender Prozess aus Ad- und Desorption führt zur Bildung von instabilen Keimen, weshalb der Strom unverändert bleibt.
- t_3: Die Keimbildung verursacht eine Zunahme der Stromdichte. Ein Transport der elektroaktiven Spezies erfolgt dabei über die Diffusion wobei im frühen Anfangsstadium der Keimbildung, das Wachstum ohne Überlappung erfolgt.
- t_4: Ein weiteres Wachstum und eine Zunahme der Keimanzahl führt zur Überlappung der Diffusionszonen, welche dazu führen, dass die Stromdichte nicht weiter zunimmt.

Die Abbildung 67b veranschaulicht, wie sich das Maximum der Stromdichte j_{max} zu kleineren Zeiten t_{max} verschiebt, wenn sich das Potential vergrößert. Diese Potential-Erhöhung geht ebenfalls mit einer Vergrößerung der Überspannung einher. Dies führt dazu, dass sich die für eine Keimbildung benötigte Aktivierungsenergie verringert. Ebenso führt die Zunahme der Überspannung dazu, dass die Nukleationsrate zunimmt und entsprechend mehr Keime auf der Elektrodenoberfläche gebildet werden [129]. Dieser Umstand ist charakteristisch für eine dreidimensionale (3D)-Keimbildung unter Diffusionslimitierung [138]. Wie bereits schon im Kapitel 2.4.4 aufgeführt, unterscheidet man dabei zwischen einer progressiven und instantanen Keimbildung.

(a)



(b)



(c)

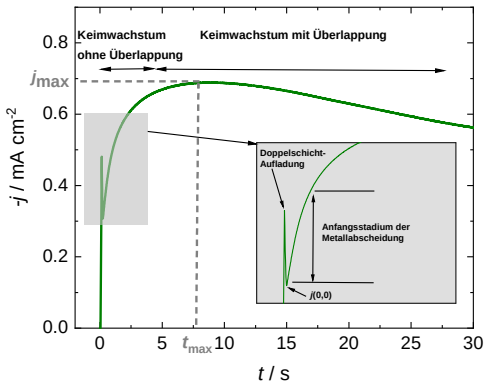


Abb. 67: (a) Strom-Zeit-Transient für die elektrochemische Abscheidung von Ca auf einer Cu-Elektrode aus einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF-basierten Elektrolyten. (a) Für ein Potential von - 280 mV *vs.* Ca-Referenz. Ebenfalls dargestellt, die vier verschiedenen Zeitintervalle für den Prozess des Keimwachstums. (b) Strom-Zeit-Transient für drei verschiedene Potentiale, -120 mV (blau), -230 mV (rot) und -280 mV (grün). (c) Detaillierte Darstellung der Ermittlung der Strom-Zeit-Koordinate $j(0,0)$ für die entsprechende Auswertung nach Scharifker-Hills. Im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE.

Diese beiden Formen lassen sich unterscheiden, indem man die Strom-Zeit-Transienten in eine sogenannte dimensionslose Darstellung $(j/j_{max})^2$ *vs.* (t/t_{max}) überführt und gemeinsam mit den beiden theoretischen Modellen (siehe dazu die Gleichungen 2.41 und 2.42) graphisch darstellt. Allerdings muss für die exakte Auswertung die Stromdichte, resultierend aus der Doppelschicht-Aufladung, vom Strom-Zeit-Transienten abgezogen werden (siehe Abb. 67b) [229, 232]. Entsprechend erhält man für die Anwendung dieser Annahme eine neue Strom-Zeit-Koordinate $j(0,0)$ (siehe dazu den inneren Ausschnitt von Abb. 67b). Mit dieser lassen sich dann die Strom-Zeit-Transienten in die sogenann-

te Scharifker-Hills Form überführen. Eine solche ist in Abb. 68 für zwei verschiedene Potentiale gemeinsam mit den jeweiligen mathematischen Modell gezeigt.

(a) (b)

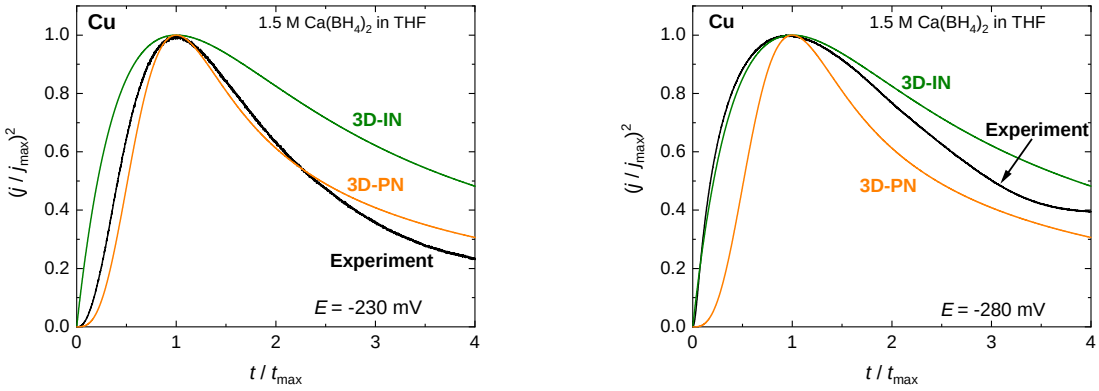


Abb. 68: Dimensionslose Darstellung $(j/j_{max})^2$ *vs.* (t/t_{max}) der Strom-Zeit-Transienten für die Abscheidung von Calcium auf Cu für zwei verschiedene Potentiale gemeinsam mit den theoretischen Modellen für ein 3D-instantanes Wachstum (grüne Kurve) sowie für ein 3D-progressives Wachstum (orange Kurve). Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE und einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF ahltigen Elektrolyt.

Für das Potential von -230 mV *vs.* Ca-Referenz entspricht der Kurvenverlauf für das Experiment nahezu dem des mathematischen Modells für ein 3D-progressives Wachstum. Allerdings verändert sich der Mechanismus zum 3D-instantanen Wachstum, wenn das Potential auf -280 mV *vs.* Ca-Referenz verringert wird. Eine solche Änderung im Mechanismus geht einher mit der Literatur und ist ebenso konsistent mit den thermodynamischen Grundlagen der Keimbildung [64, 129]. Die für das weitere Wachstum benötigte kritische Anzahl an Keimen N_{krit} wird durch eine Vergrößerung der Überspannung reduziert (siehe dazu die Gleichung 2.25) [233]. Trotz Übereinstimmung im Verlauf der Strom-Zeit-Transienten ist es gängige Praxis, das so ermittelte Modell nach Schariker-Hills zu überprüfen. Diese kann durch Analyse des Anfangsstadium der Keimbildung (siehe Abb. 67b) erfolgen [139, 141]. Eine solche Analyse des Anfangsstadium der Keimbildung wird in Abb. 69 wiedergegeben. Dabei erfolgt die Auswertung der Transienten durch die Auftragung von j *vs.* t^{α}. Diese ergibt einen linearen Zusammenhang dessen Güte durch die Ermittlung des Bestimmtheitsmaß R^2 belegt werden kann. Die aus der Auftragung ermittelten Bestimmtheitsmaße und die daraus resultierenden Mechanismen für die Keimbildung sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

(a) (b)

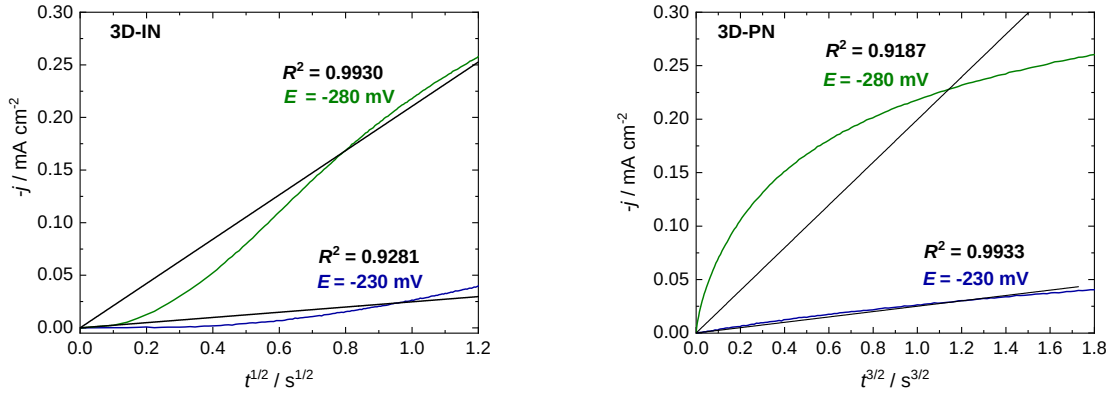


Abb. 69: Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Keimbildung auf einer Cu-Elektrode. (a) Für ein 3D-instantanes Keimwachstum und (b) für ein 3D-progressives Keimwachstum. In Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF.

Tabelle 4.2: Aus der grafischen Darstellung ermittelte Größen.

	-230 mV	-280 mV
Scharifker-Hills	3D-PN	3D-IN
R^2	0.9281 (3D-IN)/0.9933 (3D-PN)	0.9930 (3D-IN)/0.9187 (3D-PN)
Mechanismus	3D-PN	3D-IN

Der Strom-Zeit-Transient für das Potential von -230 mV *vs.* Ca-Referenz zeigt die beste Linearität für die grafische Auftragung j *vs.* $t^{\frac{1}{2}}$ (3D-progessives Wachstum) und gegen j *vs.* $t^{\frac{3}{2}}$ (3D-instantanes Wachstum) für ein Potential von -280 mV *vs.* Ca-Referenz. Die aus der linearen Auftragung ermittelten Wachstumsmodelle stimmen somit mit denen aus der Scharifker-Hills Darstellung überein. Der Transient für die edlen Metalle Au und Pt unterscheiden sich im Verlauf zu den Strom-Zeit-Transienten einer unedlen Cu-Elektrode. Denn im Gegensatz zu Cu deutet der Verlauf dieser Transienten, erhalten für die edlen Metallelektroden nicht auf eine Diffusions-limitierende Keimbildung hin (siehe Abb. 70).

(a) (b)

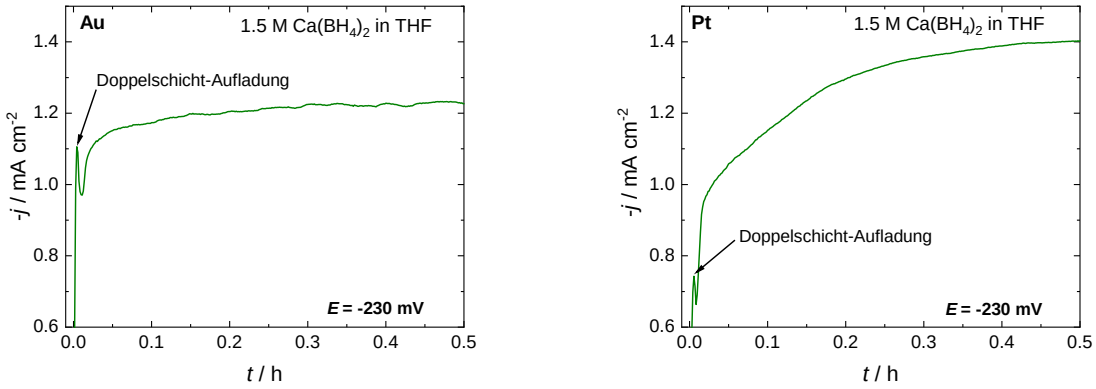


Abb. 70: Strom-Zeit-Transienten für die elektrochemische Abscheidung von Ca aus einem 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF-haltigen Elektrolyten bei einem Potential von -230 mV *vs.* Ca-Referenz auf einer Au- (a) und Pt-Elektrode (b). Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, mit Au (a) und Pt (b) als AE.

So zeigt z.B. der Transient für die elektrochemische Ca-Abscheidung auf einer Au-Elektrode schon ab einem Zeitpunkt von etwa $t = 0.1$ h mehrere Wachstums Oszillationen, welche bis zum Ende bestehen bleiben ($t = 0.5$ h, siehe Abb. 70a). Solche Oszillationen im Transienten sind aus der Literatur bekannt und werden auf das 2D-Schichtwachstum zurückgeführt [234, 235]. Auch die zwischen dem abgeschiedenen Ca und dem Elektrodenmaterial eintretende Legierungsbildung könnte dafür verantwortlich sein [217, 236]. Im Gegensatz zum Transienten für die Ca-Abscheidung auf Au zeigt der entsprechende Transient für die Pt-Elektrode eine stetige Zunahme der Stromdichte (siehe Abb. 70b). Für diesen Unterschied Verlauf könnte aber auch die unterschiedliche katalytische Aktivität gegenüber eines Bruchs der B-H-Bindung verantwortlich sein. Dessen Aktivität ist für Pt deutlich größer als für Au und erklärt womöglich auch die auf Pt bevorzugte Inselbildung des elektrochemisch abgeschiedenen Calciums [70, 217]. Die Ermittlung Bestimmtheitsmaßes durch die entsprechende lineare Auftragung verdeutlicht anhand der im Vergleich zur Cu-Elektrode geringeren linearen Güte, dass die Keimbildung von Ca auf edlen Metallen (Pt, Au) verschieden zu der auf Cu ist. So zeigt das Bestimmtheitsmaß für Pt eine bessere Güte für die 3D-instantane Keimbildung und für Au bei der 3D-progressiven Keimbildung.

(a) (b)

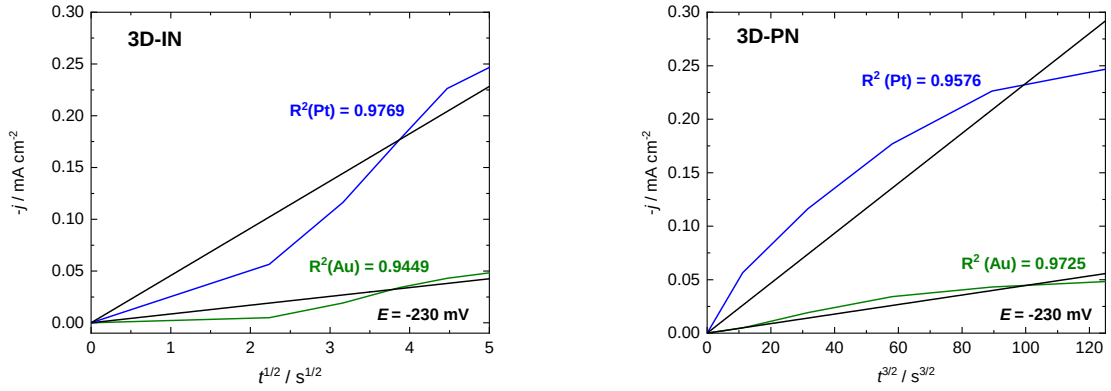


Abb. 71: Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Keimbildung auf einer Au- und Pt-Elektrode. Für die (a) 3D-instantane und (b) 3D-progressive Keimbildung. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF.

Allerdings gilt diese Beobachtung nur für die angewendeten Operationsparameter. Bereits bei der detaillierten Untersuchung der Ca-Abscheidung auf einer Cu-Elektrode konnte gezeigt werden, dass das Potential einen Einfluss auf den Abscheide-Mechanismus hat und damit eine Potential-Abhängigkeit besteht.

4.5.3 *Post-Mortem*-Analyse

Die Befähigung zur Ausbildung von elektronisch-isolierenden Calciumhydrid-basierter Schichten war der Schlüsselerfolg für die Realisierung einer effizienten Abscheidung sowie Auflösung von Ca. Der eindeutige Mechanismus zur Bildung dieser ist auch zum derzeitigen Zeitpunkt noch nicht eindeutig aufgeklärt. Um ein besseres Verständnis im Mechanismus der Bildung dieser Schichten generieren zu können, wurden die im Borhydrid zyklisierten Elektroden sowie die elektrochemisch abgeschiedenen Ca-Schichten durch *Post-Mortem*-Analysen untersucht. Die Abb. 72 und 73 zeigen die *Post-Mortem*-Aufnahmen einer zyklisierten Cu-Elektrode mit den dazugehörigen Separatoren.

(a) (b)



Abb. 72: (a) Mikroskopische Aufnahme der Elektrodenoberfläche einer zyklisierten Cu-Elektrode, erhalten nach Chronoamperometrie mit einem konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz mit 3.93 mAh cm^{-2} als limitierende Kapazität. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. (b) Vergrößerung eines ausgewählten Bereichs (oranger Kasten) zur Verdeutlichung der auf der Oberfläche gebildeten Rückstände.

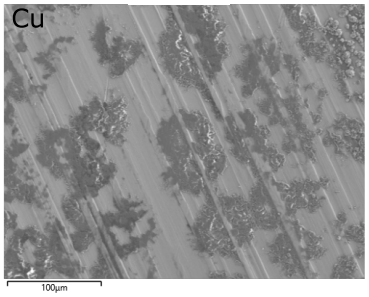
(a) (b)



Abb. 73: Aufnahme eines (a) verwendeten und (b) eines ungenutzten Separators.

Auf der zyklisierten Elektrodenoberfläche sind visuell schwarz-gefärbte Rückstände sichtbar, welche ebenfalls beim verwendeten Separator erkennbar sind (siehe Abb. 73a). Eine solche eintretende Verfärbung bestärkt die Annahme, dass eine Elektrolytzersetzung stattgefunden hat (siehe Abb. 73b). In Abb. 74 sind die *Post-Mortem*-SEM-Aufnahmen mit der dazugehörigen elementaren-Verteilungsanalyse einer im 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF-haltigen Elektrolyten zyklisierten Cu-Elektrode gezeigt.

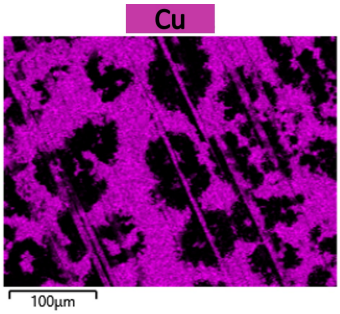
(a)



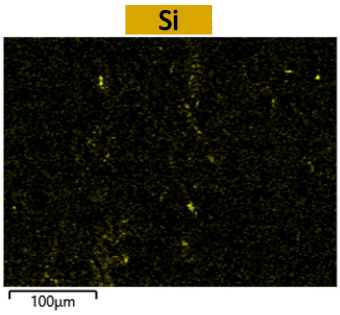
(b)

Element	Wt. %
Cu	60
Ca	12
C	11.5
O	11.3
Si	1

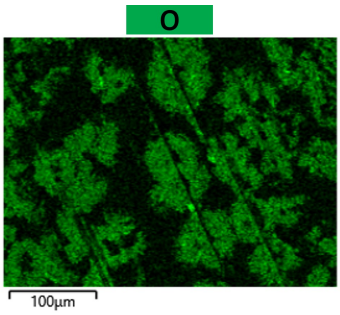
(c)



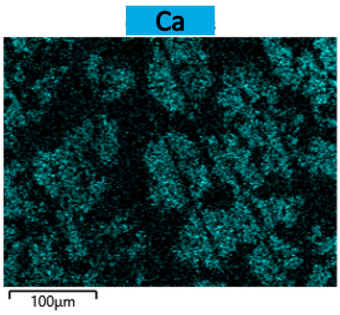
(d)



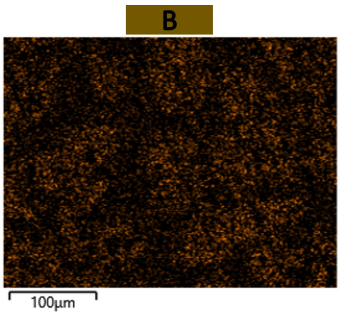
(e)



(f)



(g)



(h)

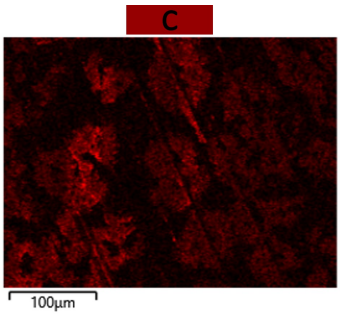


Abb. 74: (a) SEM-Aufnahme der auf einer Cu-Elektrode nach CV-Zyklisierung elektrochemisch abgeschiedenen Ca-Schicht. Erhalten durch Chronoamperometrie mit einem konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz und 3.93 mAh cm^{-2} als limitierende Kapazität. (b) Die mittels SEM-EDX detektierten Elemente. Darunter: die dazugehörige Darstellung der Element-Verteilung auf der Elektrodenoberfläche für (c) Cu, (d) Si, (e) O (f) Ca, (g) B, und (h) C. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Die Aufnahmen wurden von Dr. Daniel Langsdorf vom Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen zur Verfügung gestellt.

Diese Aufnahmen verdeutlichen das die Abscheidung von Ca einer Cu-Elektrode nicht einheitlich erfolgt (siehe Abb. 74a und f). Ebenfalls geht aus diesen hervor, dass die Abscheidung von Ca und ein darauffolgendes Wachstum dieses, nur an bevorzugten Stellen vom Cu erfolgt. Ein solches präferiertes Wachstum ist aus der Literatur bekannt. Ursächlich hierfür sind energetische Effekte [115, 237]. Es scheint so, dass die auf der Cu-Oberfläche vorhandenen Kanten besonders energetisch günstig für die Abscheidung und das spätere Wachstum von Ca sind (siehe Abb. 75).

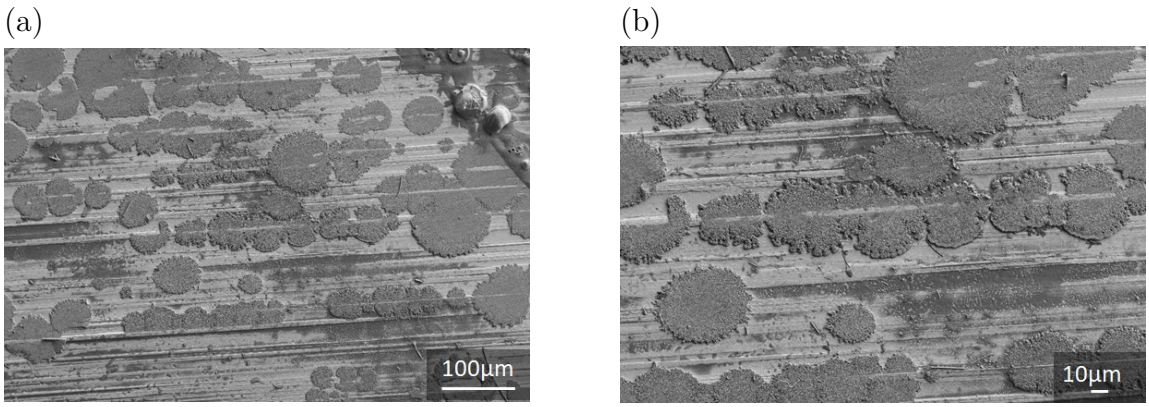


Abb. 75: SEM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenen Ca auf einer Cu-Elektrode bei Vergrößerung von (a) V = 500x sowie (b) V = 1.000x. Erhalten durch Linear-Sweep-Voltammetrie bis zu einem Abschaltpotential von -0.5 V *vs.* Ca-Referenz und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 mV s^{-1}. Im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF.

