

**DEMS-Messungen zur  
Magnesiumabscheidung und Auflösung in  
nichtwässrigen Elektrolyten**

**Dissertation**

**zur**

**Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)**

**der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der**

**Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

**vorgelegt von**

**Philipp Hegemann**

**aus**

**Troisdorf**

**Bonn 2020**



**DEMS-Messungen zur  
Magnesiumabscheidung und Auflösung in  
nichtwässrigen Elektrolyten**

**Dissertation**

**zur**

**Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)**

**der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der**

**Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

**vorgelegt von**

**Philipp Hegemann**

**aus**

**Troisdorf**

**Bonn 2020**



Angefertigt mit Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen  
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Baltruschat

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2019

Erscheinungsjahr: 2020



## **Danksagung**

Ich möchte allen beteiligten Personen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben danken.

Ein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Helmut Baltruschat für die interessante und anspruchsvolle Aufgabenstellung, für die hervorragende Betreuung und Unterstützung und das ich überwiegend selbstständig und selbstbestimmt arbeiten konnte.

Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow für die Übernahme des Co-Referats.

Meinem Arbeitskreis für die freundliche und harmonische Zusammenarbeit.

Meiner Frau, meinen Eltern und Schwiegereltern für die Unterstützung während der Promotion.

Vielen Dank euch allen.





## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	13
1.1	Ziel dieser Forschungsarbeit.....	13
1.2	Motivation .....	13
1.3	Aufbau der genannten modernen Batterien .....	13
1.3.1	K-Luft Batterie .....	13
1.3.2	Na-Luft Batterie.....	14
1.3.3	Li-Luft Batterie.....	15
1.3.4	Li-S-Batterie .....	16
1.3.5	Na-S-Batterie .....	17
1.4	Aufbau von primären Magnesium Luft Zellen.....	18
1.5	Wissenschaftlicher Stand / Literaturübersicht .....	19
1.5.1	Sauerstoffreduktion und Entwicklung (ORR/OER) in aprotischen Elektrolyten 19	
1.5.2	Mg-Anoden.....	21
1.5.3	Magnesium-Insertionsverbindungen als Kathode.....	31
1.5.4	Magnesium-Insertionsverbindungen als Anode:.....	33
2	Experimenteller Teil.....	35
2.1	Cyclovoltammetrie und Datenerfassung.....	35
2.2	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS).....	37
2.2.1	Aufbau.....	37
2.2.2	Aufbau der Messzelle .....	38
2.2.3	Kalibrierung.....	40
2.1	Auflistung der verwendeten Chemikalien .....	42
2.2	Reinigung der Glasgeräte und sonstiger Materialien .....	43
2.3	Allgemeiner Versuchsablauf .....	44
2.4	Elektrodenpräparation.....	45
2.4.1	Arbeitselektrode für Interkallation .....	45
2.4.2	Präparation der reversiblen Wasserstoffreferenzelektrode (RHE) .....	46

2.4.3	Präparation der Silber-Referenzelektrode.....	46
2.5	Datenaufbereitung der 3D-Messung.....	46
3	Ergebnisse und Diskussion .....	48
3.1	ORR in 0,1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{Tetraglyme}$ .....	48
3.1.1	Präparationen .....	48
3.1.2	Messungen.....	48
3.2	Mg-Abscheidung in 0,1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{Propylen-Carbonat}$ .....	51
3.2.1	Präparation.....	51
3.2.2	Messungen.....	52
3.3	0,1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$ mit Grignard .....	56
3.3.1	Präparation.....	56
3.3.2	Messungen.....	56
3.4	0,5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{Acetonitril}$ Elektrolyt .....	59
3.4.1	Präparation.....	59
3.4.2	Messung.....	59
3.5	$\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Tetraglyme}$ mit und ohne 18-Krone-6 .....	60
3.5.1	Präparation.....	60
3.5.2	Messung in 0,5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Tetraglyme}$ .....	60
3.5.3	Messung in 0,5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{Tetraglyme}$ mit 18-Krone-6 .....	63
3.6	Grignard / Tetraglyme .....	65
3.6.1	Präparation.....	65
3.6.2	Messung.....	66
3.7	Magnesium Abscheidung aus $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{Tetraglyme}$ .....	74
3.7.1	Präparation.....	74
3.7.2	Messung.....	75
3.8	$\text{MgCl}_2/\text{AlCl}_3$ 1:1/Tetraglyme (MACC - magnesium aluminium chloride complex)..	76
3.8.1	Präparation.....	76
3.8.2	Messungen.....	77
3.9	Magnesium Interkallation .....	88
3.9.1	Präparation.....	88

3.9.2	Magnesiuminterkallation aus MACC in Zinn .....	89
3.9.3	Präparation der Bismut-Schicht.....	92
3.9.4	Magnesiuminterkallation aus MACC in Bismut .....	93
3.9.5	Präparation der dünnen Antimon-Schicht .....	95
3.9.6	Magnesiuminterkallation aus MACC in Antimon .....	96
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	99
5	Literaturverzeichnis .....	101



### Abkürzungsverzeichnis:

DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
RRDE	Rotierende Ring-Scheiben Elektrode
EQCM	Elektrochemische Quarz-Kristall Mikrowaage
SEM-EDS	Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
SERS	Surface enhanced Raman Scattering
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
m/z	Masse zu Ladung
OCP	open circuit Potential
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (Oxygen Reduction Reaction)
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (Oxygen Evolution Reaction)
Na-S	Natrium-Schwefel-Batterie
Li-S	Lithium-Schwefel-Batterie
MACC	Magnesium-Aluminium-Chlorid Komplex
TEMPO	2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidinyloxy
PTMA	Poly(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinyloxy-4-methacrylat)
EC	Ethylencarbonat
PC	Propylencarbonat
DMC	Kohlensäuredimethylester
DME	Dimethoxyethan
TG	Tetraglyme

THF      Tetrahydrofuran

DMSO    Dimethylsulfoxid

# 1 Einleitung

## 1.1 Ziel dieser Forschungsarbeit

In dieser Arbeit sollen Elektrolytsysteme für die reversible Magnesium-Luft Batterie gefunden werden und auf ihre Stabilität und Effizienz untersucht werden. Dabei lag ein besonderes Augenmerk auf der Untersuchung von Elektrolyten für die Magnesium-Abscheidung und Auflösung. Mittels Differentieller elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS) sollen flüchtige Spezies, die aus möglichen Zersetzungsreaktionen entstehen, identifiziert werden. Darüber hinaus sollen Rückschlüsse auf die ablaufenden Mechanismen geschlossen werden.

## 1.2 Motivation

Lithiumbatterien spielen in der heutigen technologischen Zeit eine allgegenwärtige Rolle. Der Bedarf an Lithium-Ionen Batterien nimmt ständig zu. Fast jeder trägt einen solchen Akku täglich mit sich herum, häufig sogar auch noch mehrere. Ein einfaches Upscaling der Produktion um die Kosten dieser Akku's zu reduzieren ist nicht möglich, da das Element Lithium relativ selten ist. Ein weiterer Aspekt ist die unregelmäßige Verteilung in der Erdkruste. Die größten Vorkommen sind in Südamerika zu finden, wo etwa 70 % der weltweiten Lithiumreserven lagern<sup>[1]</sup>. Dies hat zur Folge, dass andere Länder Lithium importieren müssten, was langfristig zu einer problematischen Lithium-Versorgung und zu explodierenden Rohstoffpreisen führen wird. Gerade die Elektrifizierung des Straßenverkehrs und der Bau von stationären Energiegroßspeicher-Systemen, unter anderem zur Verwendung als primärer Regelleistung, benötigen so große Mengen an Lithium, dass langfristig der Bedarf nicht mehr gedeckt werden kann. Daher ist es sinnvoll, alternative Batteriekonzepte zu entwickeln, welche auf billigeren und reichhaltigeren Materialien basieren. Dabei fällt die erste Wahl auf die nächsten Nachbarn (im PSE) des Lithiums. Insbesondere Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium weisen eine um etwa drei Größenordnungen höhere Häufigkeit auf. Dies macht sie zu idealen Austausch Kandidaten für Lithium.

Zu modernen Batteriekonzepten zählen K-Luft, Na-Luft und Mg-Luft Batterien. Zusätzlich zu diesen neuen Batterien, werden auch Forschungen an Na-S und Li-S-Batterien durchgeführt.

## 1.3 Aufbau der genannten modernen Batterien

### 1.3.1 K-Luft Batterie

In den Li-O<sub>2</sub>-Batterien bildet sich als Hauptprodukt Lithium-Peroxide (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) über das instabile Zwischenprodukt Lithium-Superoxide (LiO<sub>2</sub>). Die Instabilität des LiO<sub>2</sub> und die Reaktionen mit dem organischen Lösungsmittel begründen die Irreversibilität des Zell-Systems. Es hat sich herausgestellt, dass in der Familie der Alkali-Metall Superoxiden das Kalium-Superoxide

( $\text{KO}_2$ ) das Hauptprodukt in den  $\text{K-O}_2$ -Batterien ist. Dieses Superoxid ist sowohl kinetisch als auch thermodynamisch stabil und sogar käuflich erwerbbar. Die  $\text{K-O}_2$ -Batterie (Abb. 1) zeigt eine hohe Reversibilität (Abb. 2 grün). Die Wahl eines anderen Potentialbereichs, im kathodischen Durchlauf beeinflusst nur die Peak Intensität mit einer leichten Veränderung der Form. Dies bedeutet, dass der Reaktionsweg nicht geändert wird. Im Kalium-System kommt es zu zwei Reduktionsprozessen, die aber klar voneinander getrennt werden können<sup>[1]</sup>. Im ersten Reduktionsschritt kommt es zur Bildung des Kaliumsuperoxids und im zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zur Bildung des Peroxids.

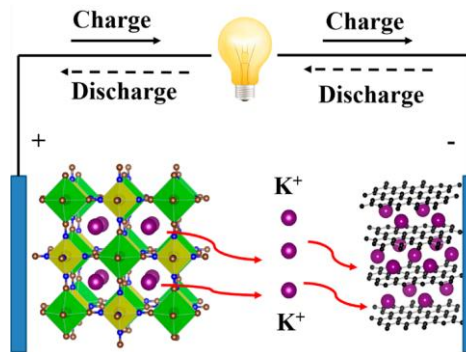


Abb. 1: Schematische Darstellung einer  $\text{K/O}_2$ -Batterie<sup>[1]</sup>.

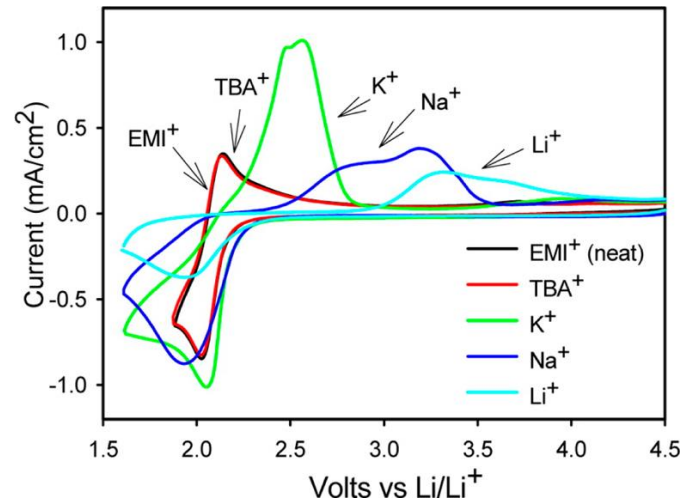


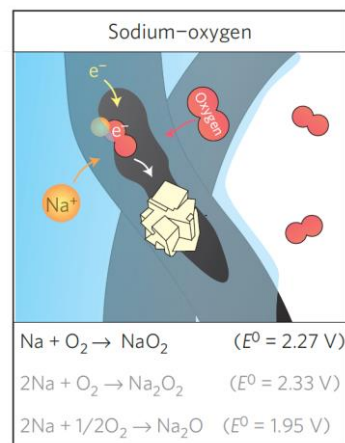
Abb. 2: CV der Sauerstoffreduktion in EMITFSI verschiedener Metallsalze (0,025 M) auf GC,  $v = 100 \text{ mV/s}$ <sup>[1]</sup>.

### 1.3.2 Na-Luft Batterie

Bei Verwendung von einer Elektrolytmischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (1:1) und  $\text{NaPF}_6$  war Natrium-Superoxid ( $\text{NaO}_2$ ) das Hauptentladeprodukt, welches sich kristallin abscheidet und in einem Ein-Elektronen-Prozess gebildet wird. Als Nebenprodukte wurden auf Grund von Elektrolyt-Zersetzung Natriumcarbonat ( $\text{NaCO}_3$ ) und  $\text{NaOCO-R}$ -Spezies nachgewiesen (Abb. 3)<sup>[2]</sup>. Des Weiteren ist das  $\text{NaO}_2$  auch in den gängigen



Lösungsmitteln wie EC/DMC; PC; DME; TEGDME unlöslich. Dies führt zu einer Blockade der Sauerstoff-Zufuhr und setzt die Lebensdauer der Batterien herab. Die kristallinen  $\text{NaO}_2$ -Würfel werden in reiner Sauerstoff-atmosphäre gebildet. Eine Kontamination mit  $\text{CO}_2$  führt zur Bildung von Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) und Natriumoxalat ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) was die Lebensdauer zusätzlich verkürzt<sup>[3]</sup>. Neben der Bildung von Natrium-superoxid als Hauptprodukt kommt es zur konkurrierenden Bildung von Natriumperoxid ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Obwohl die Peroxid-Bildung thermodynamisch begünstigt ( $E_{\text{Na}_2\text{O}_2}^0 = 2,33 \text{ V}$ ;  $E_{\text{NaO}_2}^0 = 2,27 \text{ V}$ ) ist, erfordert die Superoxidbildung die Übertragung von nur einem Elektron und ist im Vergleich zur Übertragung von zwei Elektronen pro Formeleinheit zum Peroxid kinetisch begünstigt<sup>[2]</sup>. Im Gegensatz zur  $\text{K}/\text{O}_2$ -Batterie, kann hier die Bildung des Peroxids nicht einfach durch Potentialkontrolle verhindert werden<sup>[4]</sup>.



*Abb. 3: Schematische Darstellung der möglichen ablaufenden Reaktionen in der  $\text{Na}/\text{O}_2$ -Zelle<sup>[2]</sup>.*

### 1.3.3 Li-Luft Batterie

Die erste  $\text{Li}-\text{O}_2$ -Batterie wurde 1996 von Abraham et al. als alternativer Energiespeicher vorgestellt<sup>[5]</sup>. Die Energiedichte soll bei dieser Batterie bei  $5,2 \text{ kWh/kg}$  (Gewicht von  $\text{O}_2$  miteinbezogen) und bei der Annahme der vollständigen Umsetzung von  $\text{Li}$  zu  $\text{Li}_2\text{O}$  liegen<sup>[5]</sup>. Für die aprotische  $\text{Li}-\text{O}_2$ -Batterie (Abb. 4) werden drei mögliche Reaktionswege für die Entladung angenommen<sup>[6, 7]</sup>:

- 1)  $2 \text{ Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$
- 2)  $4 \text{ Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Li}_2\text{O}$
- 3)  $\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{LiO}_2$

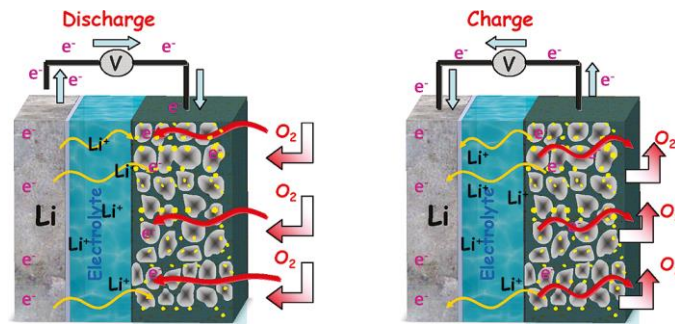


Abb. 4: Funktionsschema der wiederaufladbaren aprot. Li-O<sub>2</sub>-Batterie<sup>[6]</sup>.

Laoire et al. beschäftigen sich weiterhin mit dem Einfluss des Lösungsmittels auf die Sauerstoffreduktion und deren Produktbildung<sup>[7]</sup>. Freunberger et al. hat einen carbonathaltigen Elektrolyten verwendet und dabei Elektrolytzersetzung während des Entladevorgangs festgestellt. Es bildet sich Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li, HCO<sub>2</sub>Li und H<sub>2</sub>O<sup>[8]</sup>. Hardwick et al. berichtet 2012, dass es schwierig ist, ein Elektrolytsystem zu finden, welches eine reversible Abscheidung und Auflösung von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ermöglicht<sup>[9]</sup>. Younesi et al. zeigt mittels XPS-Spektroskopie, dass durch die Anwesenheit von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> z. B. Tetraglyme, oder Propylencarbonat zersetzt werden<sup>[10]</sup>. Eine Mischung aus Ethylencarbonat und Diethylencarbonat zeigt eine größere Stabilität bei Anwesenheit von Lithiumperoxid<sup>[10]</sup>. Barile et al. zeigt 2013 dass in einem Tetraglyme/LiOTF Elektrolyten die Verwendung einer Au-Elektrode zu einer größeren Sauerstoffentwicklung führt und somit zu einer höheren Zyklenanzahl<sup>[11]</sup>.

#### 1.3.4 Li-S-Batterie

Eine Li-S Batterie hat eine positive Elektrode aus Schwefel und eine negative Elektrode aus Lithium mit einer theoretischen Energiedichte von 2600 Wh/kg bis 2800 Wh/L, basierend auf der reversibel ablaufenden Reaktion  $S + 2 Li \rightarrow Li_2S$  (Abb. 5)<sup>[13]</sup>. Die praktische Anwendung dieser Batterien ist allerdings schwierig, da diese eine hohe Selbstentladung aufweisen. Die niedrige Leitfähigkeit des Schwefels und des Lithiumsulfids, die große Volumenänderung während der Lithierung/Delithierung und die Kapazitätsverluste durch den shuttle Effekt sind immer noch sehr große Probleme beim Bau einer kommerziellen Li-S-Batterie. Beim „shuttle“-Effekt diffundieren langkettige Polysulfide zu der negativen Elektrode, wo sie zu kürzeren Polysulfiden reduziert werden. Diese diffundieren zurück zur positiven Elektrode, wo sie zu längeren Polysulfiden reoxidiert werden (Abb. 6). Dies führt zum Verlust von aktivem Material an der Anode und Kathode.

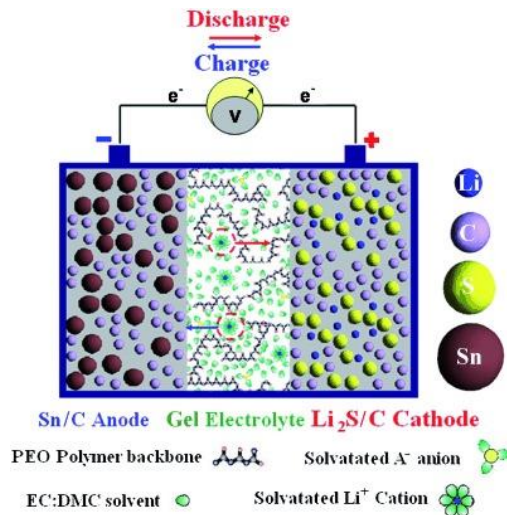


Abb. 5: Schematische Darstellung der Li-S-Zelle<sup>[13]</sup>.

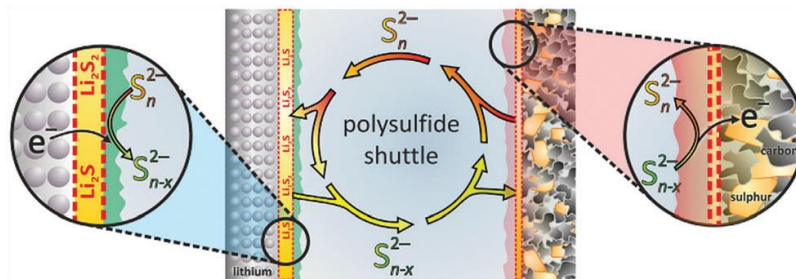


Abb. 6: Schema des Polysulfid-Shuttle-Effekts<sup>[12]</sup>.

### 1.3.5 Na-S-Batterie

Eine Na-S-Zelle mit 1-propyl-3-methylimidazolium chlorat und Silicium-Nanopartikel als Additiv in einem 1 M NaClO<sub>4</sub>/EC/PC (v/v = 1:1) Elektrolyten weist eine hohe Coulomb'sche Reversibilität von fast 100 %, bei einer Kapazität von 600 mA/g, auf. Dabei können Entladeströme von 0,5 C fließen<sup>[14]</sup>. Das Additiv bildet eine Teilchenreiche und mechanisch stabile Schutzschicht aus, um das Natrium Metall vor parasitären Nebenreaktionen mit dem Carbonat Elektrolyten zu schützen. Der angebenen Anionen-Effekt trägt zur Stabilisierung der Natrium Abscheidung bei, ähnlich wie bei den Li-Metallbatterien<sup>[12]</sup>.

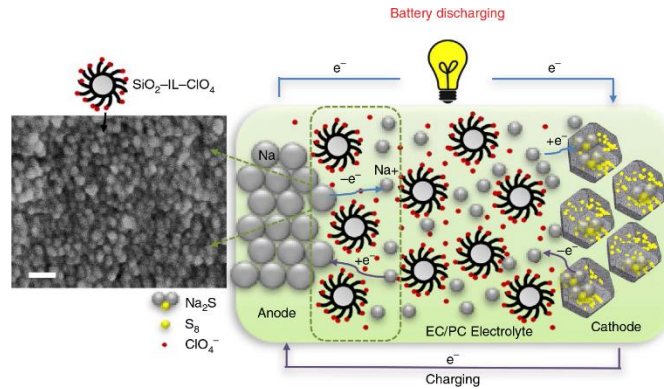
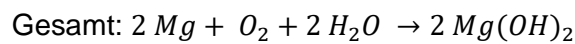
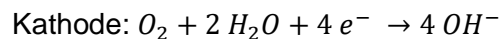
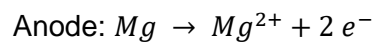


Abb. 7: Schematische Darstellung einer Na-S-Zelle<sup>[14]</sup>.

#### 1.4 Aufbau von primären Magnesium Luft Zellen

In der Literatur sind primäre Zellen als protische Magnesium-Luft Batterien bekannt. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 8 gezeigt. Die Mg-Batterie besteht aus einer Mg-Anode, einer Luft-Kathode und einem salzhaltigen Elektrolyten. Die dabei hauptsächlich ablaufen Reaktionen sind folgende:



Während des Entladeprozesses wird an der Anode Mg zu  $\text{Mg}^{2+}$  oxidiert, wodurch zwei Elektronen entstehen, während an der Gegenelektrode  $\text{O}_2$  durch die Luft-Kathode und dann durch Reaktion mit Wasser und den Elektronen zu  $\text{OH}^{-}$  reduziert wird<sup>[15]</sup>. Die theoretische Spannung liegt bei 3,1 V und die spezifische Energiedichte bei 6,8 kWh/kg<sup>[16]</sup>. Die primäre Mg-Luft Batterie kann wiederverwendet werden. Dazu werden die verbrauchte Mg-Anode und der Elektrolyt ersetzt.

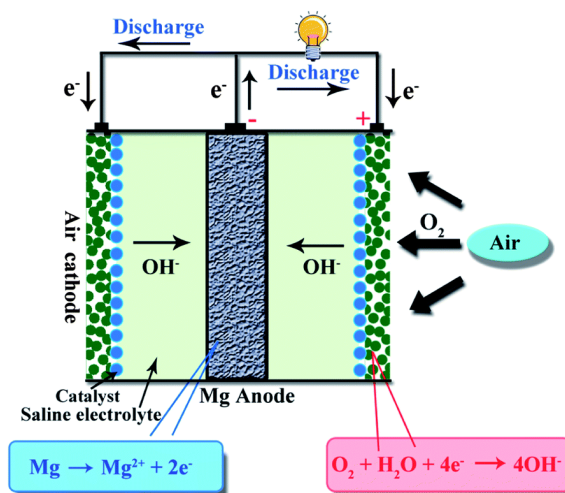


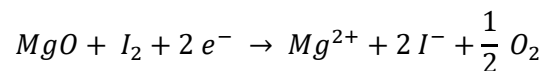
Abb. 8: Schema des Arbeitsprinzips einer primären Mg/Luft Batterie<sup>[16]</sup>.

Sekundäre Mg-Luft Batterien mit reversibler Sauerstoffreduktion und Sauerstoffentwicklung stehen vor großen Herausforderungen. Probleme verursachen die hohe Polarisierung und die niedrige Coulomb'sche Effizienz. Die Arbeitsspannung liegt meist unter 1,2 V und die praktische spezifische Energie ist kleiner als 10 % des theoretischen Wertes<sup>[16]</sup>. Dafür ist hauptsächlich die Korrosion der Mg-Anode auf Grund von Reaktionen mit dem Elektrolyten und die langsame Kinetik der ORR in der Luftkathode verantwortlich.

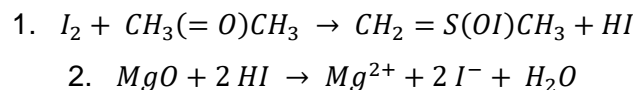
## 1.5 Wissenschaftlicher Stand / Literaturübersicht

### 1.5.1 Sauerstoffreduktion und Entwicklung (ORR/OER) in aprotischen Elektrolyten

Shiga et al. beschreibt 2013 das erste Mal eine wieder aufladbare aprotische Magnesium-Luft Batterie. Dabei wird Magnesiumiodid ( $MgI_2$ ) in einen  $Mg(ClO_4)_2/DMSO$  haltigen Elektrolyten gegeben. Der  $I_2$ -DMSO Komplex katalysiert die Oxidation von  $MgO$ <sup>[17]</sup>. Es gibt zwei mögliche Reaktionswege, der erwartete Reaktionsweg wird beschrieben durch folgende Reaktionsgleichung:



Der zweite Reaktionsweg wird über zwei Stufen beschrieben.



In Abb. 9 sind die Entlade und Lade Kurven der Mg- $O_2$  Batterie bei 60°C gezeigt. Beim ersten Entlade-Vorgang sind zwei Stufen zu sehen, wobei die erste Stufe bei 1,5 V der Reaktion von  $Mg^{2+}$  mit  $I_2$  zugeordnet wird; Es wirkt als Mg- $I_2$  Batterie mit der Reduktion von  $I_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$ . Die zweite, deutlich größere Stufe bei 1,25 V ist die Entladung der Mg- $O_2$  Batterie. Die Entladekapazität liegt im ersten Zyklus bei 2131 mAh/g. Das Entladepotential ist geringer als das theoretische Potential, was durch Bildung einer SEI an der Mg-Anode begründet wird. Im Lade-Zyklus konnte die Zelle mit 1590 mAh/g geladen werden. Der Entlade/Lade-Zyklus zeigte somit eine Reversibilität von 74,6 %. Die Folgezyklen zeigten eine Reversibilität von 75 %, allerdings nahm die Gesamtkapazität der Zelle von Zyklus zu Zyklus sehr stark ab (1. 100 %, 2. 64 %, 3. 48 %, 4. 34 %). Der blaue Zyklus repräsentiert die Entladung und Ladung einer Iod-freien Mg- $O_2$  Batterie. Es ist zu sehen, dass im Fall der Entladung der Verlauf sehr ähnlich wie im Fall der Iod-haltigen Batterie ist. Im Ladevorgang steigt im Fall der Iod-freien Batterie das Potential so schnell an, dass kaum Ladung aufgenommen wird.

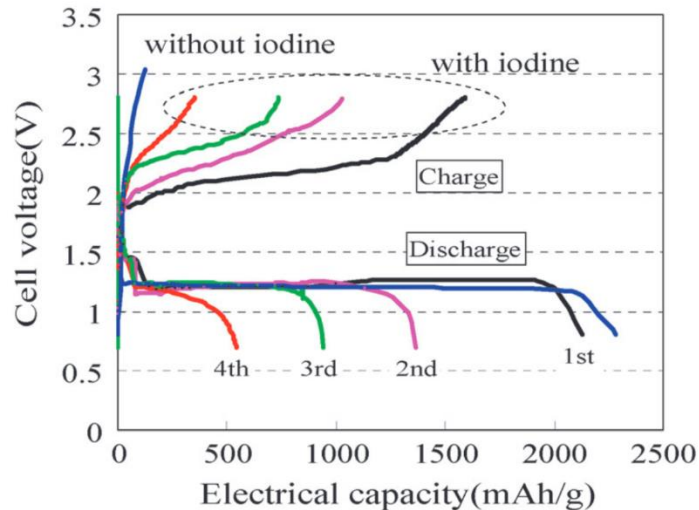


Abb. 9: Entlade/Lade Kurven in der aprotischen Mg/O<sub>2</sub> Batterie mit Iodid bei 60°C, schwarz, pink, grün rot (blau ohne I<sub>2</sub>)<sup>[17]</sup>.

2014 verwendet Shiga et. al TEMPO als Additiv und nutzte dafür in der Kathode ein Acrylat-Polymer mit TEMPO als anhängende Gruppe (PTMA). Dabei handelt es sich um ein so genanntes Radikales-Polymer<sup>[18]</sup>.

In Abb. 10 sind die Entlade- und Lade-Kurven des PTMA-haltigen Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/DMSO Elektrolyten bei 60 °C gezeigt. Der Ladeprozess wird mit der Komplexierung des PTMA<sup>+</sup> mit dem ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und der anschließenden Zersetzung des gebildeten MgO erklärt. Der zweite Entladeprozess zeigt zwei Stufen. Die erste bei 1,5V wird mit der Reduktion des TEMPO-Komplexes beschrieben und der Zweite die Gesamtentladung der Mg-O<sub>2</sub> Batterie. Wie zu sehen ist, dient der Zusatz von TEMPO der Ausbildung eines wiederaufladbaren Verhaltens über mehrere Entlade-/Ladezyklen. Die Reversibilität eines Entlade/Lade-Zyklus liegt bei 62,4 %. Der starke Kapazitätsabfall wurde durch unvollständige Zersetzung von MgO und dem Abbau von PTMA als Katalysator verursacht.

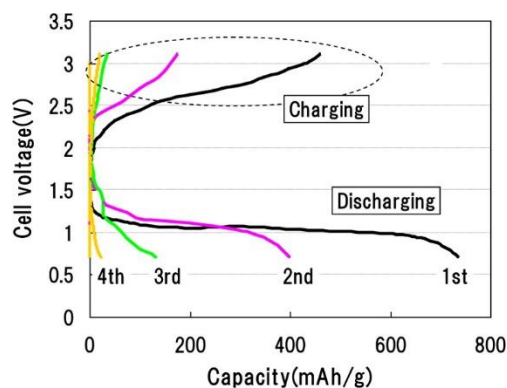


Abb. 10: Entlade/Lade Kurven in der Mg/O<sub>2</sub>-Batterie mit PTMA-Additiv bei 60 °C<sup>[18]</sup>.

Siegel et al. präsentiert 2015, dass in der verwendeten EL-Cell<sup>®</sup> (Abb. 11), während des Entladevorganges 70 % MgO und 30 % amorphes MgO<sub>2</sub> entsteht. Die EL-Cell<sup>®</sup> besteht aus



einer metallischen Mg-Anode, einem 0,5 mm dicken Glasfaser-Separator und einer positiven Kohlenstoff-Elektrode, welche in einem Elektrolyten aus  $\text{PhMgCl}:\text{Al}(\text{OPh})_3$  (4:1) in THF getaucht worden ist. Als Stromabnehmer für die Kohlenstoffelektrode diente eine mit Pt besputterte 1,5 mm dicke Edelstahlplatte.