Die Analyse der abgeschiedenen Schichten mit energie-dispersiver Röntgenspektroskopie zeigt, dass diese überwiegend aus den Elementen Ca, C und O bestehen (siehe Abb. 74b und 99). Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass diese Schichten geringe Mengen von B enthalten (siehe Abb. 74g). Die nachgewiesenen Elemente Cu und Si können dem verwendeten Substrat und Separator zugeordnet werden (siehe Abb. 74c-d). Weiterhin ist aus der elementaren Verteilungsanalyse zu erkennen, dass in dem Bereichen mit erhöhtem Ca-Anteil ebenfalls die Elemente C und O in besonderen Ausmaß vorzufinden sind. Das Auffinden von C könnte womöglich durch die solvatisierten Ca^{2+}-THF-Komplexe herrühren, welche während des zyklisierens im Elektrolyten gebildet werden [68]. Ebenso sind die Bereiche vom Ca komplementär zu denen von B. Dieser Zusammenhang wird fundiert durch einen Vergleich mit dem simulierten Ternären-Phasendiagramm von O-B-Ca [238]. Die Autoren gehen davon aus, dass der Elektrolyt in Gegenwart von metallischem Ca in Verbindung mit geringen Spuren von O_2 sich spontan zu CaO sowie CaB_6 zersetzt. Nichtsdestotrotz müssen ebenfalls die gebildeten Boran (BH_3)·THF-Komplexe, welche sich ebenso während des zyklisierens bilden,

berücksichtigt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Boran-Komplexe sehr reaktiv sind. Aus diesem Grund kann nicht ausgeschlossen werden dass sich diese auf einer negativ polarisierten Anode spontan zersetzen. Bei näheren Betrachtung der in Abb. 76 dargestellten SEM-Aufnahmen wird sofort die poröse Struktur der abgeschiedenen Schichten ersichtlich.

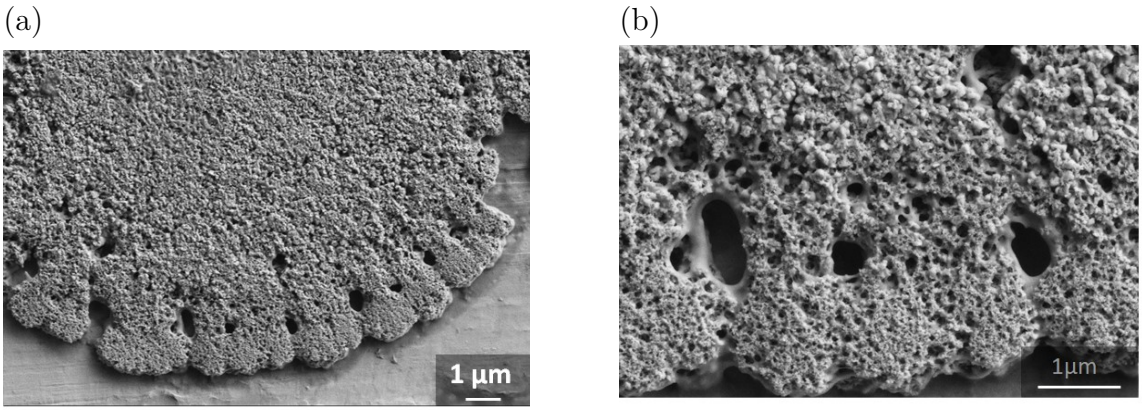


Abb. 76: SEM-Aufnahmen von elektrochemisch abgeschiedenem Ca auf einer Cu-Elektrode bei einer Vergrößerung von (a) V = 10.000x und (b) V = 30.000x. Erhalten durch Linear-Sweep-Voltammetrie bis zu einem Abschaltpotential von -0.5 V *vs.* Ca-Referenz und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 mV s^{-1}. Im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF.

Die Ausbildung solcher schwammartigen Strukturen könnte von einer Gasentwicklung herrühren. Der Nachweis von B untermauert diesen Verdacht und bestärkt den postulierten Mechanismus der möglichen Ausbildung von B-H-Clustern [239]. Allerdings war eine eindeutige Bestimmung der gebildeten B-Spezies mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht möglich. Für deren Aufklärung sind B-sensitive Analysetechniken erforderlich [60, 239]. Neben Cu erfolgte auch erfolgte auch die Analyse der auf Ni, Au und Pt elektrochemisch abgeschiedenen Ca-Schichten (siehe Abb. 77, 79 und 78). Auch bei diesen erfolgte die elektrochemische Abscheidung von Ca nicht gleichmäßig auf der gesamten Elektroden-Oberfläche (siehe Abb. 77e). Auf den SEM-Aufnahmen lassen sich Bereiche erkennen, auf denen die Abscheidung in kompakten Schichten erfolgt. Auf der Oberfläche lassen sich mittels SEM-EDX Analyse die Elemente Ca, O, C und B nachweisen (siehe Abb. 100). Die Elementverteilungen für B, C und O scheinen komplementär zueinander zu sein. In diesen Bereichen mit hohem Anteil von B, C und O lässt sich auch Ca in entsprechend großer Konzentration detektieren (siehe Abb. 77b-g). Darüber hinaus zeigen die Bereiche mit einem hohen Ni-Anteil ebenfalls einen hohen Anteil an B und C (siehe Abb. 77 b, f-g).

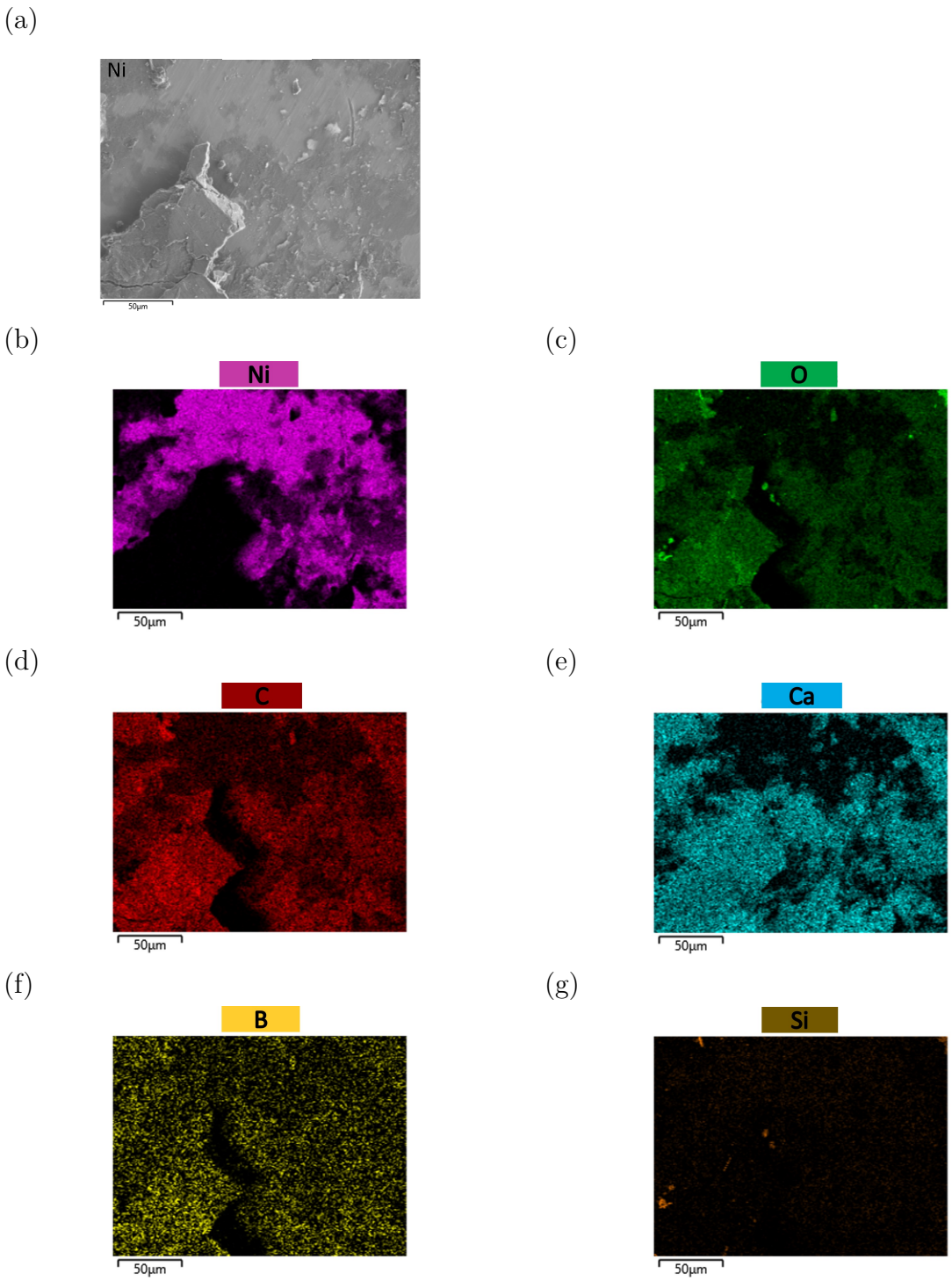


Abb. 77: (a) SEM-Aufnahme der auf einer Ni-Elektrode nach CV-Zyklisierung elektrochemisch abgeschiedenen Ca-Schicht. Erhalten durch Chronoamperometrie mit einem konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz und 3.93 mAh cm^{-2} als limitierende Kapazität. Darunter: die dazugehörige Darstellung der Element-Verteilung auf der Elektrodenoberfläche für (b) Ni, (c) O, (d) C (e) Ca, (f) B, und (g) Si. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Die Aufnahmen wurden von Dr. Daniel Langsdorf vom Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen zur Verfügung gestellt.

Die Abb. 78 zeigt die SEM-Aufnahmen der auf einer Pt-Elektrode abgeschiedenen Schichten. Im Gegensatz zu Cu, Ni und Au kann auf der Elektroden-Oberfläche kein B nachgewiesen werden. Dieses Resultat steht somit im Widerspruch zu den Ergebnissen erhalten auf einer Cu-, Ni- sowie Au-Elektrode. Weiterhin tendieren die abgeschiedenen Schichten zur Ausbildung sphärischer Partikel. In diesem können nebst Ca auch die Elemente C und O nachgewiesen werden (siehe Abb. 101). Dabei ist der Anteil des auf der Pt-Oberfläche nachgewiesenen C besonders groß.
Auf der Au-Elektrode lassen sich mit SEM-EDX die Elemente Ca, B, O und C nachweisen (siehe Abb. 79b-g sowie 102). Ca und B sind gleichmäßig auf der Elektrodenoberfläche verteilt. Ebenso ist besonders viel O in den Bereichen von hohem Ca-Anteil detektierbar. Im Gegensatz zu Pt lassen sich auf der Au-Oberfläche nur geringe Konzentrationen an C nachweisen. Die nachgewiesenen Elemente Au und Si lassen sich der Elektrode respektive dem Separator zuordnen. Ein Vergleich der auf Elektrodenoberfläche nachgewiesenen Elemente und deren Verteilung verdeutlicht den Einfluss des Elektrodenmaterials auf den Mechanismus der Metallabscheidung. Wobei dieser durch die unterschiedliche katalytische Wirkung der Metalle hervorgerufen werden könnte und wäre gestützt durch die Erkenntnisse aus der Literatur [68, 70].

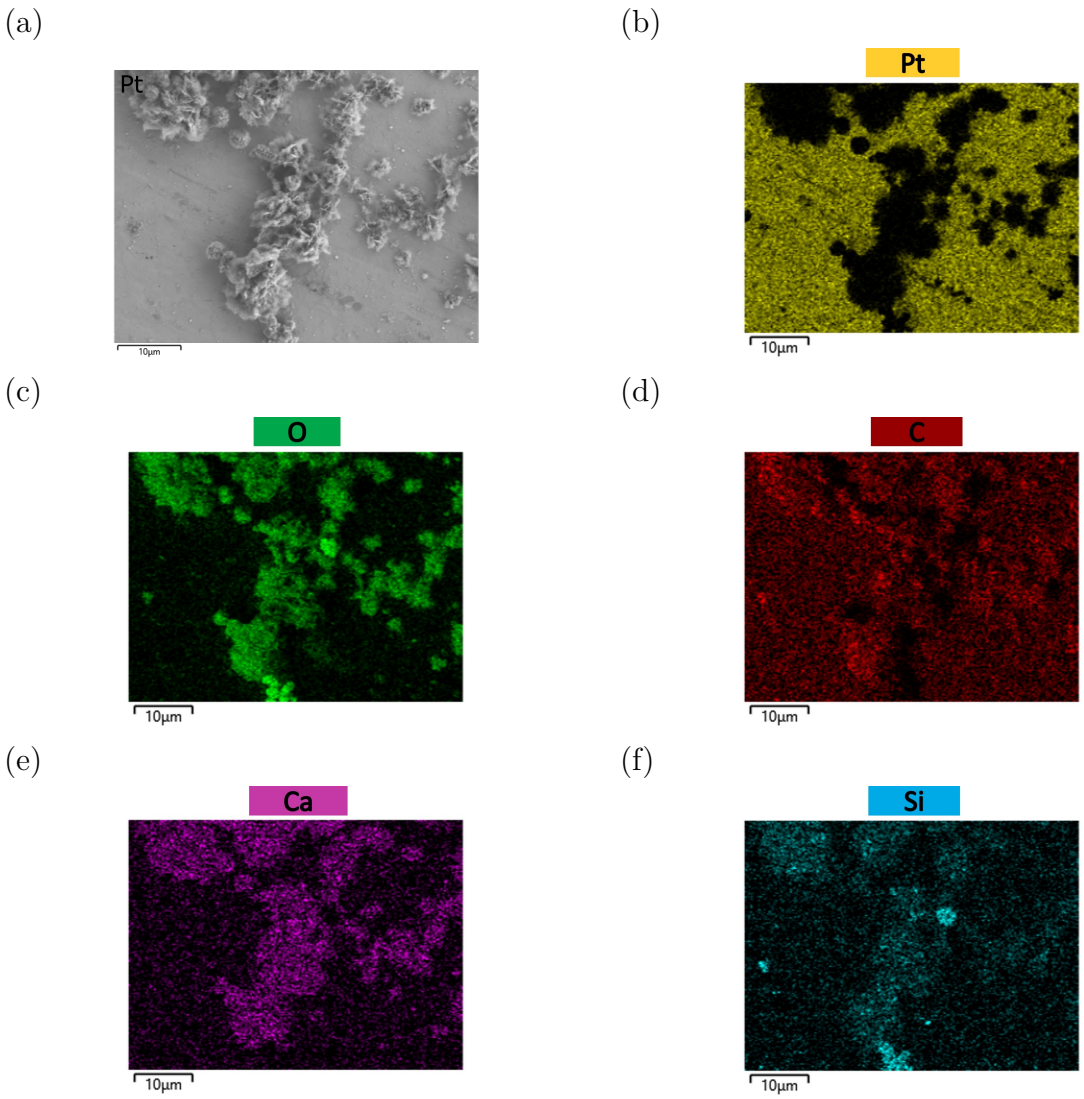


Abb. 78: (a) SEM-Aufnahme der auf einer Pt-Elektrode nach CV-Zyklisierung elektrochemisch abgeschiedenen Ca-Schicht. Erhalten durch Chronoamperometrie mit einem konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz und 3.93 mAh cm^{-2} als limitierende Kapazität. Darunter: die dazugehörige Darstellung der Element-Verteilung auf der Elektrodenoberfläche für (b) Pt, (c) O, (d) C , (e) Ca und (f) Si. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Die Aufnahmen wurden von Dr. Daniel Langsdorf vom Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen zur Verfügung gestellt.

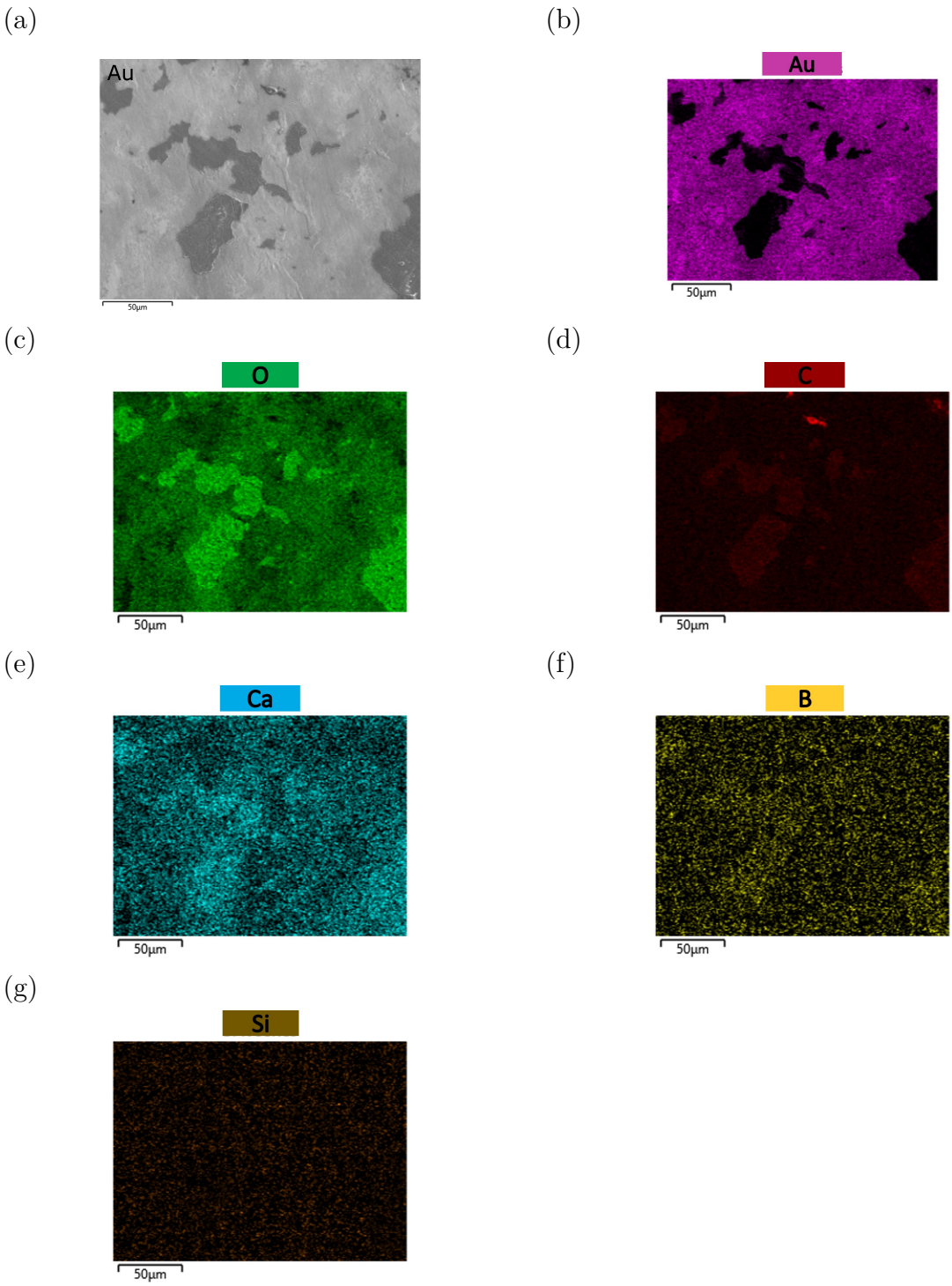
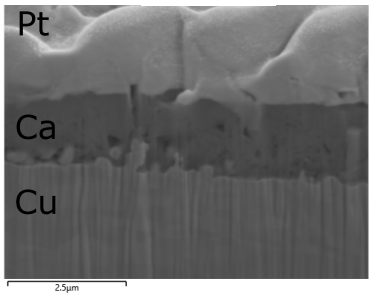


Abb. 79: (a) SEM-Aufnahme der auf einer Au-Elektrode nach CV-Zyklisierung elektrochemisch abgeschiedenen Ca-Schicht. Erhalten durch Chronoamperometrie mit einem konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz und 3.93 mAh cm^{-2} als limitierende Kapazität. Darunter: die dazugehörige Darstellung der Element-Verteilung auf der Elektrodenoberfläche für (b) Au, (c) O, (d) C , (e) Ca, (f) B und (g) Si. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Gemessen im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE, Cu als AE. Die Aufnahmen wurden von Dr. Daniel Langsdorf vom Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen zur Verfügung gestellt.

Neben der Untersuchung der lateralen Element-Verteilung auf der Elektrodenoberfläche liefert auch ein entsprechendes Tiefenprofil wertvolle Hinweise über die Elementzusammensetzung der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht. Abb. 103 zeigt die für die Analyse des Tiefenprofils verwendete Cu-Elektrode. Dabei heben sich die abgeschiedenen Schichten durch ihre metallisch-glänzende Oberfläche besonders von der Cu-Oberfläche hervor. Die Abb. 80a zeigt den Querschnitt einer beschichteten Cu-Elektrode. Auf den Aufnahmen lassen drei Bereiche mit unterschiedlichen Kontrasten ausfindig machen. Der untere Kontrastbereich entspricht dabei dem Cu-Substrat und die darauffolgenden Schichten können dem abgeschiedenen Ca sowie Pt zugeordnet werden (siehe Abb. 80d-e). Ebenso sind die Elemente O und C gegenwärtig (siehe Abb. 80f-g sowie 104). Die elektrochemische Abscheidung von Ca erfolgt als kompakte Schicht mit einer einheitlichen Schichtdicke. Darüber hinaus zeigen die Bereiche mit einem erhöhten Ca-Anteil, ebenso ein erhöhtes Vorkommen von O. Ferner ist in dieser Ca-reichen Schicht auch in geringem Ausmaß C nachweisbar. Auffallend ist allerdings, dass im Tiefenprofil kein B nachzuweisen ist. Dieser Umstand könnte zum einen dadurch erklärt werden, dass die Anreicherung von B zu gering ist. Zudem emittiert B als leichtes Element nur schwache Röntgenstrahlung, was schlussendlich dazu führt, dass dieses mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) nicht nachgewiesen werden kann [155].

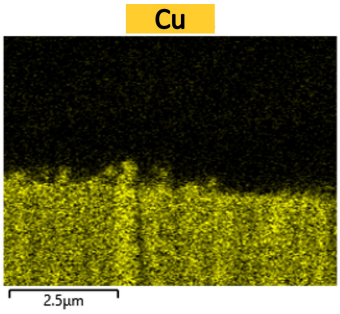
(a)



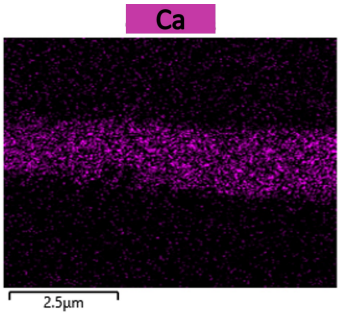
(b)

Element	Wt. %
Pt	44
Cu	33
Ca	14
O	7
C	2

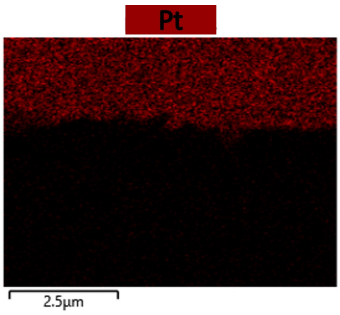
(c)



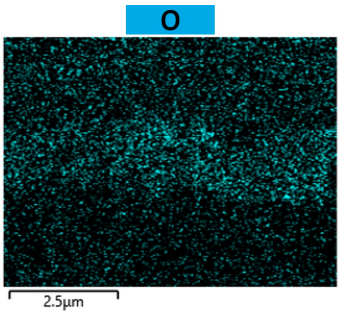
(d)



(e)



(f)



(g)

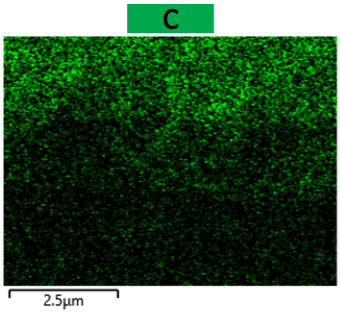


Abb. 80: (a) SEM-Aufnahme des Querschnitts der auf einer auf Cu elektrochemisch abgeschiedenen Ca-Schicht und (b) die Tabelle mit den nachgewiesenen Elementen. Darunter: Die Tiefenprofile für die Elemente (c) Cu, (d) Ca, (e) Pt, (f) O und (g) C. Erhalten durch Chronoamperometrie mit einen konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz und 3.93 mA cm^{-2} als limitierende Kapazität. Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Die Aufnahmen wurden von Dr. Daniel Langsdorf von Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen zur Verfügung gestellt.

Um die im SEM-EDX nachgewiesenen Elemente zu bestätigen und um zusätzliche Informationen über die Schichtzusammensetzung zu erhalten, wurden diese ebenfalls mit Auger-Elektronenspektroskopie untersucht. Zur Entfernung jeglicher Kontaminationen auf der Probenoberfläche wurde diese vor der eigentlichen Messung 5-Minuten lang mit Ar-Ionen beschossen. Abb. 81a zeigt das Sekundärelektronenspektrum der auf Cu abgeschiedenen Ca-Schicht. Aus diesen Sekundär-Elektronenspektren können die Elemente Ca, O, C und B identifiziert werden. Diese bestätigen somit die durch EDX-Analyse ermittelten Elemente. Würde man einzig die Elemente Ca und B als Hauptbestandteile diese erzeugten Schicht berücksichtigen, so würde das Atomare Verhältnis für B in dieser Schicht 4.5 % betragen. Aussagen über die Struktur der ermittelten B-Spezies können allerdings mit Auger-Spektroskopie nicht getroffen werden.

(a) (b)

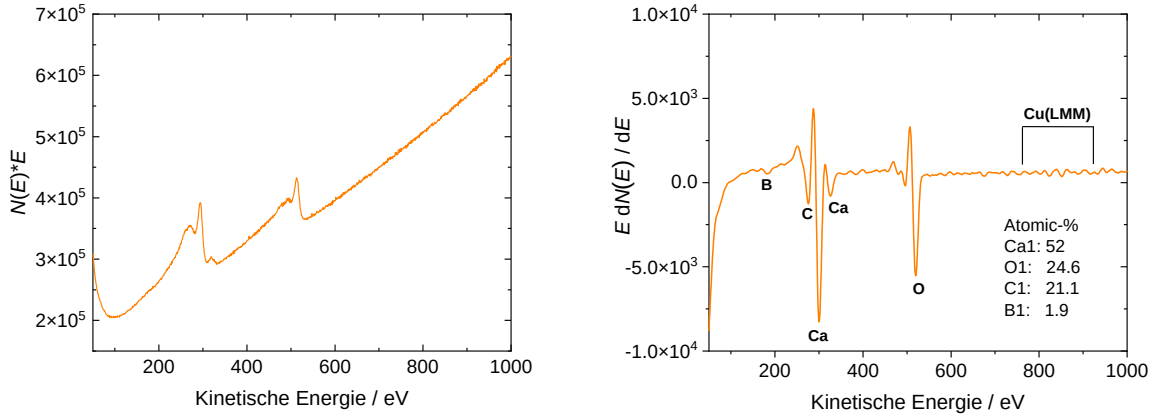


Abb. 81: (a) Auger-Elektronenspektrum einer auf Cu agbeschiedenen Ca-Schcht, erhalten durch Chronoamperometrie bei einem konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz und 3.93 mAh m^{-2} als limitierende Kapazität. Im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE. Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Die Messung wurde bei einer Anregungsspannung von 5 kV durchgeführt. (b) Das dazugehörige differenzierte Auger-Elektronenspektrum. Die Peaks wurden den entsprechenden Elementen zugeordnet. Mit Berücksichtigung der elementspezifischen Sensitivitäten können aus den Peakverhältnissen zueinander die atomaren Verhältnisse bestimmt werden.

Abb. 82 zeigt die XPS-Spektren nach der Ca-Abscheidung auf Cu. In der abgeschiedenen Schicht lassen sich die Elemente Ca, O, C und B nachweisen. Die für Ca2p charakteristischen Signale liegen bei 347.1 eV für $2p_{1/2}$ und 350.6 eV für $2p_{3/2}$. Das O1s-Signal liegt bei 531.2 eV. Weiterhin ist das B1s-Signal bei 191.5 eV anzutreffen. Für C1s lassen sich zwei verschiedene Spezies bei 284.6 eV und 289.6 eV identifizieren. Basierend auf den Signallagen für Ca2p in Verbindung mit denen für C1s und O1s, sowie ein Vergleich mit der Literatur ergibt $CaCO_3$ als dominante Spezies [56, 240].

Die Lage der Ca2p-Signale für CaH_2 soll bei 347.5 eV liegen [241]. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen kann die Gegenwart von CaH_2 nicht eindeutig ausgeschlossen werden und weitere Messungen mit der Referenzsubstanz CaH_2 sind erforderlich. Das O1s Signal bei ~531 eV kann einer C=O Spezies zugeordnet werden und ist damit konsistent mit den beobachteten C1s Signal bei ~290 eV welches ebenfalls der Spezies C=O entspricht [56]. Weiterhin tritt im C1s Spektrum ein zweites Signal mit hoher Intensität auf. Dessen Lage von 284.6 eV entspricht dabei einer C–C Spezies, welche sich auf die Zersetzung von THF zurückführen lassen könnte. Ebenso konnte B mittels XPS nachgewiesen werden. Das dazugehörige B1s Signal tritt bei 191.5 eV auf. Durch dessen Lage kann eine B–O Spezies, welche bei 192.4 eV auftritt, somit ausgeschlossen werden [242, 243]. Allerdings könnte, basierend auf der gemessenen Bindungsenergie, dieses Signal einer B–C–O Spezies zugeordnet werden [243]. Jedoch ist die eindeutige Zuordnung nicht möglich, da für B geeignete Referenzspektren in der Literatur nicht aufgelistet sind.

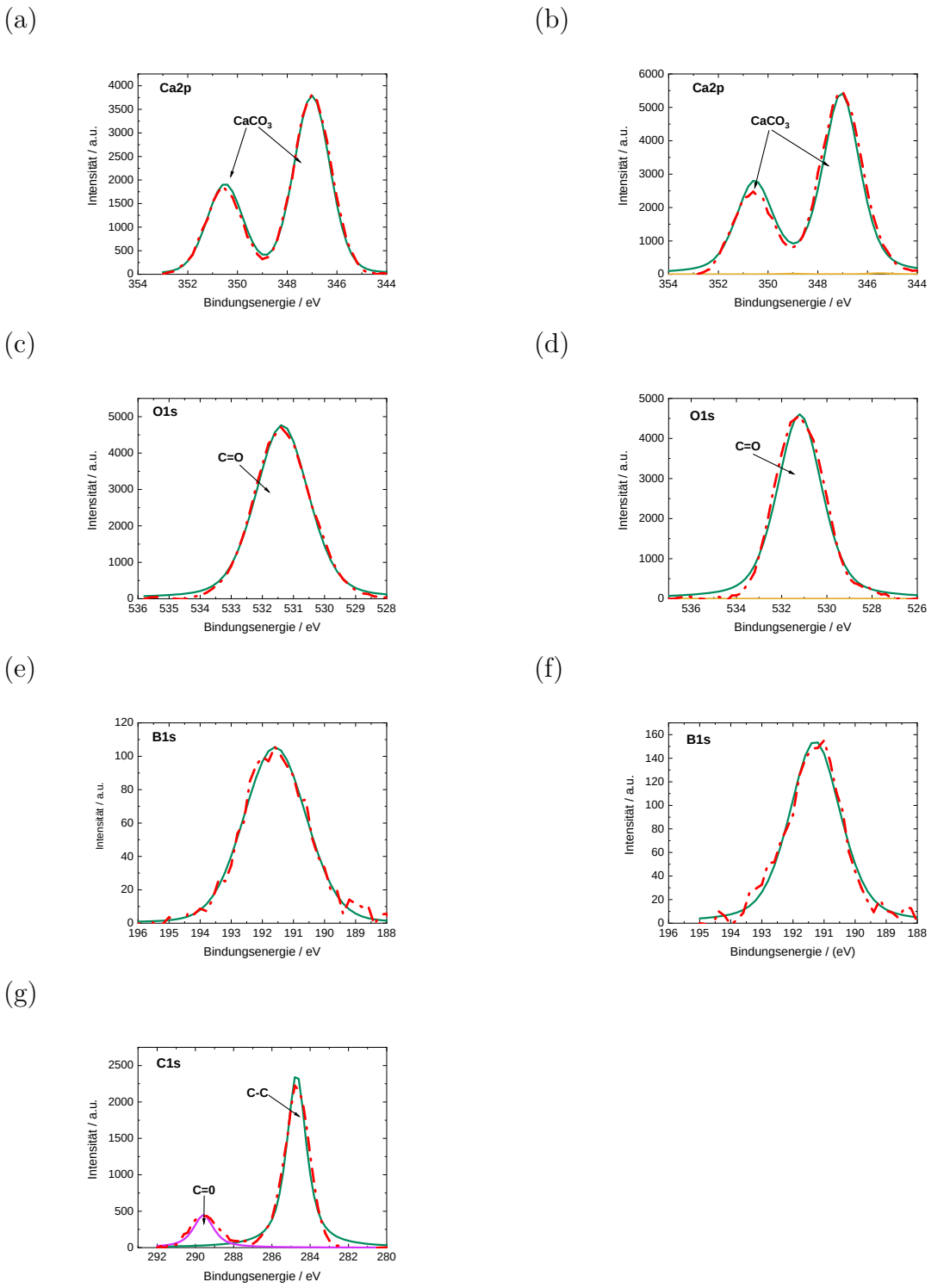


Abb. 82: XPS-Spektren der auf einer Cu-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht. Dabei entsprechen die Spektren den Signalen für (a) Ca2p, (c) O1s, (e) B1s sowie (d) C1s auf der ungereinigten Porbenoberfläche und (b) Ca2p, (d) O1s sowie (f) B1s den Signalen nach dem Sputtern. Erhalten durch Chronoamperometrie mit einen konstanten Potential von -350 mV *vs.* Ca-Referenz und 3.93 mAh cm^{-2} als limitierende Kapazität. Im Dreielektroden Set-up mit Ca als RE und GE. Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF. Die Aufnahmen wurden von Dr. Daniel Langsdorf von Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen zur Verfügung gestellt.

4.5.4 Komplexität $Ca(BH_4)_2$-THF System

Für das bekannte Elektrolytsystem $Ca(BH_4)_2$ in THF wurde das Lösungsmittel durch Tetrahydropyran (THP), Tetrahydrothiophen (THP), DME und 15-Krone-5 Ether ersetzt und die elektrochemische Aktivität dieser neuartigen Elektrolytformulierungen mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Die dazugehörigen CVs werden im Anhang gezeigt (siehe Abb. 107). In diesen ist kein elektrochemische Aktivität hinsichtlich einer reversiblen Abscheidung sowie Auflösung von Ca erkennbar. Die detaillierte Untersuchung der zyklisierten Elektroden mittels *ex-situ* Techniken war aus zeitlichen Limitationen leider nicht möglich. Neben dem Konzept für einen Austausch von THF wurden ebenfalls neuartige CaX_2-Salze, mit X = HMDS (Hauser-base), X = Ind (Benzopyrrol, hier als Indolyl bezeichnet) sowie X = Cp (Cyclopentadienyl) synthetisiert, in THF gelöst und elektrochemisch charakterisiert. Die entsprechende Synthese Überprüfung erfolgte dabei mittels NMR-Spektroskopie (^{1}H-NMR und ^{29}Si-NMR für $Ca(HMDS)_2$ siehe Abb.110 und 111, ^{1}H-NMR und DEPT-NMR für $Ca(Cp)_2$ siehe Abb. 108 und 109, ^{1}H-NMR und ^{13}-NMR für $Ca(Ind)_2$ siehe Abb.113 und 114). Auch bei diesen neuartigen Elektrolytformulierungen lässt sich im CV kein Redoxprozess vorfinden. Einzig in den kathodischen Stromdichten unterschieden sich die Elektrolyte untereinander (siehe Abb. 112a für $Ca(Cp)_2$ in THF und Abb. 112b für $Ca(HMDS)_2$ in THF). Die erzielten Ergebnisse stehen allerdings im Widerspruch zu den Resultaten erhalten für $Mg(Cp)_2$ und NaCp [244, 245]. Der abwesende Redoxprozess für die korrespondierende, reversible Abscheidung sowie Auflösung von Ca für die aufgezählten, neuartigen Elektrolytformulierungen entspricht dabei den Ergebnissen berichtet von Biria *et al.* [246, 247]. Welche motiviert und dazu beigetragen haben Calcium aus diesen neuen Elektrolyten abzuscheiden. Abb.83 und 84 zeigt die SEM-Aufnahmen abgeschiedener Ca-Schichten aus einem 0.34 M Indolyl in THF basierten Elektrolyten mit 0.125 äq. TBACl. Das EDX-Summenspektrum liefert den Nachweis, dass diese Schichten Ca aufweisen (siehe Abb.83b). Zudem können die Elemente Cl, C, Cu und O nachgewiesen werden. Wobei die beiden ersten Elemente TBACl und einem möglichen Zersetzungsprodukt des Elektrolyten zugeordnet werden können. Das nachgewiesene Signal für Cu stammt vom Elektrodenmaterial und ein Auffinden von O lies sich auf etwaige Kontaminationen zurückführen.

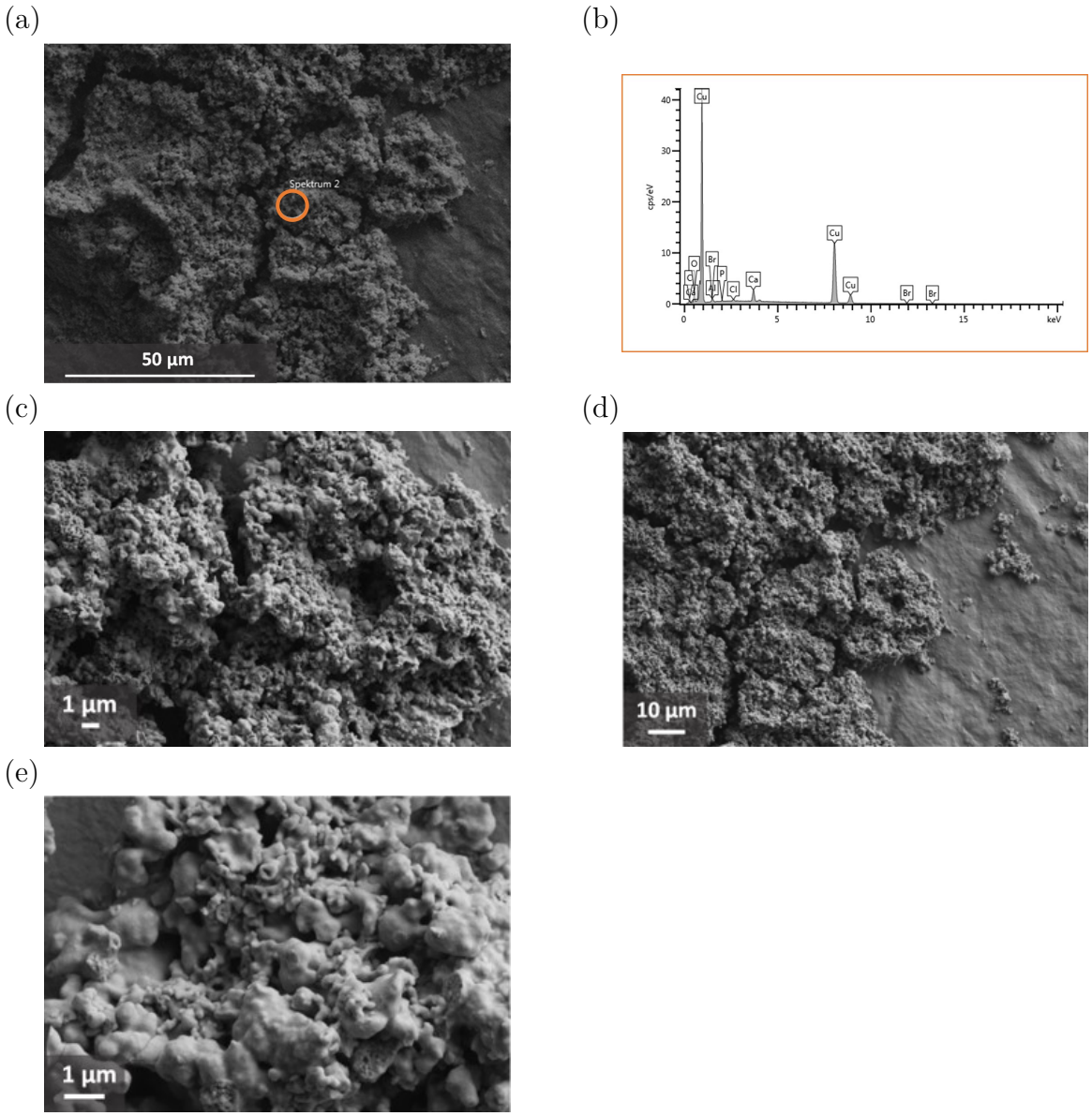


Abb. 83: (a-b) SEM-EDX Analyse von abgeschiedenen Ca auf einer Cu-Metallelektrode aus einem 0.34 M $Ca(Ind)_2$/0.125 äq. TBACl in THF-basierten Elektrolyten. Detailliertere Aufnahmen bei einer Vergrößerung von (c) V = 3.000x, (d) V = 10.000x sowie (e) V = 30.000x.

Eine Temperaturerhöhung während der elektrochemischen Abscheidung auf 50 °C führt dazu, dass diese erzeugten Schichten deutlich mehr Ca beinhalten (siehe Abb.84b) als im Vergleich zu den Schichten, abgeschieden bei Raumtemperatur. Darüber hinaus führt diese Temperaturerhöhung dazu, dass die Abscheidung dieser Schichten einheitlicher und kompakter erfolgt (siehe Abb.83c-e und Abb.84c-e). Neben einen dominanten Signal für Ca, können ebenso Elemente detektiert werden, welche sich auf den Elektrolyten, dem verwendeten Elektrodenmaterial und auf mögliche Kontaminationen zurückführen lassen.

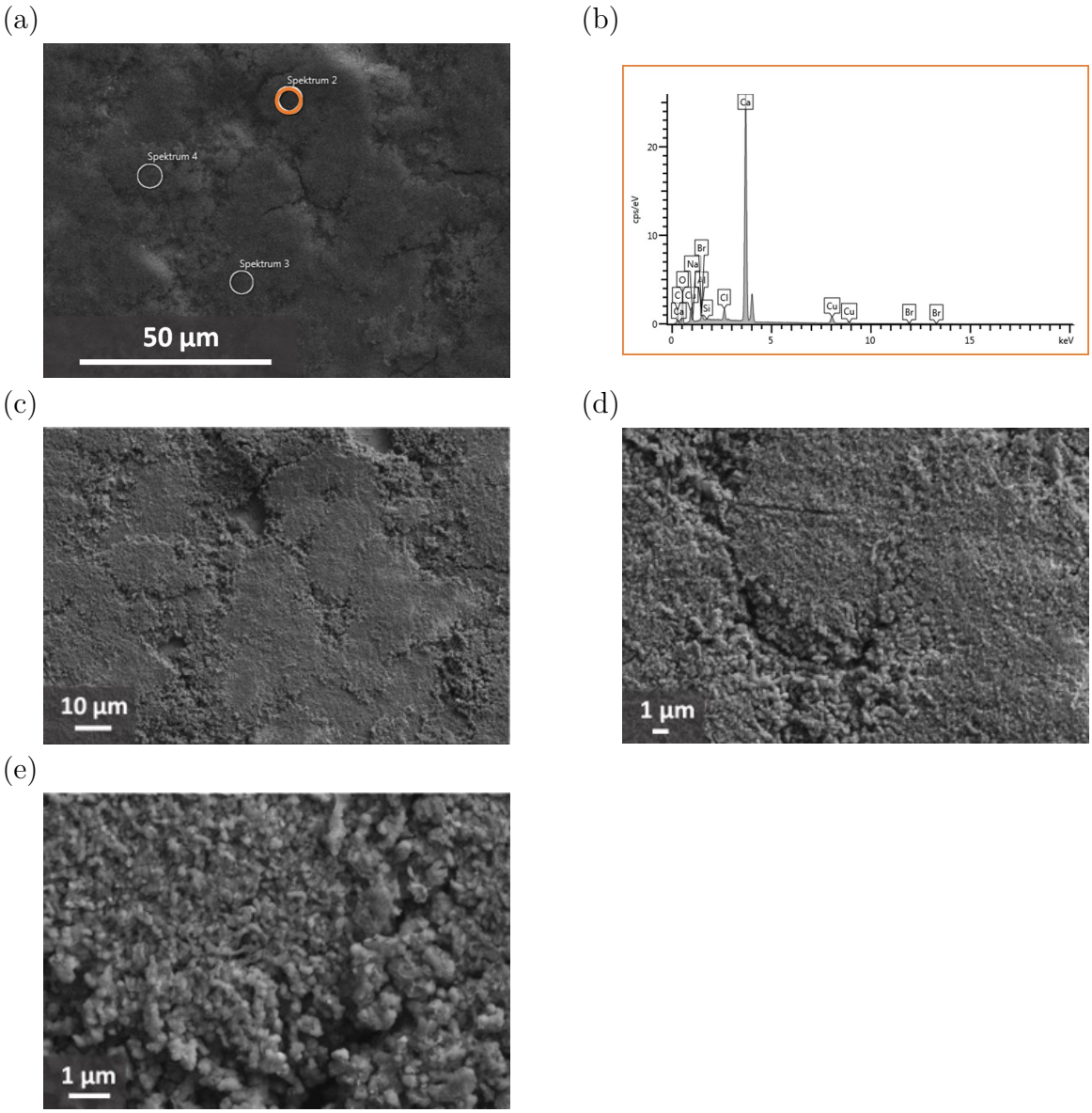


Abb. 84: (a-b) SEM-EDX Analyse von abgeschiedenen Ca auf einer Cu-Metallelektrode aus einem 0.34 M $Ca(Ind)_2$/0.125 äq. TBACl in THF-basierten Elektrolyten bei 50 °C. Detailliertere Aufnahmen bei einer Vergrößerung von (c) V = 3.000x, (d) V = 10.000x sowie (e) V = 30.000x.