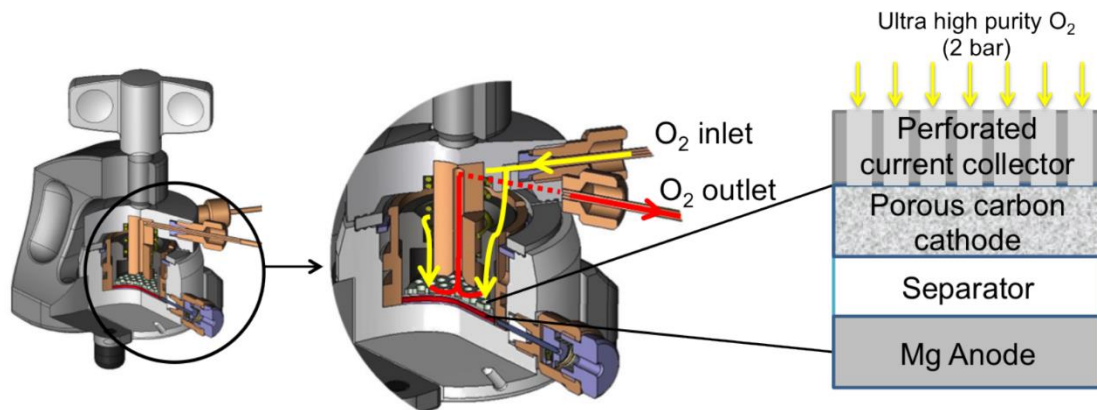


Abb. 11: Schematischer Aufbau der EL-Zelle<sup>[19]</sup>.

Die wieder aufgeladene positive Elektrode enthielt noch kleine Mengen an  $\text{MgO}$ , was nahelegt, dass  $\text{MgO}_2$  sich zuerst während des Ladevorgangs zersetzt, gefolgt von begrenzter  $\text{MgO}$ -Zersetzung. Allerdings weist auch diese Zelle eine geringe Kapazität und eine begrenzte Zykluslebensdauer auf<sup>[19]</sup>.

Reinsberg et. al haben 2016 gezeigt, dass es im Fall von Mg haltigem DMSO Elektrolyten zu keiner reversiblen Reaktion kommt. Es konnte keine Sauerstoffentwicklung registriert werden, was darauf zurückzuführen ist, dass das mögliche gebildete  $\text{MgO}_2$  mit dem Lösungsmittel reagiert. Die schwache Deaktivierung der Elektrode und die niedrige Effizienz in den RRDE-Messungen deuten auf die Bildung von unlöslichen Produkten hin. Die Anzahl der übertragenen Elektronen, lag bei zwei, was auf die Bildung einer Peroxid-Spezies hindeutet<sup>[20]</sup>.

### 1.5.2 Mg-Anoden

Lu et al. publizierte 1999, dass das Verhalten von Mg Elektroden durch Oberflächenmoleküle gesteuert wird, die spontan durch die Reaktion des aktiven Metalls mit bspw. atmosphärischen Verunreinigungen, Lösemitteln wie Alkylcarbonaten und Acetonitril und Salzanionen wie  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BF}_4^-$  gebildet werden. Die gebildeten Oberflächenverbindungen bestehen aus unlöslichen Mg-Salzen, wie Mg-Halogeniden,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $(\text{ROCO}_2)_2\text{Mg}$  bei Alkylcarbonat-Lösemitteln und evtl. Spezies wie  $\text{Mg}(\text{NCCH}_2)_2$  in Acetonitril. Diese unlöslichen Verbindungen führen normalerweise zur Passivierung der Elektrode und verhindern somit die kontinuierliche Reaktion zwischen dem aktiven Material und den Lösemittelkomponenten. Im Gegensatz zur Lithiumanode, wo diese Schicht durchlässig für

$\text{Li}^+$  Ionen ist, ist die mit Mg gebildete Passivierungsschicht aber in den meisten Fällen undurchlässig für  $\text{Mg}^{2+}$  Ionen. Dies hat zur Folge, dass die Mg Auflösung nur mit einem durchbrechen durch die Passivierungsschicht möglich ist, was mit einer Polarisierung der Anode einhergeht. Durch Zugabe von sauren Additiven führt auch zu einem Abbau der Passivierung und ermöglicht dadurch die Mg Auflösung bei relativ niedrigen Überpotentialen. Bei der Verwendung von Anionen, die keine Reaktivität zum Mg besitzen und gleichzeitiger Wahl eines Lösemittels, welches keine Reaktion mit Mg eingeht, ist es möglich, dass sich keine passivierende Oberfläche auf der Mg-Elektrode bildet. Grignard-Salze in Etherigen Lösemitteln sind gute Beispiele für solche Systeme<sup>[21]</sup>.

2000 zeigten Impedanzmessungen von Aurbach et al. in Grignard Elektrolyten, dass die gemessene Impedanz der Elektrode im Vergleich zum Ruhezustand beim OCP sehr groß ist. Die Mg-Abscheidung und Auflösung aus Grignard-Reagenzien ist kein einfacher zwei Elektronen Prozess. Es wird davon ausgegangen, dass die Spezies  $\text{RMg}^+$ ,  $\text{RMg}^-$ ,  $\text{R}^-$  und  $\text{RMgX}_2^-$ , welche durch das Schlenk-Gleichgewicht gebildet werden teilweise an der Elektrode adsorbieren und dadurch für die hohe Impedanz verantwortlich sind<sup>[22]</sup>. Zheng et al. verwendete 2011 für die Abscheidung von Mg aus einer 1 M EtMgBr/THF-Lösung ein geschäumtes Ni-Substrat, welches vorher elektrochemisch mit einer Schicht aus Cu überzogen worden ist. Dadurch war es möglich die Ladungsdichte im Vergleich zu einer planaren Elektrode zu erhöhen. SEM-Messungen konnten gezeigt werden, dass die Cu-Schicht eine homogenere Abscheidung des Magnesiums ermöglicht, als im Fall des reinen Ni-Substrates. Gleichzeitig bewirkt die Cu-Schicht eine Verringerung der Überspannung für die Mg-Abscheidung. So konnte das Onset-Potential für die Abscheidung von -0,25 V vs. Mg auf -0,1 V erhöht werden<sup>[23]</sup>.

### **Magnesiumorganohalogenaluminat-Elektrolyte:**

Gofer et al. führte Messungen in Magnesiumorganohalogenaluminat ( $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{R}_2)_2$ ) haltigem THF durch. Diese Verbindungsklasse zeigt hohe Reversibilitäten für die Mg- Abscheidung und Auflösung bei einem großen elektrochemischen Potentialbereich von 2,2 V. Durch die Zugabe von LiCl oder Tetrabutylammoniumchlorid zu diesen Lösungen wurde die Ionenleitfähigkeit verbessert, was die Kinetik der Mg-Abscheidung und Auflösung erheblich verbesserte<sup>[24]</sup>. Benmayaza et al. setzte 2013 für die reversible Mg-Abscheidung und Auflösung einen Organohaloaluminat-Mg Elektrolyten ein. Es konnte gezeigt werden, dass im 0,25 M EtMgCl-( $\text{Et}_2\text{AlCl}_2$ )<sub>2</sub> in THF eine Coulomb'sche Reversibilität von 100 % bei  $v = 25 \text{ mV/s}$  erreicht wird. Das Onset-Potential für die Abscheidung lag bei -0,34 V vs. Mg. Ab einem Potential von +2,4V vs. Mg wurde Elektrolytzersetzung beobachtet. Die hohe Coulomb'sche Reversibilität impliziert die Abwesenheit einer SEI an der Mg-Metall/Elektrolyt Grenzfläche<sup>[25]</sup>. 2014 veröffentlichte Barile et al. Ergebnisse zum Mg-Organohaloaluminat



Elektrolyten in THF, wo die bereits zuvor veröffentlichten Reversibilitäten nicht reproduziert werden konnten<sup>[26-28]</sup>. Dieser Elektrolyt wurde mit den EtMgBr-Grignard Elektrolyten in THF verglichen. Für den Grignard-Elektrolyten wurden im ersten Zyklus 300 mV Überspannung für die Abscheidung erhalten. Der Mg-Organohaloaluminat Elektrolyt zeigte sogar eine Überspannung von 600 mV für die Mg-Abscheidung<sup>[29, 30]</sup>. Mit steigender Zyklenzahl nimmt die Überspannung ab. Für den Mg-Organohaloaluminat Elektrolyten wurden Reversibilitäten auf Au abhängig von der Zyklenzahl von 78 bis 98 % und auf Pt von 55 bis 100 % gefunden. Gerade das Fehlen der ausgeglichenen Ladungsbilanz während der ersten Zyklen impliziert, dass ein gewisser Teil durch irreversible Zersetzungsreaktionen verloren geht. Galvanostatische Messungen dieser Elektrolyte führen bekanntermaßen zu Potentialen jenseits des elektrochemischen Fensters des Elektrolyten was zum oxidativen Elektrolytabbau führt<sup>[26, 29]</sup>.

Barile et al. vergleichen 2014 die Reversibilitäten von Organohaloaluminaten mit Grignard-Verbindungen in Bezug auf die Magnesiumabscheidung und -Auflösung<sup>[31]</sup>. Als erste Analysemethode verwenden sie die EQCM mit 5 MHz Au-Kristallen. Auf der EQCM zeigt sich eine gleichmäßige Massen Zu- und Abnahme. Bei der übertragenen Ladung zeigen sich jedoch Unterschiede, die mit einer Elektrolytzersetzung erklärt werden. Die anschließende SEM-EDS, GC-MS und NMR Analyse bestätigen diese Annahme.

### **MACC-Elektrolyte:**

Aurbach et al. haben gezeigt, dass MACC-Elektrolyte eine hohe Coulomb'sche Effizienz nach intensivem Zykeln erhalten. Dieser Prozess wird als Konditionierungs-Prozess bezeichnet<sup>[32]</sup>. Während der ersten dreißig Zyklen in einem 30 mM MACC/THF (mit  $\text{MgCl}_2:\text{AlCl}_3 = 2:1$ ) treten reduktive Prozesse bereits deutlich vor 0 V vs. Mg auf. Dieser reduktive Strom ist nicht auf Mg-Abscheidung zurückzuführen und wird der Al-Abscheidung auf der Arbeitselektrode und anderen irreversiblen Prozessen zugeschrieben<sup>[33]</sup>. Mit steigender Zyklenzahl beginnt die Mg-Abscheidung, während gleichzeitig im anodischen Zyklus bei +2,5 V vs. Mg ein zusätzliches Signal auftaucht. Die Coulomb'sche Effizienz verbessert sich während des Zyklus. In den ersten dreißig Zyklen lagern sich Mg und Al gemeinsam ab, wodurch der Wirkungsgrad von 0 auf 70 % ansteigt. Da die Al-Abscheidung nur teilweise reversibel ist, verarmt Al aus der Lösung was zu einem verringerten Auflösungsstrom führt. In den von Barile et al. gezeigten Zyklovoltammogrammen hält dieser Prozess etwa 80 Zyklen an. Sobald die Mg-Abscheidung und Auflösung dominiert, nähert sich die Coulomb'sche Effizienz den 100 % an. Das Onset-Potential der Abscheidung liegt bei -200 mV vs. Mg. Der Austausch der Arbeitselektrode in einem fertig konditionierten Elektrolyten zeigte direkt dasselbe Zyklovoltammogramm. Entsprechend wurde geschlossen, dass sich die Zusammensetzung des Elektrolyten während der Konditionierung

ändert. Die Zugabe von THF alleine führte zu keiner signifikanten Veränderung. Allerdings führte die Zugabe von 0,1 äquiv.  $\text{AlCl}_3$  zu konditioniertem Elektrolyten dazu, dass sich die kathodische Ladung auf nur noch 44 % verringert, die Coulomb'sche Effizienz von 97 % auf 83 % abfällt und das Onset-Potential der Abscheidung um 200 mV in kathodische Richtung verschoben wurde. Analog führt die Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  zu einer Verringerung der Coulomb'schen Effizienz von 97 % auf 70 % und einer Verschiebung des Onset-Potentials um 150 mV in kathodischer Richtung. In beiden Fällen führt weiteres Zykeln zu einer Wiederherstellung des ursprünglichen konditionierten Zustands. Eine Elementaranalyse der konditionierten MACC-Lösung ergab ein optimales Verhältnis von 2,6:1 Mg:Al. Frisch hergestellter MACC im Verhältnis 2,7:1 zeigte allerdings auch nach ausgedehntem Zyklisieren keine reversible Mg-Abscheidung. Die anschließende Elementaranalyse dieses Elektrolyten zeigte ein Verhältnis von 3,5:1 Mg:Al.

Im kristallisierten Elektrolyten wurde mittels Röntgenbeugung das Dimer  $[(\mu\text{-Cl})_3\text{Mg}_2(\text{THF})_6]\text{AlCl}_4$  (Abb. 12 links) gefunden, welches suggeriert, dass Mg zu Al in einem Verhältnis von 2:1 vorliegt.

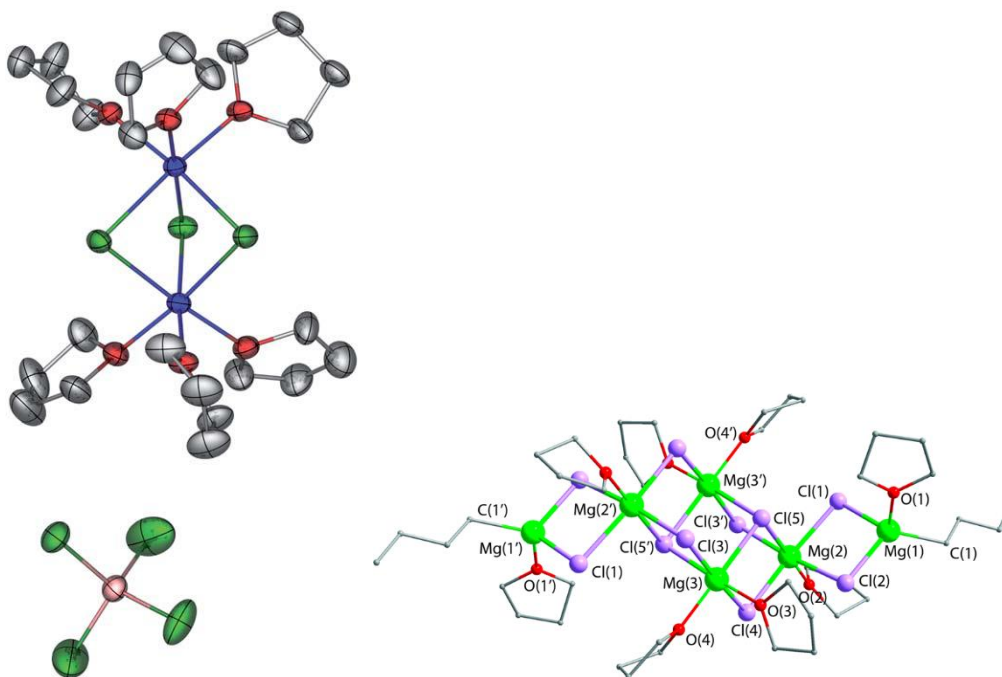
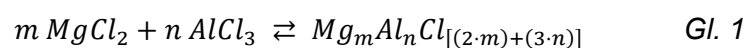


Abb. 12: links: MACC THF Komplex<sup>[34]</sup> und rechts:  $[\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{THF})_4\text{Bu}]_2$ <sup>[35]</sup>.

Aufgrund der oben beschriebenen Elementaranalysen vermutet Barile et al. dass der kristallisierte Elektrolyt nicht die gesamte elektroaktive Spezies des MACC's wieder spiegelt. Bereits 2011 wurde von Pour et al. veröffentlicht, dass sich im MACC/THF Elektrolyten die Ionen und neutralen Komplexe  $\text{Mg}_2\text{Cl}_3^+ \cdot 6 \text{ THF}$  und  $\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{ THF}$  bilden. Die Ergebnisse basieren auf DFT Berechnungen<sup>[25, 36]</sup>. Daraus schließt Barile et al., dass die Zusammensetzung von 2,6:1 im konditionierten MACC durch eine Gleichgewichtsmischung

aus Dimeren und Trimeren Mg-Spezies erklärt werden kann. Es wurden bereits Einkristall-Mg-Trimere aus MACC/Ether Elektrolyten kristallisiert und mittels Röntgen Einkristall-Diffraktometrie analysiert (Abb. 12 rechts). Die Ergebnisse sind auch auf das MACC-System anwendbar. Es wird vermutet das ein trimerer Mg-Chlorid-Komplex die Oberfläche erreicht und in ein Dimer und Monomer zerfällt, aus welchem sich Mg abscheidet. Dazu schlägt Barile et al. ein Trimer-Dimer Gleichgewicht vor, welches die Massenzusammensetzung des Elektrolyten während der Mg-Abscheidung im thermodynamisch günstiger Form vorliegen lässt. Dazu wird die Hypothese aufgestellt, dass der Konditionierungs-Prozess die Gleichgewichte der einzelnen Komponenten so verschiebt, dass nur noch Komponenten enthalten sind, die die reversible Mg-Abscheidung und Auflösung unterstützen. Anfangs tritt Mg-Abscheidung bei großen Überspannungen auf, was den Dimeren oder Monomeren zuzuordnen ist, da aus diesen die Mg-Abscheidung thermodynamisch ungünstig ist. Die reversible Mg-Abscheidung aus dem konditionierten MACC in THF erfolgt über multimere Mg-Komplexe<sup>[33]</sup>.

Im gleichen Jahr veröffentlichte Doe et al. ebenfalls Ergebnisse zu 0,25 M MACC mit einem Verhältnis von 2:1 MgCl<sub>2</sub>:AlCl<sub>3</sub> in THF<sup>[37]</sup>. Es wird gesagt, dass es bei der Reaktion zwischen MgCl<sub>2</sub> und AlCl<sub>3</sub> zu einer Transmetallierung kommt (Gl. 1), wobei analog zu früheren Studien mit Grignard basierten Elektrolyten hier die aktiven Mg-Kationen MgCl<sup>+</sup> und Mg<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>+</sup> gebildet werden<sup>[38]</sup>. Dies wurde Mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen.



Durch die Verwendung der beiden Salze, hat man einen einfachen und direkten Weg, um die Beschränkungen der Lösungen welche organometallische Reste enthalten zu umgehen. Aus dem verwendeten Elektrolyten war es möglich eine 2,5 µm dicke Mg-Schicht auf der Arbeitselektrode abzuscheiden, welche mit einer Stromdichte von 0,5 mA/cm<sup>2</sup> und einer Coulomb'schen Effizienz von 98,8 % wieder aufgelöst werden konnte, trotz der anfangs auftretenden Überspannung von 200 mV für etwa 50 Zyklen. EDX-Analysen zeigten, dass in dem abgeschiedenen Substrat etwa 80 atom% Mg, aber auch etwa 13 atom% Al und etwa 9 atom% Cl auf der Oberfläche vorhanden waren. Die Leitfähigkeit des MACC-Elektrolyten ist vergleichbar mit der in Li-Ionen-Akkumulatoren.

2015 veröffentlicht Barile et al. eine Studie in welcher systematisch die Komponenten des MgCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>-Elektrolyten verändert werden<sup>[39]</sup>. Dazu wurde die Lewis-Säure durch die Chloride der 13. Gruppe und weiterer Metallchloride in DME variiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Elektrolyte der 13. Gruppe alle eine Konditionierung erfordern, um ihre maximale Leistung zu erreichen. Im Fall von SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, und BiCl<sub>3</sub> bilden sich während der Mg-Abscheidung intermetallische Phasen. Dies hat zur Folge, dass es keinen Konditionierungseffekt gibt. Im Fall von InCl<sub>3</sub> als Lewis-Säure kommt es zu einem

Konditionierungseffekt, bei gleichzeitiger Mg-Insertion. Beim Vergleich der beobachteten (und sich zum Teil auch ändernden) Abscheidungspotentiale während des Zykelns besitzen Bor- und Aluminium-Elektrolyte große Potentialbereiche aufgrund des Konditionierungsprozesses, während In-, Sn-, Sb- und Bi-Elektrolyte kleine Bereiche aufweisen, da die Abscheidungspotentiale durch intermetallische Verbindungsbildung definiert ist. Beim Vergleich der positivsten Potentiale, die für die Abscheidung gemessen worden sind, gilt innerhalb einer Gruppe: mit steigender Ordnungszahl ist das Abscheidungs-Potential größer; innerhalb einer Periode: mit steigender Ordnungszahl ist das Potential ebenfalls größer ( $B < Al < In < Sn < Sb < Bi$ ). Im Fall von  $GaCl_3$  zeigt sich keine nennenswerte Mg-Abscheidung und Auflösung. Dies wird dadurch begründet, dass der Elektrolyt keine multimeren Spezies enthält. Vorläufige Experimente zeigen, dass auch bei Verwendung von  $TiCl_3$  es zu keiner Mg-Abscheidung und Auflösung kommt. Allerdings bereitet die Herstellung von wasserfreiem  $TiCl_3$  derzeit noch Probleme was gesicherte Aussagen nicht möglich macht. Beim Vergleich der anodischen Zersetzungsspannungen nimmt die Stabilität ab je elektronegativer das Metall der Lewis-Säure ist. Dieser Befund legt nahe, dass  $MCl_x$  die oxidative Zersetzung von DME katalysiert. Als weitere Lewis-Säuren wurden folgende Metall-Chloride (mit  $MgCl_2$  in DME) verwendet, die alle keine Mg-Abscheidung zeigten:  $LiCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $YCl_3$ ,  $VCl_3$ ,  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $BCl_6$ ,  $MnCl_2$ ,  $ReCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $PtCl_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $AgCl$ ,  $ZnCl_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $GaCl_3$ ,  $PbCl_2$ ,  $SeCl_4$  und  $TBACl$ . Der Befund, dass  $BCl_3$ ,  $AlCl_3$  und  $SbCl_3$  eine quasi reversible Mg-Abscheidung und Auflösung unterstützen,  $FeCl_3$  und  $ZnCl_2$  dagegen nicht, legt nahe, dass die Lewis Acidität von  $MCl_x$  für die Wirksamkeit der Mg-Abscheidung und Auflösung irrelevant ist. Es wird davon ausgegangen, dass nicht das  $MgCl_2$ , sondern das Lösungsmittel als Lewis-Base wirkt.

Canepa et al. hat 2015 „Ab-initio“ Berechnungen und klassische Molekulardynamische-Simulationen an mehr als hundert Molekülen durchgeführt. Daraus konnten Rückschlüsse auf die strukturell und funktionell relevanten Ionen für den MACC-Elektrolyten geschlossen werden. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass nur  $MgCl^+$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_4^-$  und  $AlCl_3$  stabile Bestandteile des Elektrolyten seien<sup>[40]</sup>. Die thermodynamische Analyse der MACC-Zusammensetzung schließt die Anwesenheit von Multimeren  $Mg_xCl_y^+$ -Einheiten wie Dimere und Trimere unter Gleichgewichtsbedingungen aus. Diese Spezies können unter Bedingungen der Lösemittelrocknung und der daraus folgenden Kristallisation stabilisiert werden. Das Gleichgewicht zwischen den MACC Bestandteilen ( $MgCl^+$ ,  $MgCl_2$ ,  $AlCl_4^-$  und  $AlCl_3$ ) in flüssigem THF und Mg- und Al-Metallen legt nahe, dass Al während der frühen Mg-Abscheidung leicht aus der Lösung ersetzt wird. Dieser Effekt reduziert die Coulomb'sche Reversibilität was eine Erklärung für den Alterungsprozess ist. Im Allgemeinen wird Al-Abscheidung auf Mg-Metall bevorzugt, was zu dem komplexen Problem der Konditionierung führt. Canepa et al. erklärt die Konditionierung als einen

Prozess bei welchem die Ionen  $\text{MgCl}^+$  und  $\text{AlCl}_4^-$  in der Lösung aufgrund des Potentials stabilisiert werden. Diese ermöglichen eine glatte Abscheidung und Auflösung des Magnesiums. Des Weiteren gehen sie auf die Aussage von Barile et al. ein, wonach im konditionierten MACC ein molares Verhältnis von ungefähr 2,6:1 vorliegt, was demnach nur durch das Vorhandensein von Dimer-Spezies erklärt werden könne<sup>[33]</sup>. Das experimentell bestimmte Verhältnis könne alternativ auf die Anwesenheit von Agglomeraten  $\text{MgCl}^+\cdots\text{MgCl}_2$  anstatt von Dimer-Ionen beruhen.

2015 wird von See et al. erneut veröffentlicht, dass im MACC/THF das Dimer  $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{6THF}]^+$  maßgeblich für die Funktion des MACC/THF verantwortlich ist<sup>[41]</sup>. Die verstärkte Mg-Abscheidung tritt aufgrund der Erhöhung der Konzentration des Dimers in Verbindung mit der Bildung von freien  $\text{Cl}^-$ -Ionen in Lösung auf. Die Anwesenheit von überschüssigem  $\text{Cl}^-$  wurde zuvor mit einer verstärkten Mg-Abscheidung in Verbindung gebracht<sup>[42]</sup>. Die genaue Rolle von  $\text{Cl}^-$  ist nicht vollständig geklärt, wobei es als sicher gilt, dass es nützlich bei der Depassivierung der Elektrode ist, um die Mg-Abscheidung zu ermöglichen. See et al. führte am frischen und konditionierten Zustand des MACC/THF Elektrolyten Raman, NMR- und Röntgen Messungen durch. Die SERS-Daten legen nahe dass die elektrochemische Leistung der Mg-Abscheidung direkt mit der Menge von  $\text{Cl}^-$  korreliert, die an die Elektrodenoberfläche koordinieren. Wenn  $\text{Cl}^-$  nicht zur Verfügung steht, koordiniert THF an die Oberfläche. Die hohe Oxophilie von Mg<sup>[43, 44]</sup> legt nahe dass die THF Koordination an die Mg-Oberfläche sehr stark ist und somit die Elektrode passiviert. Die <sup>35</sup>Cl NMR-Analyse ergibt, dass im frisch hergestellten Elektrolyten 41 % des vorhandenen Chlors bei der Verschiebung der  $\text{MgCl}_2$ -Spezies zu finden sind, während 59 % im Bereich der  $\text{AlCl}_3$ -Spezies liegen. Beim konditionierten Elektrolyten verschiebt sich die Verteilung so, dass bei der  $\text{MgCl}_2$ -Resonanz 62% des Chlors sind und bei der  $\text{AlCl}_3$ -Spezies 38 % vorhanden sind. Dies legt nahe, dass der konditionierte Elektrolyt eine höhere Konzentration von Chlor in Verbindung mit Mg enthält, was gut mit der Zunahme der Intensität der Mg-Cl-Streckschwingung in der Ramanspektroskopie übereinstimmt. Dies korreliert mit einer Abnahme der Konzentration von Chlor in Verbindung mit Aluminium. Der konditionierte MACC zeigt bei der Röntgen-Beugung ähnliche Abstände wie beim frisch hergestellten MACC. Allerdings ähneln sich die relativen Beiträge signifikant. In der ersten Schalenregion des konditionierten MACC nimmt die Intensität der Mg-Cl-Korrelation bei 2,39 Å signifikant zu, während die Al-Cl-Korrelation bei 2,15 Å im Vergleich zum nicht konditionierten Elektrolyten abnimmt<sup>[41]</sup>. Die Abnahme der Korrelationsintensität stimmt gut mit der vorherigen Arbeit überein, die zeigt, dass Al während der Konditionierung irreversibel abgeschieden wird<sup>[33]</sup>. Die <sup>27</sup>Al-NMR-Daten zeigen eine Abnahme der Konzentration der Al-Spezies. Es werden Gründe für die oktaedrische Koordination des Magnesiums im MACC genannt, was wiederum auf das gebildete Dimer hinweist. In Abb. 13 ist ein Strukturvorschlag

dargestellt, der den MACC Elektrolyten einmal frisch hergestellt darstellt (Abb. 13a) und einmal als konditionierten Elektrolyten (Abb. 13b). Der Konditionierungsprozess führt zu einer irreversiblen elektrolytischen Al-Abscheidung, was zu einer Abnahme der  $\text{AlCl}_4^-$  -Konzentration, einer Zunahme der  $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$  -Konzentration und der Bildung von  $\text{Cl}^-$  führt.  $\text{Cl}^-$  bedeckt die Elektroden Oberfläche und fördert die Mg-Abscheidung.

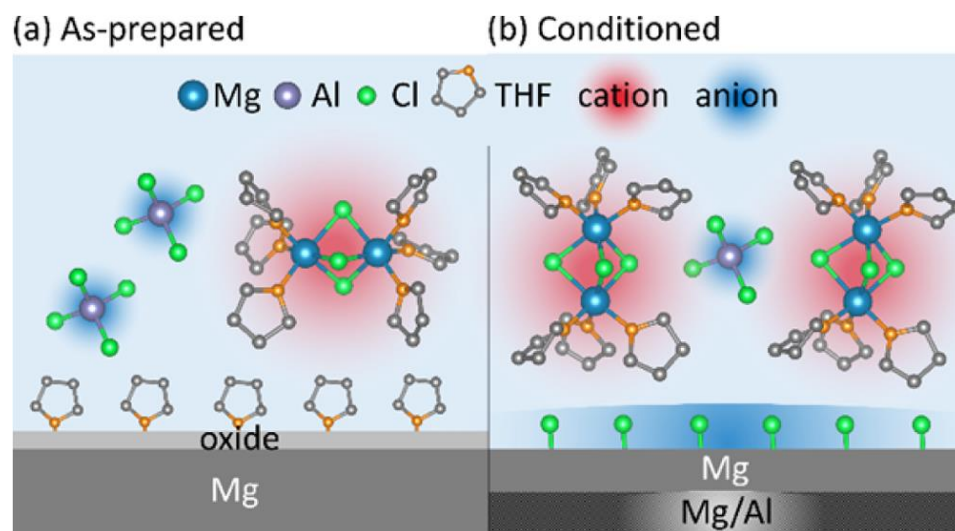


Abb. 13: Strukturvorschlag des a) frischen und b) konditionierten MACC; die Abbildung ist nicht Stöchiometrie konform<sup>[41]</sup>.

Ha et al. veröffentlichte 2016 einen verbesserten MACC/THF Elektrolyten bei dem durch die Zugabe von etwas mehr als 1%  $\text{CrCl}_3$  der gesamte Konditionierungsprozess entfiel<sup>[45]</sup>. Bereits im ersten Zyklus wurde eine Coulomb'sche Reversibilität von mindestens 99,8 % erreicht. Das obere Limit lag bei 3,1 V vs. Mg. Dieser neue Ansatz stellt einen einfachen Eintopf-Syntheseweg eines MACC ähnlichen Elektrolyten dar. Im Gegensatz zum MACC erfordert dieser Elektrolyt „MaCC“ jedoch keine komplexe elektrolytische Konditionierung, auf Grund der hohen anfänglichen Reversibilität.

Aus einer durch Lowe et al. gezeigten DFT Studie geht hervor, dass sich bei der Adsorption von Dimethoxyethan an einer  $\text{Mg}(0001)$ /Vakuum Grenzfläche, eine Zersetzung ereignet, bei der Ethen und adsorbierte Methoxy-Spezies entstehen<sup>[46]</sup>.

### MACC ähnliche Elektrolyten:

2008 haben Mizrahi et al. mit Phenylmagnesiumchlorid und Aluminiumtrichlorid in Ethern reversible Mg Abscheidung und Auflösung gezeigt. Die Transmetallierung dieser Liganden bildete  $Mg_xCl_y^+$  und  $AlCl_{4-n}Ph_n^-$  als Ionen. Der Elektrolyt zeigte eine Reversibilität von 100 % bei geringer Überspannung und einem großen Potentialbereich von 3 V. Die spezifische Leitfähigkeit lag bei  $2 - 5 \cdot 10^{-3} S/cm$  von 10 – 30 °C und liegt somit in einem ähnlichen Bereich wie bei Standardelektrolytlösungen für Li-Batterien<sup>[47]</sup>.

2012 veröffentlichte Guo et al. ein neues Elektrolyt-System. Dabei wurde *tri*-(3,5-*di*-methylphenyl) Boran ( $Mes_3B$ ) in THF gelöst und anschließend mit PhMgCl-haltigem THF versetzt, sodass sich ein molares Verhältnis von 1:2 ergab. Die optimierte Zusammensetzung liegt bei 0,5 M  $Mes_3B-(PhMgCl)_2$  in THF und zeigt eine Ionen-Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-3} S/cm$  bei Raumtemperatur. Sie zeigt nach acht Zyklen eine Coulomb'sche Reversibilität von fast 100 % auf Silber und ist bis zu einem von +3,5 V vs. Mg stabil gegenüber einer Oxidation. Bei der Verwendung von  $Mes_3B-PhMgCl$  wurde die größte Ionen-Leitfähigkeit von  $1,3 \cdot 10^{-3} S/cm$  bei einer Konzentration von 0,4 M erreicht. Dieser Elektrolyt zeigt geringere Stromdichten und eine geringere Reversibilität<sup>[48]</sup>.