4.6 Diskussion

Ziel dieser Dissertation war die Identifikation und Entwicklung geeigneter Elektrolytformulierungen für die Anwendung in Erdalkali-basierten elektrochemischen Speichern. Darüber hinaus wurden grundlegende Erkenntnisse der Metallabscheidung aus diesen Elektrolyten ermittelt und deren Abscheideprodukte hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Dabei kamen verschiedenste Methoden wie NMR, CV, LSV, CA, CP, XRD, SEM-EDX, AES, XPS und AFM zum Einsatz.

Magnesium

- Es konnte gezeigt werden, dass der Austausch von Chlor durch Brom bei einem Hauser (HMDS)-basierten Elektrolyten zur Verbesserung der elektrochemischen Leistung führt. Dies zeigte sich in den deutlich größeren Stromdichten für die Abscheidung sowie Auflösung von Mg. Ebenso konnte mittels NMR-Spektroskopie die elektrochemisch aktive Spezies aufgeklärt und darüber hinaus ein Schlenk-Gleichgewicht im Elektrolyten nachgewiesen werden, dessen Lage durch die Zugabe der halogen-freien Additive BEt_3 sowie $AlEt_3$ gezielt durch die Bildung ionischer Spezies verändert werden kann. Diese neuartigen Hauser-basierten Elektrolyte besitzen ein hervorragendes Langzeit-Stabilitätsverhalten (Zyklisierbarkeit über mehrere hundert Stunden) gegenüber einer Mg-Anode und zudem erfolgt die Abscheidung von Mg Dendriten-frei. Allerdings konnte die anodische Stabilität des (HMDS)Br-basierten Elektrolyten durch die Zugabe dieser halogenfreie Additive nicht signifikant verbessert werden. Weiterhin zeigen diese (HMDS)Br-basierten Elektrolyte mit der derzeitigen Elektrolytformulierung keine Kompatibilität mit der Chevrel-Phase.

- Basierend auf den obigen Erkenntnissen konnten das Indolyl und Carbazolyl als vielversprechende Formulierungen für Magnesium-Hauser-basierte Elektrolyte verifiziert werden, wobei der (Ind)Br-basierte Elektrolyt deutlich höhere Stromdichten für die Metallabscheidung sowie Auflösung erzielt als der (HMDS)Br und (Carb)Br-basierte Elektrolyt. Weiterhin konnte für diese neuartige Elektrolyt-Klasse ein vorliegendes Schlenk-Gleichgewicht mittels NMR-Spektroskopie identifiziert und dessen Lage durch theoretische Simulationen (COSMO) bestätigt werden. Eine elektrochemische Abscheidung von Mg erfolgte dabei als kompakte Schicht ohne jegliches Anzeichen einer Bildung von Dendriten. Weiterhin konnte ein Einfluss des Substrats auf die Morphologie der Abscheideprodukte mit-

tels SEM nachgewiesen werden, wobei sich dieser Unterschied der Abscheide-Morphologie bereits durch die Auswertung bestimmter XRD-Peakintensitäten vorhersagen/beurteilen ließ. Wie die (HMDS)Br-basierten Elektrolyte, zeigen auch diese beiden Vertreter aus der Klasse Benzopyrrole eine extrem hohe Langzeitstabilität an einer Mg-Anode. Durch *ex-situ* AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass einzig an einer zyklisierten Al-Elektrode drastische Korrosionsprozesse (Lochfraß) feststellbar waren. Unerwarteterweise war beim Indolyl-basierten Elektrolyten eine Sauerstoff-Kompatibilität nachweisbar. So zeigte ein Indolyl-basierte Elektrolyt angereichert mit Sauerstoff die Befähigung einer reversiblen Mg Abscheidung sowie Auflösung. Durch die chromatografische Aufreinigung und Analyse der erhaltenen Fraktionen mittels NMR-Spektroskopie konnte das gebildete Oxidationsprodukt identifiziert werden. Darüber hinaus besitzt der Indolyl-basierte Elektrolyt die Kompatibilität mit einer Chevrel-Phase.

Obwohl diese neuartigen (HMDS)Br, (Ind)Br und (Carb)Br-basierten Mg-Elektrolyte mit der derzeitigen Elektrolyt-Formulierung besitzen diese durch ihr hervorragendes Langzeit-Stabilitätsverhalten gegenüber einer Mg-Anode, die geringen Überspannungen für die Mg-Abscheidung und durch die kompakte und Dendriten-freie Abscheidung von Mg ein großes Potenzial für die Anwendung in Mg-basierten Batterien. Allerdings- unter Betracht der derzeitig vorliegenden Resultate- erscheint eine Optimierung des Indolyl-basierten Elektrolyten am vielversprechendsten. Nicht zuletzt durch die Befähigung einer reversiblen Abscheidung und Auflösung von Magnesium aus einem Sauerstoff-gesättigten Elektrolyten. Dieser Sachverhalt ist bisher nicht Literatur bekannt und man würde *per se* davon ausgehen, dass die Gegenwart von Sauerstoff zur Bildung nachteiliger Passivierungsschichten auf der Mg-Anode führen sollte. Weshalb dieser Elektrolyt ein großes Potenzial für die mögliche Anwendung in Magnesium-Sauerstoff-Batterien besitzt. Kritisch anzumerken ist, dass die erzielten spezifischen Kapazitäten und anwendbaren Stromdichten bei Kombination mit einer Chevrel-Phase derzeitig nicht vergleichbar mit der eines $Mg[B(hfip)_4]_2$-DME haltigen Elektrolyten [92] oder gar mit der kommerziell verfügbaren LIB sind.

Calcium

- In der vorliegenden Dissertation konnte zum ersten Mal aufgezeigt werden, dass die reversible Abscheidung sowie Auflösung von Ca aus Borhydrid/THF-haltigen Elektrolyten auf den unedlen Metallelektroden Cu, Ni, SS 316L sowie Al realisierbar ist. Ebenfalls konnte experimentell gezeigt werden, dass die Elektrolytkonzentration die anodische Stabilität, die Überspannung für die Ca-Abscheidung

sowie den Coulomb-Wirkungsgrad maßgebend beeinflusst, da die für eine Ca-Abscheidung erforderliche Überspannung aus einen verdünnten Elektrolyten (0.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF) -180 mV *vs.* Ca-Referenz für Al und SS 316L, -150 mV *vs.* Ca-Referenz für Ni und -180 mV *vs.* Ca-Referenz für Cu beträgt. Im Vergleich hierzu beträgt die Überspannung auf Au -170 mV *vs.* Ca-Referenz für einen konzentrierten Elektrolyten (1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF) [217]. Ebenso konnte die anodische Stabilität durch Anwendung dieser verdünnten Elektrolyte auf 2.5 V *vs.* Ca-Referenz für Cu, 3.3 V *vs.* Ca-Referenz für Ni, 3.5 V *vs.* Ca-Referenz für SS 316L sowie 3.8 V *vs.* Ca-Referenz für Al erhöht werden (im Vergleich 3.0 V *vs.* Ca-Referenz für Au, 1.5 M $Ca(BH_4)_2$ in THF) [52]. Darüber hinaus konnte erstmalig durch die Anwendung mathematischer Modelle gezeigt werden, dass die Ca-Abscheidung auf Cu einem 3-dimensionalen Keimwachstumsprozess unterliegt. Ebenso konnte Bor als Bestandteil in den abgeschiedenen Schichten mittels SEM-EDX, Auger und XPS nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde der Ansatz neuer Elektrolyt-Formulierungen verfolgt. Beispielsweise wurde THF durch die höher siedenden Lösungsmittel THP, THT, DME und 15-Krone-5 ersetzt und die elektrochemische Aktivität dieser neuartigen Borhydrid-Elektrolyt-Formulierungen untersucht, wobei keine Aktivität hinsichtlich einer reversiblen Abscheidung sowie Auflösung von Ca festgestellt werden konnte. Ebenfalls erfolgte der Versuch die limitierende Kompatibilität mit Kathodenmaterialien durch den Ersatz des Borhydrids durch die HMDS-, Cp- und Indolyl-basierten Anionen zu verbessern. Beispielsweise konnte für den Indolyl-basierten Elektrolyt gezeigt werden, dass prinzipiell eine Abscheidung von Ca aus dieser neuen Formulierung möglich ist.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird die reversible Abscheidung und Auflösung von Ca nur für Bor-basierte Elektrolyte beschrieben. Inwieweit die dabei gebildete Bor-Spezies Einfluss auf Metallabscheidung nimmt, ist derzeit noch nicht bekannt. Allerdings legen die Ergebnisse der Dissertation unter Berücksichtigung der bekannten Literatur nahe, dass Bor womöglich eine entscheidende Rolle für die Realisierung von Ca-basierten Batterien spielen könnte. Darüber hinaus eröffnet die Vergrößerung der anodischen Stabilität durch Verringerung der Elektrolytkonzentration einer möglichen Kombination mit Hoch-Volt-Kathodenmaterialien.
Derzeit ist die LIB noch nicht ersetzbar durch Erdalkali-basierte Batterien. Es ist zukünftig unabdingbar weitere Forschungsaktivitäten aufzubringen und somit ein noch grundlegenderes Verständnis zu den in Erdalkali-basierten Batterien stattfindenden Prozesse zu gewinnen. Zum einen gilt es die exakte Bor-Spezies und deren Einfluss auf

die Ca-Abscheidung und -Auflösung zu bestimmen und basierend auf diesen Erkenntnissen neuartige Elektrolyt-Formulierungen zu identifizieren und auf Ihre Relevanz hin zu testen. Darüber hinaus muss auch ein neues grundlegenderes Konzept neuartiger Kathodenmaterialien für zweiwertige Ionen ermittelt werden. Mit diesen ließe sich dann evtl. die Lithium-Ionen-Batterie zukünftig zu Ersetzen.

5 Anhang

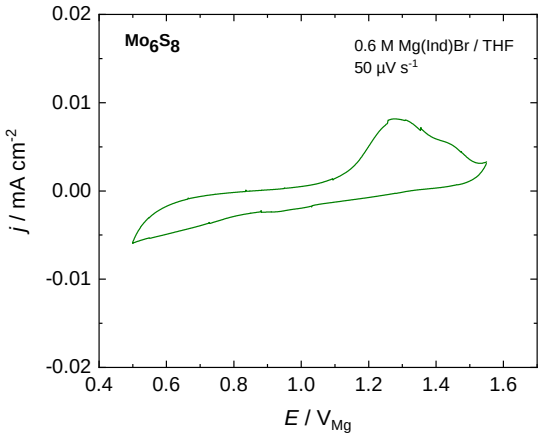


Abb. 85: Zyklovoltammogramm für die Interkalation und de-Interkalation von Mg^{2+}-Ionen in Mo_6S_8 aus einem 0.6 M Mg(Ind)Br-THF Elektrolyten. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 μV s^{-1} im Dreielektroden Set-up mit Mg als RE und GE. Chevrel-Phase als AE.

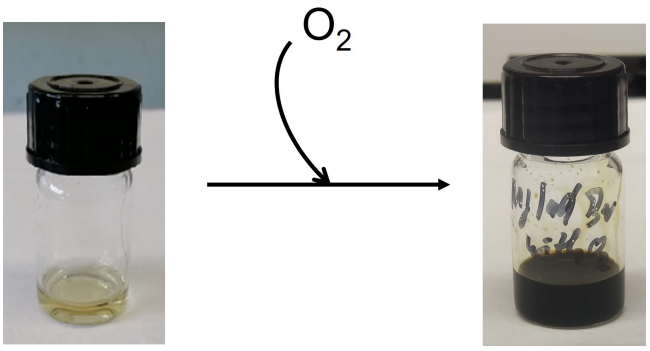


Abb. 86: Veranschaulichung in der Reaktion von Sauerstoff mit dem Indolyl-basierten Elektrolyten.

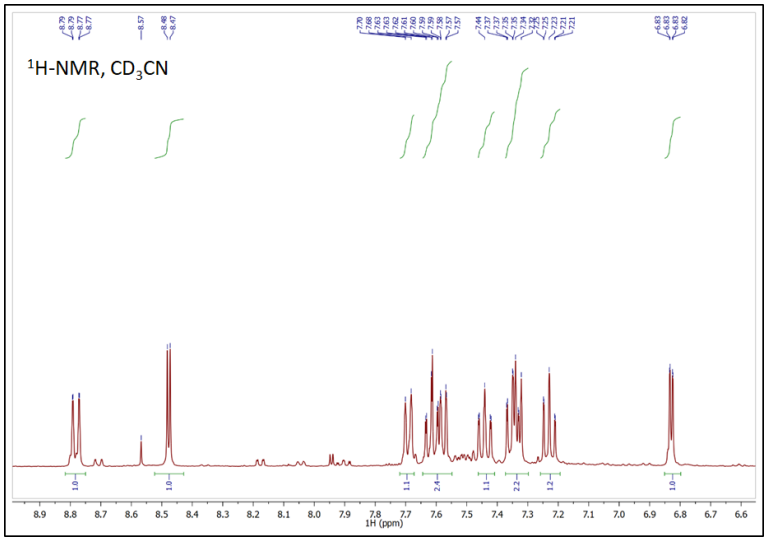


Abb. 87: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, 296 K, CD_3CN) vom isolierten Oxidationsprodukt 3H-[1‘,2-bisindol]-3-on. δ= 6.80 (1H, d, J = 3.5 Hz, H3‘), 7.20 (1H, t, J = 7.4 Hz, H5), 7.30 (1H, d, J = 7.6 Hz, H4‘), 7.32 (1H, dt, J = 7.6 Hz, 0.8 Hz, H5‘), 7.41 (1H, dt, J = 7.5, 1.17 Hz, H6‘), 7.55 (1H, d, J = 7.2 Hz, H7), 7.58 (1H, dt, J = 7.6, 1.3 Hz , H6), 7.66 (1H, d, J = 7.7 Hz, C4‘), 8.45 (1H, d, J = 3.7 Hz, H7), 8.76 (1H, d, J = 8.3 Hz, H7‘) ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

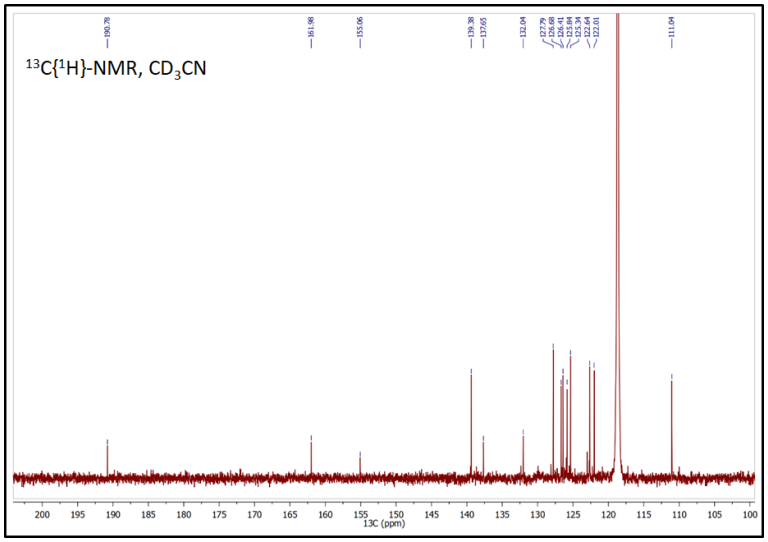


Abb. 88: ^{13}C-NMR-Spektrum (101 MHz, 296 K, CD_3CN) vom isolierten Oxidationsprodukt 3H-[1‘,2-bisindol]-3-on. δ= 110.2 (C3‘), 117.9 (C7‘), 121.2 (C4), 121.9 (C4‘), 122.2 (C3a), 124.6 (C5‘), 125.1 (C6‘), 125.6 (C7), 125.9 (C2‘), 127.1 (C5), 131.2 (C7a‘), 136.9 (C3a‘), 138.6 (C6), 155.2 (C2), 161.3 (C7a), 190.6 (C3) ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

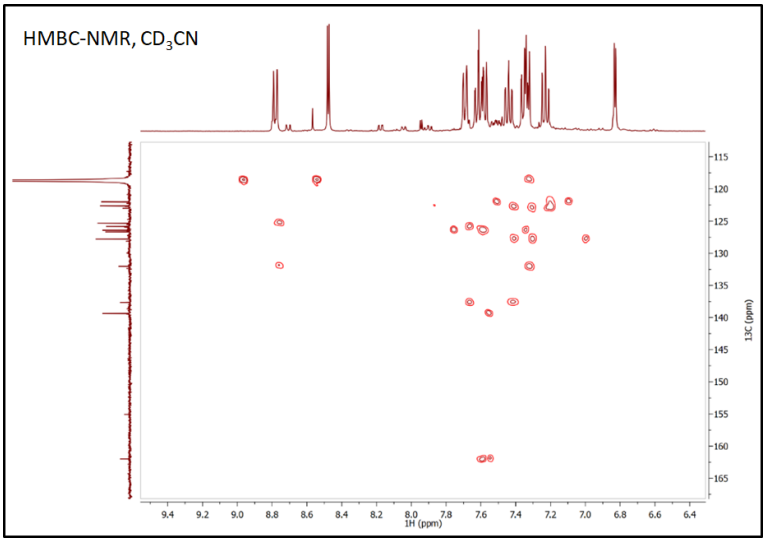


Abb. 89: HMBC-NMR-Spektrum (400.13 MHz, 296 K, CD_3CN) vom isolierten Oxidationsprodukt 3H-[1‘,2-bisindol]-3-on. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

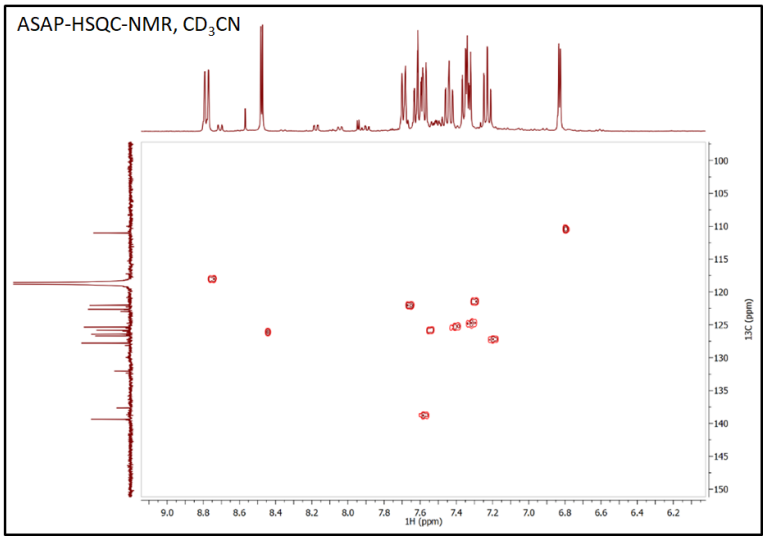


Abb. 90: ASAP-HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz, 296 K, CD_3CN) vom isolierten Oxidationsprodukt 3H-[1‘,2-bisindol]-3-on. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

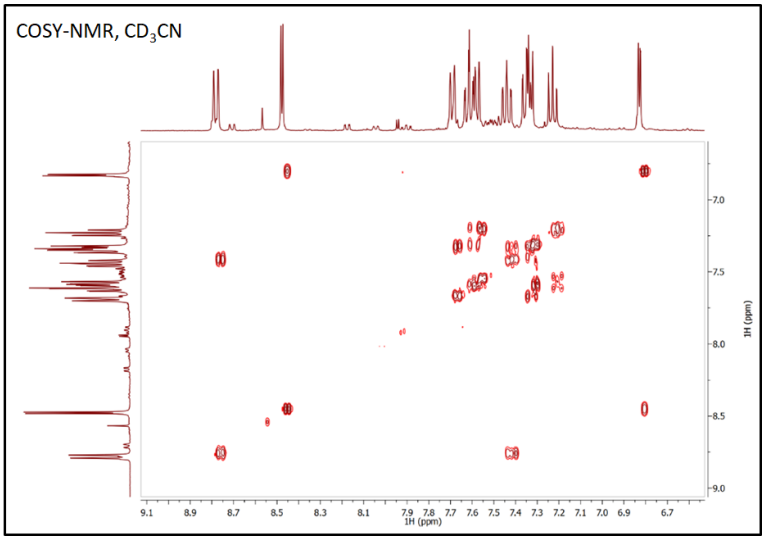


Abb. 91: COSY-NMR-Spektrum (400 MHz, 296 K, CD_3CN) vom isolierten Oxidationsprodukt 3H-[1‘,2-bisindol]-3-on. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

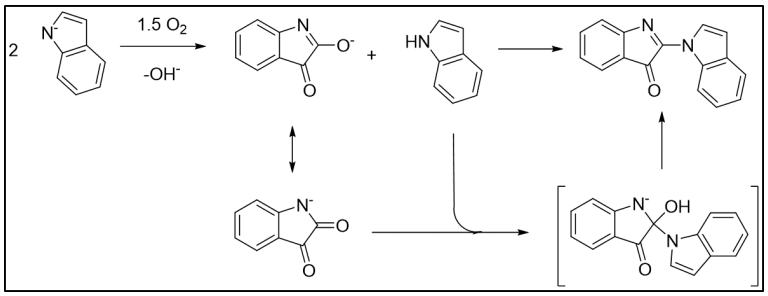


Abb. 92: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung von 3H-[1‘,2-bisindol]-3-on. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

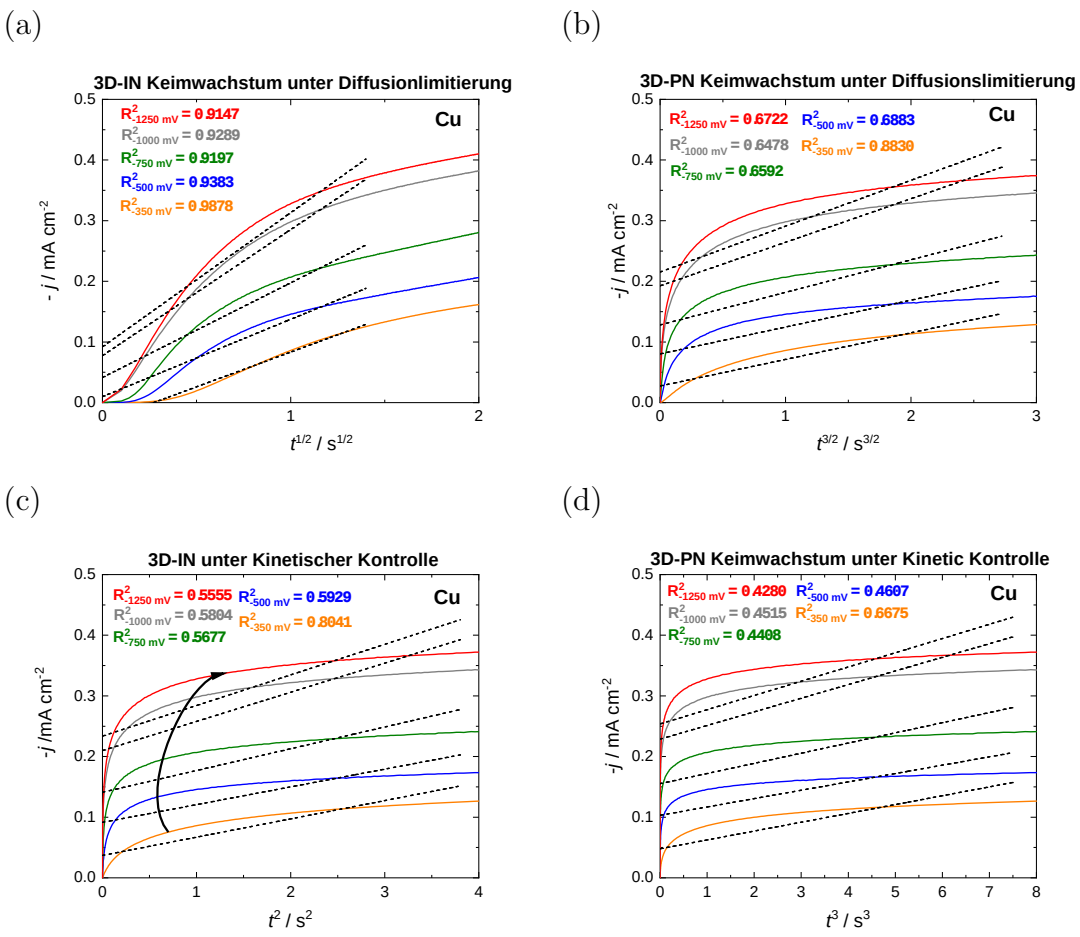


Abb. 93: Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Mg-Keimbildung auf Cu für die 3D- (a) instantane Keimbildung unter Diffusionslimitierung, (b) progressive Keimbildung unter Diffusionslimitierung, (c) instantane Keimbildung unter kinetischer Kontrolle und (d) proressive Keimbildung unter kinetischer Kontrolle. Verwendeter Elektrolyt: 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF.