2014 veröffentlichte Bian et al. einen neuen Luft-stabilen Elektrolyten<sup>[49]</sup>. Dieser basiert auf dem Magnesiumsalz des Thiolats, welches in THF mit  $AlCl_3$  versetzt wird ( $RSMgCl-AlCl_3/THF$ ). Die Lösung von 0,5 M (4-Isopropyl- Benzen-Thiolat-MgCl)<sub>1,5</sub>- $AlCl_3/THF$  zeigt eine hohe Ionen Leitfähigkeit von 2,5 mS/cm, hohe Reversibilität, geringe Überspannungen für die Mg-Abscheidung und Auflösung und eine gute anodische Stabilität von 2,5 V vs. Mg darüber hinaus ist dieser Elektrolyt kompatibel mit der  $Mo_6S_8$ -Kathode.

Kim et al. haben 2011 das  $Mg(HMDS)_2$  in Kombination mit  $AlCl_3$  in THF verwendet, dabei konnte durch den Zusatz der Lewis-Säure die Coulomb'sche Reversibilität erhöht werden und gleichzeitig die Probleme, die durch den Polysulfid-Shuttle entstehen, mit der Schwefel-Kathode verringert werden<sup>[50]</sup>. Dies griff Liao et al. 2015 auf und entwickelte einen Aluminium-freien, Lewis-Säure freien und Grignard-freien nicht pyrophoren Mg-Elektrolyten mit sehr guten elektrochemischen Eigenschaften<sup>[51]</sup>. Dieser bestand aus einer Mischung von Magnesiumhexamethyldisilazid ( $Mg(HMDS)_2$ ) und Magnesiumchlorid ( $MgCl_2$ ) in THF. Bei der Untersuchung von verschiedenen Konzentrationen und Mischungsverhältnissen stellte sich heraus, dass der 0,5 M  $Mg(HMDS)_2-4MgCl_2/THF$  Elektrolyt (Konzentrationen bezogen auf die Gesamtionenkonzentration des Magnesiums) die vielversprechendsten Ergebnisse lieferte. Bei den Mischungen der beiden Salze bildet sich ein Gleichgewicht aus, welches zum Austausch der Anionen des Magnesiums führt. Da dieses Gleichgewicht weit auf der Seite der Mischsalze liegt wird es als „reverse“-Schlenk-Gleichgewicht bezeichnet. Dieses Gleichgewicht führt zu einer dramatischen Verbesserung der Löslichkeit von  $MgCl_2$  in THF.

Der Aufbau einer Mg-Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> - Knopfzelle mit diesem Elektrolyten lieferte eine spezifische Kapazität von 86 mAh/g bei 55 °C Arbeitstemperatur. Die Zelle war für über zwanzig Entlade-/Lade-Vorgänge bei 0,1 C stabil. Mit steigendem Entladestrom fiel die Kapazität deutlich ab, so lag sie bei 1 C nur noch bei 56 mAh/g und bei 2 C bei 49 mAh/g.

2015 veröffentlichten Roy et al. einen ähnlichen Elektrolyten, bei welchem der azyklischen HMDS-Ligand durch einen zyklischen TMAS-Liganden (Abb. 14) ersetzt worden ist<sup>[52]</sup>.

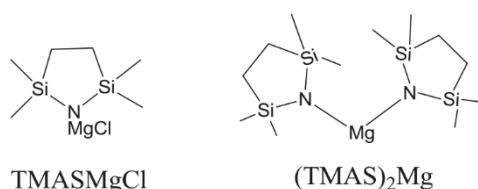


Abb. 14: Strukturen des zyklischen TMASMgCl und des (TMAS)2Mg<sup>[52]</sup>.

Durch die Einbindung des zyklischen Restes konnte die Oxidationsstabilität im Vergleich zum azyklischen Analogon (HMDS)MgCl erhöht werden. Die Zugabe der Lewis-Säure AlCl<sub>3</sub> erhöht das elektrochemische Oxidationspotential auf 3,3 V vs. Mg. 0,25 M (TMAS)<sub>2</sub>Mg-2AlCl<sub>3</sub> zeigte für die reversible Mg-Abscheidung und Auflösung eine Coulomb'sche Reversibilität von über 90 %.

Carter et al. veröffentlichten 2014 einen neuen Elektrolyten, der auf einem Bor-Cluster basierte<sup>[53]</sup>. Dazu wurde Isopropyl-MgCl mit *m*-Carboran im Verhältnis 1:2 in THF umgesetzt. Mit dem Elektrolyten wurde eine Mg-Batterie gebaut, die als Kathode eine Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Kathode und eine Mg-Metall-Anode verwendet. Dabei konnte die Batterie dreißigmal mit 0,05 C reversibel geladen und entladen werden. Die Coulomb'sche Effizienz lag bei 90 %. Es hat eine hohe Stabilität auf Basis eines anionischen Magnesiumzentrums, zeigt hohe Reversibilitäten und eine hohe anodische Stabilität.

### **Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> haltige Elektrolyte:**

2015 führte Chang et al. zykelvoltammetrische Messungen in Diglyme mit 0,1 M Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und 1,5 M LiBH<sub>4</sub> durch<sup>[54]</sup>. Dabei zeigte sich, dass die zusätzlichen Li-Kationen den thermodynamischen Wirkungsgrad der Metall-Abscheidung deutlich verbesserten, was sich in einer deutlichen Reduzierung der Überspannung zeigte. Mittels XPS konnte gezeigt werden, dass sich eine Legierung zwischen Mg und Li bildete die maximal 9 atom% Li enthielt. Die Zusammensetzung der Legierung ist stark vom Abscheidungspotential abhängig.

Shao et al. beschrieb 2015 ein Elektrolytsystem, welches aus einem Glymepolymer Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und MgO Nanopartikeln bestand<sup>[55]</sup>. Dieses System mit Mg als Anode und einer Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-Kathode zeigte eine hohe Coulomb'sche Effizienz von 98 %. Langkettige Glyme zeigen eine stärkere Koordinationsfähigkeit für Mg<sup>2+</sup>-Kationen durch ihre erhöhte Elektronen Donor und



Chelatbildungs Fähigkeit. Daraus wird geschlossen, dass im Glymepolymer PEO (Polyethylenglycol) die Dissoziation des Salzes  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  verstärkt ist, was sich demzufolge in der verbesserten elektrochemischen Leistung widerspiegelt. Dieser Effekt trifft jedoch nicht auf das System  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgO-PEO}$  zu, was damit begründet wird, dass im ersteren Fall solvatisierte  $\text{MgBH}_4^+$ -Kationen-Komplexe ausgebildet werden.

### **Mg(TFSI)<sub>2</sub> haltigen Elektrolyten:**

2014 führte Fukutsuka et al. Mg-Abscheidungsversuche in Triglyme durch, bei dem als Leitsalz battery-grade  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  (geordert von KISHIDA CHEMICAL Co., Ltd.) eingesetzt worden ist<sup>[56]</sup>. Der Wassergehalt des Elektrolyten war unter 100 ppm. Die Ionische-Leitfähigkeit des 0,5 M Elektrolyten liegt bei  $3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ . Im ersten Zyklus wurde ein großer kathodischer Strom unterhalb von -1,5 V vs. Mg beobachtet, aber im folgenden anodischen Durchlauf wurde kein Oxidationspeak gefunden. Erst ab etwa dem fünften Zyklus (-2 V - +2,5 V vs. Mg,  $v = 1 \text{ mV/s}$ ) ist im anodischen Durchlauf stabile Mg-Auflösung zu beobachten. Des Weiteren wurde konstanter Strom für die Mg-Abscheidung von  $500 \mu\text{A/cm}^2$  für 100 min angelegt. SEM-Aufnahmen zeigen die dendritische Abscheidung des Magnesiums.

Ha et al. zeigen 2014 unter Verwendung von FTIR-Spektroskopie, dass es beim Lösen von  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  zum Bindungsbruch der Ionenbindung kommt und Diglyme das Mg solvatisiert<sup>[57]</sup>. Beim linearen Zykeln in anodischer Richtung fließt bis zu einem Potential von +3 V vs. Mg kein nennenswerter Strom, ab +3 V kommt es zu einem leichten Anstieg und ab etwa +5 V kommt es zu einem starken exponentiellen Anstieg aufgrund von Elektrolytzersetzung. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass dieser Elektrolyt durch elektrochemische Oxidation und Reduktion die Mg-Insertion in eine  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Kathode ermöglicht.

2015 veröffentlicht Shterenberg et al. Ergebnisse zu  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  in DME<sup>[58]</sup>. Dieser Elektrolyt zeigt eine schlechte elektrochemische Leistung in Bezug auf reversible Mg-Abscheidung und Auflösung. Die Zugabe von  $\text{MgCl}_2$  zu dieser Lösung verbessert die elektrochemische Leistung signifikant und ermöglicht reversible Mg-Abscheidung. Dabei werden  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen durch CL-Ionen stabilisiert. Sie können auch eine wichtige Rolle bei der Annäherung von Mg-Ionen an die Elektrodenoberfläche spielen, was zur Hemmung der Passivierungen führt. Der Einsatz von  $\text{Li}(\text{TFSI})$  anstelle von  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  in diesen Lösungen ermöglicht eine Coulomb'sche Reversibilität von bis zu 100 %. Dabei liegt das oxidative Zersetzungspotential dieses Elektrolyten bei über +3 V vs. Mg. Dieser Elektrolyt ist ebenfalls vollständig kompatibel mit den  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Kathoden.

### **1.5.3 Magnesium-Insertionsverbindungen als Kathode**

Gregory et al. haben 1990 Magnesiuminterkallationsverbindungen aus  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{THF}$  Elektrolyten mit Übergangsmetalloxiden, Sulfiden und Boriden hergestellt. Es zeigte sich, dass nur wenige Substanzen dieser Verbindungen eine ausreichend hohe Kapazität und das

Potential aufwiesen um hohe spezifische Energien zu erreichen<sup>[59]</sup>. Novak et al. griff diese Ergebnisse auf und führte eine reversible Insertion in die Oxide  $V_2O_5$  oder  $MoO_3$  aus einem  $Mg(ClO_4)_2$ /Acetonitril Elektrolyten durch. Es wurde gezeigt, dass  $V_2O_5$  mit 200 mA/g anfangs geladen werden kann. Allerdings fällt die Aufnahmekapazität nach wenigen Zyklen auf 50 mA/g ab. In  $MoO_3$  konnten ebenfalls 50 mA/g Mg-Ionen eingelagert werden. Ein gemischtes Oxid  $Mn_{2,15}Co_{0,37}O_4$  zeigte spezifische Aufnahmefähigkeit von 30 mA/g. Vorhandenes Restwasser im Elektrolyten erleichterte die Interkallation von  $Mg^{2+}$ -Ionen in die Oxide, schädigte aber gleichzeitig die Mg-Anode.

2003 beschreibt Imamura et al. weitere Untersuchungen der  $Mg^{2+}$ -Insertion in  $V_2O_5$ <sup>[60]</sup>. Durch ex-situ FT-IR-Messungen konnte gezeigt werden, dass um -0,15 V vs.  $Ag/Ag^+$   $Mg^{2+}$ -Ionen in die innen liegende Schicht und bei etwa -0,65 V vs.  $Ag/Ag^+$  in die Zwischenschicht interkallieren. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Hibino und Kudo für die Li-Insertion überein<sup>[61]</sup>. Die Insertion der  $Mg^{2+}$ -Ionen in die Zwischenschicht ist langsamer, da dies ein Diffusions bestimmter Prozess ist, als in die innen liegende Schicht.

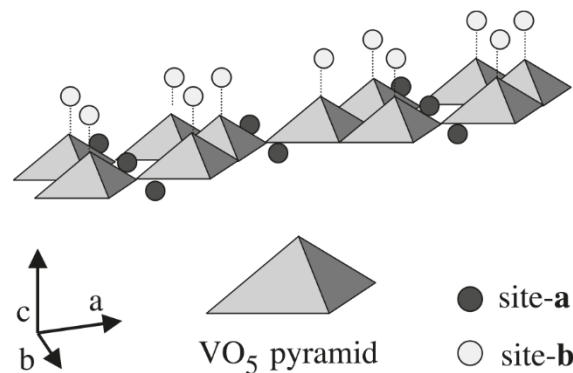


Abb. 15:  $Li^+$  Insertions-Seiten von  $V_2O_5$  angenommen von Hibino und Kudo<sup>[61]</sup>.

Jiao et al. zeigten 2005, dass es möglich ist Vanadiumoxid-Nanoröhrchen aus einer Sol-Gel-Reaktion als Hauptprodukt zu erhalten. Dieses Material weist große Abstände zwischen den Schichten auf, hat einen weiten innen und außen Durchmesser und offene Röhrenden. Diese Enden sind für eine reversible Mg-Insertion und De-Insertion günstig<sup>[62]</sup>. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese reversible Insertion und Deinsertion elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie durchgeführt werden konnte. Mittels Impedanzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Diffusion der  $Mg^{2+}$ -Ionen in die Nanoröhren schneller ist, als in polykristallines  $V_2O_5$ . Für die Nanoröhren wurde eine geringere spezifische Kapazität für die wiederaufladbare Mg-Batterie, als für die Lithium-Batterie gefunden. 2016 haben Sun et al. ein geschichtetes  $MnO_2$ -Polymorph (Birnessit-Phase (Abb. 16)) als nanostrukturierte Phase auf leitfähigem Kohlenstoffgewebe synthetisiert<sup>[63]</sup>. Sie vergleichen die Elektrochemie und die Strukturänderung dieses Materials, beim Einsatz als Kathoden-Material in nichtwässrigen und wässrigen Elektrolyten. XPS und TEM Analysen zeigen im nicht-

wässrigen Elektrolyten einen Umwandlungsmechanismus während der Entladung, unter der Bildung von  $\text{MnOOH}$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{Mg(OH)}_2$ . In wässrigen Zellen findet andererseits eine Interkallation der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in die Birnessit-Phase statt. Während der Interkallation der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in die Birnessit-Kristallstruktur verdrängen die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen eine Zwischenwasserschicht (Abb. 16, grüne Schicht) und führen gleichzeitig zu einer Umwandlung in eine Spinell-artige Struktur. Dabei ändert sich der Schichtabstand von  $\sim 10 \text{ \AA}$  auf etwa  $4,86 \text{ \AA}$ . Im nicht-wässrigen Elektrolyten findet ein Umwandlungsprozess nur an der Oberfläche der Partikel statt. Die XPS Ergebnisse zeigen, dass TFSI-Anionen stark an die Oberfläche der entladenen Elektrode gebunden sind. Dies deutet darauf hin, dass es neben der Bildung der thermodynamisch günstigen Oxide auch zur Störung der Ionenpaarbildung des Elektrolyten kommt.

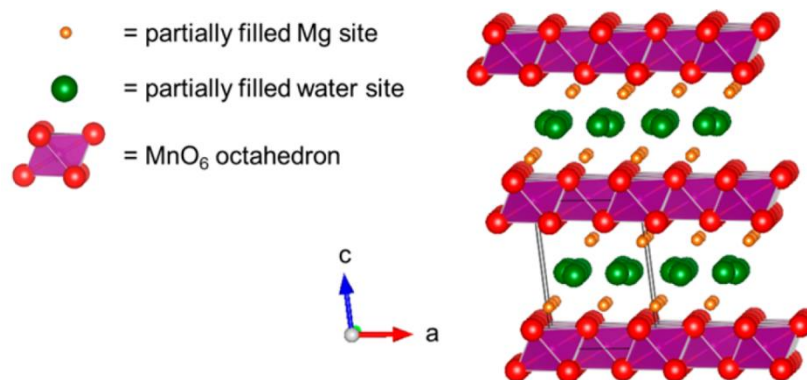


Abb. 16: Birnessite Kristall-Struktur mit einer Monolage  $\text{H}_2\text{O}$  zwischen den  $\text{MnO}_2$  Lagen<sup>[63]</sup>.

#### 1.5.4 Magnesium-Insertionsverbindungen als Anode:

2012 stellte Arthur et al. die elektrolytische Abscheidung als eine einfache und kostengünstige Methode dar, mit der die Morphologie der Elektrode für die Mg-Insertion in Bi-, Sb- und  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungsanoden kontrolliert und untersucht werden konnte<sup>[64]</sup>. Bei einem Stromfluss von 1 C zeigten  $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$  und Bi die besten Zyklenstabilitäten über 100 Zyklen, Sb hingegen zeigte kaum eine nennenswerte Kapazität. Durch die elektrochemische Legierung von Bi mit Sb sollte die Energiedichte der Anode verbessert werden, indem das niedrige Reduktions- und Oxidationspotential von Bi mit der hohen theoretischen Kapazität von Mg kombiniert wurde. Dass es bei Sb zu keiner Interkallation kam zeigt, dass auch die Mg-M-Bindungsstärke einen Anteil an der Interkallation hat.

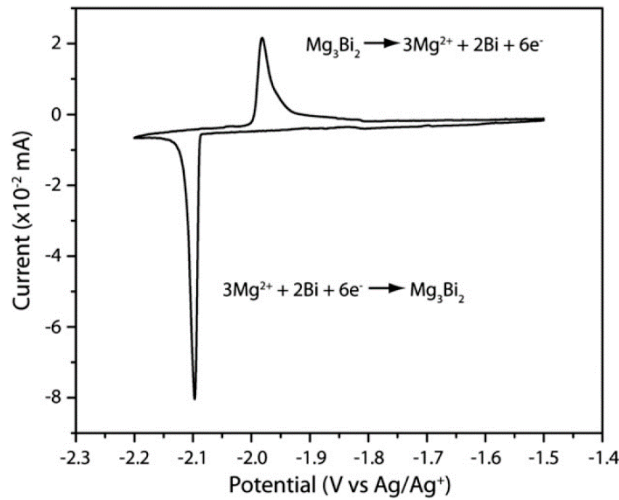


Abb. 17: CV einer Bi-Anode in  $Mg(TFSI)_2/Acetonitril$  Elektrolyten  $v = 10 \mu V/s$ <sup>[64]</sup>.

Die Verwendung eines  $Mg(TFSI)_2/Acetonitril$  Elektrolyten (Abb. 17) für die Interkallation in Bi-Anode zeigt, dass es möglich ist, diese mit einer konventionellen Mg-Batterie zu kombinieren.

Shao et al. veröffentlichen 2014 die Synthese und Anwendung von Bi-Nanoröhren als Hochleistungs-Anodenmaterial für wiederaufladbare Mg-Ionen-Batterien<sup>[65]</sup>. Die Bi-Nanoröhren-Anode liefert eine hohe reversible spezifische Kapazität von 350 mAh/gBi, ausgezeichnete Stabilität und hohe Coulomb'sche Effizienz von anfangs 95 % und später bei etwa 100 %. Die gute Leistung wird den Eigenschaften von in-situ gebildetem, miteinander verbundenem Bi zugeschrieben. Solche Nanostrukturen können die großen Volumenänderungen effektiv aufnehmen, ohne den elektrischen Kontakt zu verlieren und gleichzeitig die Diffusionslänge für  $Mg^{2+}$ -Ionen zu reduzieren. XRD und TEM Analysen zeigen die Bildung von  $Mg_3Bi_2$ , während der Entladung und reversible Mg-Insertion und Deinsertion in Bi. Durch Kopplung der  $Bi(Mg_3Bi)_2$ -Anode mit einer  $Mo_6S_8$ -Kathode mit einem normalen 0,4 M  $Mg(TFSI)_2/Diglyme$  Elektrolyten wird ein stabiles Zykel-Verhalten, während der Entladung und Ladung erhalten, was auf die Kompatibilität mit herkömmlichen Elektrolyten hindeutet.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Cyclovoltammetrie und Datenerfassung

Die Cyclovoltammetrie ist ein Standardverfahren in der Elektrochemie um elektrochemische Prozesse an Elektroden zu untersuchen. Beim Auftragen der Potential/Zeit Kurve entsteht das typische Dreiecksmuster (Abb. 18). Die oberen und unteren Limits können am Funktionsgenerator eingestellt werden. Zusätzlich kann die Vorschubrate variiert werden. Dabei sind Geschwindigkeiten von wenigen Microvolt pro Sekunde bis hin zu mehreren Volt pro Sekunde üblich. Währenddessen wird der fließende Elektrodenstrom ebenfalls aufgezeichnet. Die Auftragung des Potentials gegen den geflossenen Strom ergibt das Cyclovoltamogramm (CV).

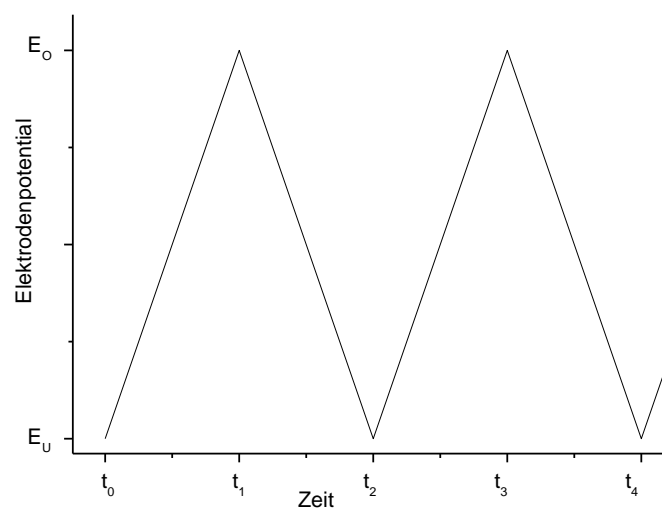


Abb. 18: Dreiecksspannung des Potentialverlaufs.

Bei realen Systemen wird bevorzugt bei dem Potential gestartet, welches bei getrennten Elektroden anliegt (open-circuit-Potential OCP), also der Potentialdifferenz zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode. Dadurch ist sichergestellt, dass zu Beginn der Messung kein großer Strom aufgrund der Doppelschichtaufladung fließt und es auch nicht direkt zu einer Reaktion kommt, die in diesem Fall kaum beobachtet werden könnte. Dieses Potential kann am einfachsten gemessen werden, indem am Potentiostat die Verbindung zur Counterelektrode getrennt wird und anschließend den Potentiostaten einschaltet.

Das anzulegende Potential wird durch einen Funktionsgenerator zur Verfügung gestellt, welches durch das konstante Laden bzw. Entladen eines bipolaren Kondensators erzeugt wird. Alternativ kann der Funktionsgenerator auch durch eine Software ersetzt werden, sodass das anzulegende Potential durch einen A/D-Wandler zur Verfügung gestellt werden

kann. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die digitale Auflösung hinreichend groß genug ist, damit es zu keiner Stufenbildung kommt.

Das Potential wird durch einen Potentiostaten an den Elektroden so angelegt, dass  $U_E$  immer der Potentialunterschied zur Referenzelektrode ist. Dies wird durch eine Schaltung mit drei Operationsverstärkern (OP) realisiert. In Abb. 19 ist eine Schaltung eines Potentiostaten schematisch dargestellt. An OP1 wird das Potential invertiert. Die Gegenkopplung läuft über die Referenzelektrode. Da diese aber nur einen sehr geringen Strom liefern kann, wird deren Potential über einen Impedanzwandler an den Addierer des OP1 angelegt. Dadurch legt der Verstärker genau so viel Spannung an der Gegenelektrode an, dass das Referenzpotential und das gewünschte Eingangspotential gleich sind.  $U_{ist}$  ist das gerade angelegte Potential, welches zur Datenerfassung am Eingang des A/D-Wandlers angeschlossen wird. Der dritte Operationsverstärker ist ein invertierender Strom-Spannungs-Wandler. Dieser nimmt den gesamten Zellstrom auf. Dies wird dadurch realisiert, dass ein inverser Zellstrom, welcher über  $R_3$  fließt, zur Kompensation beider führt. Dadurch ist sichergestellt, dass das Potential an der Arbeitselektrode unverändert bleibt. Am Ausgang dieses Operationsverstärkers wird das Potential gemessen, welches proportional zum fließenden Zellstrom ist. Dabei gilt:  $I = U_I/R_3$ .

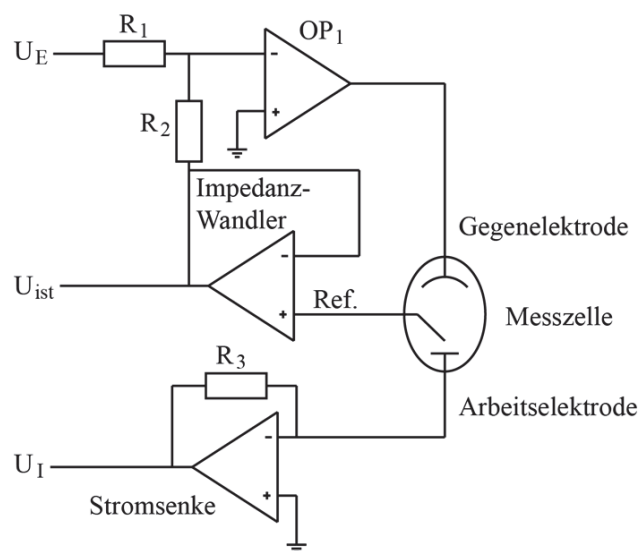


Abb. 19: Schematische Darstellung eines Potentiostaten.

Die Datenerfassung erfolgt mithilfe einer in Labview geschriebenen Software. Diese erstellt einen Datensatz mit drei Spalten. In der ersten Spalte wird die absolute Systemzeit angegeben, in der Zweiten das angelegte Potential  $U_{ist}$  und in der Dritten das Potential über den Messwiderstand  $R_3$  welches proportional zum fließenden Zellstrom ist. Im Allgemeinen wird mit 50 kHz gemessen. Allerdings wird meist über 2000 Messpunkte gemittelt was zu 20 Datenpunkten pro Sekunde führt. Diese Einstellungen können in der Software variiert werden.

## **2.2 Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)**

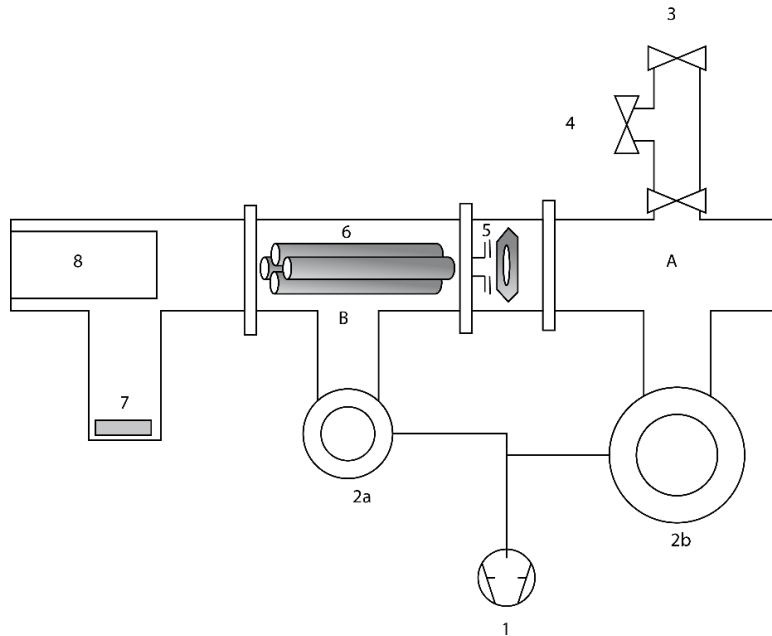
### **2.2.1 Aufbau**

Das wichtigste Bauelement der DEMS ist ein Quadrupol-Massenspektrometer. Dieses besteht aus vier parallel angeordneten Stabelektroden. Die Elektroden sind so angeordnet, dass bei einem senkrechten Querschnitt durch die Elektroden die Mittelpunkte auf einem Quadrat liegen. An die Elektroden wird ein oszillierendes Hochspannungs-Wechselfeld angelegt, wobei an den gegenüberliegenden Eckpunkten immer das gleiche Potential anliegt. Vor den Quadrupolen werden parallel zu den Elektroden Ionen beschleunigt. Durch eine Öffnung, welche sich am Mittelpunkt der vier Elektroden befindet, treten diese ins Wechselfeld ein. Im Wechselfeld findet eine  $m/z$  Selektierung statt. Dadurch können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zur Ladung das Feld durchlaufen. Diese werden an einem Detektor detektiert.

In dieser Arbeit wird das Quadrupol-Massenspektrometer (QMG-422) der Firma Pfeiffer-Balzer verwendet. Dieses verfügt über eine Elektronenstoß-Ionenquelle, einen Faraday Cup-Detektor und einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Es wurde ausschließlich der SEV Detektor verwendet. Angesteuert wird das Massenspektrometer über die Hersteller-Software Quadstar. Die Daten werden als ASCII-Datei exportiert, in welcher für jedes  $m/z$  ein zugehöriger Ionenstrom in Ampere und die Systemzeit angegeben ist. Je nach Einstellung kann die Software zusätzlich auch das Potential aufzeichnen, was aber nicht zwingend erforderlich ist, da dieses auch aus den LabView-Daten interpoliert werden kann, solange beide Programme auf demselben Rechner laufen und somit in beiden Datensätzen die exakt selbe Systemzeit eingetragen ist.

In allen Messungen wurde die Software für das Massenspektrometer und Labview auf einem Rechner ausgeführt.

Der schematische Aufbau einer DEMS ist in Abb. 20 dargestellt. Durch den speziellen Aufbau des Vakuumsystems mit zwei Turbopumpen wird die Produktbildungsrate gemessen. Um diese Methode von integrativen Methoden zu unterscheiden, wird diese „differenziell“ genannt<sup>[66]</sup>. Auch die ersten Systeme waren bereits empfindlich genug um Desorptionsprodukte von einer Monolage einer adsorbierten Spezies an porösen Elektroden zu detektieren.



*Abb. 20: Schematischer Aufbau der DEMS. 1 Rotationspumpe, 2a kleine Turbopumpe, 2b große Turbopumpe, 3 Verbindung zur Messzelle, 4 Verbindung zum Eichleck, 5 Ionenquelle, 6 Quadrupol Stäbe, 7 SEV und 8 Faraday-Cup. A ist die erste Vakuumkammer und B die zweite inkl. Ionisationskammer. Dieser Aufbau ist so nach Baltruschat et al. modifiziert<sup>[66]</sup>.*

In dieser Arbeit wurden erstmals Messungen mit ultratrockenen Elektrolyten an der DEMS durchgeführt. Dazu war es nötig eine direkte Verbindung zwischen DEMS und Glovebox herzustellen. Am Ventil 3 (Abb. 20) wurde ein kurzer, flexibler Edelstahlschlauch angebracht, welcher an die Rückwand der Glovebox geflanscht worden ist. Dadurch ist es möglich, Messzellen innerhalb der Glovebox direkt mit der DEMS zu verbinden, was ein Ausschleusen der Messzellen überflüssig machte. Ein zusätzliches Ventil innerhalb der Glovebox wurde angebracht, um die Verbindung zum Vakuumteil auch während der Arbeit in der Glovebox öffnen und schließen zu können.

### **2.2.2 Aufbau der Messzelle**

DEMS wird für den simultanen Nachweis von flüchtigen Reaktionsprodukten verwendet, welche während der Cyclovoltammetrie entstehen. Der erste Ansatz für so eine elektrochemische Anordnung wurde 1971 von Bruckenstein et. al. veröffentlicht<sup>[67]</sup>. Dabei wurde als trennendes Medium zwischen Vakuum- und Elektrolytraum eine hydrophobe, poröse Elektrode verwendet. Flüchtige Reaktionsprodukte konnten so detektiert werden. Fortführende Arbeiten wurden von Wolter und Heitbaum publiziert, wobei sie auch den Begriff „differentielle“ elektrochemische Massenspektrometrie erstmals verwendeten<sup>[68]</sup>. Weitere Zelltypen wurden entwickelt<sup>[66, 69-71]</sup>.