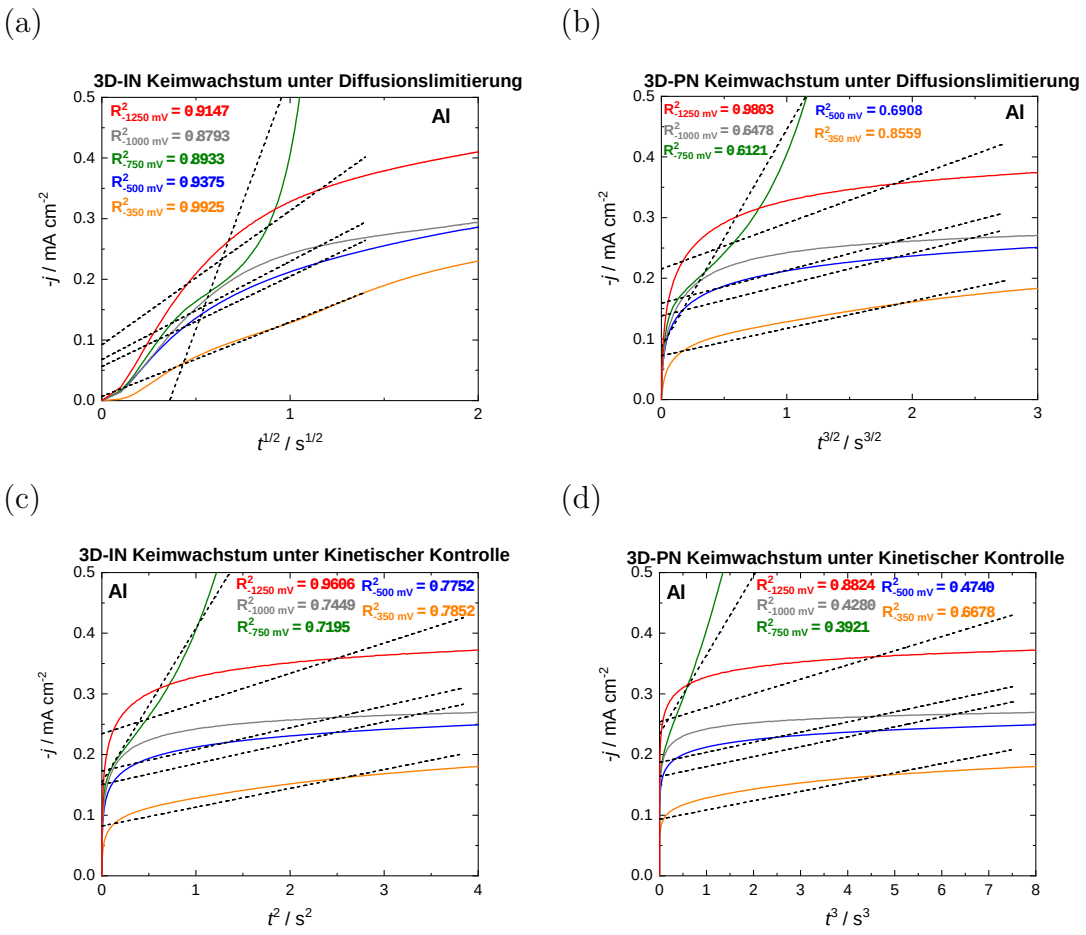
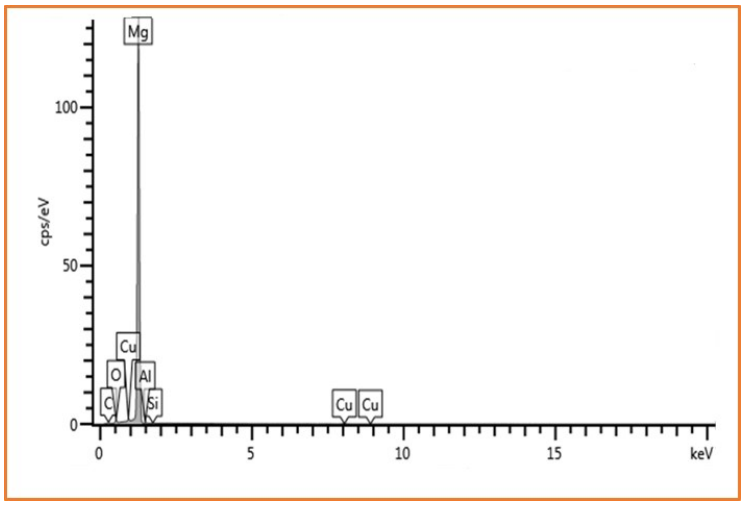
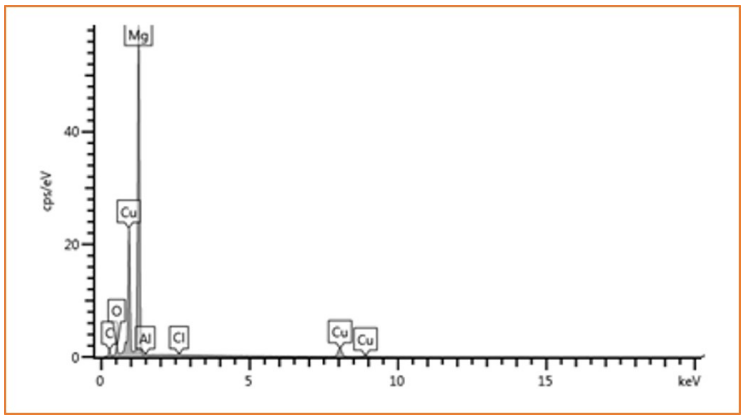


Abb. 94: Strom-Zeit-Transienten für das Anfangsstadium der Mg-Keimbildung auf Al für die 3D- (a) instantane Keimbildung unter Diffusionslimitierung, (b) progressive Keimbildung unter Diffusionslimitierung, (c) instantane Keimbildung unter kinetischer Kontrolle und (d) proressive Keimbildung unter kinetischer Kontrolle. Verwendeter Elektrolyt: 0.5 M Mg(HMDS)Br-THF.

(a)



(b)



(c)

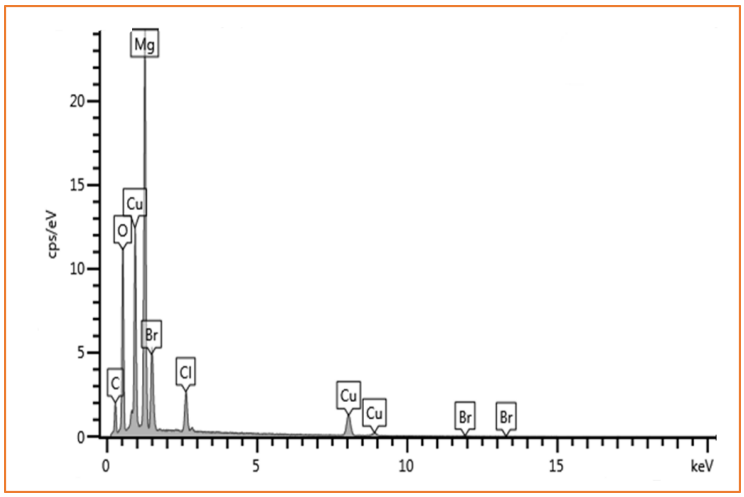


Abb. 95: Ergebnis der SEM-EDX Untersuchung der auf Cu abgeschiedenen Mg-Schicht aus einem (a) 0.26 M Mg(Carb)Br-THF, (b) 0.26 M Mg(Carb)Br/TBACl-THF sowie (c) 0.41 M Mg(Carb)Br/LiCl-THF basierten Elektrolyt. Als Autor modifiziert nach [215], CC BY-NC-ND 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/.

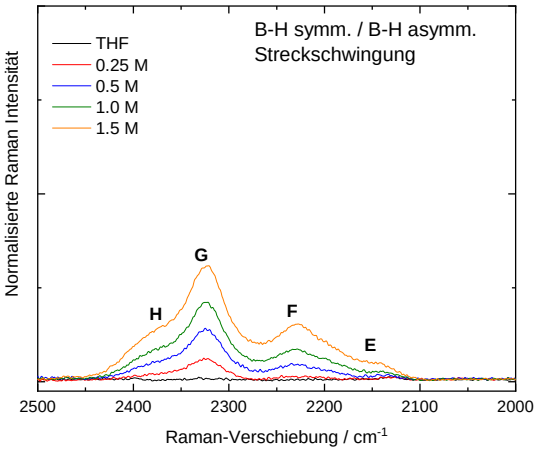


Abb. 96: Ramanspektrum für die E: C-H Biegschwingung und wagging (THF), F: symmetrische B-H Streckschwingung, G: asymmetrische B-H Streckschwingung, H: B-H asymmetrische Streckschwingung.

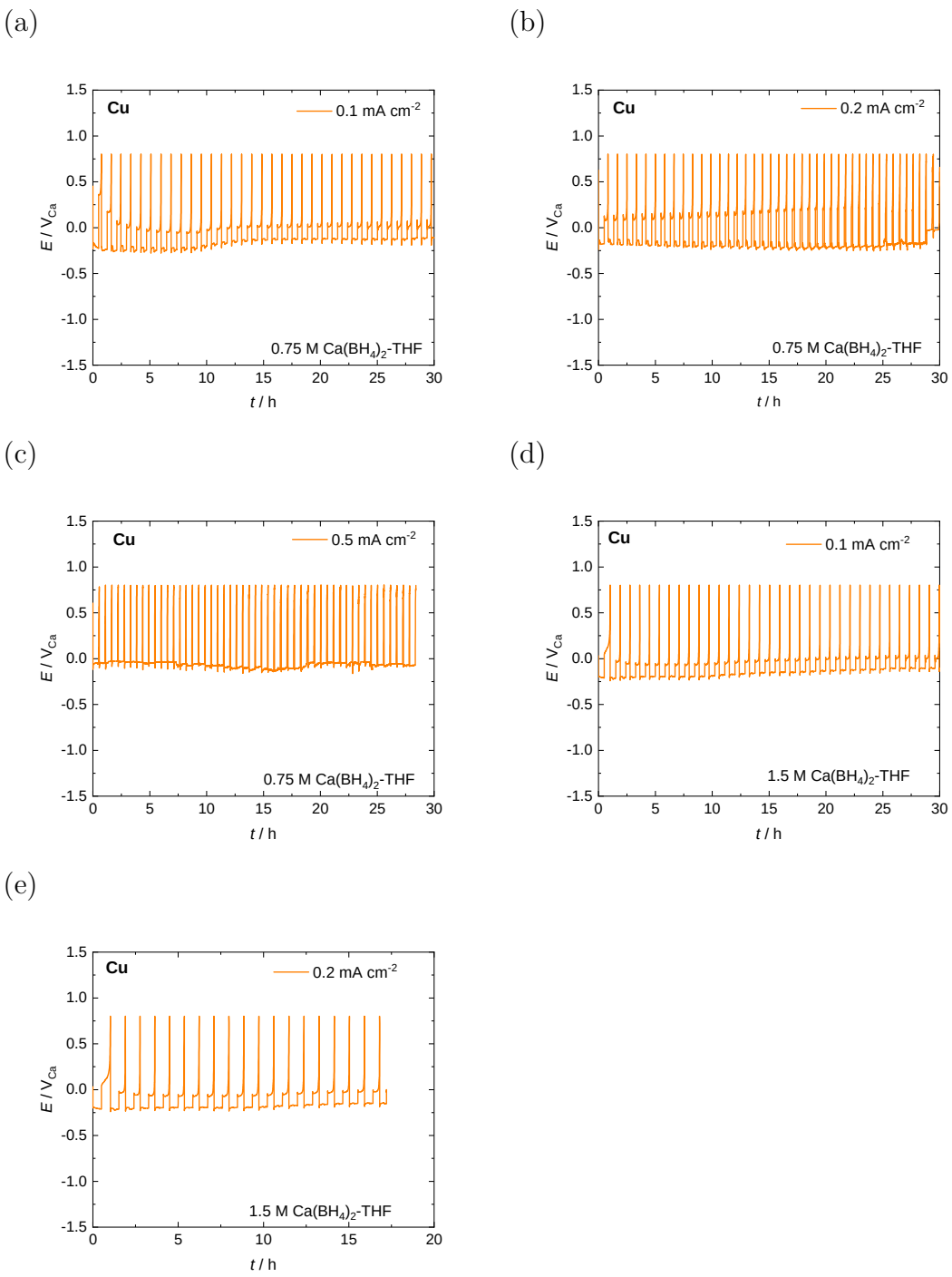


Abb. 97: Galvanostatische Profile für einen (a-c) 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THF und (d-e) einen 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolyten mit einer einer Stromdichte von (a,d) j= 0.1 mA cm^{-2}, (b, e) j= 0.2 mA cm^{-2} und (c) j= 0.5 mA cm^{-2}. Mit 30 Minuten als zeitliche Limitierung für die Metallabscheidung und einen Abschaltpotentail von 0.8 V für die Metallauflösung. Als Zellaufbau wurde ein Dreielektroden-setup verwendet, mit Ca als RE und GE und Cu als AE.

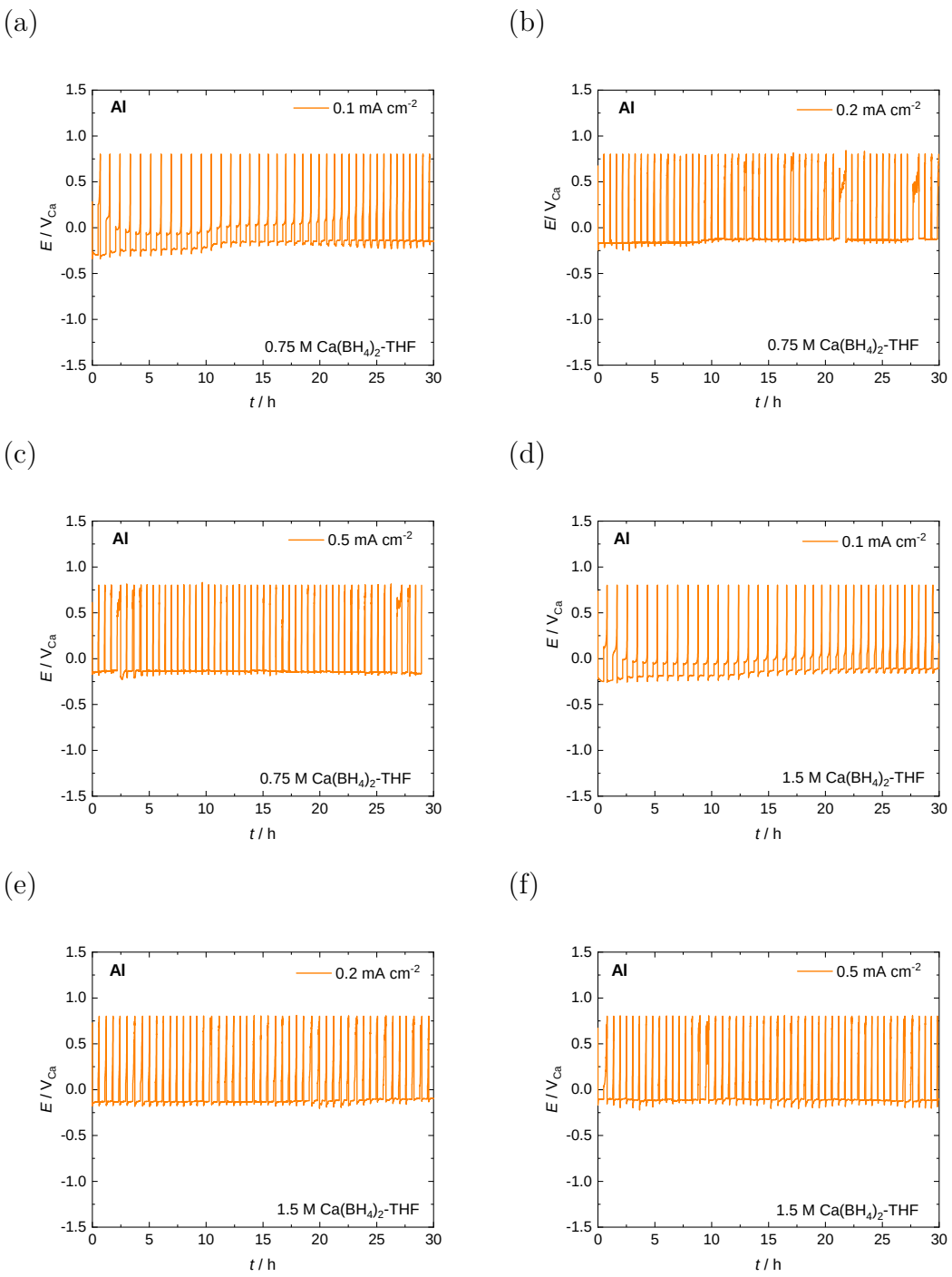


Abb. 98: Galvanostatische Profile für einen (a-c) 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THF und (d-f) einen 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF basierten Elektrolyten mit einer einer Stromdichte von (a, d) j= 0.1 mA cm^{-2}, (b, e) j= 0.2 mA cm^{-2} und (c, d) j= 0.5 mA cm^{-2}. Mit 30 Minuten als zeitliche Limitierung für die Metallabscheidung und einen Abschaltpotentail von 0.8 V für die Metallauflösung. Als Zellaufbau wurde ein Dreielektroden-setup verwendet, mit Ca als RE und GE und Al als AE.

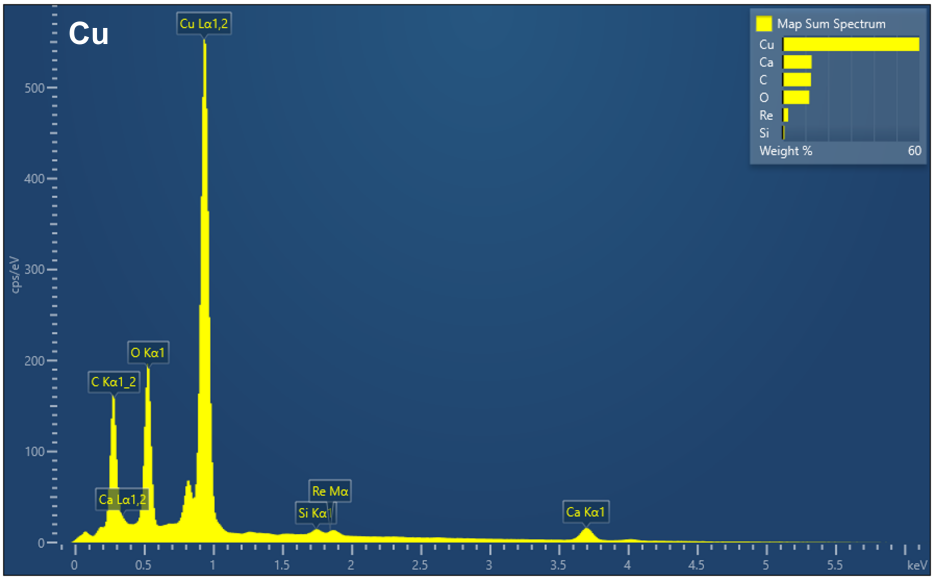


Abb. 99: EDX-Summenspektrum der auf Cu abgeschiedenen Ca-Schicht nach Zyklischer Voltammetrie und darauffolgender Abscheidung bei einem konstanten Potential von -350 mV mit einer Kapazitätsbegrenzung von 3.93 mAh cm^{-2}. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF.

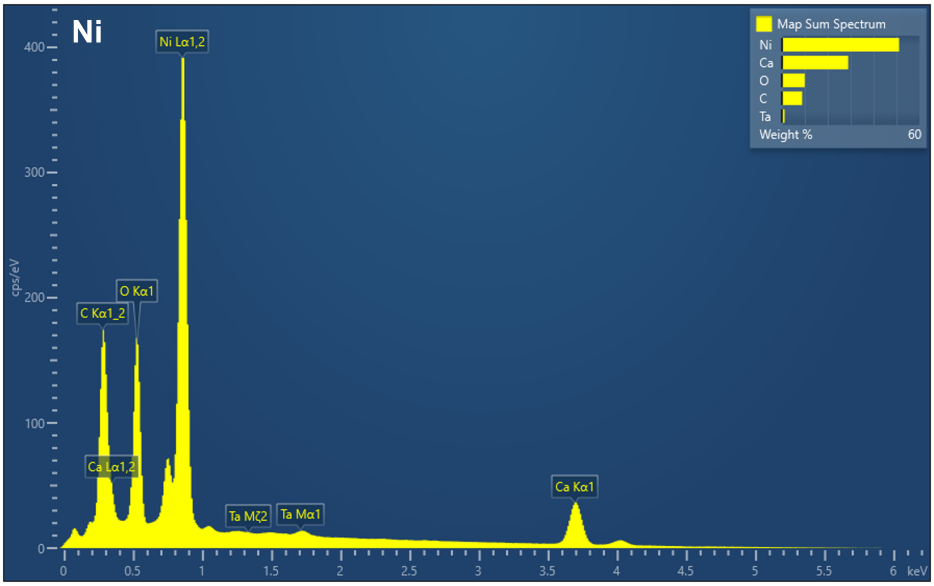


Abb. 100: EDX-Summenspektrum der auf Ni abgeschiedenen Ca-Schicht nach Zyklischer Voltammetrie und darauffolgender Abscheidung bei einem konstanten Potential von -350 mV mit einer Kapazitätsbegrenzung von 3.93 mAh cm^{-2}. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF.

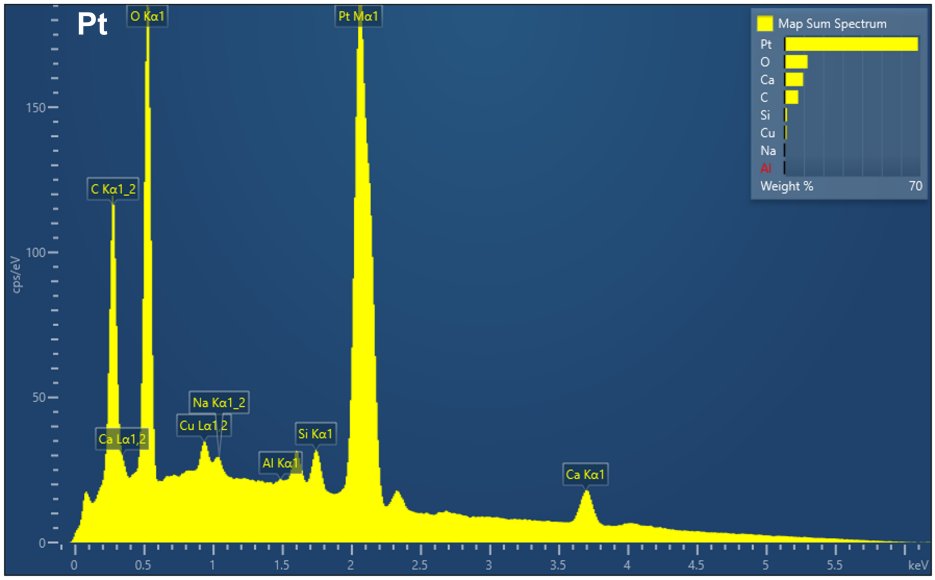


Abb. 101: EDX-Summenspektrum der auf Pt abgeschiedenen Ca-Schicht nach Zyklischer Voltammetrie und darauffolgender Abscheidung bei einem konstanten Potential von -350 mV mit einer Kapazitätsbegrenzung von 3.93 mAh cm^{-2}. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF.

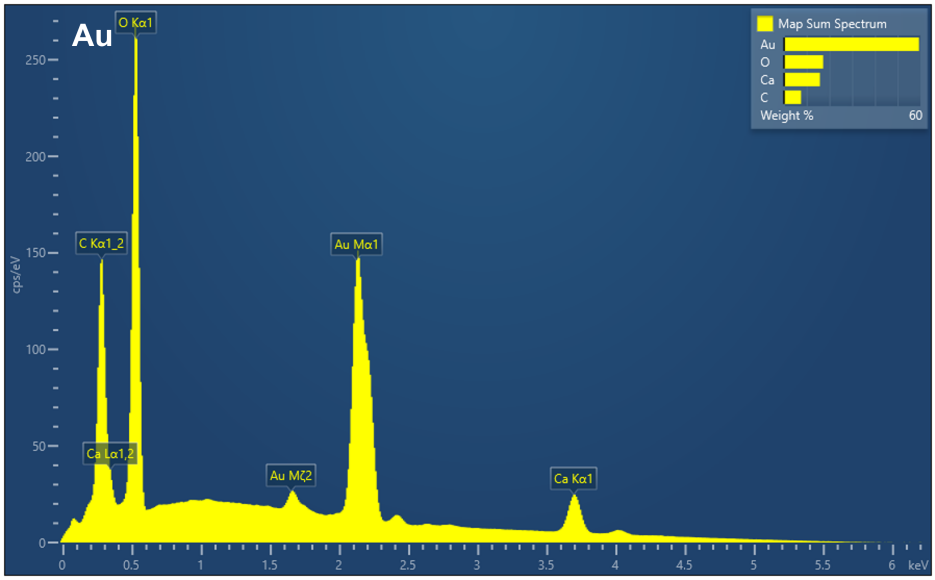


Abb. 102: EDX-Summenspektrum der auf Au abgeschiedenen Ca-Schicht nach Zyklischer Voltammetrie und darauffolgender Abscheidung bei einen konstantem Potential von -350 mV mit einer Kapazitätsbegrenzung von 3.93 mAh cm^{-2}. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF.

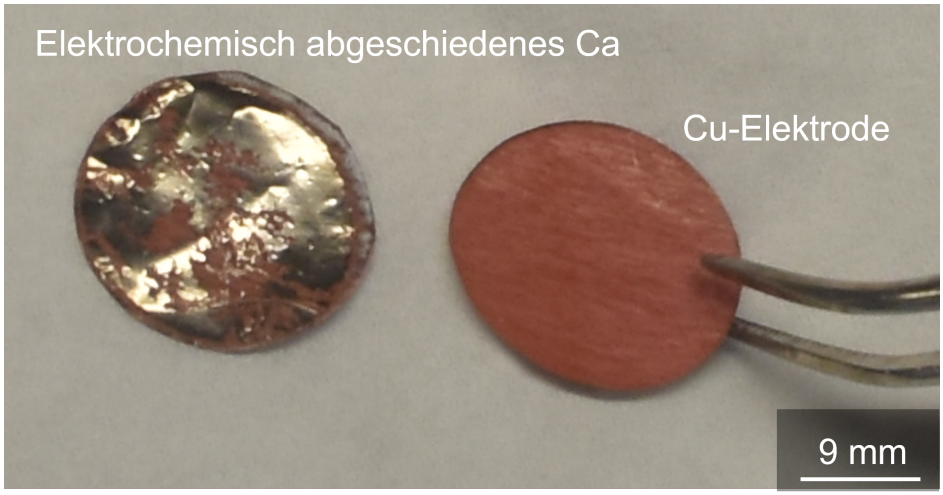


Abb. 103: Aufnahme der auf einer Cu-Elektrode abgeschiedenen Ca-Schicht. Dabei fällt insbesondere deren metallisch-glänzende Oberfläche auf. Daneben, zum besseren optichen Vergleich eine unbehandelte Cu-Elektrode. Erhalten durch Chronoamperometrie bei einem konstanten Potential von -350 mV mit einer Kapazitätsbegrenzung von 3.93 mAh cm^{-2}. Verwendeter Elektrolyt: 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF.

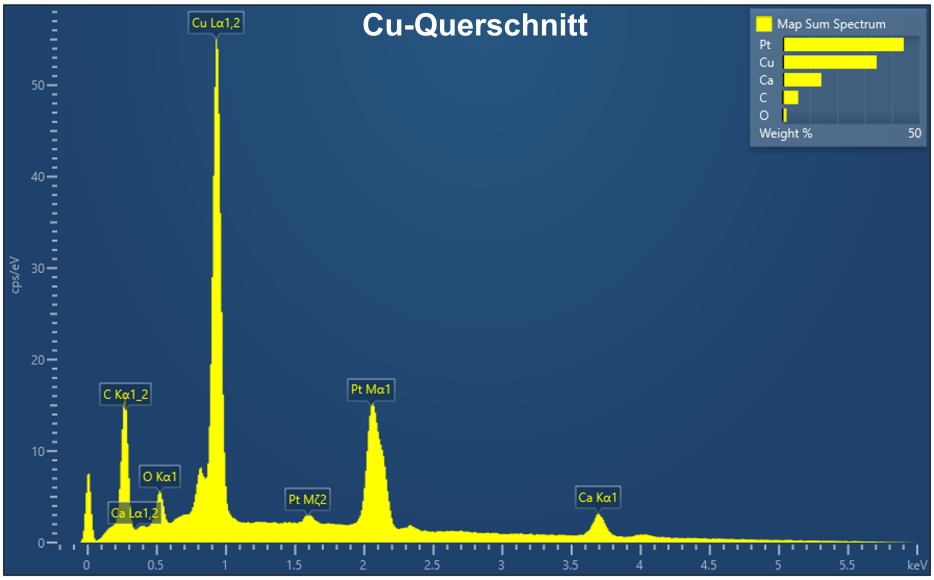
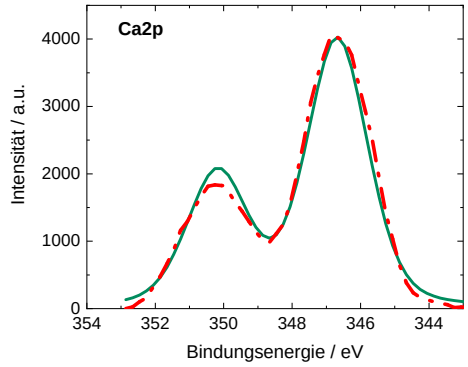
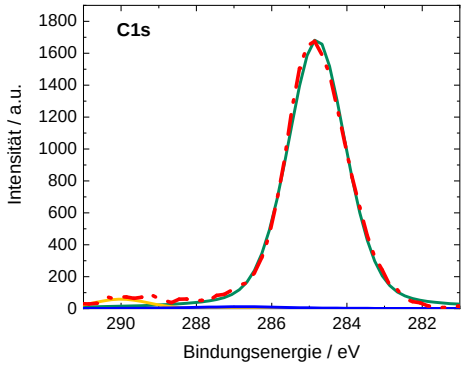


Abb. 104: Das EDX-Summenspektrum für die Tiefenanalyse der auf Cu abgeschiedenen Ca-Schicht.

(a)



(b)



(c)

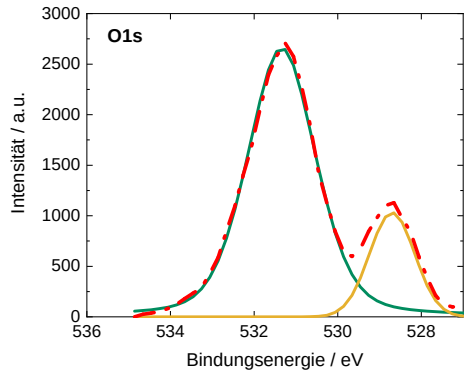


Abb. 105: XPS-Spektrum einer unbehandelten Ca-Elektrode nach Sputtern. Dabei entsprechen die Spektren den Signalen für (a) Ca2p, (b) C1s und (c) O1s.

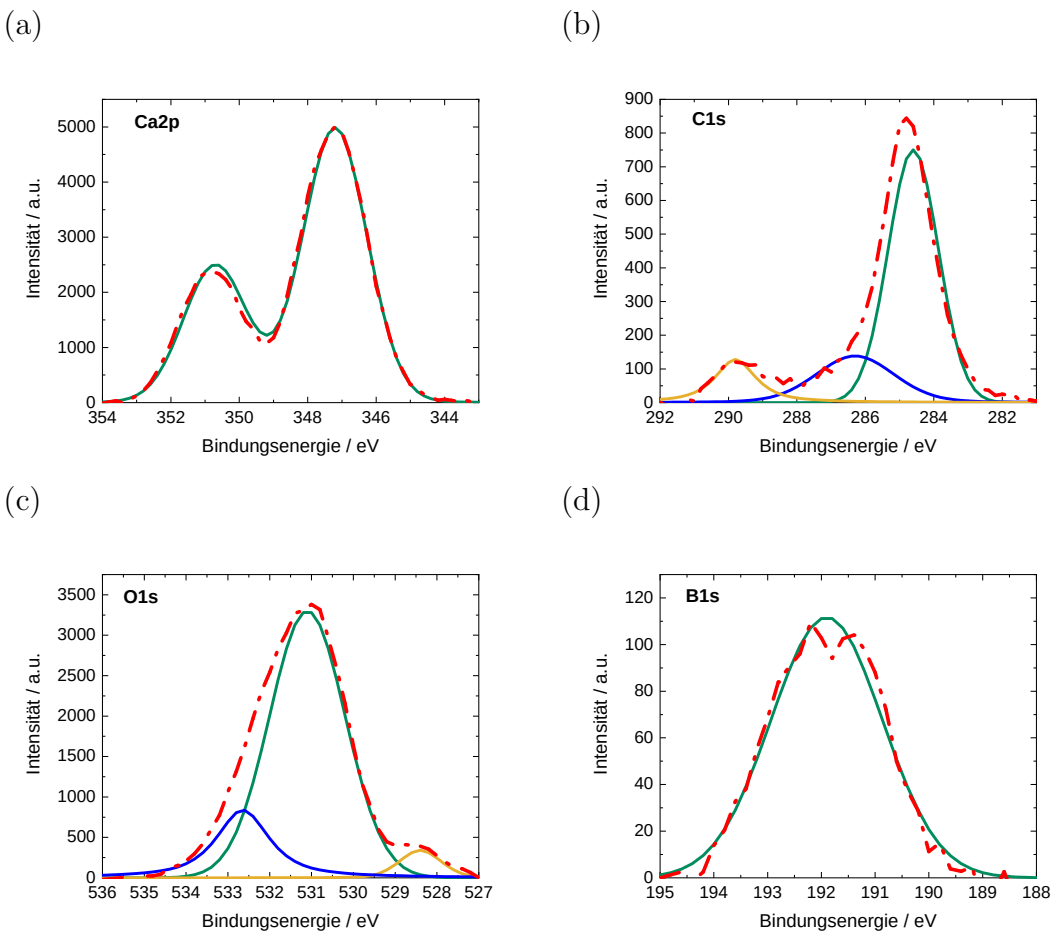


Abb. 106: XPS-Spektrum einer im 1.5 M $Ca(BH_4)_2$-THF Elektrolyten aufbewahrten Ca-Elektrode, nach Sputtern. Dabei entsprechen die Spektren den Signalen für (a) Ca2p, (b) C1s, (c) O1s und (d) B1s.

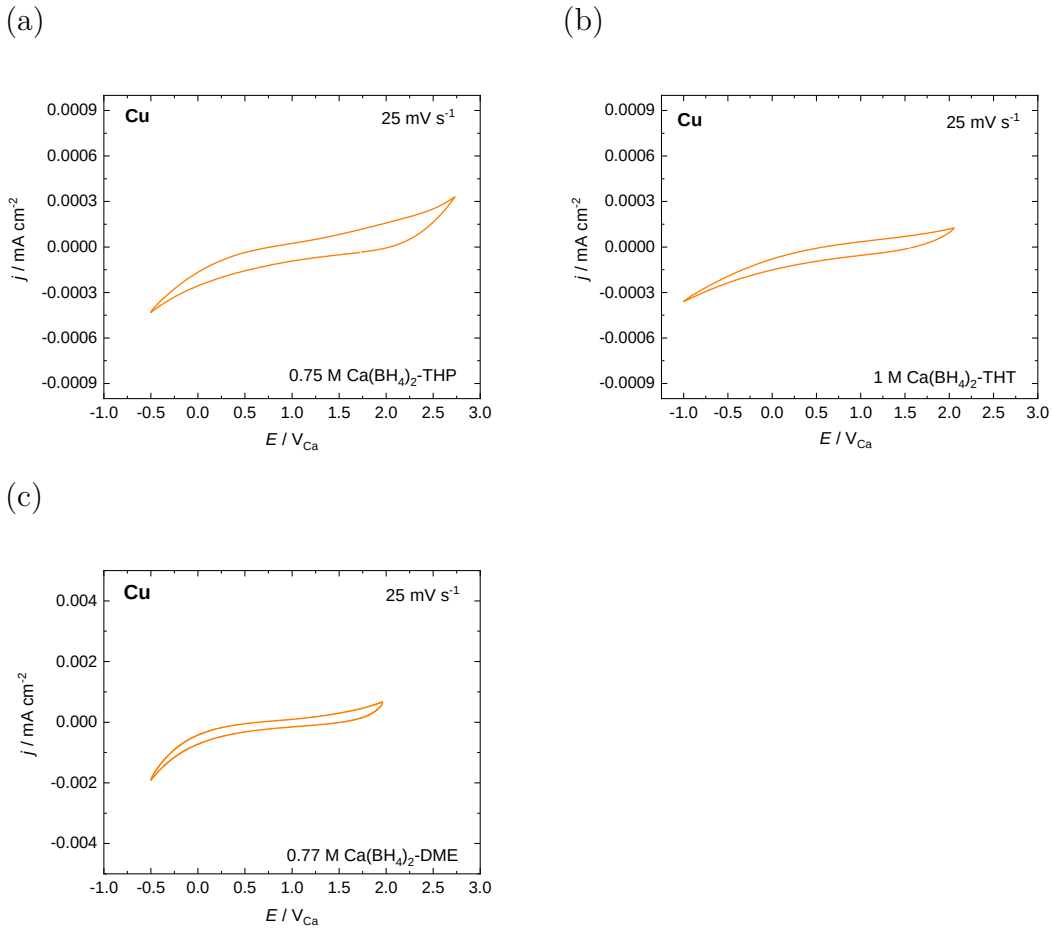


Abb. 107: Zyklovoltammogramme für einen (a) 0.75 M $Ca(BH_4)_2$-THP, (b) 1.0 M $Ca(BH_4)_2$-THT und (c) 0.77 M $Ca(BH_4)_2$-DME basierten Elektrolyt. Gemessen in Dreielektroden-setup mit Ca als CE und RE, Cu als AE und einer Vorschubgeschwindigkeit von 25 mV s^{-1}.

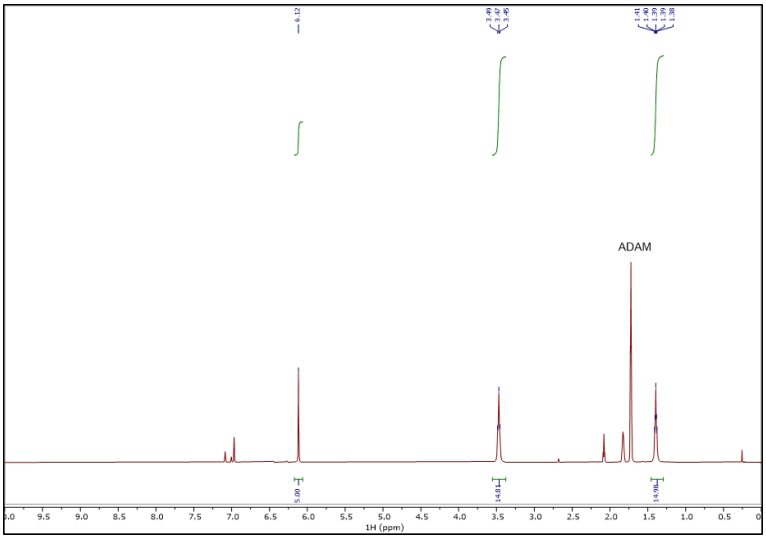


Abb. 108: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D8-Tol]) von $(THF)_2Ca(Cp)_2$ (ADAM-Adamantan als interner Standard). δ= = 6.12 (br, 10H), 3.40 (br, 8H, THF), 1.34 (br, 8H, THF) ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

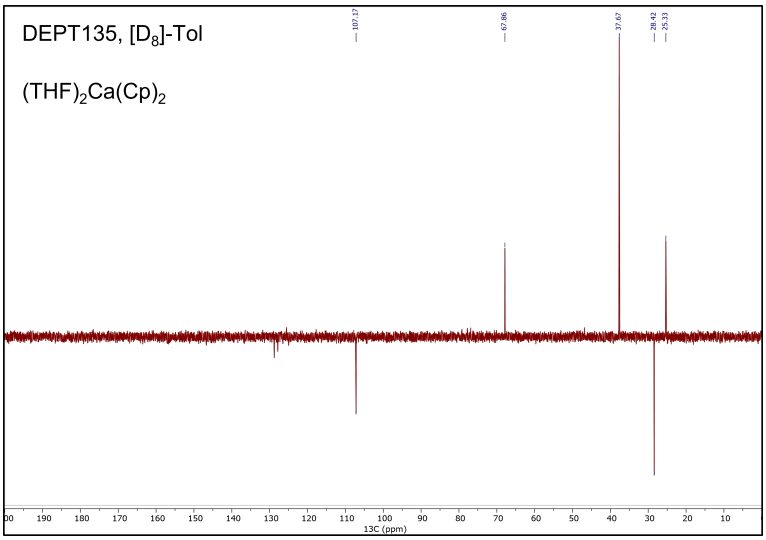


Abb. 109: DEPT135-NMR-Spektrum (101 MHz, 297 K, [D8-Tol]) von $(THF)_2Ca(Cp)_2$ (ADAM-Adamantan als interner Standard). δ= 107.2, 67.85, 37.66 ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

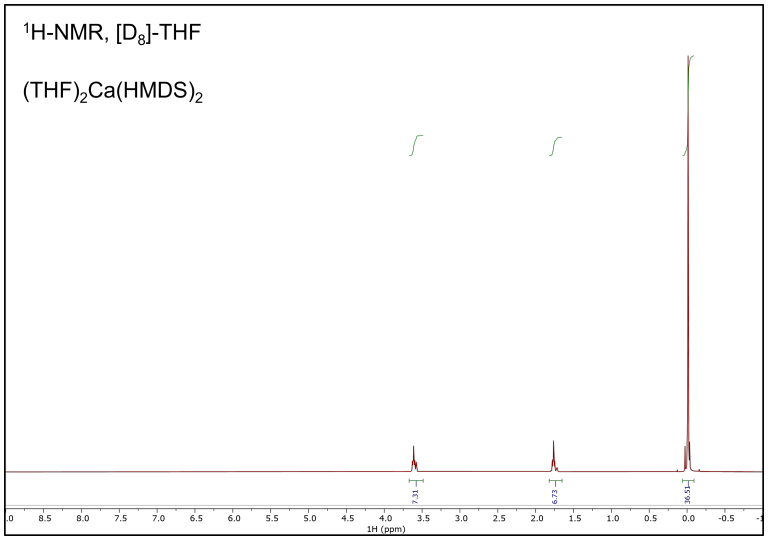


Abb. 110: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D8-THF]) von $(THF)_2Ca(HMDS)_2$. δ= 0.01 (18H, s), 1.76 (m, 8H), 3.61 (m, 8H) ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