Um Spezies durch herkömmliche Massenspektrometrie nachweisen zu können, die an einer Elektrodenoberfläche in Lösung erzeugt werden, müssen sie von der Elektrolytphase ins Vakuum überführt werden, wo sie im Vakuum durch Elektronenbeschuss ionisiert werden. Diese wesentliche Aufgabe übernimmt eine Membran, die den Elektrolyten vom Vakuum trennt, aber für flüchtige Stoffe durchlässig ist. Zusätzlich muss sichergestellt werden, dass gebildete Spezies innerhalb kurzer Zeit von der Elektrodenoberfläche auf diese Grenzfläche übertragen werden, wenn die Membran selbst nicht die Elektrode ist. Für einige organische Lösemittel des Elektrolyten kann die Trennung durch eine poröse Teflonmembran erreicht werden. Dies trifft zum Beispiel auf Propylen Carbonat<sup>[72]</sup>, DMSO, Sulfolan, und Tetraglyme zu. Auf Grund ihrer Hydrophobie, dringen sie nicht durch die Membran hindurch, während gelöste, gasförmige und andere flüchtige Spezies leicht in den Poren verdampfen. Dabei ist zu beachten, dass das Lösen von Salzen einen Einfluss auf die Hydrophobie hat, und diese möglicherweise soweit verringern kann, dass die Membran doch durchlässig für das Lösemittel wird. Die Membran wird von einer Stahlfritte getragen. Die hier verwendete Goretex-Membran ist 75 µm dick und hat eine Porenweite von 20 nm und eine Porosität von 50 %<sup>[66]</sup>. In der klassischen Zelle wird der Katalysator, z. B. Pt, Au, C, Ag, Al, Ir, Fe, W durch sputtern auf die Teflonmembran aufgebracht. Typischerweise liegt die Schichtdicke bei 50 – 80 nm und weist einen Rauigkeitsfaktor zwischen 5 und 10 auf.

Die für diese Arbeit verwendete klassische DEMS-Zelle ist in Abb. 21 dargestellt. Sie besteht aus einem Zellhalter aus Edelstahl, welcher mit einem KF 40 Flansch an die DEMS angeflanscht wird. Dabei wird ein kurzes Zwischenstück aus PVC zwischen geflanscht um die Messzelle von der DEMS elektrisch zu isolieren.

Die Montage einer Zelle erfolgt schrittweise, Schicht für Schicht. Als erstes wird eine unbesputterte Teflonmembran mit  $d = 25$  mm zur zusätzlichen Abdichtung verwendet. Darüber wird die besputterte Goldmembran mit 50 nm Au und  $d = 18$  mm zentrisch gelegt. Ein Golddraht mit  $d = 0,05$  mm wird kreisförmig, außen auf das besputterte Gold gelegt, sodass in der Mitte ein mind. 8 mm große, kreisförmige Fläche frei bleibt. Das andere Ende des Drahts muss den Edelstahl-Zellhalter berühren. Darüber wird ein Teflonring mit  $d = 40$  mm mit einem zentrischen Loch mit  $d = 6$  mm gelegt. Darauf wird die eigentliche Glaszelle gesetzt und mit einem Stahlring mit Teflon-Überwurfring fest verschraubt. Die Kontaktierung der Arbeitselektrode über den Golddraht wird durch den hohen Anpressdruck sichergestellt. Während der Messung wird die Arbeitselektrode an den Zellhalter angeklemt. Die Referenzelektrode wird über die Spinne in den Elektrolyten getaucht. Die Gegenelektrode ist durch eine Fritte von der Arbeits- und Referenzelektrode getrennt. Dies verhindert, dass Nebenprodukte, welche aufgrund von höheren Spannungen an der Gegenelektrode durchaus entstehen, nicht fälschlicherweise detektiert werden. Die

Zeitkonstante für diesen Aufbau liegt bei etwa 0,1 s, weshalb man von einer „on-line“ Messung spricht<sup>[73]</sup>.

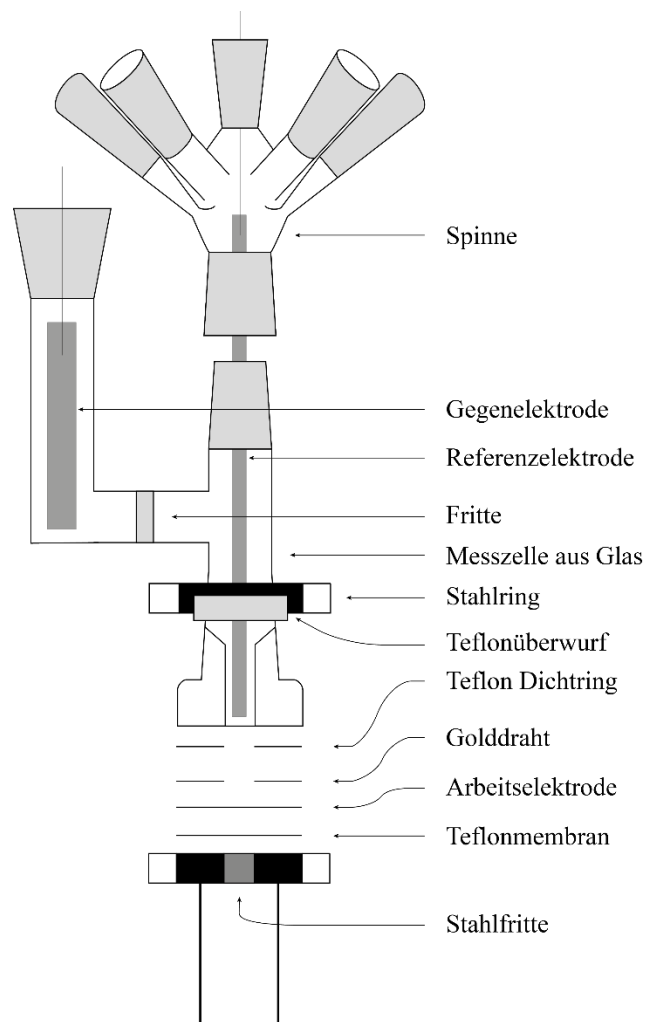


Abb. 21: Schematische Darstellung einer DEMS-Zelle mit Fritte.

### 2.2.3 Kalibrierung

Für eine quantitative Bestimmung von flüchtigen Reaktionsprodukten ist es nötig, das Massenspektrometer zu kalibrieren. Wolter et. al. führte als erster Quantitative Messungen durch, wo eine Korrelation zwischen dem Faraday'schen Strom und dem Ionenstrom von Wasserstoff bei der Zersetzung von 0,5 M  $H_2SO_4$  auf Platin gezeigt werden konnte<sup>[68]</sup>. Die Produktbildungsrate wird durch das Aufzeichnen der entsprechenden Ionenströme überwacht. Dabei ist die Intensität  $I_i$  direkt proportional zum entstehenden Stoffmengenfluss  $J_i = dn/dt$  [mol/s]. Gl. 2 beschreibt die Proportionalität zwischen dem Ionenstrom  $I$  und der Flussrate  $J$  in  $mol \cdot s^{-1}$ .  $K^0$  wird empirisch erhalten und beinhaltet alle massenspektroskopischen Konstanten wie Elektronenemissionsfluss, Ionisierungswahrscheinlichkeit, SEM-Spannung, Pumpleistung...

$$I = K^0 \cdot J \quad \text{Gl. 2}$$

Für die Bestimmung von  $K^0$  eines bestimmten Stoffs wird ein Eichleckversuch durchgeführt. Dazu wird ein Vorratsvolumen mit einem Drucksensor und einem speziellen Ventil für niedrige Flussraten ausgestattet. Das Volumen des Aufbaus wird bestimmt und anschließend mit der DEMS verbunden. Der Vorrat wird mit dem zu kalibrierenden Gas ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) bei etwa 1 mbar befüllt. Für die entsprechenden Fragmente, welche aus dem Gas entstehen wird der Ionenstrom, zunächst ohne dass das Dosierventil geöffnet ist, aufgezeichnet. Wenn sich eine Basislinie ausgebildet hat, wird das Ventil so weit geöffnet, dass der Ionenstrom für die entsprechende Masse so groß ist, wie er auch während der eigentlichen Messung ist. Mit Gl. 3 kann aus der Idealen Gasgleichung die Stoffmenge berechnet werden, die in das Massenspektrometer eingelassen wird. Dabei ist  $n$  die Stoffmenge in  $\text{mol}$ ,  $V$  das Volumen in Litern,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $R$  die Gaskonstante mit  $0,083145 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $p_0$  bzw.  $p$  der (Anfangs)druck in  $\text{bar}$  im Vorrat.

$$n = \frac{(p_0 - p) \cdot V}{T \cdot R} \quad \text{Gl. 3}$$

Anschließend wird der Ionenstrom gegen die Flussrate  $\frac{dn}{dt}$  für das entsprechende Fragment-Signal aufgetragen. Durch lineare Regressionen können aus den Steigungen die Kalibrierungskonstanten für die entsprechenden Fragmente berechnet werden. Die Kalibrierung wurde für Ethen, Wasserstoff und Sauerstoff durchgeführt. Die entsprechenden Kalibrierungskonstanten sind in den Abb. 22 und Abb. 23 dargestellt.

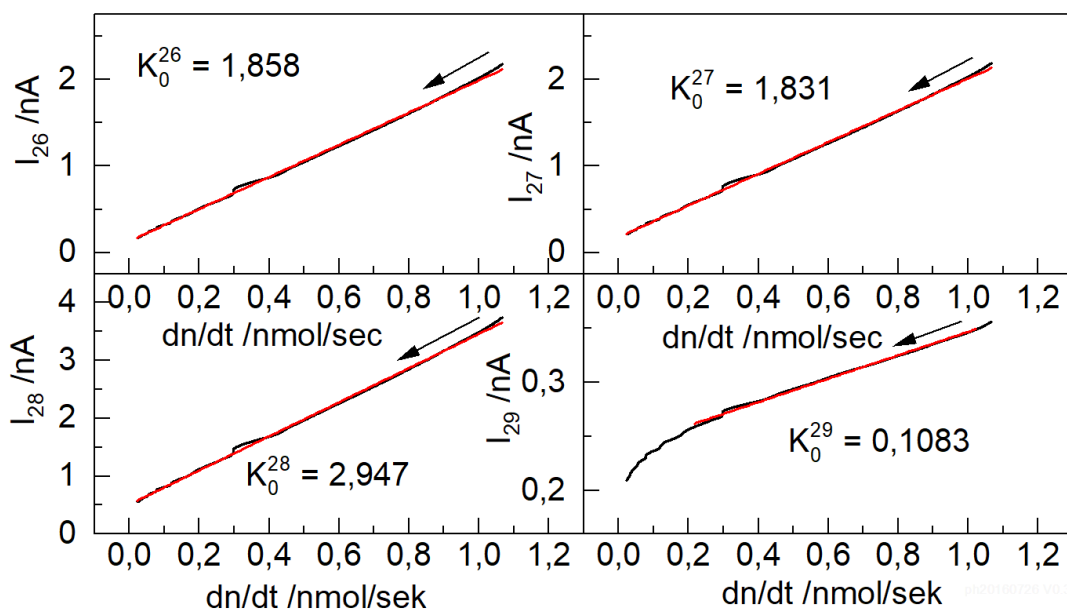


Abb. 22: Kalibrierungskonstanten aus dem Eichleck-Experiment mit Ethengas für  $m/z = 26 - 29$ .

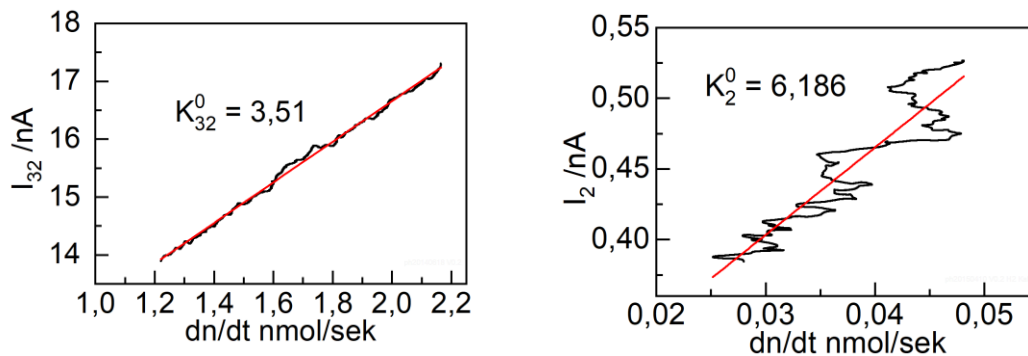


Abb. 23: Kalibrierungskonstanten für links Wasserstoff und rechts Sauerstoff.

## 2.1 Auflistung der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Summenformel	Reinheit/Konzentration	Hersteller
Argon	Ar	5.0	Air Liquide
<i>tert</i> -Butylmagnesiumchlorid	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ClMg	2 mol/L in Ethylether	abcr GmbH
Methylmagnesiumchlorid	CH <sub>3</sub> MgCl	3 M in THF	abcr GmbH
Aluminiumchlorid	AlCl <sub>3</sub>	99 % anhydrous	abcr GmbH
Di- <i>n</i> -butylmagnesium Lösung	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Mg	1 M in Ether und Hexan	Sigma-Aldrich
Dimethylaluminiumchlorid Lösung	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	1 M in Hexan	Sigma-Aldrich
Ethylaluminiumdichlorid	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	100 %	Sigma-Aldrich
Propylmagnesiumchlorid Lösung	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> MgCl	2 M in Diethyl Ether	Sigma-Aldrich
Ethylmagnesiumchlorid Lösung	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> MgCl	2 M in THF	Sigma-Aldrich
Natriumhydrid	NaH	Dry, 90 %	Sigma-Aldrich

Magnesiumhydrid	MgH <sub>2</sub>	hydrogen storage grade	Sigma-Aldrich
Magnesium bis(trifluoromethansulfonimid)	[(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> Mg	16 % H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich
18-Krone-6	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Magnesiumperchlorat Hexahydrat	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ACS reagent	Sigma-Aldrich
Bismut(III) oxid	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 98 %, pur	Sigma-Aldrich
Antimon(III) oxid	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,999 %, trace metal basis	Sigma-Aldrich
Propylencarbonat	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	anhydrous 99,7 %	Sigma-Aldrich
Magnesiumchlorid	MgCl <sub>2</sub>	99,9 % (trace metal basis), pure, anhydrous	ACROS ORGANICS
Tetraethylen glycol dimethyl ether	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	99 % extra pure	ACROS ORGANICS
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	99,9 %, extra dry over Molecular Sieve	ACROS ORGANICS
Zinn(II)sulfat	SnSO <sub>4</sub>	99 %	ACROS ORGANICS
Aluminiumchlorid	AlCl <sub>3</sub>	≥ 99 %	Fluka Analytics
Kaliumhydroxid	KOH	99,7 %	Fluka Analytics
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95 - 97 %	Merck
Perchlorsäure	HClO <sub>4</sub>	37 %	VWR Chemicals

Tab. 1: Auflistung der verwendeten Chemikalien.

In Tab. 1 sind die für diese Arbeit verwendeten Chemikalien aufgelistet inkl. der Bezugsquelle.

## 2.2 Reinigung der Glasgeräte und sonstiger Materialien

Alle eingesetzten Glasgeräte, Zellhalter und DEMS-Zellen wurden für mindestens 24 h in 5 M KOH gereinigt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die gesamte Glasoberfläche mit KOH bedeckt ist und sich in Hohlräumen keine Luftblasen befinden. Glasstopfen, die aufgrund des Hohlraums schwimmen, wurden unter einem auf dem Kopf stehenden untergetauchten Becherglas fixiert.

Glasgeräte, die für die Verwendung der Silber-Referenz eingesetzt worden sind, wurden anschließend für mehrere Stunden in ein Bad bestehend aus 640 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 360 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 21,4 g  $\text{CrO}_3$  getaucht. Aufgrund der hohen Karzinoginität muss sichergestellt werden, dass keinerlei Hautkontakt zustande kommt. Des Weiteren müssen alle Spülwässer aufgefangen werden und gesondert entsorgt werden. Dabei muss sichergestellt sein, dass keinerlei chromhaltige Wässer in den Abfluss gelangen.

Alle benötigten Glasgeräte wurden vor ihrem Einsatz aus den entsprechenden Bädern entnommen und gründlich mit Millipore- Reinstwasser gespült. Anschließend wurden sie im Trockenofen bei ungefähr  $180\text{ }^\circ\text{C}$  für zwei Stunden getrocknet. Glas-Geräte welche in der Glovebox benötigt wurden, sind heiß eingeschleust worden.

Ein Golddraht, welcher als Counterelektrode für die Metallabscheidung von Antimon, Bismut und Zinn verwendet worden ist, wurde im KOH-Bad gelagert.

Der Silberdraht wurde vor seinem Einsatz als Referenzelektrode mit einem kleinen Stück Aluminiumfolie umwickelt (ca. 1-3 cm) und in ein Bad aus 5 M KOH getaucht, sodass er vollständig bedeckt war. Bei der ablaufenden Reaktion wird das  $\text{Ag}_2\text{S}$  zu Ag und  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert.

### **2.3 Allgemeiner Versuchsablauf**

Alle benötigten Glasgeräte wie Spinne und Glasstopfen wurden nach der oben beschriebenen Prozedur gereinigt und anschließend in die Glovebox überführt. Die montierte klassische Zelle mit Fritte, welche seit bereits 24 h in der Glovebox gelagert worden ist, wird an das Ventil (in der Glovebox) angeflanscht. Zwei Mg-Drähte werden in der Glovebox gründlich mit Schmirgelpapier abgeschliffen. Die Zelle wird auf der Seite der Arbeitselektrode so hoch befüllt, dass der Flüssigkeitsstand oberhalb der Fritte ist. Der Elektrolyt fließt durch die Fritte, es muss so lange Elektrolyt nachgefüllt werden, bis das die Niveaus auf beiden Seiten gleich hoch sind und die Fritte gänzlich mit Elektrolyt benetzt ist. Dann wird die Spinne aufgesetzt und durch eine Öffnung der Mg-Draht als Referenz-Elektrode eingeführt. Mit einem Glasstopfen wird dieser fixiert, so dass der Abstand zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode etwa 1 – 3 mm beträgt. Auf der anderen Seite der Fritte wird der andere Mg-Draht eingesetzt und ebenfalls mit einem Glasstopfen fixiert. Die verbleibenden Öffnungen der Spinne werden mit Glasstopfen und Glaskappen verschlossen. Das Ventil unterhalb der Zelle kann zur Vorpumpe geöffnet werden. Nach etwa 5 Minuten wird an der DEMS das Ventil zur Vorpumpe geschlossen und das Hauptventil geöffnet. Während der Wartezeit, werden die Elektroden mit dem Potentiostaten kontaktiert. Bevor die Counterelektrode kontaktiert wird, wird das OCP bestimmt und am Funktionsgenerator eingestellt. Im Fall von Tetraglyme sollte sich nach etwa 10 Minuten ein Druck von ca.  $10^{-6}$  mbar in der DEMS eingestellt haben. Bei diesem Druck kann das Filament gefahrlos

aktiviert werden. Mit der Datenerfassung des Massenspektrometers kann direkt begonnen werden, allerdings sollten noch etwa weitere 20 Minuten gewartet werden, bis das sich stabile Basislinien eingestellt haben. Während dieser Zeit werden am Funktionsgenerator die oberen und unteren Umkehrpotentiale, sowie die Vorschubgeschwindigkeit auf 10 mV/s eingestellt. Die LabView-Software wird gestartet und die Datenaufzeichnung wird kurz vor dem Wechsel in den Operate-Modus am Potentiostaten und dem Starten des Zykelns am Funktionsgenerator begonnen.

## **2.4 Elektrodenpräparation**

### **2.4.1 Arbeitselektrode für Interkallation**

Für die im Kapitel 3.9 durchgeführten Experimente war es nötig, die Elektroden gesondert zu reinigen um anschließend ein Metall auf die Goldelektrode abzuscheiden. Dazu wurde die DEMS-Zelle wie zuvor beschrieben aufgebaut. An einem separaten Messplatz wurden alle Öffnungen verschlossen und die Zelle an der Spinne, an dem Zellhalter und an der Gegenelektrode mit Argon umspült. Eine Öffnung der Spinne blieb offen, um Überdruck zu vermeiden. Ebenso musste unter der Fritte eine weitere Austrittsöffnung vorhanden sein, damit unter der Membran kein Überdruck entsteht. Sobald der ganze Sauerstoff entfernt worden ist, wird beim Zykeln in einer 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das in Abb. 24 gezeigte Cyklovoltamogramm erhalten. Dieses ist nach etwa einer Stunde stabil. Es befinden sich dann auf der Arbeitselektrode keine Verunreinigungen mehr. Allerdings ist zu sehen, dass es beim Sputtern auch zur Abscheidung von Platin kommt. Bei allen Goldelektroden muss in Betracht gezogen werden, dass es möglicherweise zu einer Verunreinigung mit Platin gekommen ist.

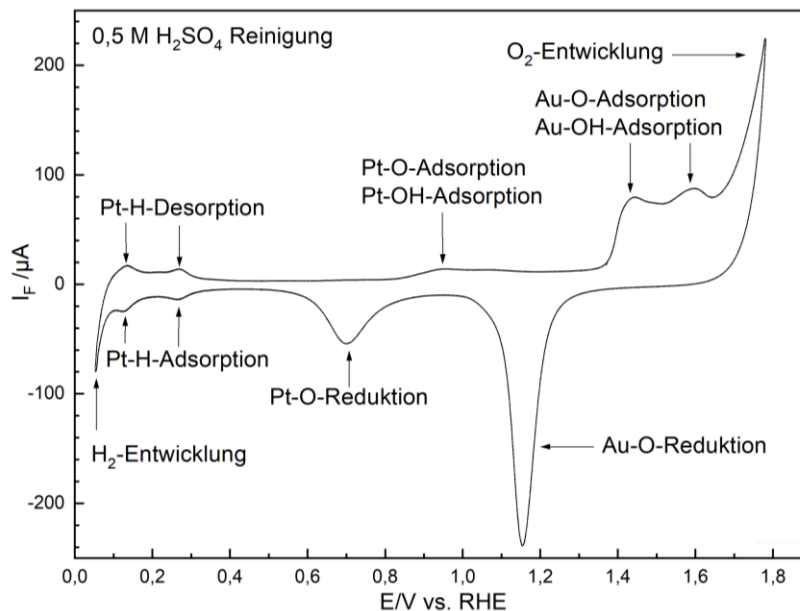


Abb. 24: Argon gesättigte 0,5 M  $H_2SO_4$  auf gesputterter Au-Elektrode  $v=50$  mV/sec. Die Elektrode ist mit Pt verunreinigt.

#### 2.4.2 Präparation der reversiblen Wasserstoffreferenzelektrode (RHE)

Die RHE wird in 0,5 M  $H_2SO_4$  präpariert. Ein Pt-Draht taucht in die  $H_2SO_4$ . Durch das Anlegen eines Unterdrucks mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe werden Blasen größtenteils entfernt. Durch das Anlegen eines negativen Potentials an diesen Pt-Draht wird Wasserstoff entwickelt (und an einem anderen Pt-Draht Sauerstoff). Durch das erneute Anlegen eines Unterdrucks wird ein Spülvorgang durchgeführt, bei welchem Restsauerstoff entfernt wird. Dies ist wichtig, da bereits geringe Mengen an Sauerstoff einen großen Einfluss auf das Potential hätten. Bei der letzten Wasserstoffentwicklung wird so viel Wasserstoff erzeugt, dass eine Hälfte des Pt-Drahts in den Elektrolyten taucht und die andere mit Wasserstoff bedeckt ist.

#### 2.4.3 Präparation der Silber-Referenzelektrode

Für die Silber-Referenzelektrode wird eine 0,1 M  $AgNO_3$ /Acetonitril Lösung angesetzt. Diese Lösung wird in ein Referenzgefäß gegeben, welches an einer Seite mit einem Teflonschlauch bestückt ist. Das Glasgefäß wird mit dem gereinigten Silberdraht, welcher in einem Stopfen eingesetzt ist, verschlossen. Der Elektrolyt wird durch den Teflonschlauch gepumpt und am Ende mit einer Glasperle blasenfrei verschlossen.

### 2.5 Datenaufbereitung der 3D-Messung

Die 3D-Messungen wurden von der Herstellersoftware in einem speziellen sap-Format gespeichert, in welchem die Daten binär vorliegen. Mit der Herstellersoftware war es möglich jeden einzelnen Massescan im ASCII-Format zu exportieren. Dabei stand im Dateinamen



der Datenpunkt der entsprechenden Datenreihe (z. B. 473.asc). Jeder Massescan lieferte eine neue Datei, in welcher in der 1. Spalte die gemessene Masse  $m/z$  und in der 2. Spalte der Ionenstrom in Ampere gegeben war. Pro Sekunde wurde etwa ein Massescan durchgeführt, was in einer entsprechend großen Menge von Dateien resultierte.

Eine in LabView geschriebene Software fasste alle Massescans in einer einzelnen Datei zusammen. Dazu las die Software in der korrekten Reihenfolge jede ASCII-Datei ein, löschte den Header und invertierte sie. Dies führte dazu, dass nur noch zwei Zeilen vorhanden waren, wobei in der ersten Zeile  $m/z$  spaltenweise angegeben war und in der zweiten Zeile der entsprechende Ionenstrom stand. In einer neuen Datei wurde nun immer die zweite Zeile geschrieben.

Da  $\Delta m/z$  mit 0,03 u deutlich zu klein war, wurde die Spaltenzahl reduziert und die Intensitäten der einzelnen  $m/z$ 's von  $m/z-0,5$  bis  $m/z+0,5$  aufsummiert, so dass eine Spalte pro Masse erhalten worden ist. Der erhaltene Wert entspricht nicht mehr dem Maximum des Ionenstroms und besitzt eine andere Einheit. Für eine quantitative Berechnung aus diesen Daten müsste eine Normierung mit der Zahl der Schritten ( $1 / 0,03$ ) innerhalb der Grenzen des Integrals gemacht werden. Daher wurden diese Daten nur noch für den qualitativen Nachweis eines entsprechenden Fragments verwendet. Des Weiteren wurden die Spalten der Ionenströme für  $m/z = 17, 18, 20$  und  $40$  auf Null gesetzt, da die Intensitäten aufgrund von Wasser und Argon sehr hoch waren ( $20$  entspricht dem  $m/(z+1)$ -Peak des Argons).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 ORR in 0,1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ /Tetraglyme

##### 3.1.1 Präparationen

Die Herstellung der 0,1 M Lösung gelingt nur mit einem leicht erhöhten Wassergehalt, da andernfalls die Löslichkeit zu gering ist. In einem 50 mL Messkolben werden etwa 30 mL Tetraglyme vorgelegt und anschließend 1,116 g Magnesiumperchlorat ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ) eingewogen. Der Kolben wird bis knapp unter der Markierung aufgefüllt und anschließend so lange im Ultraschallbad stehen gelassen, bis sich alles gelöst hat. Dies kann viele Stunden dauern. Anschließend wird der Kolben bis zur Markierung aufgefüllt. Die anschließende Bestimmung des Wassergehalts liefert üblicherweise Werte um 1000 ppm.

Die Herstellung des 0,03 M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ /Tetraglyme Elektrolyten erfolgt mit getrocknetem  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . Dazu wird dieses bei vermindertem Druck auf 175 °C für mindestens 6 h bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Während der Trocknung wird das Pulver mit einem Magnetrührer vorsichtig gerührt. In der Glovebox wird in einen Schlenkkolben 50 mL Tetraglyme gegeben und anschließend unter Rühren langsam mit 0,335 g  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  versetzt. Die Lösung wird gerührt, bis sich alles gelöst hat. Bei Bedarf kann im Ultraschallbad auf 80 °C erwärmt werden.

##### 3.1.2 Messungen

In Abb. 25 ist die Messung eines sauerstoffgesättigten 0,1 M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ /Tetraglyme Elektrolyten mit Gold als Arbeitselektrode dargestellt, wobei der schwarze Zyklus der erste mit dieser Elektrode ist. Es ist zu beobachten, dass es ab einem Potential von etwa -1 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  zu einer leichten Sauerstoffreduktion kommt. Der Faraday'sche Strom ist im Vergleich zum Ionenstrom für  $m/z = 32$  so groß, dass dieser nicht nur durch die Sauerstoffreduktion zustande kommen kann. Dies führt zu deutlich erhöhten Elektronenzahlen für die Sauerstoffreduktion, woraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei nur um eine Nebenreaktion handelt. Dies wird durch den Anstieg von  $m/z = 28$  bestätigt, was auf mögliche Ethen-Entwicklung aufgrund von Lösemittelzersetzung zurückzuführen ist.

In Abb. 26 ist derselbe Elektrolyt dargestellt, wobei hier der Wassergehalt möglichst geringgehalten worden ist. Allerdings ist dadurch die Löslichkeit (ca. 30 mMol) von  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  begrenzt. Der Stromfluss ist deutlich niedriger. Flüchtige Produkte bei den entsprechenden  $m/z$ 's konnten nicht nachgewiesen werden.

Im Vergleich dazu sind in Abb. 27 drei Zyklen eines 0,1 M  $\text{KClO}_4$ /Tetraglyme Elektrolyten dargestellt. Zunächst wurde im Argon gesättigten Elektrolyten zwecks Kontrolle gezykelt. Wie erwartet sind in den entsprechenden Massen bei  $m/z = 32$ , 44 und 18 keine Signale zu sehen.

Im sauerstoffgesättigten Elektrolyten sind zwei Messungen dargestellt, beginnend mit einem Elektrolyten, welcher 10 ppm H<sub>2</sub>O enthält. Anschließend wurde der Wassergehalt durch die Zugabe von wasserhaltigem Elektrolyten auf 1000 ppm erhöht. Die Zugabe von reinem Wasser war nicht möglich, da die benötigten Mengen zu gering waren. Bei der Bestimmung der Elektronenzahl pro Sauerstoffmolekül führte dies in beiden Fällen zu einem Wert von einem Elektron, was mit der Bildung vom Superoxid erklärt wird. Dem Wasser kann hier ein positiver Effekt auf die Sauerstoffreduktion in diesem Elektrolyten zugeschrieben werden, da die Menge an reduzierten Sauerstoff etwa dreimal so groß ist. Das starke Rauschen für m/z = 18 im grünen Zyklus ist auf den erhöhten Wassergehalt zurückzuführen. Die Basislinienkorrektur für m/z = 18 beträgt für 50 ppm H<sub>2</sub>O etwa 2,6 nA und für 1000 ppm etwa ein 45 nA.