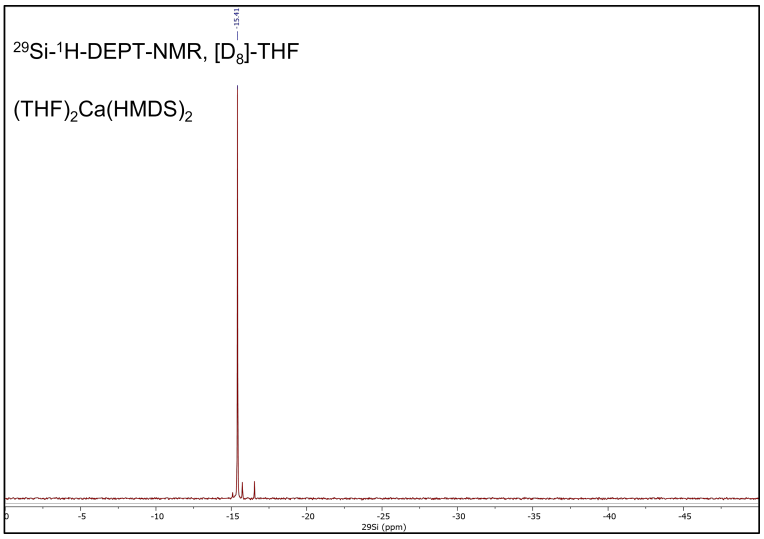


Abb. 111: ^{29}Si-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D8-THF]) von $(THF)_2Ca(HMDS)_2$. δ= -15.41 ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

(a) (b)

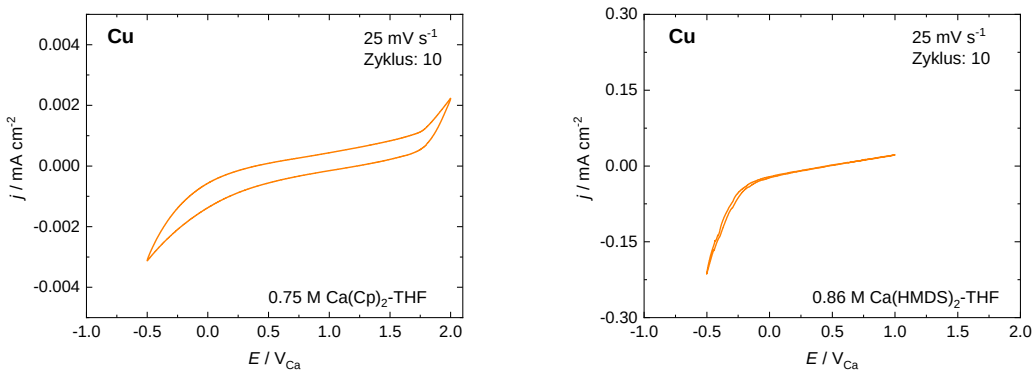


Abb. 112: Zyklovoltammogramm für (a) 0.75 M $Ca(Cp)_2$-THF und (b) 0.86 M $Ca(HMDS)_2$-THF basierten Elektrolyt. In Dreielektroden-setup mit Ca als CE und RE, Cu als AE und bei einer Scangeschwindigkeit von 25 mV s^{-1}.

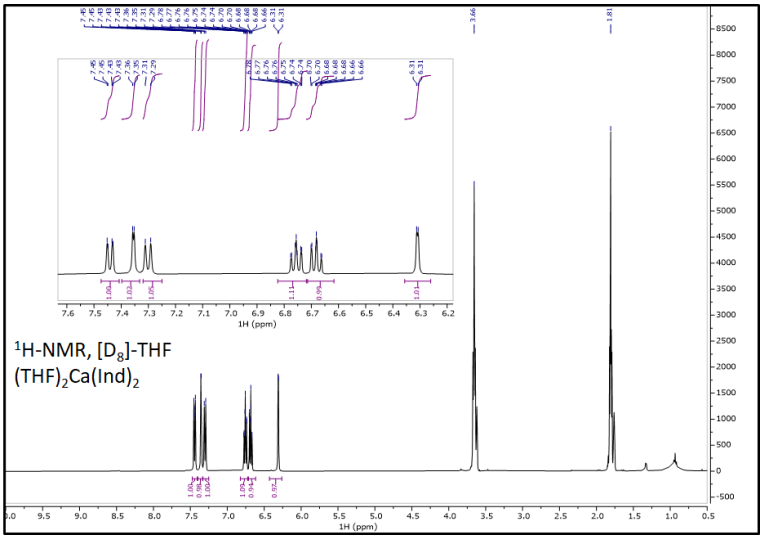


Abb. 113: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, 297 K, [D8-THF]) von $(THF)_2Ca(Ind)_2$. δ= 7.47 – 7.41 (m, 1H), 7.35 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.76 (ddd, J = 8.1, 6.7, 1.4 Hz, 1H), 6.72 – 6.62 (m, 1H), 6.31 (d, J = 2.3 Hz, 1H) ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

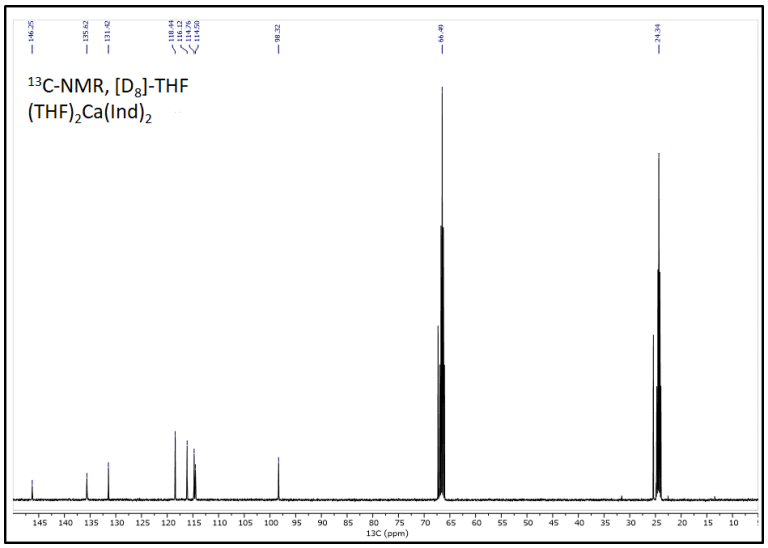


Abb. 114: ^{13}C-NMR-Spektrum (101 MHz, 297 K, [D8-THF]) von $(THF)_2Ca(Ind)_2$. δ= 146.2, 135.6, 131.4, 118.4, 116.1, 114.8, 114.5, 98.3, 66.5, 24.3 ppm. Zur Verfügung gestellt von Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Teile der Dissertation wurden bereits in folgenden Fachartikeln veröffentlicht:

M. Binder, M. Mandl, S. Zaubitzer, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Passerini, O. Böse, M. A. Danzer, M. Marinaro, Sodium Cyclopentadienide as a New Type of Electrolyte for Sodium Batteries. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 365-369, https://doi.org/10.1002/celc.202001290. CC BY-NC-ND 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/ ©2020 The Authors. ChemElectroChem published by Wiley-VCH GmbH.

S. Dongmo, S. Zaubitzer, P. Schüler, S. Krieck, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Westerhausen, M. Marinaro, Stripping and Plating a Magnesium Metal Anode in Bromide-Based Non-Nucleophilic Electrolytes. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3530-3538, https://doi.org/10.1002/cssc.202000249, ©2020 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

P. Schüler, S. Sengupta, S. Zaubitzer, F. Fiesinger, S. Dongmo, H. Görls, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. van den Borg, D. Gaissmaier, S. Krieck, M. Marinaro, T. Jacob, M. Westerhausen, Suitability of Carbazolyl Hauser and Turbo-Hauser Bases as Magnesium-Based Electrolytes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, https://doi.org/10.1002/ejic.202200149. CC BY-NC-ND 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/ ©2022 The Authors. European Journal of Inorganic Chemistry published by Wiley-VCH GmbH.

S. Zaubitzer, S. Dongmo, P. Schüler, S. Krieck, F. Fiesinger, D. Gaissmaier, M. van den Borg, T. Jacob, M. Westerhausen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, A Novel and Highly Efficient Indolyl-Based Electrolyte for Mg Batteries. *Energy Technol.* **2022**, *8*, 2200440, https://doi.org/10.1002/ente.202200440, ©2020 Wiley-VCH GmbH.

Literatur

[1] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 18013.

[2] P. Duffy, C. Fitzpatrick, T. Conway, R. P. Lynch in **2018**, S. 1–41.

[3] P. Greim, A. A. Solomon, C. Breyer, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4570.

[4] S. Passerini, D. Bresser, A. Moretti, A. Varzi, *Batteries Present and Future Energy Storage Challenges*, 1., (Hrsg.: S. Passerini, D. Bresser, A. Moretti, A. Varzi), Wiley-VCH, Weinheim, **2020**.

[5] W. Ostwald, *Der Werdegang einer Wissenschaft*, 2., Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, **1908**.

[6] K. Desmond, *Innovators in Battery Technology Profiles of 93 Influential Electrochemists*, McFarland & Company, Inc., Publishers, Jefferson, North Carolina, **2016**.

[7] S. A. Marcott, J. D. Shakun, *Nature* **2021**, *599*, 208–209.

[8] The Nobel Committee for Physics, **2021**, *50005*.

[9] IEA, International Energy Agency, **2019**.

[10] Z. P. Cano, D. Banham, S. Ye, A. Hintennach, J. Lu, M. Fowler, Z. Chen, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 279–289.

[11] F. Report, *Study on the EU ' s list of Critical Raw Materials*, **2020**.

[12] J. Glüsing, S. Hage, A. Jung, N. Klawitter, S. Schultz, *DER SPIEGEL* **2021**, 8–16.

[13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1988**, S. 1707.

[14] A. Ponrouch, J. Bitenc, R. Dominko, N. Lindahl, P. Johansson, M. Palacin, *Energy Storage Mater.* **2019**, *20*, 253–262.

[15] B. Ji, H. He, W. Yao, Y. Tang, *Adv. Mater.* **2020**, *2005501*, 2005501.

[16] Q. Guo, W. Zeng, S.-L. Liu, Y.-Q. Li, J.-Y. Xu, J.-X. Wang, Y. Wang, *Rare Met.* **2021**, *40*, 290–308.

[17] Y. Liang, H. Dong, D. Aurbach, Y. Yao, *Nat. Energy* **2020**, *4*, DOI 10.1038/s41560-020-0655-0.

[18] L. Stievano, I. de Meatza, J. Bitenc, C. Cavallo, S. Brutti, M. A. Navarra, *J. Power Sources* **2021**, *482*, 228875.

[19] R. Mohtadi, O. Tutusaus, T. S. Arthur, Z. Zhao-Karger, M. Fichtner, *Joule* **2021**, *5*, 581–617.

[20] S. Dongmo, S. Zaubitzer, P. Schüler, S. Krieck, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Westerhausen, M. Marinaro, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3530–3538.

[21] P. Jankowski, R. Schwarz, A. Randon-Vitanova, R. Younesi, M. Wachtler, P. Johansson, *Batter. Supercaps* **2021**, *4*, 1335–1343.

[22] D. Aurbach, *Nonaqueous Electrochemistry*, (Hrsg.: D. Aurbach), Marcel Dekker,Inc., New York-Basel, **1999**.

[23] R. Attias, S. Bublil, M. Salama, Y. Goffer, D. Aurbach, *Electrochim. Acta* **2020**, *334*, 135614.

[24] D. Xing, P. P. Bawol, A.-E.-A. A. A. Abd-El-Latif, L. Zan, H. Baltruschat, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3726–3739.

[25] Z. Geng, Y.-C. Chien, M. J. Lacey, T. Thiringer, D. Brandell, *Chem. Phys.* **2021**.

[26] F. Maroni, S. Dongmo, C. Gauckler, M. Marinaro, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Batter. Supercaps* **2021**, *4*, 1221–1251.

[27] P. Peljo, H. H. Girault, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2306–2309.

[28] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.

[29] H. S. Kim, T. S. Arthur, G. D. Allred, J. Zajicek, J. G. Newman, A. E. Rodnyansky, A. G. Oliver, W. C. Boggess, J. Muldoon, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 426–427.

[30] C. R. Hauser, H. G. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 295–297.

[31] C. R. Hauser, C. R. Hance, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5846–5848.

[32] C. Liebenow, Z. Yang, P. Lobitz, *Electrochem. commun.* **2000**, *2*, 641–645.

[33] W. Schlenk, W. Schlenk, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* **1929**, *62*, 920–924.

[34] Z. Zhao-Karger, X. Zhao, O. Fuhr, M. Fichtner, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16330.

[35] C. Liao, N. Sa, B. Key, A. K. Burrell, L. Cheng, L. A. Curtiss, J. T. Vaughey, J.-J. Woo, L. Hu, B. Pan, Z. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6082–6087.

[36] L. C. Merrill, J. L. Schaefer, *Langmuir* **2017**, *33*, 9426–9433.

[37] D.-T. Nguyen, R. Horia, A. Y. S. Eng, S.-W. Song, Z. W. Seh, *Mater. Horizons* **2021**, DOI 10.1039/d0mh01403f.

[38] R. J. Staniewicz, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 782–789.

[39] E. Peled, R. Tulman, A. Meitav, *J. Power Sources* **1983**, *10*, 125–135.

[40] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2314.

[41] E. Peled, E. Elster, R. Tulman, J. Kimel, *J. Power Sources* **1985**, *14*, 93–98.

[42] E. Elster, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1307.

[43] A. Meitav, E. Peled, *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1111–1121.

[44] R. Cohen, J. Kimel, E. Elster, E. Peled, S. Efrima, *J. Power Sources* **1989**, *26*, 5–7.

[45] W. L. Wade, C. W. Walker, M. Binder, *J. Power Sources* **1989**, *28*, 295–300.

[46] R. Cohen, Y. Lavi, E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 2648–2653.

[47] R. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1999.

[48] E. Peled, R. Cohen, A. Melman, Y. Lavi, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1836–1839.

[49] D. Aurbach, R. Skaletsky, Y. Gofer, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 3536–3545.

[50] Y. E. Ely, D. Aurbach, *Langmuir* **1992**, *8*, 1845–1850.

[51] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, M. R. Palacín, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 169–172.

[52] D. Wang, X. Gao, Y. Chen, L. Jin, C. Kuss, P. G. Bruce, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 16–20.

[53] Z. Li, O. Fuhr, M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3496–3501.

[54] A. Shyamsunder, L. E. Blanc, A. Assoud, L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2271–2276.

[55] K. Kisu, S. Kim, T. Shinohara, K. Zhao, A. Züttel, S.-i. Orimo, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 1–8.

[56] Y. Jie, Y. Tan, L. Li, Y. Han, S. Xu, Z. Zhao, R. Cao, X. Ren, F. Huang, Z. Lei, G. Tao, G. Zhang, S. Jiao, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2020**, *59*, 12689–12693.

[57] K. V. Nielson, J. Luo, T. L. Liu, *Batter. Supercaps* **2020**, DOI 10.1002/batt.202000005.

[58] R. Varunaa, P. Ravindran in AIP Conf. Proc. *Bd. 1832*, **2017**, S. 030005.

[59] Y. Xiang, G. Zheng, Z. Liang, Y. Jin, X. Liu, S. Chen, K. Zhou, J. Zhu, M. Lin, H. He, J. Wan, S. Yu, G. Zhong, R. Fu, Y. Li, Y. Yang, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 883–890.

[60] J. Forero-Saboya, C. Davoisne, R. Dedryvère, I. Yousef, P. Canepa, A. Ponrouch, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3423–3431.

[61] J. Heyrovský, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *1*, 212.

[62] M. T. Koper, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *450*, 83–94.

[63] *Electrocatalysis*, Frontiers, (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), Wiley-VCH, **1998**, S. 376.

[64] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial electrochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.

[65] K. Ta, K. A. See, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13790–13796.

[66] M. U. Ceblin, Diss., Ulm University, **2020**.

[67] H. D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinsky, N. Pour, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2265.

[68] K. Ta, R. Zhang, M. Shin, R. T. Rooney, E. K. Neumann, A. A. Gewirth, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 21536–21542.

[69] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Third, World Scientific Publishing Europe Ltd., New Jersey-London-Singapore-Beijing-Shanghai-Hong Kong-Taipei-Chennai-Tokyo, **2018**.

[70] G. Rostamikia, M. J. Janik, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1262–1274.

[71] *Electroanalytical Methods*, (Hrsg.: F. Scholz, A. Bond, R. Compton, D. Fiedler, G. Inzelt, H. Kahlert, Š. Komorsky-Lovrić, H. Lohse, M. Lovrić, F. Marken, A. Neudeck, U. Retter, F. Scholz, Z. Stojek), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.

[72] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 1487–1498.

[73] P. Villars, Mo6S8 (Mo3S4 rhom) Crystal Structure - SpringerMaterials.

[74] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.

[75] P. Saha, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, P. N. Kumta, *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *66*, 1–86.

[76] R. Attias, D. Sharon, Y. Goffer, D. Aurbach, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3229–3238.

[77] A. Sood, A. D. Poletayev, D. A. Cogswell, P. M. Csernica, J. T. Mefford, D. Fraggedakis, M. F. Toney, A. M. Lindenberg, M. Z. Bazant, W. C. Chueh, *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 847–867.

[78] H. Li, N. L. Okamoto, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, F. Oba, T. Ichitsubo, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801475.

[79] *Designing Electrolytes for Lithium-Ion and Post-Lithium Batteries*, (Hrsg.: W. Wieczorek, J. Plocharski), Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, **2021**.

[80] *Atomic-Scale Modelling of Electrochemical Systems*, (Hrsg.: M. M. Melander, T. T. Laurila, K. Laasonen), Wiley, **2021**.

[81] M. D. Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Z. Lu, E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1044.

[82] E. Levi, G. Gershinsky, D. Aurbach, O. Isnard, G. Ceder, **2009**, 1390–1399.

[83] X. Li, T. Gao, F. Han, Z. Ma, X. Fan, S. Hou, N. Eidson, W. Li, C. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1–6.

[84] *Magnesium Batteries*, (Hrsg.: M. Fichtner), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2019**.

[85] P. Villars, MgMo6S8 (Mg0.5Mo3S4) Crystal Structure - SpringerMaterials.

[86] P. Villars, Mg2Mo6S8 (MgMo3S4) Crystal Structure - SpringerMaterials.

[87] D. Aurbach, I. Weissman, Y. Gofer, E. Levi, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 61–73.

[88] F.-f. Wang, Y.-s. Guo, J. Yang, Y. Nuli, S.-i. Hirano, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10763.

[89] B. Pan, J. Zhang, J. Huang, J. T. Vaughey, L. Zhang, S.-D. Han, A. K. Burrell, Z. Zhang, C. Liao, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6214–6217.

[90] R. Mohtadi, M. Matsui, T. S. Arthur, S. J. Hwang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 9780–9783.

[91] O. Tutusaus, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, E. G. Nelson, Y. V. Sevryugina, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 7900–7904.

[92] Z. Li, T. Diemant, Z. Meng, Y. Xiu, A. Reupert, L. Wang, M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 33123–33132.

[93] L. F. Wan, B. R. Perdue, C. A. Apblett, D. Prendergast, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5932–5940.

[94] R. Attias, M. Salama, B. Hirsch, R. Pant, Y. Gofer, D. Aurbach, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 209–214.

[95] A. Baskin, J. W. Lawson, D. Prendergast, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 4347–4356.

[96] J. Luo, Y. Bi, L. Zhang, X. Zhang, T. L. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 6967–6971.

[97] T. Mandai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 39135–39144.

[98] *Physical Methods of Electrochemistry- Volume II Electrochemical Methods*, Second, (Hrsg.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), A Wiley-Interscience Publication John Wiely & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, **1986**, S. 904.

[99] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemitry Principles, Methods, and Applications*, Reprinted, Oxford University Press, Oxford New York Tokyo, **2005**, S. 427.

[100] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Wiley-Interscience A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Hoboken, NJ, USA, **2006**, S. 722.

[101] *Electrochemical Dictionary*, (Hrsg.: A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.

[102] L. Dunsch, *Vom Ion zur Elektrode-Eine moderne Einführung in die Grundlagen der Elektrochemie*, 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1983**.

[103] W. Nernst, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, *4U*, 129–181.

[104] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.

[105] K. B. Oldham, J. C. Myland, A. M. Bond, *Electrochemical Science and Technology*, John Wiley & Sons Ltd, **2011**, S. 416.

[106] W. Ostwald, *Elektrochemie Ihre Geschichte und Lehre*, Verlag Von Veit & Comp., **1896**.

[107] H. Helmholtz, *Ann. der Phys. und Chemie* **1879**, *243*, 337–382.

[108] M. Gouy, *J. Phys. Théorique Appliquée* **1910**, *9*, 457–468.

[109] D. L. Chapman, *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1913**, *25*, 475–481.

[110] O. Stern, *Zeitschrift fur Elektrochemie* **1924**, *30*, 508–516.

[111] J. A. V. Butler, *Electrocapillarity the Chemistry and Physics of Electrodes and other Charged Surfaces*, Methuhen und Co. Ltd., London, **1940**.

[112] J. A. V. Butler, *Electrical Phenomena at Interfaces in Chemistry, Physics and Biology*, Methuhen und Co. Ltd., London, **1951**.

[113] P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, **1965**.

[114] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1961**.

[115] J. O. Bockris, A. K. Reddy, M. E. Gamboa-Aldeco in *Mod. Electrochem. 2A*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **2002**.

[116] L. Sabo, T. Jacob, *Bunsenmagazin* **2014**, *16*.

[117] G. J. Lauth, J. Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.

[118] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 63–71.

[119] H. Eyring, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 65–77.

[120] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875.

[121] K. Jackowska, P. Krysiński, *Applied Electrochemistry*, De Gruyter, **2020**.

[122] T. Erdey-Grúz, M. Volmer, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1930**, *150A*, 203–213.

[123] J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.* **1924**, *19*, 729–733.

[124] J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.* **1924**, *19*, 734.

[125] K. J. Vetter, *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1952**, *7*, 328–333.

[126] T. Erdey-Grúz, *Kinetik der Elektrodenprozesse*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1975**.

[127] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental methods in electrochemistry*, 1st, (Hrsg.: S. E. Group), Woodhead Publishing Limited, **2001**.

[128] E. Budevski, G. Staikov, W. Lorenz, *Wiley-VCH - Electrochemical Phase Formation and Growth-An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.