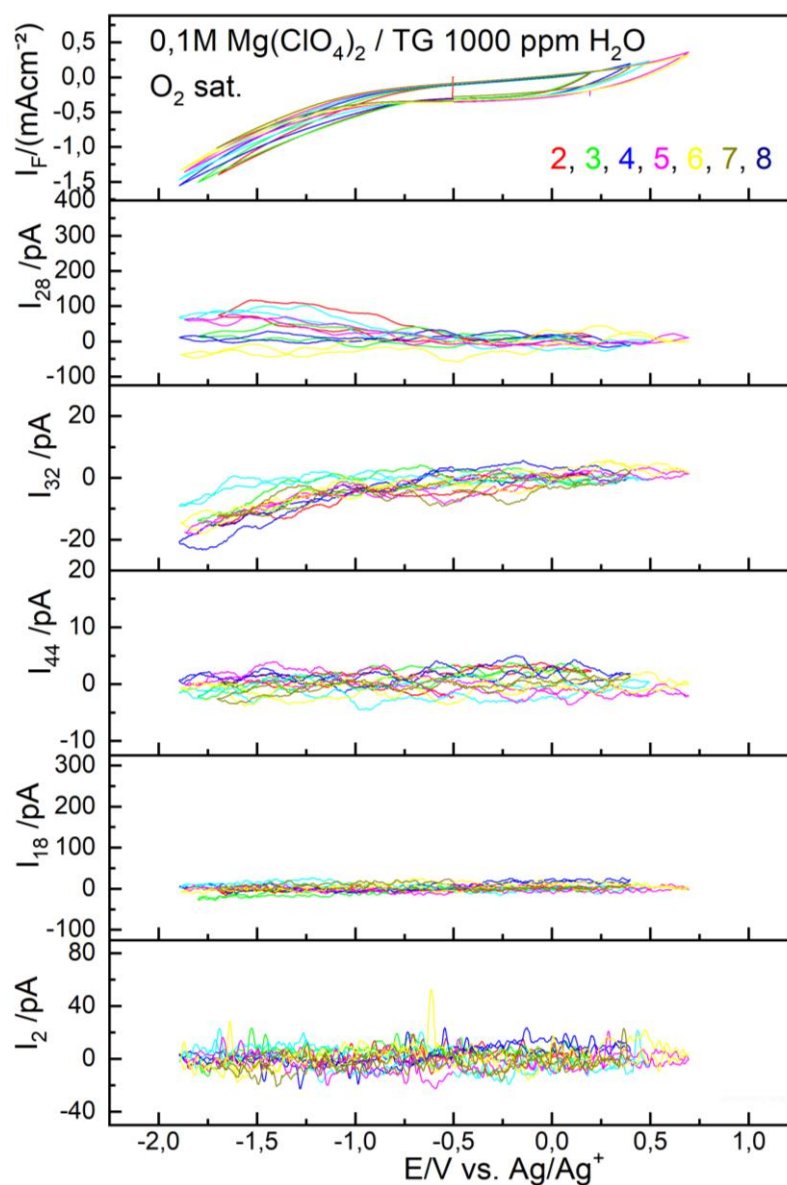


Abb. 25: 0,1 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran;  $\nu = 10 \text{ mV/s}$ ;  
1000 ppm H<sub>2</sub>O; O<sub>2</sub> sat. (Cyclus 1 Ar sat.)

Beim Vergleich der Messungen in Magnesium haltigen Elektrolyten mit dem Kalium haltigen Elektrolyten ist zu erkennen, dass die Sauerstoffreduktion im Fall vom Magnesiumsalz mit starken Nebenreaktionen einhergeht.

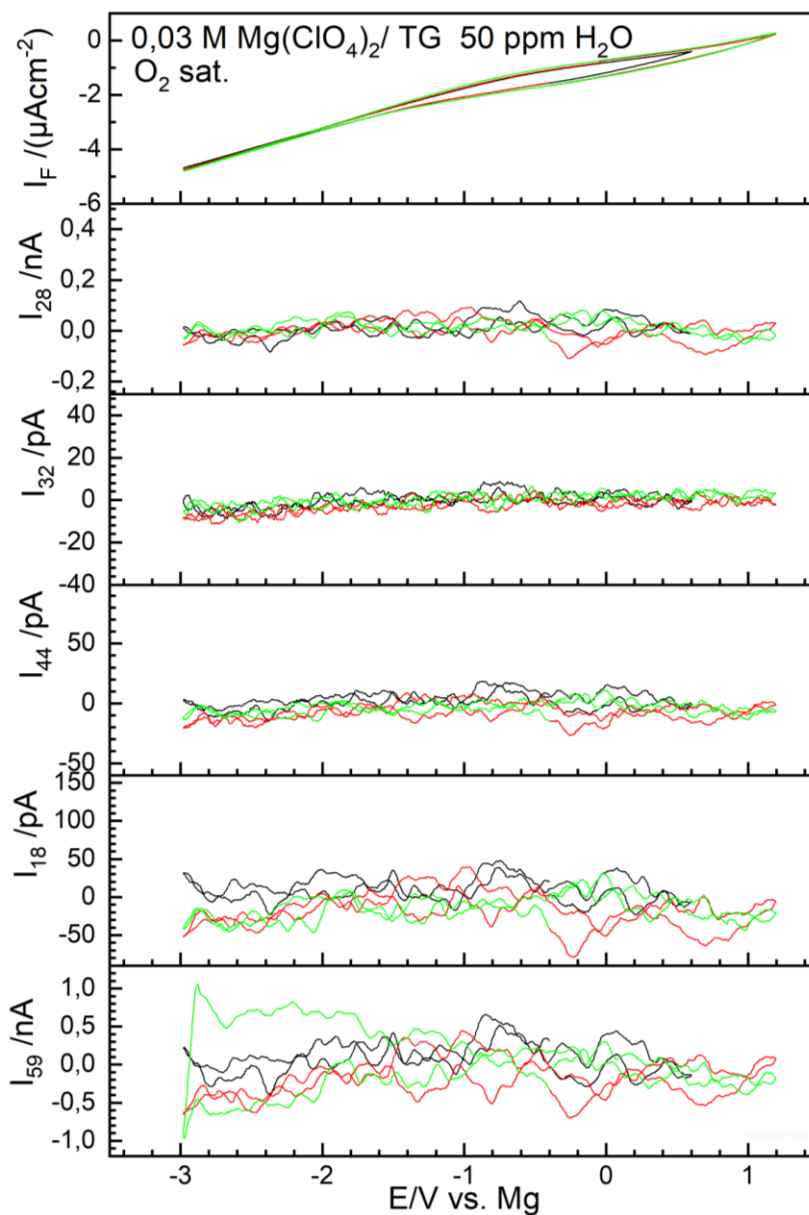


Abb. 26: 0,03 M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran;  $v = 10 \text{ mV/s}$ ;  
 50ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{O}_2$  sat.

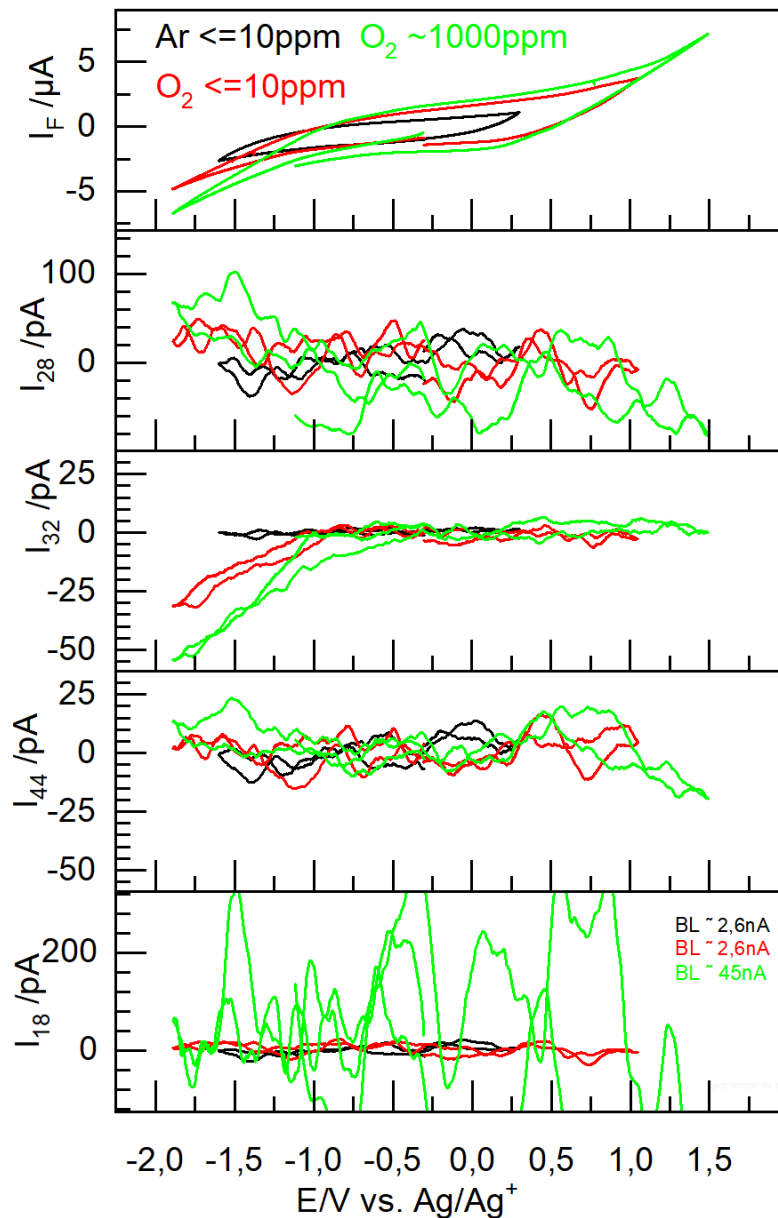


Abb. 27: 0,1 M KClO<sub>4</sub>/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran;  $v = 10 \text{ mV/s}$ ; O<sub>2</sub> sat.  
Für  $m/z=18$  sind zusätzlich die Untergrundkorrekturen angegeben.

### 3.2 Mg-Abscheidung in 0,1 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Propylen-Carbonat

Magnesiumperchlorat ist im trockenen Zustand nur in wenigen Lösemitteln löslich. Eines davon ist PC, weshalb Versuche zur Magnesiumabscheidung durchgeführt worden sind. Gleichzeitig ist das Lösungsmittel PC ein gängiges Lösungsmittel in Li-Luft Batterien.

#### 3.2.1 Präparation

Etwa 200 mL PC werden in einem 500 mL Messkolben vorgelegt und 11,16 g getrocknetes Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> unter Rühren zugegeben. Der Kolben wird bis zur Markierung auf 500 mL

aufgefüllt. Von dem Elektrolyten wird mittels Karl-Fischer-Titration der Wassergehalt bestimmt. Dieser lag bei 30 ppm H<sub>2</sub>O.

### 3.2.2 Messungen

In Abb. 28 sind vier aufeinander folgende Zyklen eines Magnesiumperchlorat/PC - Elektrolyten mit 30 ppm Wassergehalt dargestellt, wobei der schwarze Zyklus der erste mit einer frischen Elektrode ist. Es ist zu sehen, dass in kathodischer Richtung ab einem Potential von 0 V gegen Magnesium zu einem Anstieg des Ionenstroms für m/z= 2, 26, 27 und 41 kommt. Im schwarzen Zyklus ist ein Prepeak zu sehen, welcher mit einem früheren Anstieg des Signals für Wasserstoff korreliert. Etwa 10 % des Faraday'schen Stroms resultiert hier aus der Wasserstoffentwicklung, was aufgrund der rechnerisch 20 Elektronen pro H<sub>2</sub> Molekül geschlossen wird, wenn die gesamte Ladung in die Berechnung eingeschlossen wird.

In Tab. 2 sind die relativen Intensitätsverhältnisse eines EI Massespektrums für Propan und Propen gegeben und werden mit denen aus der Messung verglichen, welche während der Reduktion detektiert worden sind. So taucht in der Messung bei m/z = 29 kein Signal auf. Da dieses aber das intensivste Signal von Propan ist, kann die Entstehung als Hauptprodukt ausgeschlossen werden. Im Fall von Propen ist m/z = 41 das intensivste Signal, so wie in der Messung auch. Die anderen Massen stimmen ebenso gut überein. Für m/z = 40 ist ein Vergleich nicht möglich, da aufgrund der Argon-Spülung dieses Signal so intensiv ist, dass die Ionenströme durch die entsprechenden Fragmente nicht detektierbar sind. Ein möglicher Zerfallsmechanismus ist in Abb. 29 dargestellt. Das dabei entstehende Carbonat lagert sich auf der Elektrode ab und führt in späteren Zyklen im oxidativen Bereich anfangs zu einer erhöhten Bildung von Kohlenstoffdioxid.

Tab. 2: Relative Intensitäten während der Reduktion.

	26	27	28	29	40	41	43
I <sub>rel</sub> Propan	9	42	59	100	3	14	23
I <sub>rel</sub> Propen	11	39	1	-	30	100	2
Mes red	14	40	-	-	rauschen	100	-

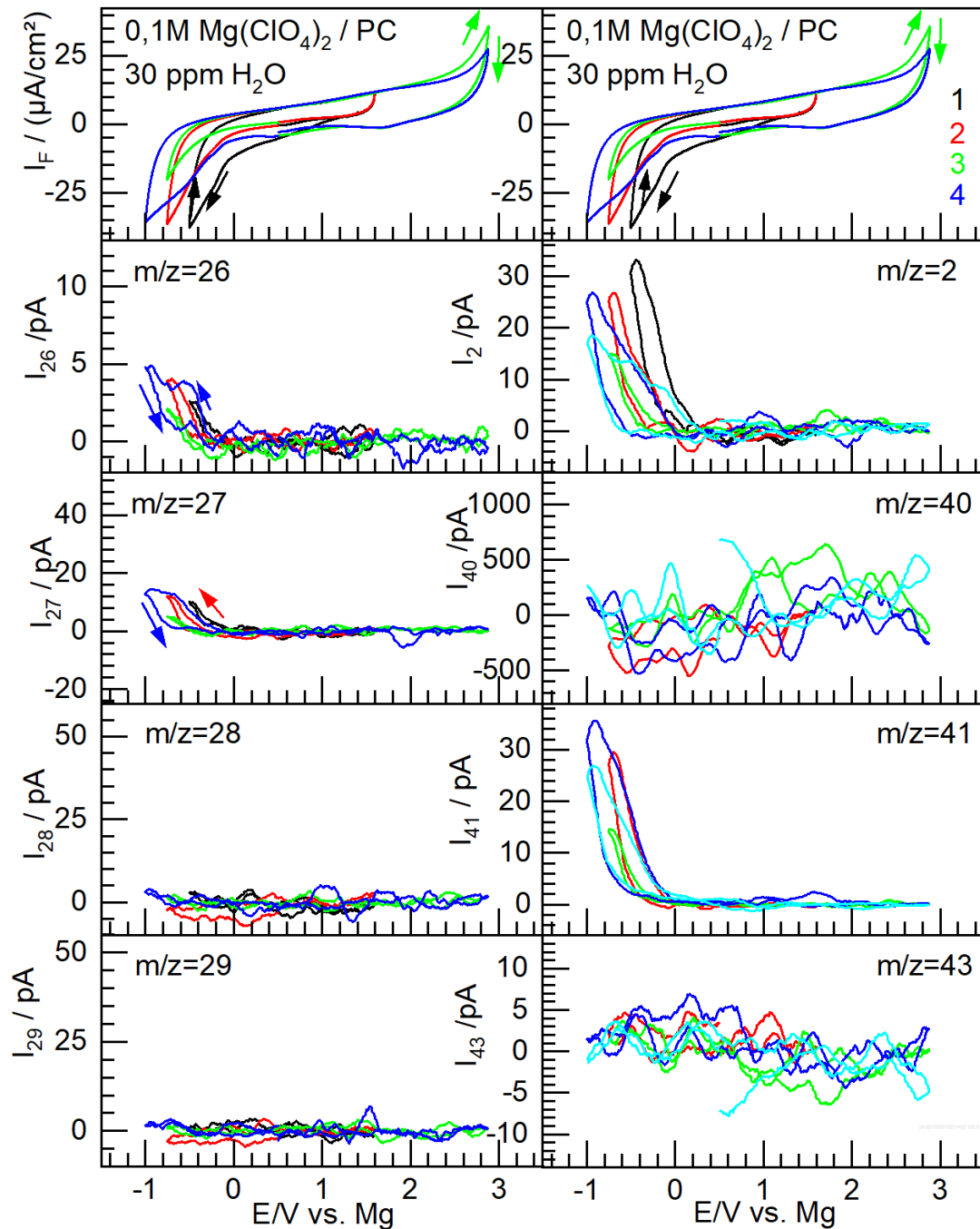


Abb. 28: Vier aufeinander folgende Zyklen eines 0,1 M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$ -Elektrolyten auf Au-sputtered Teflon Membran;  $v=10 \text{ mv/s}$ .

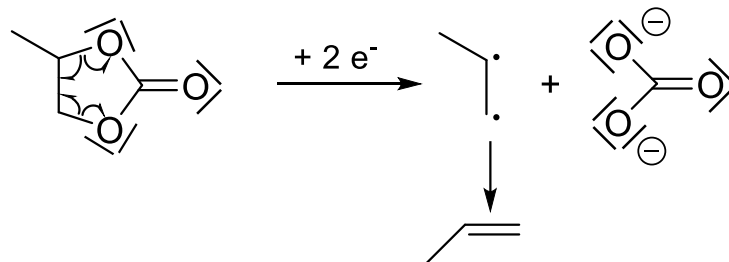


Abb. 29: Mechanismus der reduktiven Zersetzung von PC<sup>[74]</sup>.

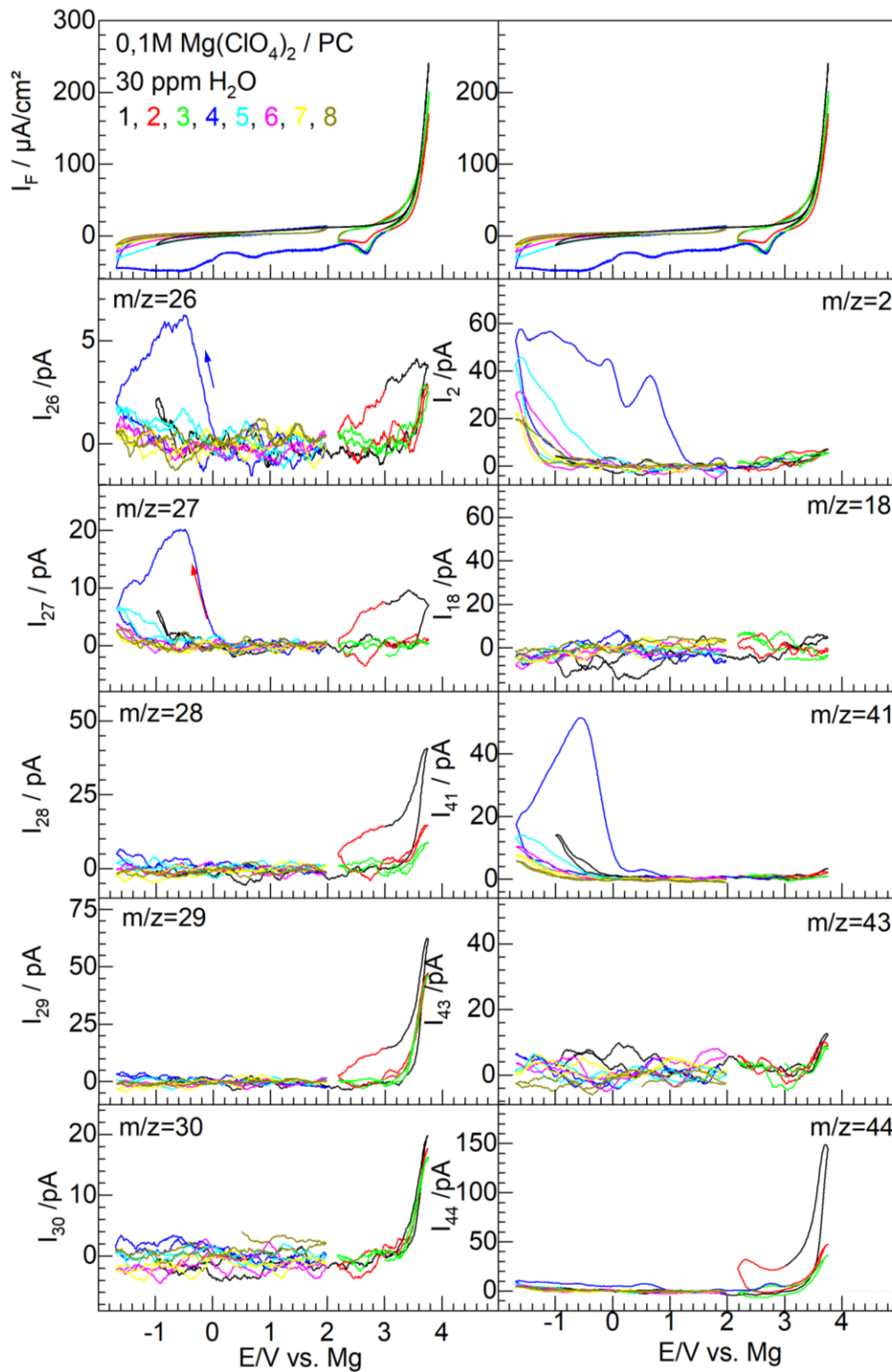


Abb. 30: Folgezyklen von Abb. 28 der 0,1 M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$ -Elektrolyten auf Au-sputtered Teflon Membran;  $v=10$  mv/s. Anfangs im Oxidativen Bereich (schwarz, rot, grün) anschließend im Reduktiven Bereich (blau, cyan, magenta, gelb).

In Abb. 30 sind die direkten Folgezyklen der in Abb. 28 gezeigte Messung dargestellt. Oberhalb von einem Potential von 3,2 V vs. Mg kommt es zu einer starken  $\text{CO}_2$  Entwicklung. Diese entsteht durch das zuvor abgeschiedene Carbonat, welches jetzt oxidiert wird. Ebenso



ist zu sehen, dass im schwarzen Zyklus das Signal für  $m/z = 28$  doppelt so hoch ist, wie in den Folgezyklen, analog zur  $m/z = 44$ , was einem Fragment des  $\text{CO}_2$ 's zugeschrieben wird. Für die Massen  $m/z = 26, 27, 28, 29$  und  $30$  sind ebenfalls Signale im oxidativen Bereich vorhanden (welche für  $m/z = 28$  und  $29$  ( $^{13}\text{C}$ -Signal) mit Fragmenten von  $\text{CO}_2$  überlagert sind). Diese konnten keiner einzelnen flüchtigen Verbindung zugeordnet werden.

Leggese et al. führte hierzu DFT Studien durch<sup>[75]</sup>. Dabei wurde der in Abb. 32 dargestellte oxidative Reaktionsmechanismus bei Anwesenheit von Perchlorat vorgeschlagen. Bei dieser Reaktion entsteht das 2-Oxopropyl-radikal und die flüchtigen Komponenten Perchlorsäure und  $\text{CO}_2$ .

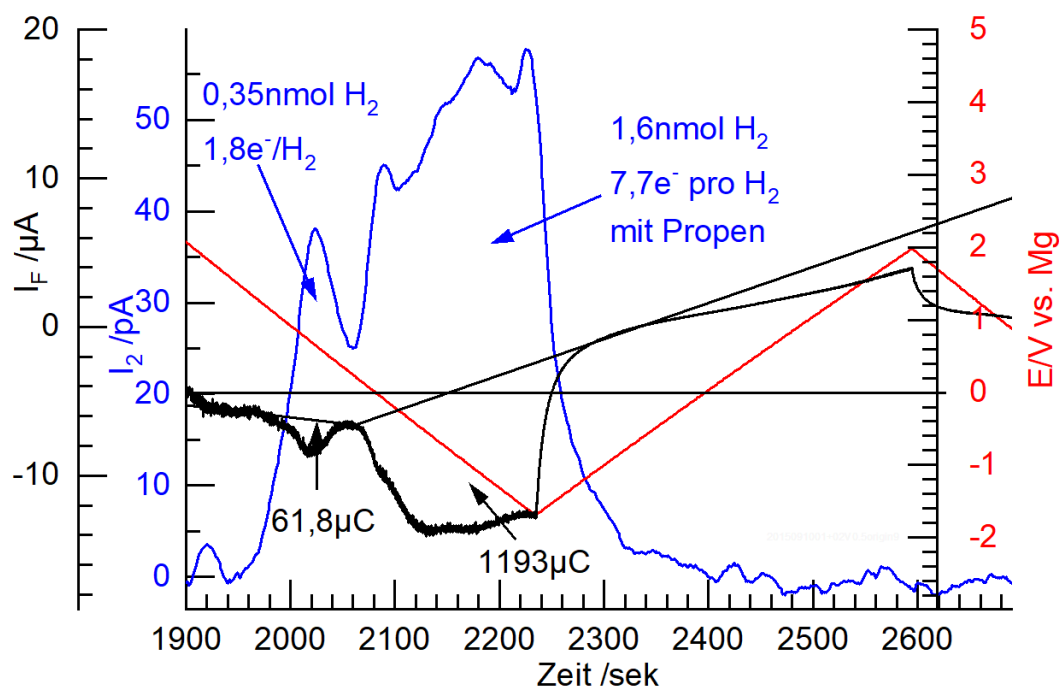


Abb. 31: Bestimmung der Elektronenzahlen pro  $\text{H}_2$ -Molekül. Auftragung des blauen Zyklus aus Abb. 30 gegen die Zeit.

Beim Kontrollversuch wird erneut in den reduktiven Bereich gezykelt, wobei die Signale für den ersten Zyklus in diesem neuen Potentialbereich besonders intensiv sind (blaues CV, Abb. 30). Die Signale für Propen sind erneut vertreten. Lediglich für  $m/z = 2$  taucht ab  $1,1\text{ V vs. Mg}$  in kathodischer Richtung ein neues Signal auf. Die Elektronenzahl für dieses Signal liegt bei  $1,8$  Elektronen pro  $\text{H}_2$  Molekül (Abb. 31 bei  $t = 2030$  sek), woraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei um reine Wasserstoffentwicklung handelt. Der Strom wurde dazu korrigiert, um nur die korrespondierende Ladung mit  $61,77\mu\text{C}$  aus dem Peak zu erhalten. Dies ist in Abb. 31 dargestellt. Die weitere Wasserstoffentwicklung ist mit Propen-Entwicklung überlagert, was in zu hohen Elektronenzahlen von  $7,7e^-$  pro  $\text{H}_2$  resultiert.

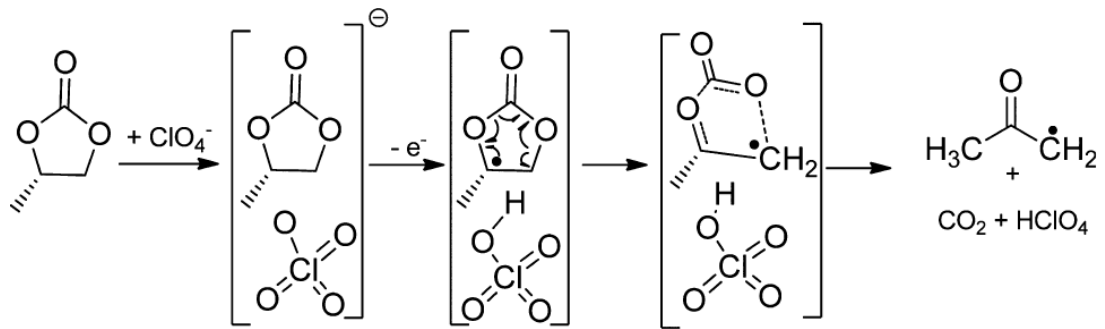


Abb. 32: Oxidative Zersetzung von PC unter dem Einfluss von Perchlorat<sup>[75]</sup>.

### 3.3 0,1M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/PC mit Grignard

Um Restwasser im Elektrolyten zu entfernen wurde ein internes Trocknungsmittel hinzugegeben. Hierfür bieten sich Grignard-Verbindungen an, da diese unter Bildung von Wasserstoff, einem Alkan und Magnesiumhydroxid mit Wasser reagieren und dieses dadurch entfernt wird. Die Wahl fiel hier auf den *tert*-Butyl-Grignard, da der sterisch anspruchsvolle Rest keine nucleophile Additionsreaktion am Carbonyl Kohlenstoff des Propylencarbonats eingeht.

#### 3.3.1 Präparation

Es wurde derselbe Elektrolyt verwendet, wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben verwendet.

Um die benötigte Menge des Grignards zu bestimmen, wird die vorhandene Stoffmenge an Wasser berechnet. Diese ergibt sich aus Gl. 4, mit  $p$  in ppm,  $V$  in mL und  $\rho$  in g/mL.

$$n_{H_2O} = \frac{p \cdot V \cdot \rho}{1,8 \cdot 10^7} \quad \text{Gl. 4}$$

Es wird dieselbe Stoffmenge an *tert*-BuMgCl benötigt, um Wasser zu entfernen (Gl. 5). Die entsprechende Menge wurde in Form einer 2 M *tert*-BuMgCl/Et<sub>2</sub>O Lösung hinzugegeben. Da das benötigte Volumen für einen 20 mL Ansatz bei nur 0,012 mL liegt, wurde ein deutlicher Überschuss mit etwa 0,15 mL hinzugegeben. Nach einem Tag rühren wurde ein Unterdruck angelegt um Diethylether und Isobutan zu entfernen.



#### 3.3.2 Messungen

Im Vergleich zur Grignard freien Messung ist in Abb. 34 eine Potentialverschiebung für den Stromfluss in kathodischer Richtung zu sehen. Der Stromanstieg startet erst bei einem 1,5 V niedrigeren Potential im Vergleich zur Grignard freien Messung. Zunächst einmal liegt die Vermutung nahe, dass es aufgrund der Zugabe der Grignard-Verbindung nur zu einer Potentialänderung der Referenzelektrode kommt. Daher wurde eine Vergleichs-Messung

durchgeführt, welche in Abb. 33 gezeigt ist. Das Potential der Magnesiumelektrode wurde gegen das Potential einer Silber-Referenzelektrode gemessen. Dabei wurde festgestellt, dass es bereits ohne Zugabe von anderen Chemikalien zu Schwankungen des Potentials in der Größenordnung von etwa 400 mV über einen Zeitraum von 9 Stunden kommt, was allerdings deutlich länger ist, als der Zeitraum der Messung selbst. Die Zugabe der Grignard-Verbindung führte zu einer schnellen Potentialabnahme von etwa 300 mV. Anschließend war das Potential über einen Zeitraum von etwa 4 Stunden in einem Potentialbereich von plus minus 100 mV stabil. Der Unterschied von 1,5 V im Vergleich zur Grignard freien Messung kann somit nicht nur durch die Änderung des Referenzpotentials begründet werden.

Der Stromanstieg in kathodische Richtung ist in beiden Fällen zum großen Teil auf Wasserstoffentwicklung zurück zu führen. Durch die Zugabe der Grignard-Verbindung ist die effektive Protonenkonzentration verringert worden, wodurch es zur deutlich späteren Wasserstoffentwicklung, bei über 1 V negativeren Potentialen kommt.

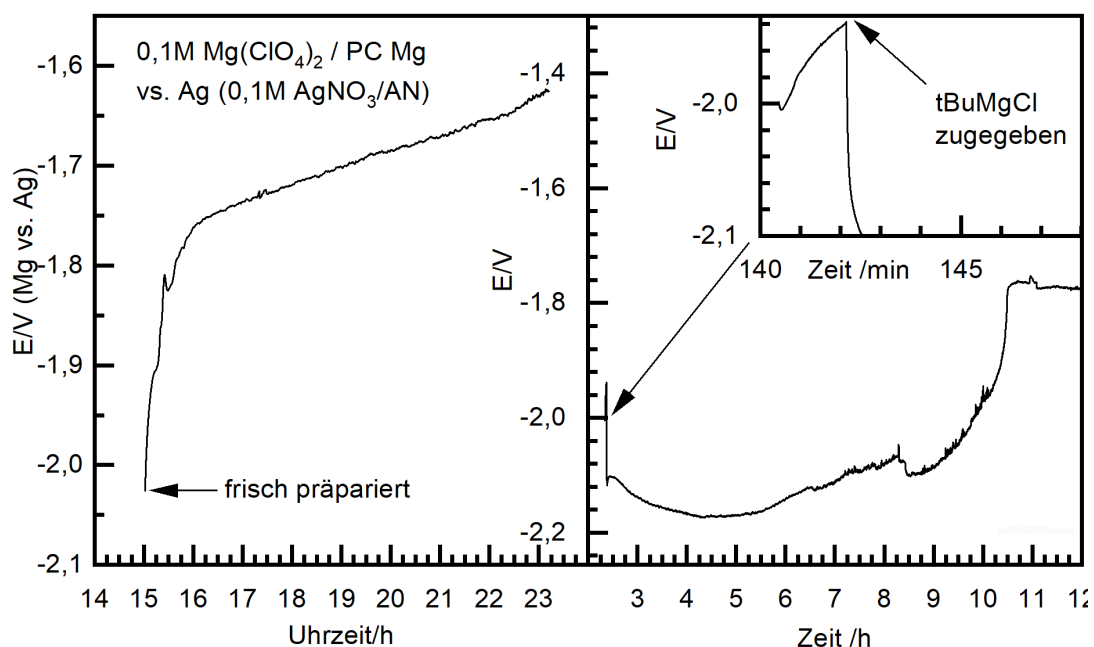


Abb. 33: Potentialdifferenz zwischen Ag und Mg.