[129] T. Fuller, J. Harb, *Wiley-VCH - Electrochemical Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., **2018**.

[130] *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, (Hrsg.: B. E. Conway, J. O. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan, R. E. White), Springer US, Boston, MA, **1983**.

[131] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2006**, S. 91–118.

[132] K. Jackowska, P. Krysiński, *Applied Electrochemistry*, De Gruyter, **2020**, S. 280.

[133] A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 2200.

[134] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–1112.

[135] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224.

[136] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177–184.

[137] G. Hills, D. Schiffrin, J. Thompson, *Electrochim. Acta* **1974**, *19*, 657–670.

[138] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 879–889.

[139] A. Mashreghi, H. Zare, *Curr. Appl. Phys.* **2016**, *16*, 599–604.

[140] M. A. Himi, S. El ghachtouli, B. Youbi, Y. Lghazi, I. Bimaghra, *Mater. Today Proc.* **2019**, *30*, 963–969.

[141] M. C. Lefebvre, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *480*, 46–58.

[142] M. Volmer, A. Weber, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1926**, *119U*, 277–301.

[143] F. C. Frank, J. H. V. D. Merwe, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1949**, *198*, 205–216.

[144] F. C. Frank, J. H. V. D. Merwe, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1949**, *198*, 216–225.

[145] F. C. Frank, J. H. V. D. Merwe, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1949**, *200*, 125–134.

[146] I. N. Stranski, L. Krastanow, *Monatshefte für Chemie* **1939**, *72*, 76–76.

[147] K. Schwetlick, *Organikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.

[148] S. Hünig, P. Kreitmeier, G. Märkl, J. Sauer, *Arbeitsmethoden in der Organischen Chemie*, 2 überarbe, Lehmanns Media, Berlin, **2008**.

[149] J. Eggert, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie in elementarer Darstellung*, Verlag von S.Hirzel, Leipzig, **1937**.

[150] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Ann. Phys.* **1913**, *346*, 971–988.

[151] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, New Jersey, **2001**.

[152] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2019**.

[153] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London. Ser. A Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1913**, *88*, 428–438.

[154] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. . Crouch, *Instrumentelle Analytik Grundlagen-Geräte-Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, **2013**.

[155] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer New York, New York, NY, **2018**.

[156] P. Auger, *J. Phys. le Radium* **1925**, *6*, 205–208.

[157] L. Meitner, *Zeitschrift für Phys.* **1922**, *11*, 35–54.

[158] K. W. Kolasinski, *Surface Science-Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 4., John Wiley & Sons Ltd, **2020**.

[159] G. Wedler, H. J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 6., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.

[160] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.

[161] R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354–3364.

[162] D. Schulze-Sünninghausen, J. Becker, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1242–1245.

[163] M. Findeisen, H.-U. Siehl, S. Berger, *Chemie unserer Zeit* **2017**, *51*, 124–132.

[164] M. Findeisen, H. U. Siehl, S. Berger, *Chemie unserer Zeit* **2017**, *51*, 264–271.

[165] M. Findeisen, H. U. Siehl, S. Berger, *Chemie unserer Zeit* **2017**, *51*, 392–400.

[166] J. Popp, *Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.

[167] H. Friebolin, *Wiley-VCH - Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.

[168] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3.,korrigi, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.

[169] W. J. Moore, *Physikalische Chemie*, 4., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1986**.

[170] D. D. Macdonald, *Transient Techniques in Electrochemistry*, Springer US, Boston, MA, **1977**.

[171] F. G. Cottrell, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1903**, *42U*, 385–431.

[172] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Application*, Second, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester-Weinheim-Brisbane-Singapore-Toronto, **2001**.

[173] D. J. Graham, *Standard Operating Procedures for Cyclic Voltammetry*, Lulu.com, **2017**.

[174] J. Heinze, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1984**, *23*, 831–847.

[175] H. H. Girault, *Analytical and Physical Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc, **2004**.

[176] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327–338.

[177] A. Ševčík, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 349–377.

[178] J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 12232–12253.

[179] P. Canepa, G. S. Gautam, R. Malik, S. Jayaraman, Z. Rong, K. R. Zavadil, K. Persson, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3317–3325.

[180] S. S. Kim, K. A. See, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 671–680.

[181] C. Liao, N. Sa, B. Key, A. K. Burrell, L. Cheng, L. A. Curtiss, J. T. Vaughey, J.-J. Woo, L. Hu, B. Pan, Z. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6082–6087.

[182] X. Zhao, Z. Zhao-Karger, M. Fichtner, X. Shen, *Angew. Chemie* **2020**, ange.201902842.

[183] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2019**.

[184] S. Krieck, P. Schüler, J. Peschel, M. Westerhausen, *Synthesis (Stuttg).* **2019**, *51*, 1115–1122.

[185] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Accounts Theory Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1999**, *101*, 396–408.

[186] B. Pan, J. Zhang, J. Huang, J. T. Vaughey, L. Zhang, S. D. Han, A. K. Burrell, Z. Zhang, C. Liao, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6214–6217.

[187] K. Sato, G. Mori, T. Kiyosu, T. Yaji, K. Nakanishi, T. Ohta, K. Okamoto, Y. Orikasa, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 7362.

[188] T. E. Swanson, H.E., *Nat. Bur. Stand. Rep. (ICDD PDF No. 00-004-0770)*, **1953**.

[189] W. Ren, D. Wu, Y. NuLi, D. Zhang, Y. Yang, Y. Wang, J. Yang, J. Wang, *ACS Energy Lett.* **2021**, 3212–3220.

[190] S. Zaubitzer, S. Dongmo, P. Schüler, S. Krieck, F. Fiesinger, D. Gaissmaier, M. van den Borg, T. Jacob, M. Westerhausen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, *Energy Technol.* **2022**, *10*, 2200440.

[191] X. Zhao, Y. Yang, Y. NuLi, D. Li, Y. Wang, X. Xiang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6086–6089.

[192] C. J. Barile, E. C. Barile, K. R. Zavadil, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27623–27630.

[193] G. Bieker, M. Salama, M. Kolek, Y. Gofer, P. Bieker, D. Aurbach, M. Winter, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 24057–24066.

[194] E. Santos, W. Schmickler, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60*, 5876–5881.

[195] J. Eaves-Rathert, K. Moyer, M. Zohair, C. L. Pint, *Joule* **2020**, *4*, 1324–1336.

[196] R. Davidson, A. Verma, D. Santos, F. Hao, C. D. Fincher, D. Zhao, V. Attari, P. Schofield, J. Van Buskirk, A. Fraticelli-Cartagena, T. E. Alivio, R. Arroyave, K. Xie, M. Pharr, P. P. Mukherjee, S. Banerjee, *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 843–854.

[197] H. J. Sand, *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1901**, *1*, 45–79.

[198] H. J. S. Sand, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1900**, *35U*, 641–651.

[199] A. Kopač Lautar, D. Kopač, T. Rejec, T. Bančič, R. Dominko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 2434–2442.

[200] G. Wulff, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1901**, *34*, 449–530.

[201] R. J. Gummow, Y. He, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, E45.

[202] J. L. Esbenshade, C. J. Barile, T. T. Fister, K. L. Bassett, P. Fenter, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 23366–23372.

[203] M. Matsui, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7048–7055.

[204] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer New York, New York, NY, **2010**.

[205] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.

[206] W. Xue, Z. Shi, L. Suo, C. Wang, Z. Wang, H. Wang, K. P. So, A. Maurano, D. Yu, Y. Chen, L. Qie, Z. Zhu, G. Xu, J. Kong, J. Li, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 374–382.

[207] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2018**.

[208] T. Ichitsubo, S. Yagi, R. Nakamura, Y. Ichikawa, S. Okamoto, K. Sugimura, T. Kawaguchi, A. Kitada, M. Oishi, T. Doi, E. Matsubara, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 14858–14866.

[209] J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56*, 12064–12084.

[210] J. Yang, J. Li, W. Gong, F. Geng, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2021**, *118*, e2111549118.

[211] J. Richard, A. Benayad, J.-F. Colin, S. Martinet, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17096–17103.

[212] E. Lancry, E. Levi, Y. Gofer, M. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2832–2838.

[213] Y. Gofer, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Viestfrid, H. E. Gottlieb, V. Marks, D. Aurbach, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A257.

[214] P. Geysens, J. Fransaer, K. Binnemans, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 42021–42029.

[215] P. Schüler, S. Sengupta, S. Zaubitzer, F. Fiesinger, S. Dongmo, H. Görls, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Borg, D. Gaissmaier, S. Krieck, M. Marinaro, T. Jacob, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, DOI 10.1002/ejic.202200149.

[216] J. Newman, N. P. Balsara, *Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2021**, S. 608.

[217] N. T. Hahn, J. Self, T. J. Seguin, D. M. Driscoll, M. A. Rodriguez, M. Balasubramanian, K. A. Persson, K. R. Zavadil, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 7235–7244.

[218] J. D. Deetz, F. Cao, Q. Wang, H. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A61–A70.

[219] M. Delsignore, H. E. Maaser, S. Petrucci, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2405–2411.

[220] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2003**.

[221] K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, N. Ohba, Y. Nakamori, S.-i. Towata, A. Züttel, S.-i. Orimo, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 155122.

[222] H. Chu, G. Wu, Z. Xiong, J. Guo, T. He, P. Chen, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6021–6028.

[223] H. Chu, S. Qiu, L. Sun, G. Wu, *J. Renew. Sustain. Energy* **2014**, *6*, 013105.

[224] K. A. See, K. W. Chapman, L. Zhu, K. M. Wiaderek, O. J. Borkiewicz, C. J. Barile, P. J. Chupas, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 328–337.

[225] K. A. See, Y.-M. Liu, Y. Ha, C. J. Barile, A. A. Gewirth, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35729–35739.

[226] J. Forero-Saboya, C. Bodin, A. Ponrouch, *Electrochem. commun.* **2021**, *124*, DOI 10.1016/j.elecom.2021.106936.

[227] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 502–509.

[228] Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković, Z. Grubač, S. Omanović, *Thin Solid Films* **2006**, *513*, 193–200.

[229] S. Bijani, R. Schrebler, E. A. Dalchiele, M. Gabás, L. Martínez, J. R. Ramos-Barrado, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21373–21382.

[230] B. Thirumalraj, T. T. Hagos, C. J. Huang, M. A. Teshager, J. H. Cheng, W. N. Su, B. J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18612–18623.

[231] H. Bort, K. Jüttner, W. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 985–991.

[232] F. Li, W. J. Albery, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 393–401.

[233] M. Palomar-Pardavé, I. González, N. Batina, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3545–3555.

[234] Y. D. Gamburg, G. Zangari in *Theory Pract. Met. Electrodepos.* Springer-Verlag New York Dordrecht Heidelberg London, **2011**, Kap. Thermodyna, S. 97–142.

[235] I. V. Markov in *Cryst. Growth Beginners-Fundamentals Nucleation, Cryst. Growth, Ep.* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., **2017**, S. 181–359.

[236] Z. Yao, V. I. Hegde, A. Aspuru-Guzik, C. Wolverton, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1–10.

[237] J. O. Bockris, G. A. Razumney in *Fundam. Asp. ELECTROCRYSTALLIZATION*, Springer US, Boston, MA, **1967**, S. 27–37.

[238] J. Forero-Saboya, C. Davoisne, R. Dedryvère, I. Yousef, P. Canepa, A. Ponrouch, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3423–3431.

[239] T. S. Arthur, P. A. Glans, N. Singh, O. Tutusaus, K. Nie, Y. S. Liu, F. Mizuno, J. Guo, D. H. Alsem, N. J. Salmon, R. Mohtadi, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7183–7188.

[240] M. L. Granados, M. D. Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J. L. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *73*, 317–326.

[241] M. Hattori, T. Mori, T. Arai, Y. Inoue, M. Sasase, T. Tada, M. Kitano, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10977–10984.

[242] D. Sveinbjörnsson, D. Blanchard, J. S. G. Myrdal, R. Younesi, R. Viskinde, M. D. Riktor, P. Norby, T. Vegge, *J. Solid State Chem.* **2014**, *211*, 81–89.

[243] Neharika, V. K. Singh, J. Sharma, A. K. Bedyal, V. Kumar, H. C. Swart, *J. Alloys Compd.* **2018**, *738*, 97–104.

[244] R. Schwarz, M. Pejic, P. Fischer, M. Marinaro, L. Jï¿½rissen, M. Wachtler, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 14958–14962.

[245] M. Binder, M. Mandl, S. Zaubitzer, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Passerini, O. Böse, M. A. Danzer, M. Marinaro, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 365–369.

[246] S. Biria, S. Pathreeker, H. Li, I. D. Hosein, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 7738–7743.

[247] S. Biria, S. Pathreeker, F. S. Genier, H. Li, I. D. Hosein, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 2310–2314.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Werner Tillmetz danke ich für die Betreuung meiner Arbeit, Unterstützung und Möglichkeit die vorliegende Dissertation an seinem Institut als letzter Doktorand seiner Laufbahn anzufertigen.

Prof. Dr. Timo Jacob danke ich für die Bereitschaft zum Anfertigen des Zweitgutachten und für die jederzeit gebotene Unterstützung und Bereitstellung von Kapazitäten seines Instituts.

Ebenso gilt besonderer Dank Dr. Margret Wohlfahrt-Mehrens für die entgegengebrachte Möglichkeit mit viel Freiraum an herausfordernden und interessanten Themen in ihrem Fachbereich Akkumulatoren Materialforschung (ECM) zu forschen.

Darüber hinaus möchte ich Dr. Mario Marinaro danken.

Desweiteren möchte ich mich bei unseren Projektpartnern (MeLuBatt) bedanken. Dabei sind besonders Dr. Daniel Langsdorf und Prof. Dr. Daniel Schröder vom Physikalisch-chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Giessen namentlich zu erwähnen. Nicht zuletzt durch die fachlichen und inspirierenden Diskussionen und kurzfristige Ermöglichung von XPS-Messungen.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Matthias Westerhausen, Dr. Sven Krieck, Philipp Schüler vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Möglichkeit der Ressourcennutzung und der ertragreichen und kollegialen Zusammenarbeit. Darüber hinaus danke ich Philipp für die Vielzahl an bereitgestellten Elektrolyten, deren NMR Charakterisierung und seiner Hilfsbereitschaft.

Dank gilt auch den Mitarbeitern vom Institut für Elektrochemie der Universität Ulm, dabei insbesondere den Theoretikern Matthias van den Borg, Daniel Gaissmeier und Florian Fiesinger für die Simulationsrechnungen und Einführung in dieses komplexe Thema. Dr. Attila Farkas danke für XPS-Messungen sowie die Diskussionen für die Auswertung derer. Max Eckl danke ich für die AFM-und Raman-Messungen, seine Hilfsbereitschaft, das Korrektur lesen dieser Dissertation, den entgegengebrachten Rückhalt und den 24/7 Service bei LATEX Problemen.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Kollegen vom ZSW bedanken. Insbesondere dabei bei Dr. Saustin Dongmo für seine entgegenbrachte Unterstützung, die Bereitstellung von Messdaten und zeitlicher Ressourcen sowie für dessen Rückhalt, welcher oft unverzichtbar war. Dr. Claudia Pfeifer danke ich für die zahlreichen SEM-Aufnahmen. Jan Martin für das Korrektur lesen und Einfügen hilfreicher Kommentare. Dr. Sylvain Brimaud danke ich für dessen entgegengebrachte Unterstützung beim Auswerten der XPS-Daten. Ebenso danke ich all den ehemaligen Kollegen dabei insbesondere Dr. Philipp Fischer, Pranay Kumar Reddy Kottam und Mario Löw.

Prof. Dr. Björn Wagner danke ich für seine Unterstützung, die Übertragung seiner Begeisterungsfähigkeit für die Elektrochemie und nicht zuletzt für dessen hervorragende Lehre, welche maßgeblich für den eingeschlagenen Weg als Physikochemiker beigetragen hat.

Die Anfertigung der vorliegenden wissenschaftlichen Arbeit ist mit der Überwindung von großen Herausforderungen verbunden, weshalb neben den wissenschaftlichen auch ein sozialer Rückhalt für dieses erfolgreiche Gelingen unabwendbar ist. Dieser wurde durch meine Familie und insbesondere durch meine Frau Daniela geboten. Ich möchte mich bei Ihr für die entgegengebrachte Geduld, dem Verständnis sowie den stetig gebotenen Rückhalt ganz besonders bedanken.

Dank gilt ebenso meinen *Großeltern*, denen diese Arbeit gewidmet ist.

Steve Zaubitzer

Akademischer Werdegang

10/2017–05/2022 **Doktorarbeit**, *Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg*, Niederlassung Ulm, mündliches Promotionskolloquium am 6. Mai 2022

09/2014–05/2017 **Masterstudium**, *Universität Ulm*, Ulm,
Schwerpunkt analytische, anorganische und physikalische Chemie

09/2010–08/2014 **Bachelorstudium**, *Hochschule Aalen*, Aalen,
Schwerpunkt analytische Chemie

08/2000–02/2003 **Ausbildung zum Chemisch-technischen Assistenten**, *Staatlich berufsbildende Schule*, Jena-Burgau,

Doktorarbeit

Titel *Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Erdalkali-basierter Elektrolyte für post-Lithium-Ionen-Zellen*

Betreuer Prof. Dr. Werner Tillmetz, Prof. Dr. Timo Jacob

Masterarbeit

Titel *Untersuchungen zum Einfluss der Schichtstruktur einer NiP-Schicht auf das Korrosionsverhalten*

Betreuer Prof. Dr. Timo Jacob, Prof. Dr. Carsten Streb

Bachelorarbeit

Titel *Modifikationen am Brünierprozess mittels elekrochemischer Verfahren sowie Oberflächenmodfikation zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eisenhaltiger Werkstoffe*

Betreuer Prof. Dr. Björn Wagner, Prof. Dr. Timo Jacob

Publikationen

In Vorbereitung

Factors Affecting Cycling of Calcium Metal on Different Non-noble Current Collectors using Ca(BH4)2-based Electrolytes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, S. Zaubitzer, S. Dongmo, M. Löw, B. Mogwitz, D. Langsdorf, D. Schröder, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro.

A Novel and Highly Efficient Indolyl-based Electrolyte for Mg-batteries, *ChemSusChem*, S. Zaubitzer, S. Dongmo, P. Schüler, S. Krieck, F. Fiesinger, D. Gaissmaier, M. van den Borg, T. Jacob, M. Westerhausen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro.

Suitability of Carbazolyl Hauser and Turbo-Hauser Bases as Magnesium-based Electrolytes, *Chemistry European Journal*, P. Schüler, S. Sengupta, S. Zaubitzer, S. Dongmo, H. Görls, S. Krieck, F. Fiesinger, D. Gaissmaier, M. van den Borg, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, T. Jacob, M. Westerhausen.

Sodium Cyclopentadienide as a New Type of Electrolyte for Sodium Batteries, *ChemElectroChem 8 (2020)*, M. Binder, M. Mandl, S. Zaubitzer, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Passerini, O. Böse, M. Danzer, M. Marinaro.

Stripping and Plating a Magnesium Metal Anode in Bromide-Based Non-Nucleophilic Electrolytes, *ChemSusChem 13 (2020)*, S. Donmgo, S. Zaubitzer, P. Schüler, S. Krieck, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Westerhausen, M. Marinaro.

An Electrochemical Route for Hot Alkaline Blackening of Steel: A Nitrite Free Approach, *Surfaces 2 (2019)*, M. Eckl, S. Zaubitzer, C. Köntje, A. Farkas, L. Kibler, T. Jacob.

Rezensionen

Grundlagen der Kinteik: Von Transportprozessen zur Reaktionskinetik, *Springer Spektrum (2017)*, C. H. Hamann, D. Hoogestraat.

Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide, *Springer Spektrum (2015)*, G. J. Lauth, J. Kowalczyk.

Vorträge und Konferenzbeiträge

Batterieforum Deutschland, *Toward Alkali Earth Metal Batteries*, Poster: S. Zaubitzer, S. Dongmo, P. Schüler, S. Krieck, F. Fiesinger, D. Gaissmaier, M. van den Borg, T. Jacob, M. Westerhausen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, Berlin 2022.

Energie und Umwelt- Meine Idee für morgen der Stiftung Energie und Klimaschutz, *Metall-Sauerstoff-Batterien als Energiespeicher der Zukunft*, Vortrag und Poster: S. Zaubitzer, P. K. R. Kottam, Karlsruhe 2019.

Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA), *New electrolyte formulations for magnesium batteries*, Poster: S. Zaubitzer, P. K. R. Kottam, S. Dongmo, P. Schüler, S. Krieck, M. Westerhausen, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, Ulm 2019.

Ulmer Electrochemical Talks (UECT), *Influebce of solvent and electrode material on the performance of ORR and OER in Ca-O2 batteries*, Poster: S. Zaubitzer, P. Fischer, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, Ulm 2019.

Electrochemistry, *The oxygen reduction and evolution in CaTFSI-DMSO electrolytes*, Poster: P. Fischer, S. Zaubitzer, P. K. R. Kottam, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, Ulm 2018.

Stipendien

09/2010-08/2014 **Stipendiat der Stiftung Begabtenförderung berufliche Bildung (SBB)**,

Beruflicher Werdegang

09/2012–02/2013 **Praxissemester**, *Heliatek GmbH*, Niederlassung Ulm

Tätigkeiten:

- Durchführung mehrstufiger organischer Synthesen neuer Chromophore und deren Optimierung hinsichtlich Raum/Zeit Ausbeute;
- Entwicklung geeigneter Reinigungsverfahren für neue, nicht literaturbekannte Zwischen- und Endprodukte;
- Durchführung einfacher quantenmechanischer Berechnungen mit ArgusLab;
- Charakterisierung und Reinheitsbestimmung mittels: 1H-NMR, MALDI-MS, GC-MS, DSC, UV/VIS, IR, HPLC.

01/2008–09/2010 **Chemisch-technischer Assistent**, *Heliatek GmbH*, Niederlassung Ulm

Tätigkeiten:

- Selbstständige Durchführung mehrstufiger organisch-chemischer Synthesen sowie deren Optimierung und Hochskalierung in den Multigrammmaßstab;
- Durchführung und Auswertung analytischer Verfahren zur Charakterisierung von Materialien und deren Reinheit (UV/VIS, GC-MS, NMR, DSC).

03/2003–12/2007 **Chemisch-technischer Assistent**, *Laborchemie Apolda GmbH*, Apolda

Tätigkeiten:

- Synthese von Flüssigkristallsubstanzen und pharmazeutischen Wirkstoffen unter GMP-Bedingungen;
- Überwachung und Steuerung von Produktionsanlagen.

08/2002–02/2003 **Praktikum**, *Analytik Jena AG*, Jena

Tätigkeiten:

- Betreuung der Gerätefamilie Specord;
- Softwaretests der Steuerungs- und Auswertesoftware WinASPECT;
- Analytik (TOC, AOX und AAS).

Interessen

seit 2014 Mitglied der Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie (DBG)