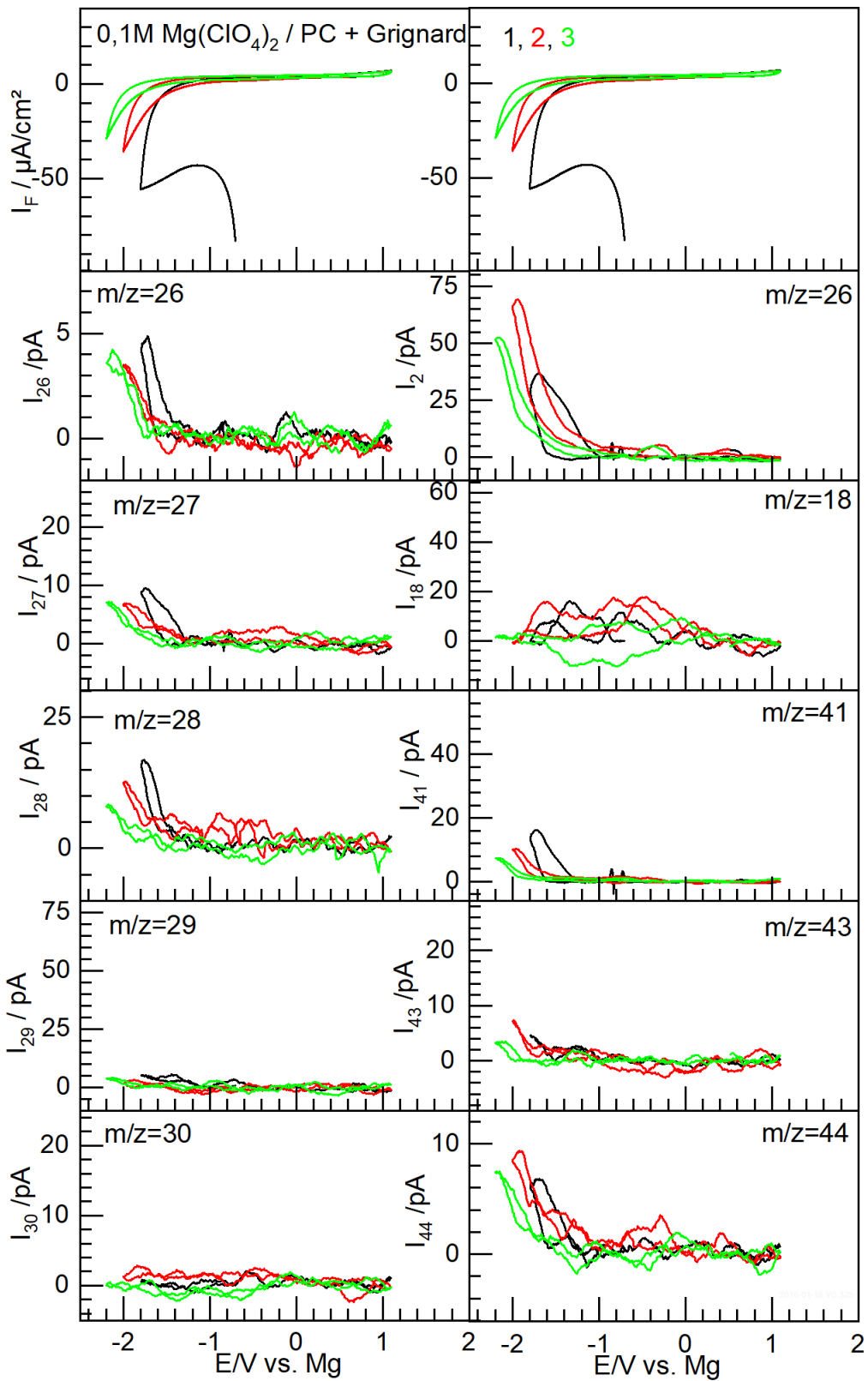


Abb. 34: 0,1 M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ /PC + tBuMgCl 15x Überschuss auf Au-sputtered Teflon Membran;  $v = 10 \text{ mV/s}$ .

### 3.4 0,5 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/Acetonitril Elektrolyt

In einer weiteren Messung wurde Mg als Arbeitselektrode verwendet. Hier wurde bewusst Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt, da bereits bekannt war, dass Propylencarbonat eine Passivierungsschicht ausbildet<sup>[21]</sup> (siehe auch Abb. 59).

#### 3.4.1 Präparation

In einen Schlenkkolben wurde in der Glovebox Acetonitril ultradry über Molsieb gegeben. Unter Rühren sind 5,58 g sorgfältig getrocknetes Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Abschnitt 3.2.1) hinzugefügt worden. Es wird bis zur vollständigen Auflösung gerührt.

#### 3.4.2 Messung

Ein 0,5 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / Acetonitril Elektrolyt ist in einer Dreielektroden Anordnung mit einer Magnesium Arbeitselektrode, einer Magnesium Referenz und einer Magnesium Counterelektrode aufgebaut worden. Durch wiederholte Magnesiumauflösung, wurde der Versuch unternommen, immer wieder eine aktive Fläche zu bilden, welche durch die Reaktion mit Wasser (Gl. 6) das vorhandene Restwasser entfernt. Der Restwassergehalt belief sich zu Beginn bereits auf nur 10 ppm.



Die vielen Schwierigkeiten, die die Magnesiumabscheidung aus gewöhnlichen Salzen mit sich bringt, wird auch auf möglicherweise vorhandenes Restwasser zurückgeführt, welches im Verdacht stand, die Mg Abscheidung zu verhindern. Daher wurde der in Abb. 35 dargestellte Versuch durchgeführt.

In Abb. 35 sind stabile CVs nach tausenden Zyklen dargestellt. In anodischer Richtung kommt es ab 0,25 V vs. Mg zu einem starken Stromanstieg, wie es auch zu erwarten ist. Dieser oxidative Strom entsteht aufgrund von Mg Auflösung. Somit löst sich auf Dauer die Mg-Arbeitselektrode auf. In den folgenden kathodischen Durchlauf konnte nur Doppelschichtladungsstrom festgestellt werden. Eine Magnesiumabscheidung kann hier daher ausgeschlossen werden.

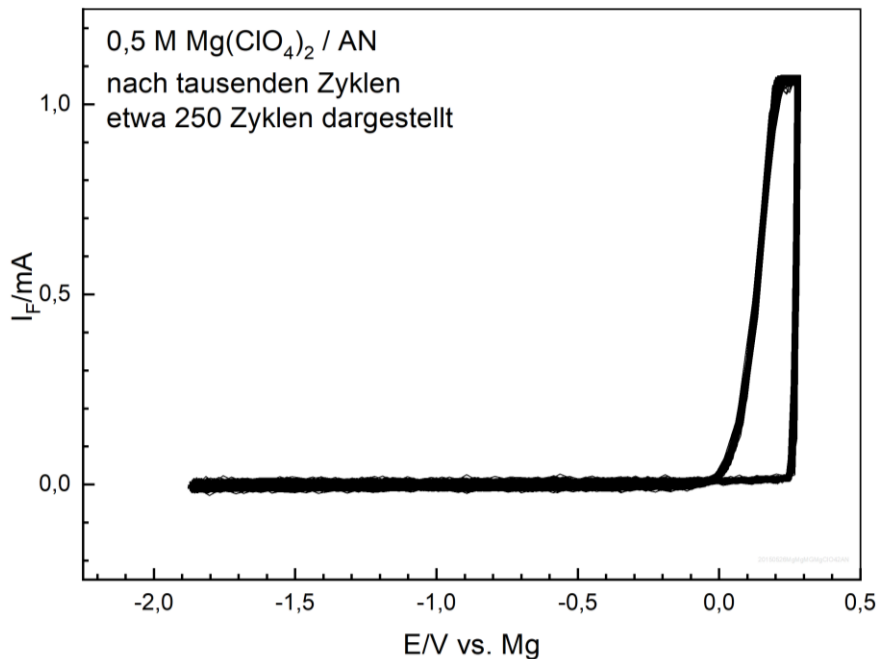


Abb. 35: 0,5 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>/AN mit Magnesium als Arbeitselektrode, Counter- und Referenzelektrode;  $v = 500 \text{ mV/s}$ .

### 3.5 Mg(TFSI)<sub>2</sub>/Tetraglyme mit und ohne 18-Krone-6

#### 3.5.1 Präparation

Mg(TFSI)<sub>2</sub> wird in einen Schlenkcolben mit Rührfisch gegeben. Unter Rühren und bei vermindertem Druck wird bis zur Gewichtskonstanz auf 175 °C getrocknet. 18-Krone-6 wird in einem Schlenkcolben ebenfalls mit Rührfisch gegeben. Unter Rühren und bei vermindertem Druck wird bis zur Gewichtskonstanz auf 50 °C getrocknet.

Für den 0,5 M Mg(TFSI)<sub>2</sub>/Tetraglyme Elektrolyten wurden 10 mL Tetraglyme mit 2,923 g des getrockneten Mg(TFSI)<sub>2</sub> versetzt.

Für den 0,5 M Mg(TFSI)<sub>2</sub> mit 18-Krone-6 versetzten Tetraglyme Elektrolyten, wurden 5 mL des zuvor angesetzten Elektrolyten mit 0,66 g getrocknetem 18-Krone-6 versetzt.

#### 3.5.2 Messung in 0,5 M Mg(TFSI)<sub>2</sub>/Tetraglyme

In Abb. 36 sind 8 aufeinander folgende Zyklen dargestellt. Die Reversibilität liegt knapp über 50 %. Im roten Zyklus wurde das untere Umkehrpotential (roter Pfeil) so gewählt, dass es zu keiner Magnesiumabscheidung kommt. Daher fließt fast nur Doppelschichtladung.

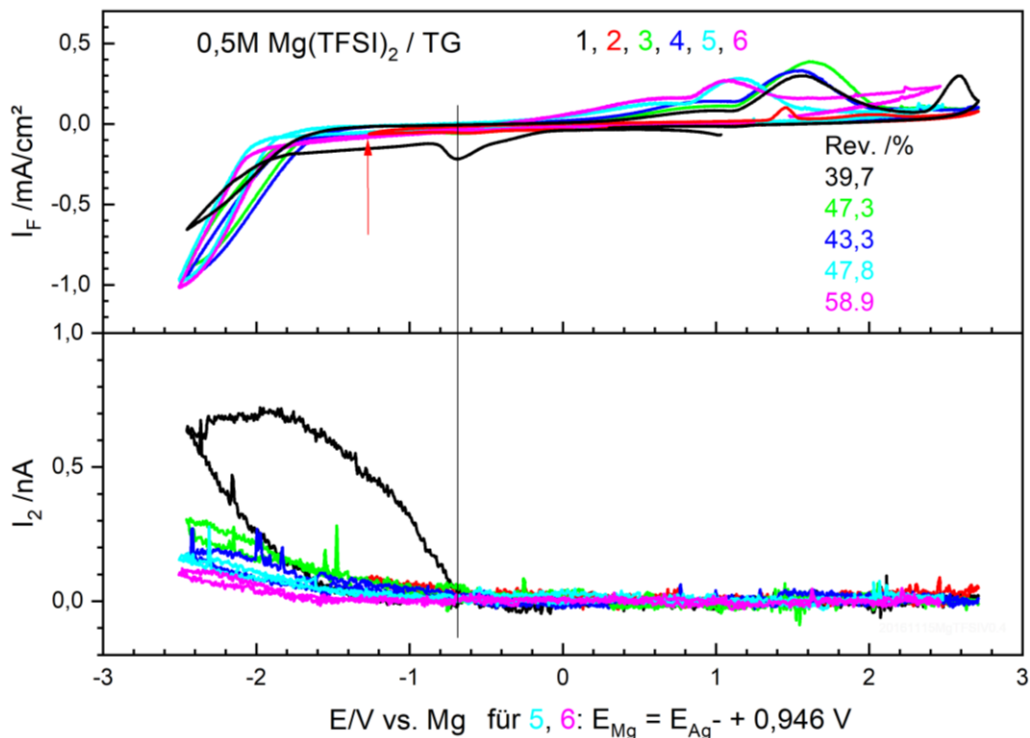


Abb. 36:  $H_2$ -Entwicklung in  $0,5M Mg(TFSI)_2/TG$  auf Au-sputtered Teflon Membran;  $v = 10 mV/s$ .  $H_2O \leq 10 ppm$ . Magenta und Cyan farbene Zyklen wurden gegen eine Silber - Ref. Vermessen. Das Potential wurde mit  $0,946 V$  in die Mg – Ref umgerechnet, da für diesen Messaufbau dann die Magnesiumabscheidung übereinander liegt.

Im Massenspektrometer konnte keine Potentialabhängigkeit für die Fragmente  $m/z = 25, 26, 27, 28, 29, 30, 40, 43, 44, 64, 69$  und  $133$  nachgewiesen werden. Für  $m/z = 2$  wurde eine Potentialabhängigkeit gefunden. Insbesondere eine Ethen Entwicklung findet nicht statt. Fukutsuka et al. führte ebenfalls Abscheidungsversuche in battery-grade  $Mg(TFSI)_2/Triglyme$  durch<sup>[56]</sup>. Dabei wurde erst ab etwas dem fünften Zyklus eine stabile Mg-Abscheidung und Auflösung gefunden. Gerade unter dem Aspekt, dass der Elektrolyt von Fukutsuka et al. noch  $100 ppm H_2O$  enthält, ist davon auszugehen, dass auch bei ihm in den ersten fünf Zyklen im kathodischen Bereich überwiegend Wasserstoff-Entwicklung stattfindet.

Die cyan und magenta farbigen Zyklen wurden gegen eine  $Ag/Ag^+$ -Ref gemessen. Als Elektrolyt wurde eine  $0,1 M AgNO_3/AN$ -Lösung verwendet. Der Potential-Shift liegt bei etwa  $1 V$ . Das Potential würde für die Grafik wieder auf die Mg-Referenzelektrode umgerechnet.

Im MSCV aus Abb. 36 ist ab einem Potential von  $-0,85 V$  vs. Mg im kathodischen Durchlauf Wasserstoffentwicklung zu sehen. Diese ist im ersten Zyklus am stärksten und nimmt in den folgenden deutlich ab. Die Wasserstoffentwicklung ist auf geringe Restwassermengen zurück zu führen. Da die gebildete Menge an  $H_2$  in den folgenden Zyklen deutlich abnimmt, ist davon auszugehen, dass der Wassergehalt sehr niedrig ist. Er liegt unterhalb der Nachweisgrenze des Karl Fischer Geräts. Höhere Gehalte führen zu einer konstanten

Wasserstoffentwicklung. Dies hatte sich bei den ersten Messungen mit diesem Elektrolyten gezeigt, da anfangs ungetrocknetes  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  verwendet worden ist, welches noch über 10% Kristallwasser enthielt.

In Abb. 37 ist der prozentuale Anteil der Ladung, die durch die Wasserstoffentwicklung entsteht, gegen das Potential aufgetragen. Im schwarzen Zyklus liegt dieser Anteil bei bis zu 40 %. Der andere Teil ist auf die Magnesiumabscheidung zurück zu führen. Dadurch ist es möglich, ein korrigiertes CV zu berechnen, aus welchem die Wasserstoffentwicklung rausgerechnet worden ist (Abb. 38). Dabei ist der Unterschied im ersten schwarzen Zyklus am größten. Dies äußert sich im Ausbleiben der linearen Stromzunahme. Die Reversibilität ohne Wasserstoffentwicklung liegt bei etwa 50 %. Nur im magenta farbigen Zyklus liegt die farrady'sche Reversibilität etwas höher. Der Grund hierfür liegt an den höheren Strömen bei 2 V vs. Ag + 0,946 V.

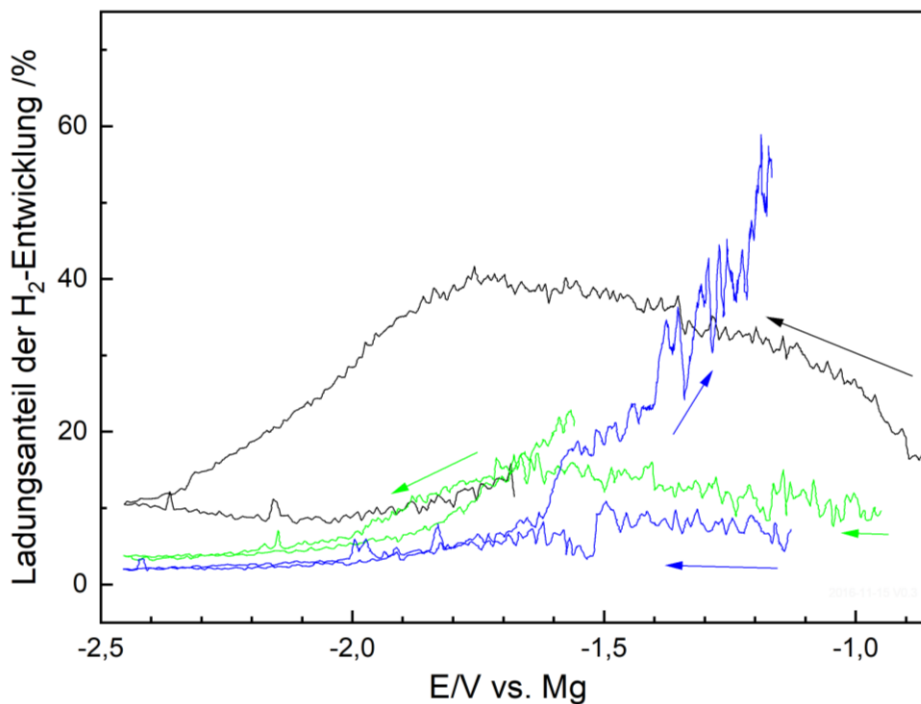


Abb. 37: Ladungsanteil der H<sub>2</sub>-Entwicklung.



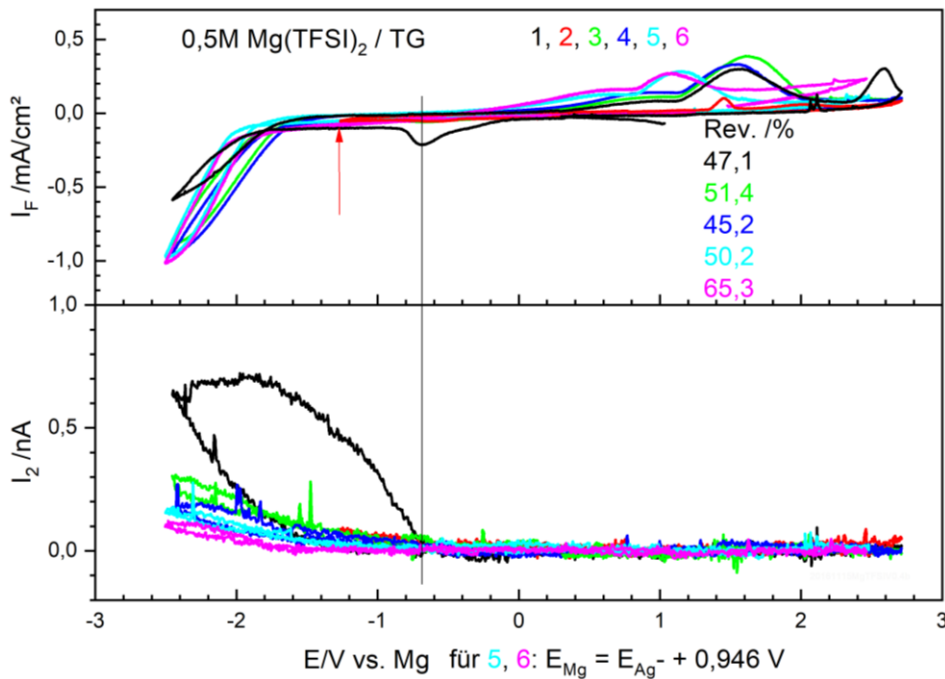


Abb. 38:  $H_2$  korrigiertes CV in 0,5 M  $Mg(TFSI)_2$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran.

### 3.5.3 Messung in 0,5 M $Mg(TFSI)_2$ /Tetraglyme mit 18-Krone-6

In Abb. 39 wurde der Elektrolyt nun zusätzlich mit 18-Krone-6 versetzt, sodass die Konzentration ebenfalls 0,5 molar war. Obwohl für einen THF basierten Elektrolyten bereits ein positiver Effekt durch den Kronenether publiziert worden ist<sup>[76]</sup>, trifft dies für Tetraglyme nicht zu. Die etwas höhere Wasserstoffentwicklung ist auf den leicht höheren Wassergehalt zurückzuführen, da hier der Kronenether selbst auch eine Quelle für Wasserverunreinigungen darstellt. Auch hier wurden keine Signale für andere zusätzliche Fragmente außer Wasserstoff gefunden.

In Abb. 40 ist der Anteil des Faraday'schen Stroms, der für die Wasserstoffentwicklung verantwortlich ist potentialabhängig aufgetragen. Zu sehen ist, dass im ersten Zyklus kurzzeitig bis zu 50 % des Stroms nur aufgrund der Wasserstoffentwicklung zustande kommen. Das herausrechnen der Wasserstoffentwicklung führt vor allem im ersten Zyklus zu einer Erhöhung der Reversibilität der einzelnen Zyklen (Abb. 41). Allerdings ist das Ergebnis immer noch zu gering, woraus geschlossen werden kann, dass dieser Elektrolyt, in dieser Form, so nicht für einen Akkumulator geeignet ist, insbesondere die hohen Überspannungen würden zu großen Leistungsverlusten führen.

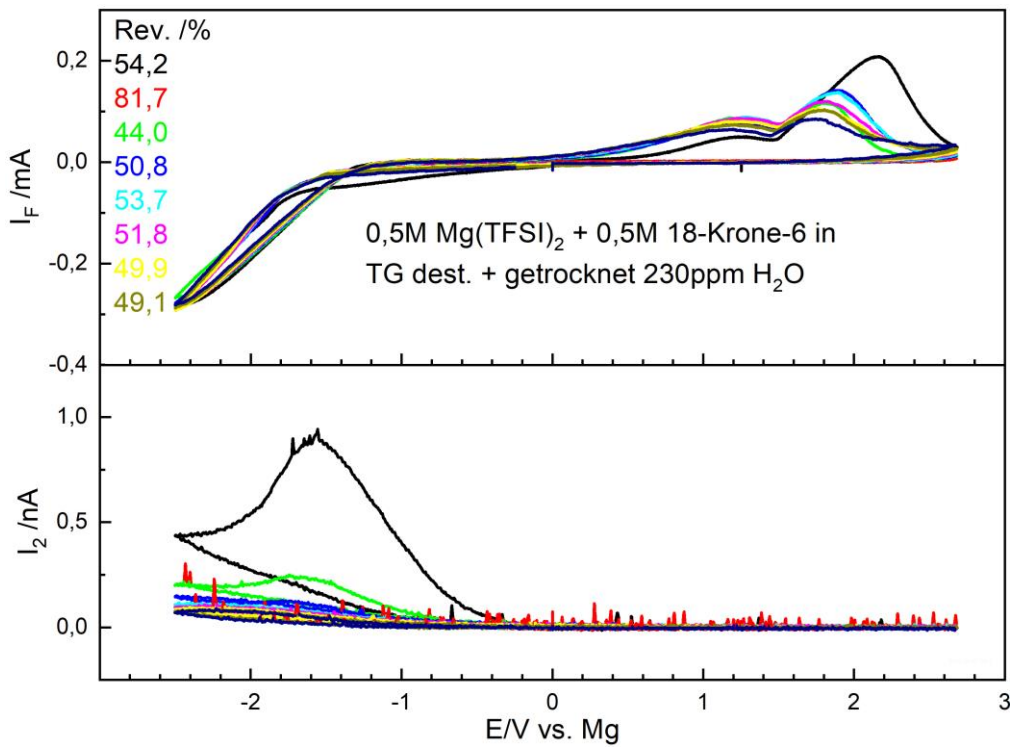


Abb. 39:  $H_2$ -Entwicklung in  $0,5M Mg(TFSI)_2 + 0,5 M 18-K-6/TG$  auf Au-sputtered Teflon Membran;  $v = 10 mV/s$ .

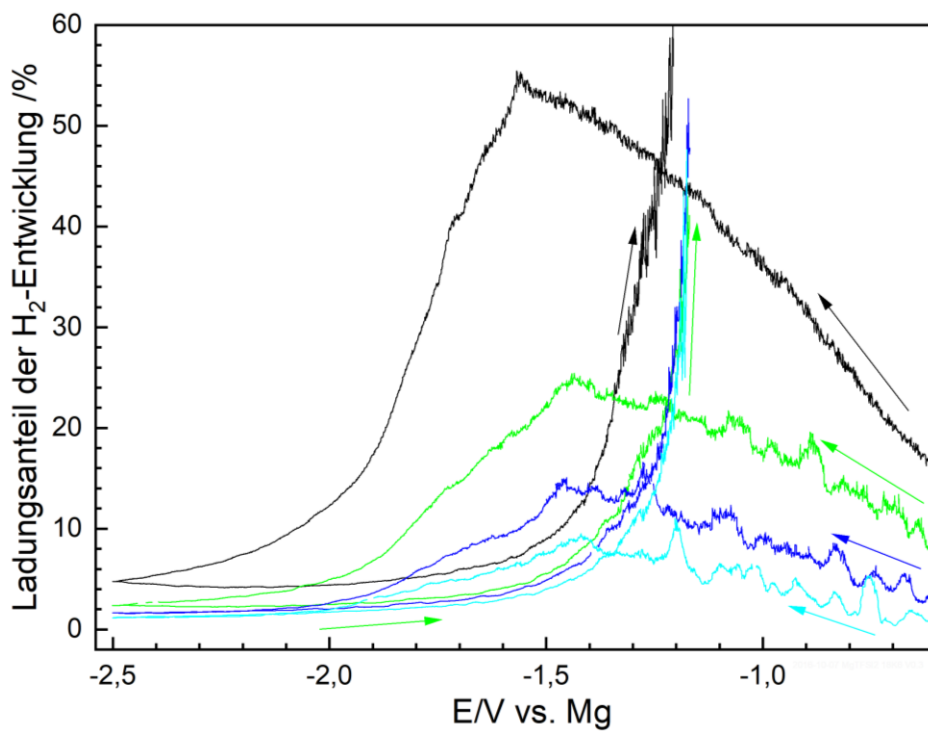


Abb. 40: Ladungsanteil der  $H_2$ -Entwicklung in  $Mg(TFSI)_2/18-K-6/Tetraglyme$ .

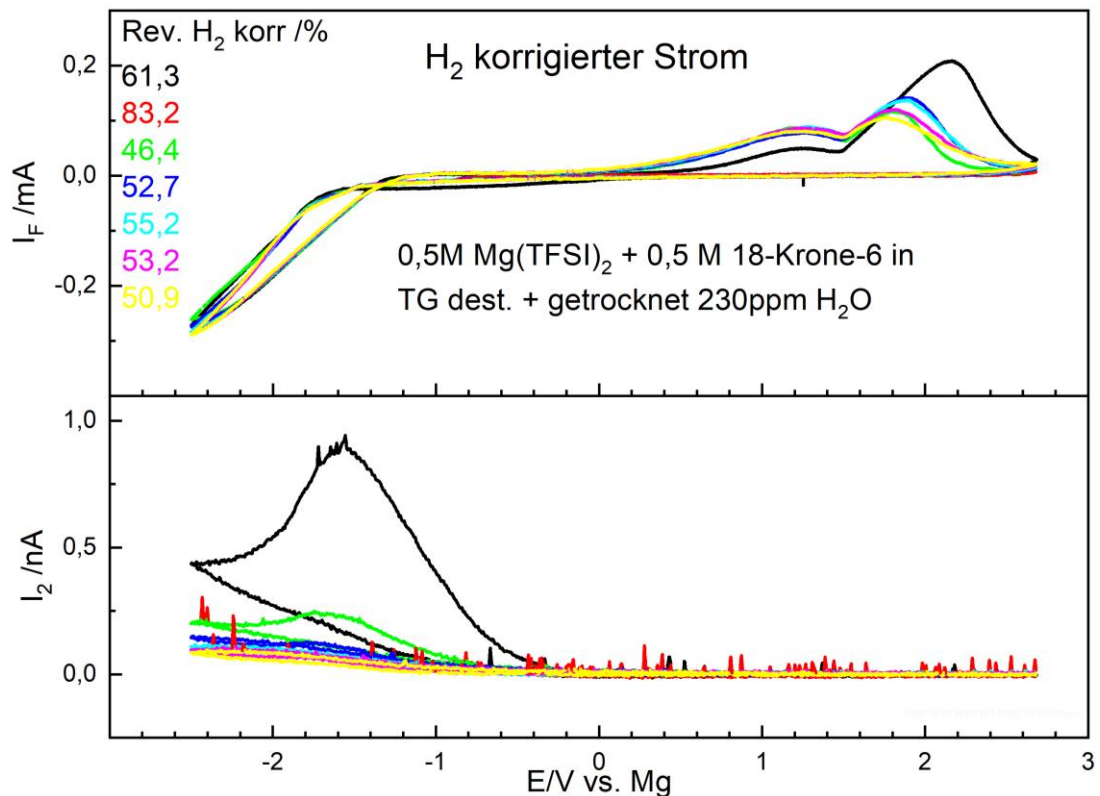


Abb. 41: H<sub>2</sub> korrigiertes CV in 0,5 M Mg(TFSI)<sub>2</sub>/18-K-6/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran.

Der positive Effekt durch den Kronenether konnte für Tetraglyme nicht reproduziert werden. Das zusätzliche Wasser durch den Kronenether führte zu einer stärkeren Wasserstoffentwicklung. Insgesamt ist die Farady'sche Reversibilität dieses Systems gering. Sagane et al. führten die geringe Reversibilität auf die Bildung von Dendriten zurück, welche in SEM-Aufnahmen gezeigt worden sind<sup>[76]</sup>.

### 3.6 Grignard / Tetraglyme

Grignard Verbindungen gehören zu den wenigen Magnesiumverbindungen, welche sich gut in Glymen und Ethern lösen lassen. Die reversible Magnesiumabscheidung wurde in diesem System bereits mehrfach gezeigt (siehe Kap. 1.5.2 ab Seite 21). Für genauere Untersuchungen des Abscheidungsprozesses und der Stabilität des Elektrolyten wurde hier die DEMS verwendet. Dabei soll untersucht werden, welche Zersetzungsprodukte gebildet werden und wie diese nach welchem Mechanismus gebildet werden.

#### 3.6.1 Präparation

Für die Magnesium-Abscheidung aus 2 M MgClEt/Tetraglyme Elektrolyten wurde ein bekanntes Volumen an Tetraglyme in einem Schlenkcolben in der Glovebox vorgelegt. Unter Rührung wurde dasselbe Volumen einer kommerziell erhältlichen 2 M MgClEt/THF-Lösung langsam zugegeben. An der Schlenklinie wurde anschließend das THF bei vermindertem

Druck entfernt. Der Unterdruck wurde ca. 1 h aufrechterhalten, nachdem keine Blasenbildung mehr sichtbar war.

Für die Magnesium-Abscheidung aus 2 M MgClMe/Tetraglyme Elektrolyten wurde ein bekanntes Volumen an Tetraglyme in einem Schlenkkolben in der Glovebox vorgelegt. Unter Rührung wurde dasselbe Volumen einer kommerziell erhältlichen 2 M MgClMe/Diethylether-Lösung langsam zugegeben. An der Schlenklinie wurde anschließend der Diethylether bei vermindertem Druck entfernt. Der Unterdruck wurde ca. 1 h aufrechterhalten, nachdem keine Blasenbildung mehr sichtbar war.

### 3.6.2 Messung

#### 3.6.2.1 Ethyl Grignard

In Abb. 42 sind mehrere Cyclen des Grignard-Systems 2 M MgClEt/TG dargestellt. In dieser Abbildung wird der Strom gegen das Potential des Potentiostaten, welches an die Zelle angelegt wird aufgetragen. Dabei ist vor allem im grünen Zyklus zu sehen, dass eine Gerade entsteht. Aus der Steigung der Geraden lässt sich der Elektrolytwiderstand abschätzen, welcher bei etwa 5 kΩ liegt.

Im kathodischen Durchlauf kommt es ab einem Potential von 0 V gegen Mg zur Magnesiumabscheidung. Mit steigendem Potential nimmer der Strom linear zu. Dies liegt ausschließlich an dem hohen Elektrolytwiderstand, welcher durch die geringe Menge an leitfähigen Ionen und dem speziellen Aufbau der klassischen Zelle gegeben ist. Die Ionen entstehen nur durch das Schlenk-Gleichgewicht. Der fließende Strom ist somit nur von einem Widerstand abhängig, was zu dem linearen Verlauf führt. Dies hat gleichzeitig zu Folge, dass das echte Potential, welches an der Elektrode anliegt, verfälscht ist. Da der Widerstand aus der Widerstandsgerade abgeschätzt werden kann, kann dieser aber berechnet werden (Abb. 42b).

Im anodischen Durchlauf nimmt der fließende Reduktionsstrom wieder linear ab und geht bei 0 V über in die Magnesiumauflösung, bis schließlich alles Magnesium aufgelöst ist. Das tatsächlich anliegende Potential ist aufgrund des hohen Elektrolytwiderstandes abhängig vom aktuell fließenden Strom. Je höher der Stromfluss, desto stärker wird das Potential nach dem Ohmschen Gesetz verringert. Das echte Potential kann mit Gl. 7 berechnet werden.

$$U_{true} = U_{pot} - i \cdot R \quad \text{Gl. 7}$$

So lange ausreichend Magnesium auf der Elektrode vorhanden ist, ist die Auflösungsgeschwindigkeit allein vom Elektrolytwiderstand abhängig.

Wenn sich alles Mg aufgelöst hat, fällt der Strom schnell ab und das Produkt aus  $i$  mal  $R$  wird abrupt kleiner. Dadurch erhöht sich das wahre Potential schnell, was zu einem Potentialsprung führt. Die hohen Potentiale führen zur oxidativen Zersetzung der Grignard-Verbindung. Dieser Fall tritt nur dann ein, wenn die Limits so gewählt worden sind, dass das Potentialfenster im anodischen Bereich größer ist und somit mehr Ladung für die Abscheidung als für die Auflösung fließen kann. Dies ist hier im roten und blauen Zyklus zu sehen.

Im oxidativen Bereich kommt es zu der Bildung von flüchtigen Zersetzungsprodukten, wenn das echte Potential  $U_{\text{true}}$  größer als 1,2 V vs. Mg ist. Allerdings muss hier auch festgehalten werden, dass dieser Wert abhängig vom Abstand zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode ist. So ist beispielsweise die gepunktete Messung eine Vergleichsmessung mit demselben Elektrolyten an einem anderen Tag. Aufbaubedingt kommt es zu kleinen Abweichungen im Abstand zwischen den Elektroden, was zu den unterschiedlichen Onset-Potentialen führt. Auch zu sehen ist, dass aus diesem Grund die Steigung der Geraden in Abb. 42 für die beiden Versuche unterschiedlich ist.

Bei dem grün dargestellten Zyklus wurde wegen der niedrigeren unteren Potentialgrenze wesentlich mehr Mg abgeschieden, welches anodisch nicht wieder vollständig aufgelöst wird. Dies führt zu dem linearen Verlauf, auch im Rücklauf. Selbst hohe Potentiale von 2 V werden durch das Produkt aus  $i$  und  $R$  kompensiert, sodass das wahre Potential, welches an der Arbeitselektrode anliegt, im Bereich von 0 V liegt und es somit zu keiner oxidativen Zersetzung des Elektrolyten kommt. Wenn ausreichend Mg vorhanden ist, folgt der gesamte Zyklus einer Geraden.

Im schwarz dargestellt Zyklus (Abb. 43) wurde das obere Limit so gewählt, dass es im Rücklauf zur quasi vollständigen Auflösung des Magnesiums kommt. Die Coulomb'sche Reversibilität liegt in diesem Zyklus bei 87,2 %. Beim Vergleich der kathodischen Richtung nach dem oberen Umkehrpotential ist im IR-korrigierten Verlauf (Abb. 43) dennoch eine weitere Potentialerhöhung zu sehen. Allerdings bleibt es trotzdem noch unter 1 V vs. Mg, weshalb keine Fragmente gebildet werden.

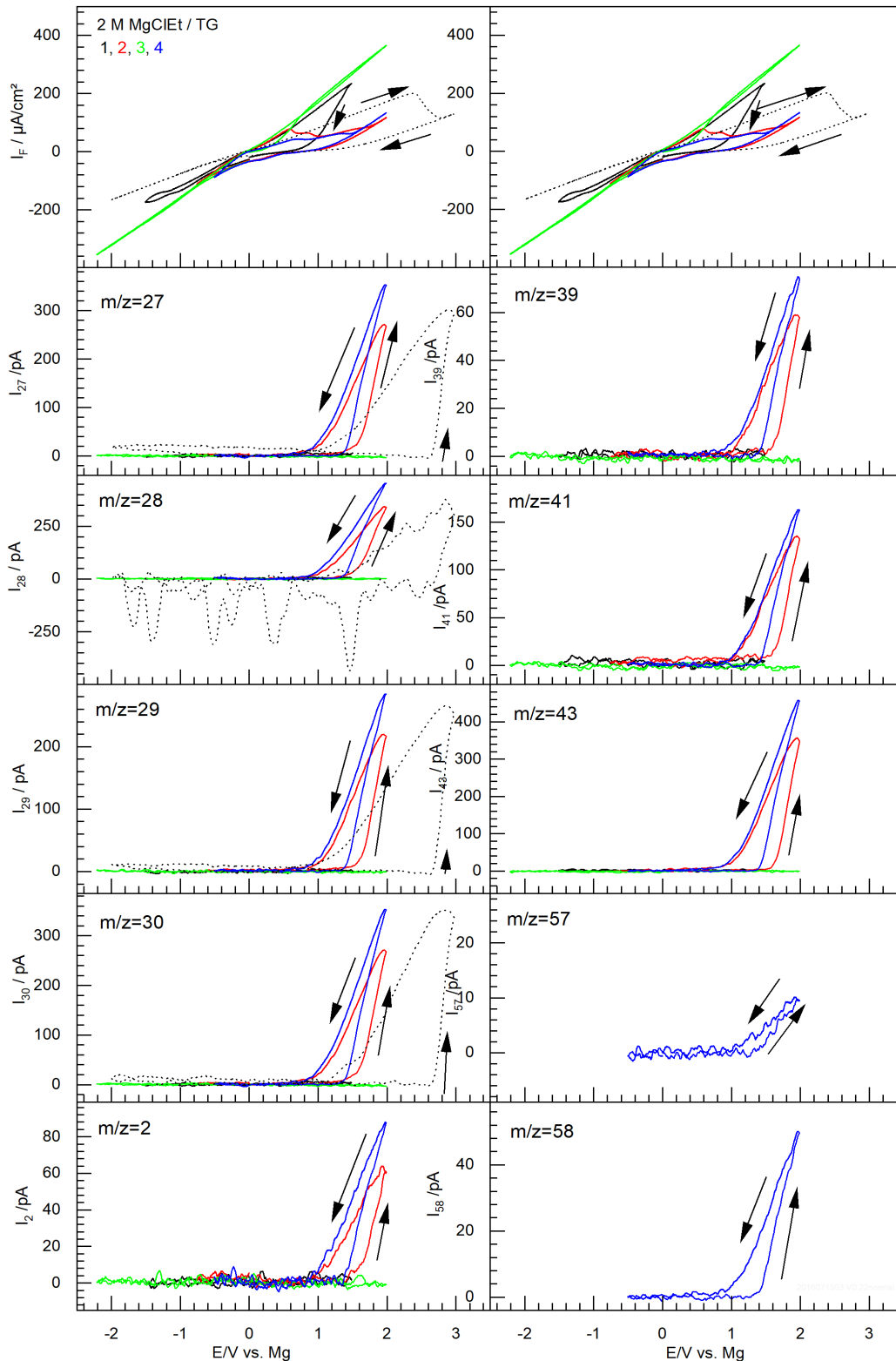


Abb. 42: 2 M MgClEt/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für  $m/z = 27, 28, 29, 30, 2, 39, 41, 43, 57, 58$ . originale Potentiale von  $-2,0\text{ V} - +3,0\text{ V}$ ;  $v = 10\text{ mV/s}$ . Schwarz: etwa gleich viel anodische und kathodische Ladung, blau und rot: mehr anodische Ladung was zu Zersetzungsprodukten führt, grün: großer Potentialbereich mit mehr kathodischer Ladung, daher keine Zersetzungsprodukte, schwarz gepunktet: Vergleichsmessung mit Zersetzungsprodukten.

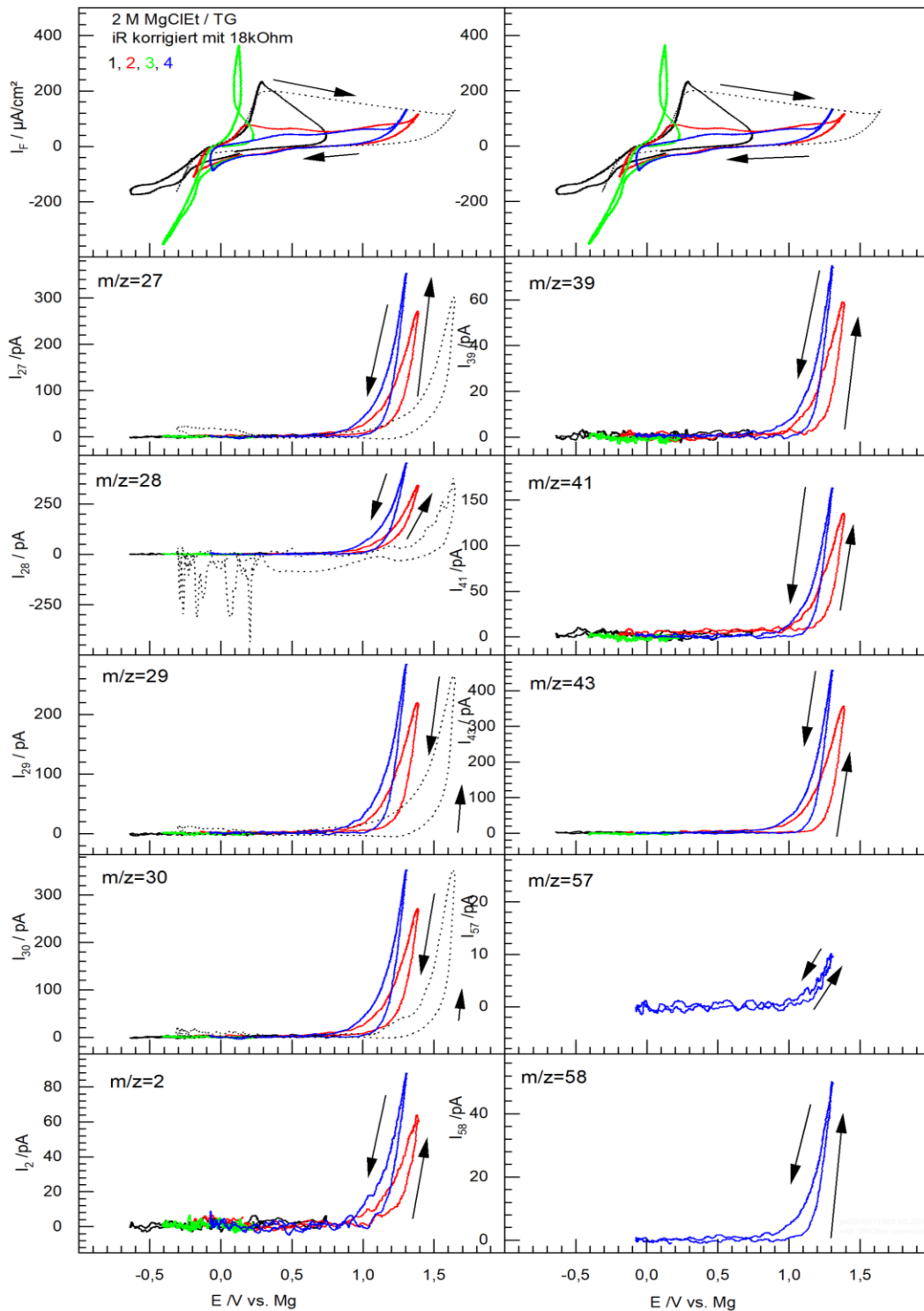


Abb. 43: 2 M MgClEt/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für  $m/z = 27, 28, 29, 30, 2, 39, 41, 43, 57, 58$ . Selben Messungen wie in Abb. 42 mit iR korrigierten Potentialen.

Tab. 3: Vergleich von NIST Intensitäten mit der Ethyl-Grignard-Messung in Aufzeichnungsreihenfolge; zwischen 43 und 2 wurde das Potential gemessen.

m/z	39	41	43	2	27	28	29	30	57	58
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	62,7	100,0	2,5	0,0	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	33,2	100,0	21,9	26,2	0,0	0,0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13,6	28,4	100,0	0,0	38,6	32,2	43,2	0,8	2,5	12,0
1-Buten	33,9	100,0	0,0	0,0	25,0	27,1	12,7	0,2	1,7	0,0
(E)-2-Buten	35,6	100,0	0,0	0,0	35,2	32,2	19,5	0,8	2,1	0,0
Messung blau	16,4	35,9	100	19,1	77	98,7	61,7	76,8	2,2	11,2

In Tab. 3 sind die relativen Intensitäten eines EI-Spektrum für Ethen, Ethan, Butan, 1-Buten und (E)-2-Buten gegeben. Zusätzlich ist die normierte Intensität für die gegebenen m/z's aus dem gemessenen Spektrum während der Oxidation bei 1,2 V vs. Mg (Abb. 43) aufgeführt. (Im Fall vom Ethen Spektrum zeigte sich, dass das Intensitätsverhältnis im Vergleich zu einer eigenen Messung nur geringfügig abwich, weshalb hier die NIST-Daten verwendet worden sind. Siehe Tab. 5 Seite 80.)

Bei dem Vergleich zwischen der Messung und den Nist-Daten können einzelne Verbindungen direkt ausgeschlossen werden. Die ungesättigten Alkanverbindungen besitzen bei m/z=30 bzw. m/z= 58 keine Intensität, weshalb deren Bildung als Hauptprodukt ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich liegt im Fall Buten der Molpeak bei m/z=41, in der Messung allerdings bei m/z=43. Somit ist sicher festgestellt, dass es im oxidativen Bereich zu Bildung von Butan kommt. Der Vergleich des Intensitätsmusters von Butan für m/z=39, 41, 43, 57 und 58 zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit dem der Messung. Ein Mechanismus zur Butanbildung ist in Abb. 44 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis von m/z = 28:43 liegt in der Messung bei etwa 1:1. Für eine reine Butan Entwicklung würde man ein Verhältnis von 0,3: 1 erwarten. Ebenso können die starken Signale bei m/z= 27, 28 und 30 nicht nur durch Butan erklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es auch zur Bildung von Ethan kommt. Allerdings stellt sich dann die Frage, warum es im Fall vom Methyl-Grignard nicht zur Bildung von Methan kommt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass aufgrund eines Übersprechens der AD-Wandler einen Teil der Intensität vom zuvor gemessenen m/z auf die nächste Masse überträgt. Dies kann hier aber das hohe m/z=30 Signal nicht erklären, da m/z=29 sogar niedriger ist (siehe Tab. 3). Ebenso ist unklar, warum das Signal für m/z=2 so hoch ist.



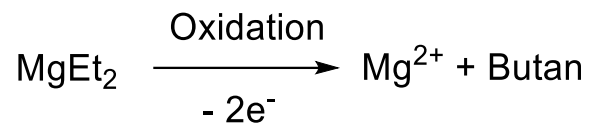
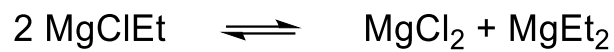


Abb. 44: Oben: Schlenk-Gleichgewicht. Unten: Reaktionsschema für die Bildung von Butan.

### 3.6.2.2 Methyl Grignard

Im Fall des Ethyl-Grignard wurde die Bildung von Butan beobachtet. Nun stellt sich die Frage, ob es im Fall vom Methyl-Grignard analog zur Bildung von Ethan kommt.

Dazu wurde der gleiche Versuch wie im vorherigen Kapitel durchgeführt, wobei hier nun der Methyl-Grignard eingesetzt worden ist. Der entsprechende, analoge Versuch ist in

Abb. 45 und Abb. 46, jeweils mit normalen und echten Potentialen dargestellt.

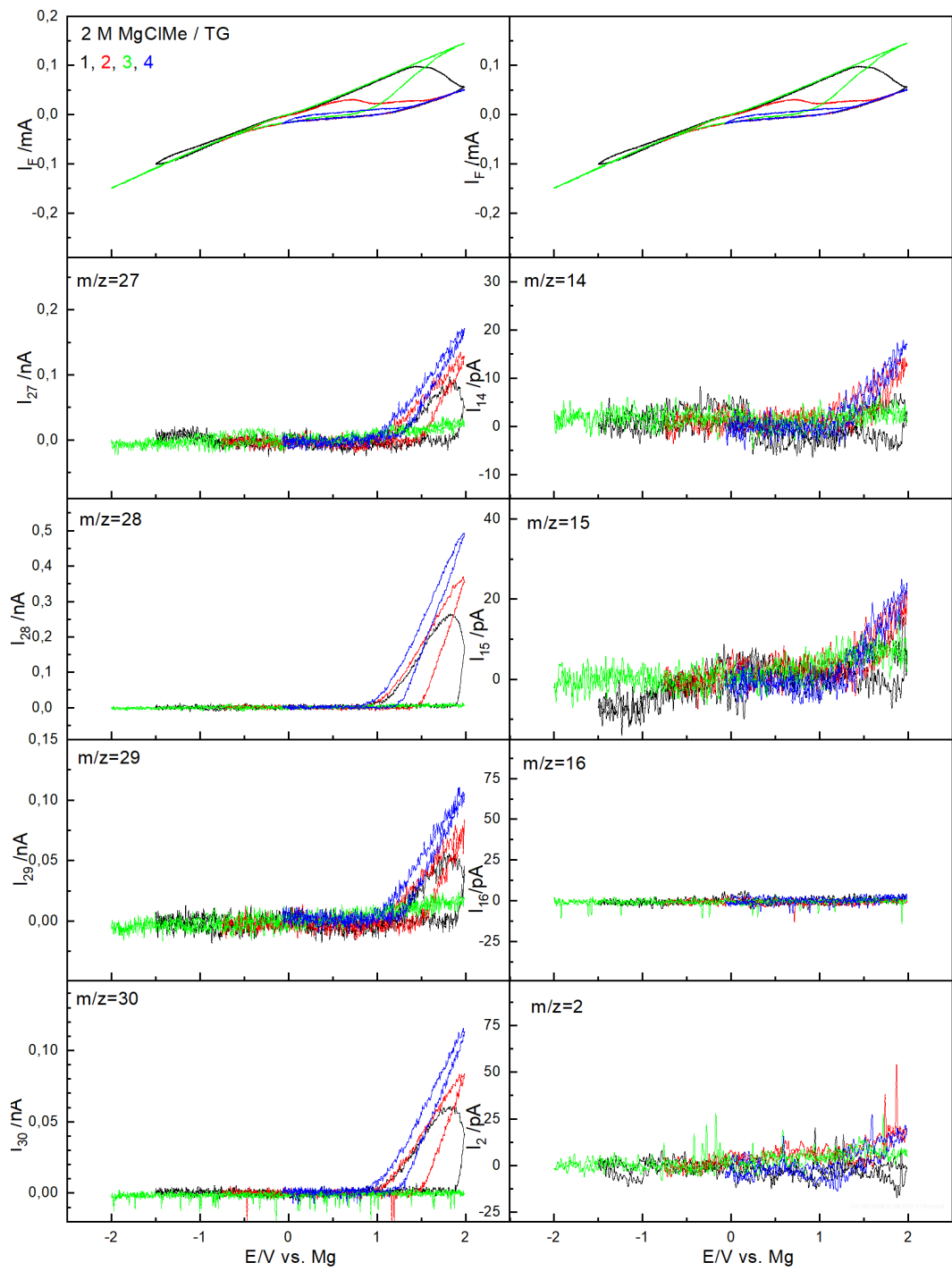


Abb. 45: 2 M MgClMe/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für  $m/z=27, 28, 29, 30, 14, 15, 16, 2$ . originale Potentiale  $-2,0 \text{ V} - +2,0 \text{ V}$ ;  $v = 10 \text{ mV/s}$ .

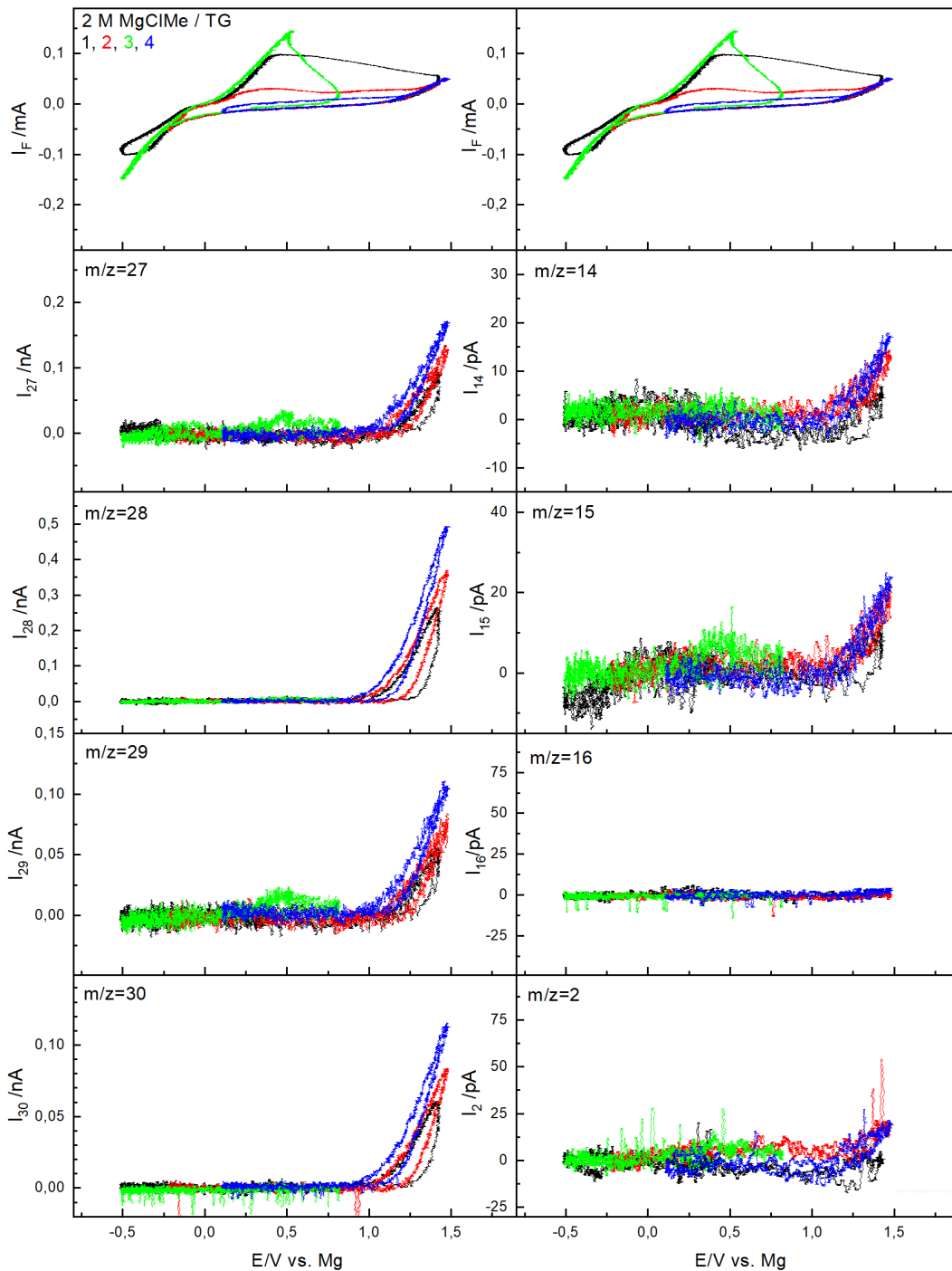


Abb. 46: 2 M MgClMe/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran. Ionenströme für  $m/z=27, 28, 29, 30, 14, 15, 16, 2$ .  $iR$  korrigierte Potentiale.

Tab. 4: Vergleich von NIST Intensitäten mit der Methyl-Grignard-Messung

$m/z$	27	28	29	30	2	14	15	16
$C_2H_4$	62,7	100,0	2,5	0,0	0,0	2,5	0,4	0,0
$C_2H_6$	33,2	100,0	21,9	26,2	0,0	3,0	4,2	0,0
Messung	35,2	100,0	22,2	23,6	4,3	3,5	4,8	0,0

Das Verhalten ist sehr ähnlich wie im Fall des Ethyl-Grignard Elektrolyten. Auch hier kommt es ab einem Potential von 0 V gegen Mg zur Magnesiumabscheidung. Die Stromdichten sind etwas geringer bzw. der Elektrolytwiderstand etwas größer. Dies kann auf zwei mögliche Gründe zurückgeführt werden. Die Menge der im Elektrolyt vorhandenen Ionen kann geringer sein, was auf eine andere Gleichgewichtskonstante des Schlenk-Gleichgewichts zurückgeführt werden kann, und/oder der Abstand der Arbeitselektrode und Referenzelektrode hat sich geändert, was zu einem anderen Widerstand führt.

In Tab. 4 sind die relativen Intensitäten eines EI-Spektrums für Ethen und Ethan gegeben. Zusätzlich ist die normierte Intensität für die gegebenen m/z's aus dem gemessenen Spektrum während der Oxidation bei 1,5 V vs. Mg (Abb. 46 blauer Zyklus) aufgeführt.

Beim Vergleich der Intensitäten fällt auf, dass das Signal für m/z = 30 nur durch Ethanbildung erklärt werden kann. Zusätzlich stimmen die Intensitäten für m/z = 14 und 15 nur im Fall von Ethan mit denen aus der Messung überein. Daher konnte bestätigt werden, dass es im Fall vom Methyl-Grignard im oxidativen Bereich ebenfalls zu einer Dimerisierung und somit zur Ethanbildung kommt. Ein entsprechender Mechanismus ist in Abb. 47 dargestellt. Die Bildung von Methan kann ausgeschlossen werden, da es seinen Molpeak bei m/z = 16 hat und hier die potentialabhängige Intensität auf diesem Signal bei 0 liegt. Dies ist erstaunlich, da im Fall vom Ethyl-Grignard eine mögliche Bildung von Ethan das starke Signal für m/z=30 erklären könnte.

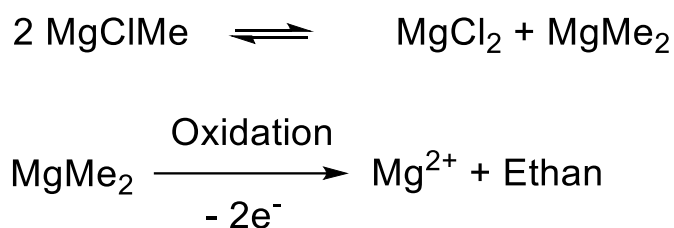


Abb. 47: Oben: Schlenk-Gleichgewicht. Unten: Reaktionsschema für die Bildung von Ethan.

Analog zu den beiden vorherigen Messungen wurde auch eine weitere Messung versucht, bei welcher Propyl-Grignard eingesetzt werden sollte. Allerdings zeigte sich bei der Herstellung des Elektrolyten, dass sich Tetraglyme mit dem 2 M PrMgCl Diethylether zwar erstmal problemlos mischen ließ. Beim Entfernen des Ethers durch verminderten Druck bildete sich dann aber eine hochviskose Paste. Eine Messung war somit leider nicht möglich.

### 3.7 Magnesium Abscheidung aus Mg(AlCl<sub>2</sub>BuEt)<sub>2</sub>/Tetraglyme

#### 3.7.1 Präparation

In einem 100 mL Schlenk Kolben mit Rührfisch wird in der „Glovebox“ (MBraun, O<sub>2</sub> < 0,1 ppm, H<sub>2</sub>O = 0,3 ppm) Di-n-butylmagnesium (12,5 mL, 1 M in Ether und Hexan) vorgelegt und unter

Rühren langsam Ethylaluminiumdichlorid (25,8 mL, 1 M in Hexan) hinzugegeben. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Zur Verdünnung werden 10 mL Tetraglyme hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur im Abzug unter Argon gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Lösungsmittel Ether und Hexan bei vermindertem Druck unter Rühren innerhalb von zwei Stunden entfernt. Bei vermindertem Druck wird auf 30 °C erwärmt, da es bei Raumtemperatur immer noch zu leichten Blasenbildungen kommt. Nach weiteren 30 Minuten zeigt der Elektrolyt keine Reaktion mehr. Der Schlenkkolben wird wieder in die Glovebox transferiert und die hochviskose klare Flüssigkeit über eine Spritze in einen Messkolben überführt. Der Kolben wird mit mehreren Portionen Tetraglyme gewaschen. Die vereinigten Portionen werden auf 50 mL mit Tetraglyme aufgefüllt.

### 3.7.2 Messung

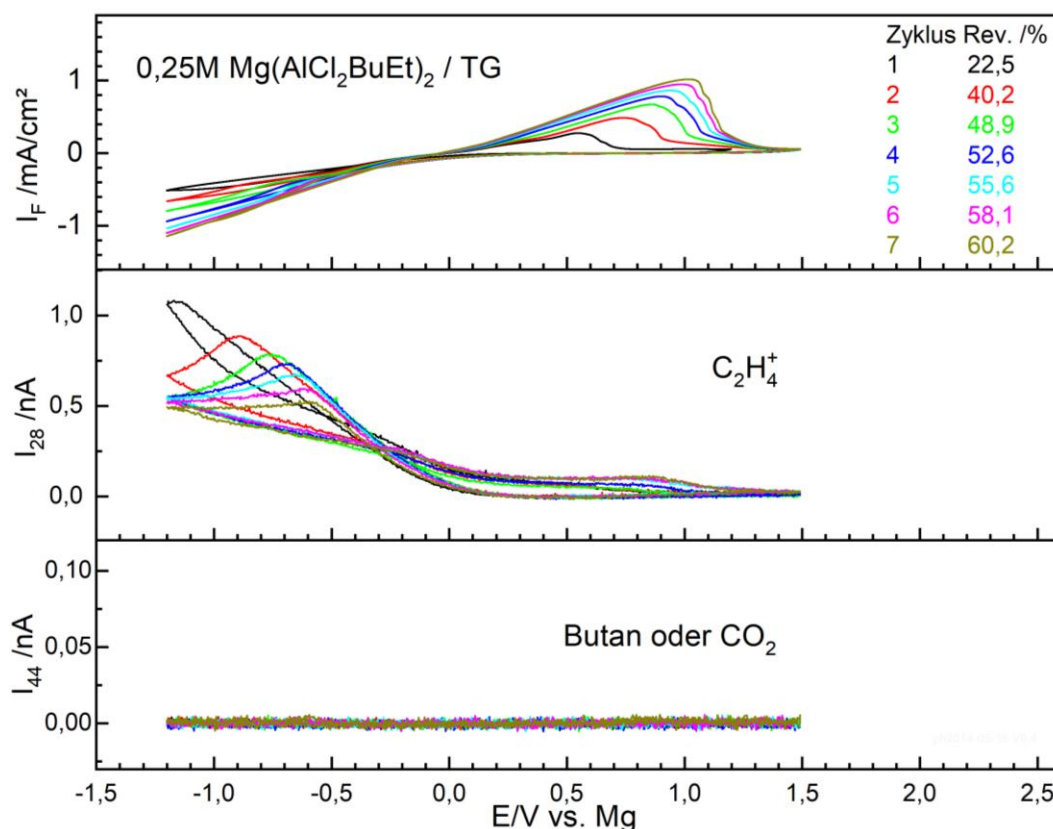


Abb. 48: 0,25 M  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für  $m/z = 28$  und  $44$  im Potentialbereich  $-1,25$  V -  $+1,5$  V vs. Mg;  $v = 10$  mV/s.

In Abb. 48 sind sieben Zyklovoltamogramme in einem 0,25 M  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /Tetraglyme Elektrolyten dargestellt. Dabei kommt es mit steigender Zyklenzahl zu einer Erhöhung der Faraday'schen Reversibilität. Ab einem Potential von etwa 0 V vs. Mg kommt es im kathodischen Durchlauf zu einem Signal für  $m/z = 28$ , welches dem  $C_2H_4^+$  Fragment zugeordnet werden kann. Das Fragment resultiert wahrscheinlich aus einer Ethan- und/oder Butan Entwicklung, welche auf eine Zersetzung des Elektrolyten zurück zu führen ist. Im oxidativen Bereich ist bis zu einem oberen Limit von 1,5 V kein Signal für  $m/z = 28$  und  $44$  zu

sehen. Bei der Erhöhung des oberen Limits auf 2 V zeigen sich synchrone Signale für  $m/z = 28$  und 44, was zeigt, dass sie von derselben flüchtigen Spezies stammen (Abb. 49). Aufgrund des Intensitätsverhältnisses von  $m/z = 28:44$  mit 10:1 kann geschlossen werden, dass es sich wahrscheinlich um Butan handelt.

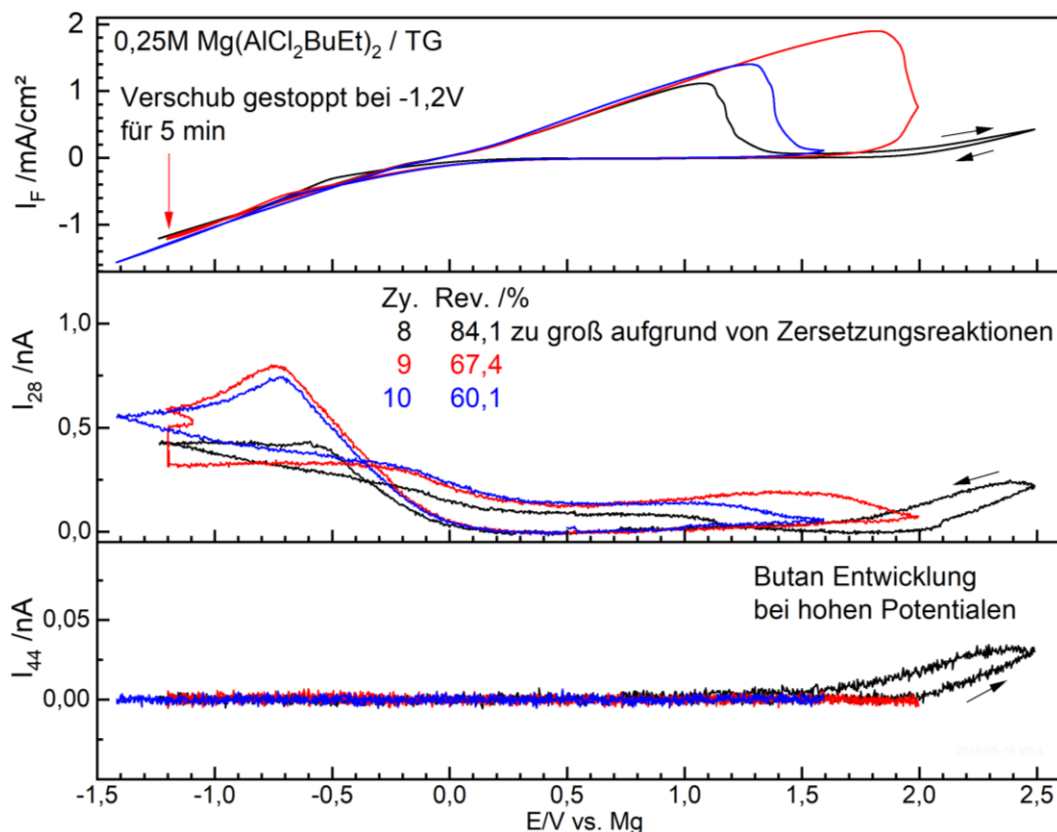


Abb. 49: 0,25 M  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme  $m/z = 28$  und 44 im Potentialbereich -1,5 V - +2,5 V vs. Mg;  $v = 10$  mV/s.

Der Elektrolyt zeigt in diesen Messungen mit Tetraglyme nur geringere Reversibilitäten von bis zu 67%, was deutlich weniger ist, als im Fall von THF<sup>[24]</sup>.

### 3.8 $MgCl_2/AlCl_3$ 1:1/Tetraglyme (MACC - magnesium aluminium chloride complex)

#### 3.8.1 Präparation

Magnesiumchlorid (etwa 50g) wurde in einen trockenen Schlenk-Kolben gegeben. Die Atmosphäre wurde bei vermindertem Druck entfernt und anschließend mit Argon gespült. Dies wurde mehrfach wiederholt. Anschließend wurde im Argon Gegenstrom Thionylchlorid hinzugegeben, sodass das gesamte Salz großzügig bedeckt war. Diese Mischung wurde zwei Wochen stehen gelassen und gelegentlich umgerührt ohne dass ein Kontakt zur Atmosphäre entsteht. Im Argon Gegenstrom konnte sie auch mit einem Glasstab gerührt werden. Keinesfalls durfte ein Metallspatel verwendet werden. Es musste gewährleistet sein, dass kein Überdruck entstand, da aufgrund der Reaktion von Thionylchlorid mit Wasser die Gase HCl und  $SO_2$  entstehen. Zur Entfernung des Thionylchlorids wurde durch die Lösung

Argon geleitet. Das ausströmende Gas wurde durch eine Gaswaschflasche geleitet, welche mit einer konzentrierten Natronlauge gefüllt war. Der Kolben wurde vorsichtig erwärmt, damit das Thionylchlorid verdampfte. Dabei war darauf zu achten, dass sich die Gaswaschflasche nicht zu stark erwärmte; gegebenenfalls musste sie gekühlt werden. Anschließend wurden Reste des Thionylchlorids unter vermindertem Druck ( $p \leq 10^{-3}$  mbar) entfernt. Die Verwendung einer Stickstoff-Kühlfalle ist obligatorisch.

Tetraglyme wird zunächst über Molekularsieb getrocknet, bis dass der Wassergehalt nach Karl-Fischer-Titration unter 50 ppm ist. Etwa 1,5 Liter des Tetraglymes wird in einen 3 Liter Rundkolben gegeben und mit einem Stück Natrium versetzt. Die Lösung wird auf etwa 100 °C erhitzt, sodass das Natrium schmilzt. Unter Rührung bilden sich viele kleine Natriumtropfen, deren aktive Oberfläche Restwasser entfernt. Bei vermindertem Druck wird das Tetraglyme refluxiert und nach mehreren Stunden abgezapft und über Molsieb gelagert. Der Restwassergehalt liegt unter 5 ppm.

In einer Glovebox werden 10 mL Tetraglyme mit  $\text{MgCl}_2$  (0,476 g, 5 mmol) versetzt. Unter Rührung wird langsam und portionsweise  $\text{AlCl}_3$  (0,667 g, 5 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, bis das sie klar, leicht gelblich ist. Der Wassergehalt wird mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt (typischerweise bei 50 ppm) und etwa der zehnfache benötigte Überschuss an  $\text{MgH}_2$  zur weiteren Wasserentfernung hinzugegeben. Gelegentlich wird umgerührt. Festes  $\text{MgH}_2$  und  $\text{Mg(OH)}_2$  setzen sich am Boden ab. Der Elektrolyt ist so lagerfähig. Mit einer Spritze wird ein Teil des Elektrolyts für Messungen abgenommen.

### 3.8.2 Messungen

Zuvor wurden STM-Aufnahmen von Aurbach et al. in 1 M  $\text{MgBuCl/THF}$  und 0,25 M  $\text{Mg(AlCl}_2\text{BuEt)}_2\text{/THF}$  Elektrolyten durchgeführt<sup>[77]</sup>. Diese zeigten keine Dendriten-Bildung. Diese Ergebnisse sind durch eine theoretische Studie erklärt worden, in der gezeigt wird, dass die Mg-Oberfläche eine geringere Oberflächen-Diffusionsbarriere aufweist verglichen mit Li oder Na<sup>[78]</sup>. Die STM-Aufnahmen im MACC Elektrolyten auf einer Au(111)-Elektrode sind in Abb. 50 gezeigt<sup>1</sup> und zeigen ebenfalls keine Dendriten-Bildung. Die Oberfläche ist mit Stufen und Kanten beim open circuit Potential abgebildet. Während der Abscheidung wurde das Potential bei -1,35 V vs. Pt in anodischer Richtung gehalten und dabei Abb. 50 b) und c) aufgenommen. Partikel mit einer Größe von 10 – 20 nm und einer Höhe von 2 nm sind auf der Au(111)-Oberfläche sichtbar. In Abb. 50 d) sind weitere Keimbildungen von Magnesium an den Ecken der abgeschiedenen Magnesiumpartikel zu sehen. Die Magnesium-Auflösung ist in Abb. 50 e) zu sehen. Auf der glatten Oberfläche verbleiben kleine Partikel.

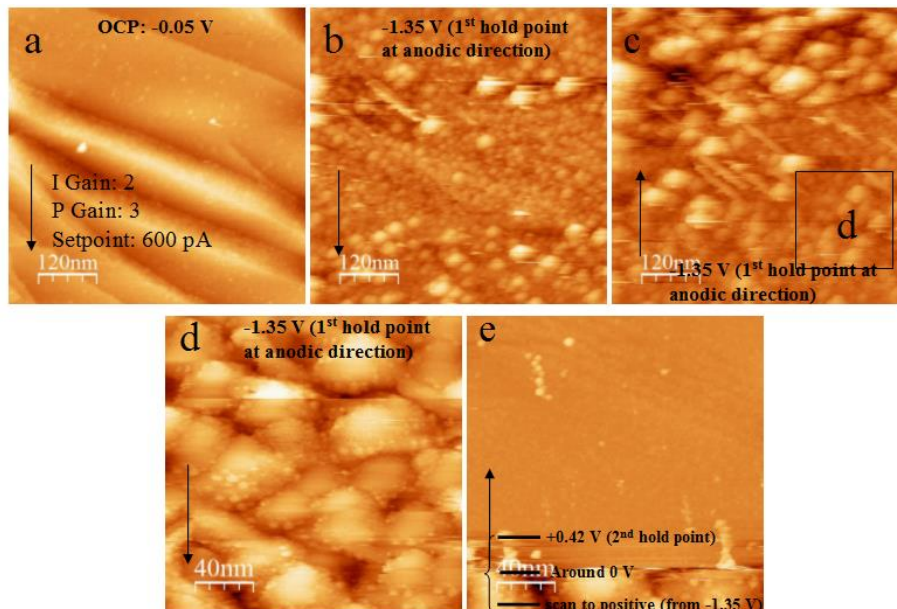


Abb. 50: STM-Bilder der Mg-Abscheidung/Auflösung auf einer Au(111)-Oberfläche in 0,5 M MACC/Tetraglyme Elektrolyten. a) bei  $ocp = -0,05$  V vs. Pt, b) und c) bei  $-1,35$  V in anodischer Richtung, d) Detailaufnahme aus c), e) Durchlauf von  $-1,35$  V bis  $+0,42$  V dann halten bei  $+0,42$  V.<sup>1</sup>

Das CV und MSCV welches während der Mg-Abscheidung und Auflösung auf der Au-besputterten Teflonmembran in 0,5 M MACC/Tetraglyme Elektrolyten aufgenommen worden ist, ist in Abb. 51 gezeigt. Das Zykeln wurde beim open circuit Potential von 0,65 V in kathodischer Richtung bis 0 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s gestartet, so dass es anfangs zu keiner Mg-Abscheidung kam (Schwarzer Zyklus). Die folgenden Zyklen sind alle im Potentialbereich von  $-1,5$  V bis  $+2,25$  V vs. Mg mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen. Die ersten sechs Zyklen sind in Abb. 51 (links) dargestellt. Rechts sind die folgende Zyklen Nr. 62-65 gezeigt. Dabei sind die schwarzen und grünen Zyklen stationär. Beim roten Zyklus wurde das untere Umkehrpotential so gewählt, dass es zu keiner Mg-Abscheidung kommt und im blauen wurde am unteren Limit von  $-1,5$  V das Potential für 30 s gehalten um die Menge an abgeschiedenen Mg zu erhöhen.

Die erste Mg-Abscheidung startet im roten Zyklus (Abb. 51 links) bei  $-0,3$  V vs. Mg welche sich mit steigender Zyklenzahl immer weiter bis auf 0 V erhöht (Abb. 51 rechts). Die Auflösung des abgeschiedenen Magnesiums beginnt bei etwa 50 mV vs. Mg und zeigt eine Reversibilität von anfangs 78 %, welche mit steigender Zyklenzahl auf 95 % ansteigt. Die folgenden Zyklovoltogramme sind stationär.

<sup>1</sup> Die STM Bilder wurden freundlicherweise von Linxing Zan zur Verfügung gestellt.



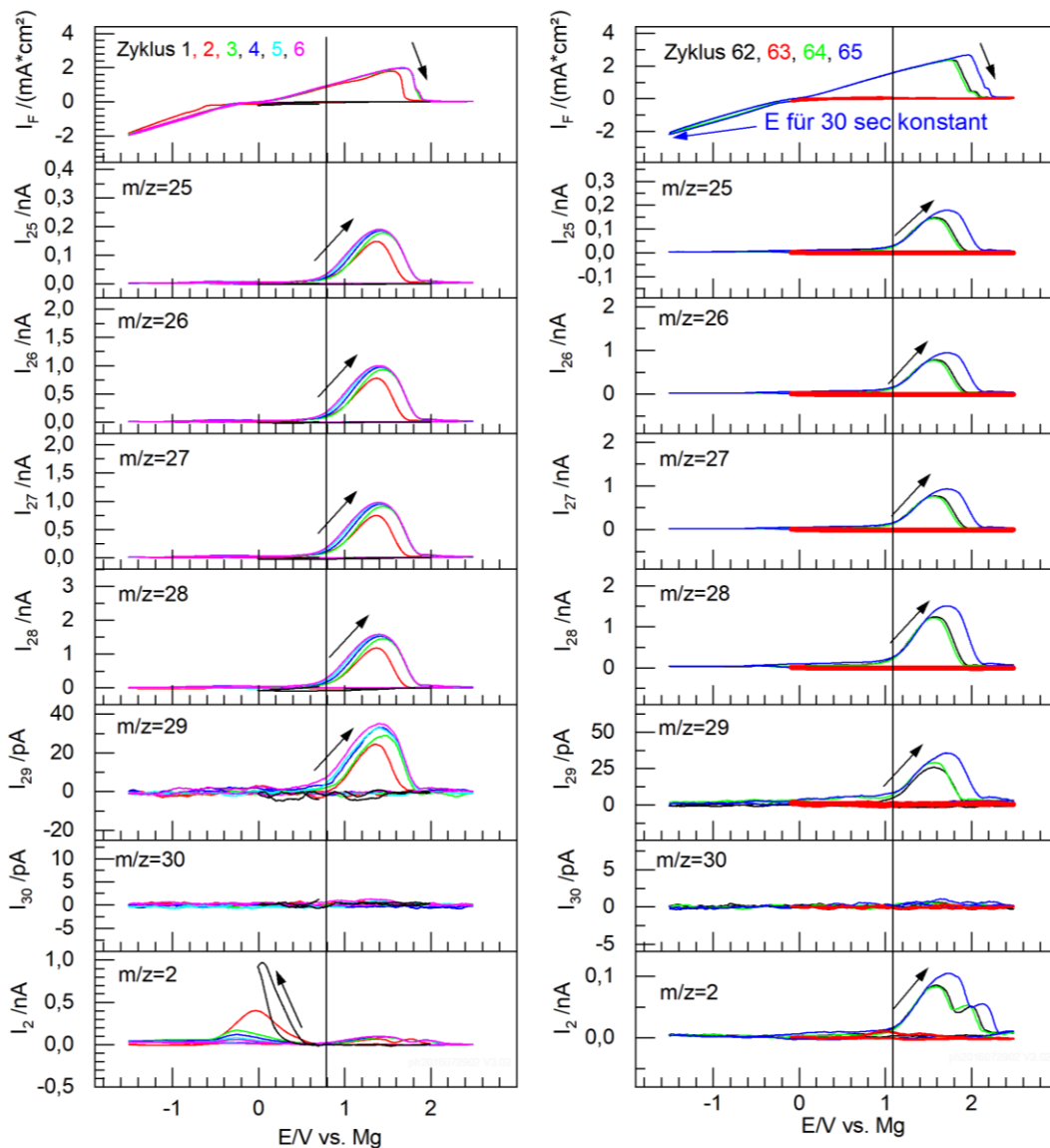


Abb. 51: (links) ersten 6 CV's und MSCV's für  $m/z = 25, 26, 27, 28, 29, 30$  und  $2$  in  $0,5 M$  MACC/Tetraglyme Elektrolyten auf einer Au sputtered Goretex Teflon Membran. Y-Achse in nA und pA,  $v = 10 mV/s$ . Potentiale vs. Mg. (rechts) stabiles CV rot ohne Mg-Abscheidung, blau mit Potential-Stop.

Im ersten MSCV ist für Wasserstoff mit  $m/z = 2$  in kathodischer Richtung ein starkes Signal zusehen welches ab einem Potential von  $+0,6 V$  vs. Mg auftaucht. Mit steigender Zyklenzahl wird dieses immer kleiner und verschwindet schließlich ganz nach mehr als zehn Zyklen. In anodischer Richtung werden kleine Menge von Wasserstoff detektiert. Mit steigender Zyklenzahl werden diese Signale immer größer. Die MSCV's für  $m/z = 25, 26, 27, 28$  und  $29$  zeigen in anodischer Richtung, während der Mg-Auflösung, sowohl anfangs, als auch im stationären Zustand alle ein synchrones Signal. Daraus lässt sich schließen, dass diese Signale vom selben Fragment stammen. Ein Unterschied ist lediglich in der Intensität der

Signale zu sehen. Für den Fall, dass kein Mg abgeschieden worden ist (Abb. 51 rechts, roter Zyklus 63) ist im anodischen Durchlauf in diesem Potentialbereich von etwa 1 – 2 V vs. Mg kein Signal zu detektieren.

Barile et al. veröffentlichte bereits eine steigende Coulomb'sche Effizienz für die Mg-Abscheidung und Auflösung mit steigender Zyklenzahl. Sie schrieben dieses Phänomen einem Konditionierungseffekt des MACC Elektrolyten zu<sup>[33]</sup>. Wir sehen einen starken Abfall der Wasserstoffbildung in den ersten Zyklen, welches einem Abfall der geringen Restwassermenge im Elektrolyten zugeschrieben wird. Zusätzlich sehen wir einen langsamen Anstieg des Wasserstoff Signals im Bereich der Mg-Auflösung. Diese beiden Änderungen sind Teil des Konditionierungseffekts im Tetraglyme Elektrolyten, welche die Coulomb'sche Effizienz steigern. Für  $m/z = 25$  bis  $29$  sehen wir keine Änderung mit steigender Zyklenzahl. Die Signale zeigen aber eine große Abhängigkeit von der Menge des abgeschiedenen Magnesiums.

Tab. 5: Intensitäten von Ethen, verglichen mit der Messung.

m/z	25	26	27	28	29
$C_2H_4 K_0$	0,356 <sup>(1)</sup>	1,858	1,831	2,947	0,1083
Krel /%	12,06 <sup>(1)</sup>	63,0	62,1	100,0	3,7
Irel $C_2H_4$ from NIST	7,9	53,0	62,4	100,0	2,0
<i>Measm.</i> <i>cycle 64.</i> /%	12,0	62,9	62,4	100,0	2,4

Tab. 5 ist ein Vergleich der Kalibrierungskonstanten und die relativen Verhältnisse von  $K_0^{28}$  in Bezug auf die verschiedenen Massen, die während der Kalibrierung mit Ethen entstanden sind dargestellt. Die relativen Intensitäten der DEMS Messung und der NIST-Datenbank sind ebenfalls angegeben. Beim Vergleich der Intensitäten ist zu sehen, dass es eine große Übereinstimmung bei den relativen Intensitäten für die Kalibrierung mit Ethen mit der Messung gibt. Daraus wird geschlossen, dass hier hauptsächlich Ethen entsteht. Die Bildung von Ethan kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall die Massen  $m/z = 29$  und  $30$  die höchsten Intensitäten zeigen müssten. Zusätzlich kann die Bildung von Methan, Butan und Buten ausgeschlossen werden, da für die entsprechenden Signale bei  $m/z = 15$ ,  $16$ ,  $56$  und  $58$  keine Signale detektiert werden. Die Bildung von Ethen wird ausschließlich nur nach der



Verringerung der Coulomb'schen Reversibilität, auf Grund der Reduzierung der anodischen Ladung. Da die Menge an gebildetem Ethen und Wasserstoff bekannt ist, war es möglich die anodische Ladung für diese Nebenreaktion zu korrigieren (Abb. 53 links rot und grün). Bei der Verwendung dieser Ladung für die Berechnung der Reversibilität ergibt sich für die korrigierte Reversibilität ein Wert von fast 100 % nach fünf Zyklen. Dieser Wert bleibt konstant. Der Einfluss des Wasserstoffs auf die anodische Ladung ist gering im Vergleich zu der des Ethens. In Abb. 53 rechts ist ein Vergleich zwischen der abgeschiedenen Stoffmenge an Mg und der des gebildeten Ethens gezeigt. In den ersten Zehn Zyklen erreicht das Verhältnis ein Maximum von 0,11. Dies bedeutet, dass für etwa acht aufgelöste Mg-Atome ein Ethen-Molekül gebildet wird. Mit steigender Zyklenzahl und konditioniertem Elektrolyten fällt das Verhältnis und bleibt konstant bei 0,03.

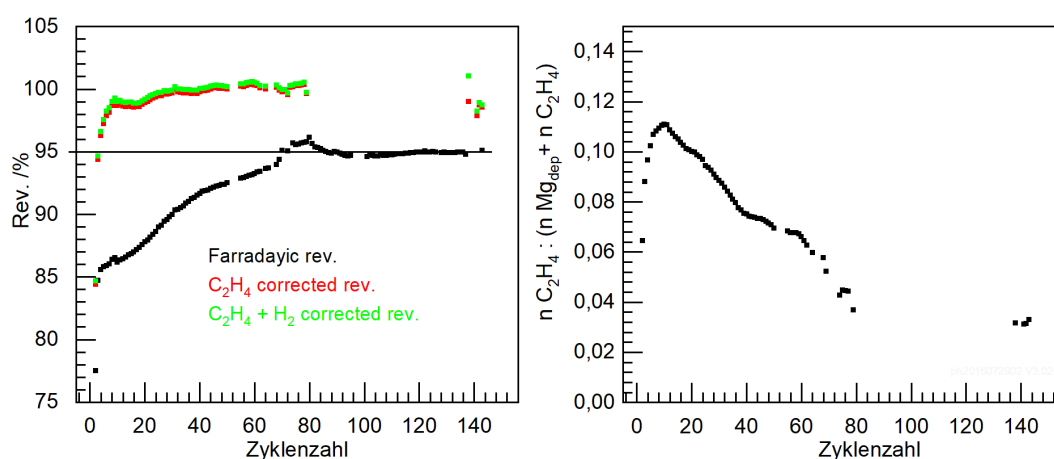


Abb. 53: (links) ansteigende Reversibilität mit Zyklenzahl. Für rot und grün Ladungen um die gebildete Menge von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> korrigiert. (rechts) Vergleich der Stoffmengen von gebildetem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zu abgeschiedenem Mg. Von Zyklus 80 bis 135 war das MS ausgeschaltet, da die Messung über Nacht lief.

Für eine genauere Betrachtung der Ethen-Bildung wurde die Menge an abgeschiedenem Mg variiert, indem ein Potential-halte-Experiment am unteren Umkehrpotential durchgeführt wurde. In einem für 24 h konditionierten Elektrolyten wurde dazu die Haltezeit schrittweise von 10 s auf 2 Min erhöht. Im schwarzen Zyklus (Abb. 54) wurde das Potential für 10 s bei -0,45 V vs. Mg gehalten. Im Folgenden anodischen Durchlauf ist zunächst kein Signal für m/z = 25 – 28 sichtbar. Erst für längere Haltezeiten werden die entsprechenden Ethen-Signale sichtbar. In Abb. 55 wurde diese Messung für m/z = 27 gegen die Zeit aufgetragen. Vertikale Linien zeigen den Beginn der Ethen-Entwicklung. Für alle Zyklen kann nun eindeutig ein Signal für die Ethen-Entwicklung identifiziert werden, auch für kurze Haltezeiten (schwarzer Zyklus). Zusätzlich zeigt diese Messung, dass je mehr Mg abgeschieden worden ist, desto später beginnt die Ethen-Entwicklung.

Im Experiment in Abb. 56 wird gezeigt, dass es schon zur Ethen-Bildung bei niedrigen Potentialen kommt, sobald ein großer Teil des abgeschiedenen Magnesiums wieder aufgelöst ist: Nach dem kathodischen Durchlauf, in welchem Mg abgeschieden worden ist, wird das Potential bei +0,4 V gehalten. Bei diesem Potential hat die Mg-Auflösung bereits begonnen. In allen vorherigen Messungen wurden bei diesem Potential keine Signale für die Ethen-Entwicklung registriert. Jetzt tauchen die Signale der Ethen-Entwicklung auf, wenn das meiste des abgeschiedenen Magnesiums nach 150 s aufgelöst ist. Wenn der Faraday'sche Strom auf null abfällt, fallen auch die MS-Signale auf null. Beim weiteren Erhöhen des Potentials bis auf 1,8 V ist festzustellen, dass keine weiteren Signale detektiert werden. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die gebildeten flüchtigen Produkte nur normale oxidative Zersetzungsprodukte sind. In Abb. 57 wird gezeigt, dass das Verhältnis aus gebildetem Ethen zu abgeschiedenem Mg proportional zur geflossenen kathodischen Ladung ist. Dies deutet darauf hin, dass die Menge an Ethen proportional zum Quadrat der Menge an Mg ist. Daraus kann spekuliert werden, dass die Reaktion von Abb. 52 eine Reaktion 2. Ordnung in Mg ist. Eine Auswertung der Daten aus Abb. 51 (rechts) unterstützt diese Annahme, da hier ebenfalls ein Wert erhalten wird, der auf der extrapolierten Gerade aus Abb. 57 liegt (0,075 für Mg bei  $Q = 82 \text{ mC}$ ).

Entsprechend einer DFT-Rechnung durch Lowe et al., bildet sich Ethen bei der Zersetzung von DME an der Mg/Vakuum Grenzfläche, dabei verbleiben adsorbierte Methoxy-Gruppen auf der Oberfläche<sup>[46]</sup>. Ein analoger Mechanismus kann auch für Tetraglyme angenommen werden, wobei längere O-R Spezies als Methoxy-Gruppen reaktiv desorbieren. Die gesamte Reaktion ist ähnlich zu der in Abb. 52 gezeigten; die potentialabhängige Ethen-Bildung kann durch diesen Mechanismus nicht erklärt werden. Eine mögliche Erklärung wäre die mögliche Adsorption von Ethen auf Gold-Plätzen<sup>[79]</sup>; die direkte Nachbarschaft von Gold- und Mg-Plätzen würde die beobachtete Potential Abhängigkeit erklären.

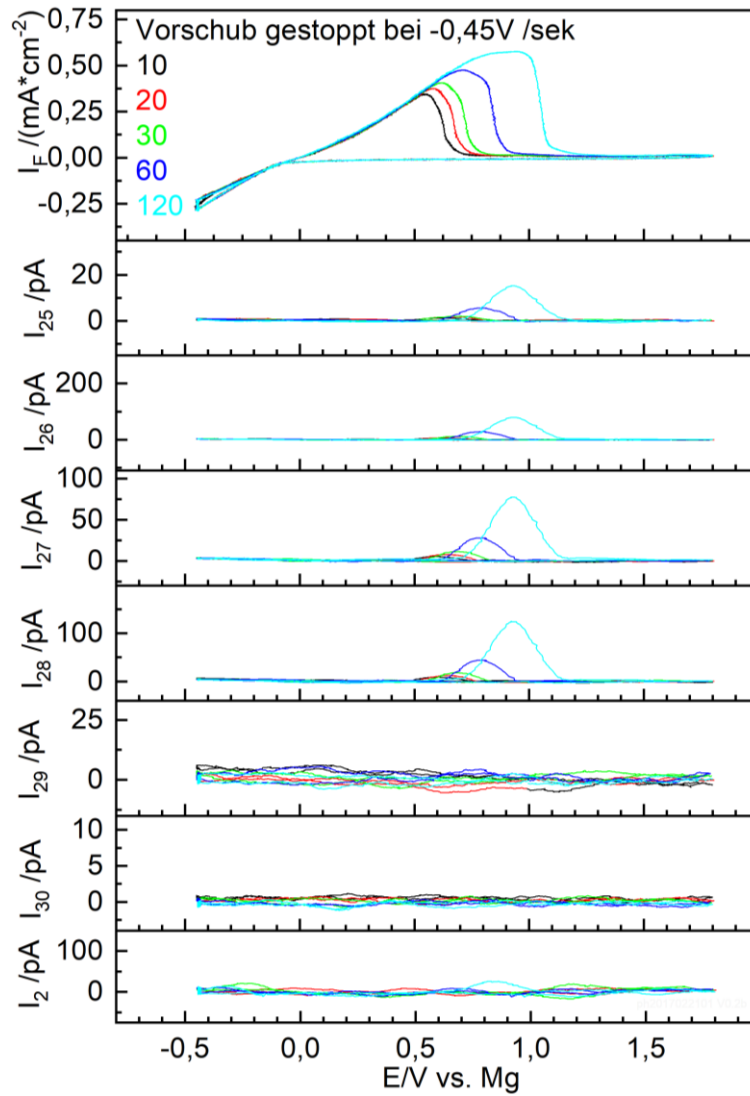


Abb. 54: Potential-Halte Experiment in kleinem Potentialbereich mit Ethen-Bildung im konditionierten Elektrolyten.

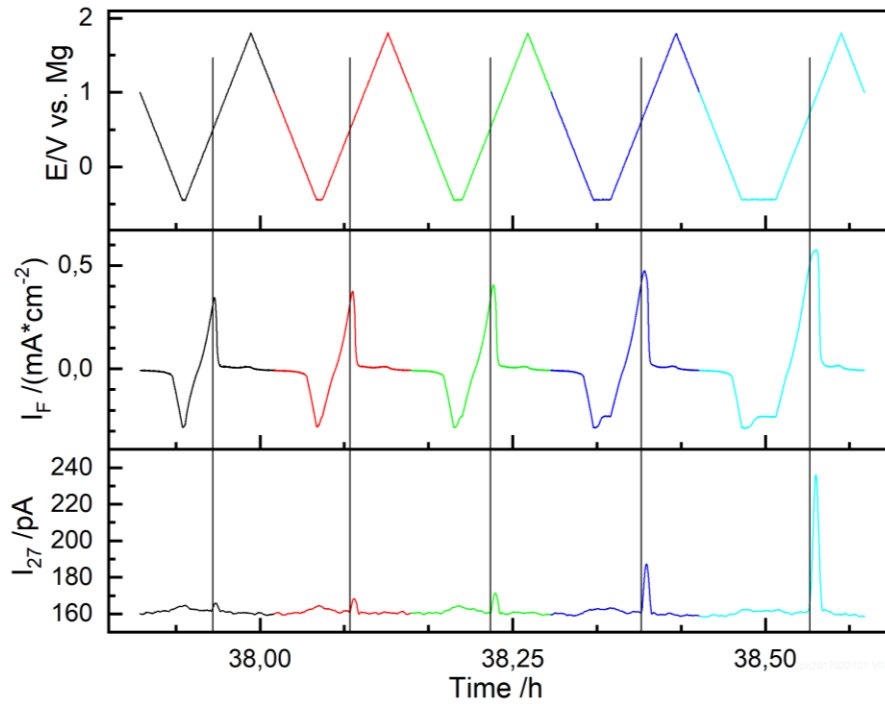


Abb. 55: gleiche Messung wie Abb. 54; aufgetragen gegen die Zeit.

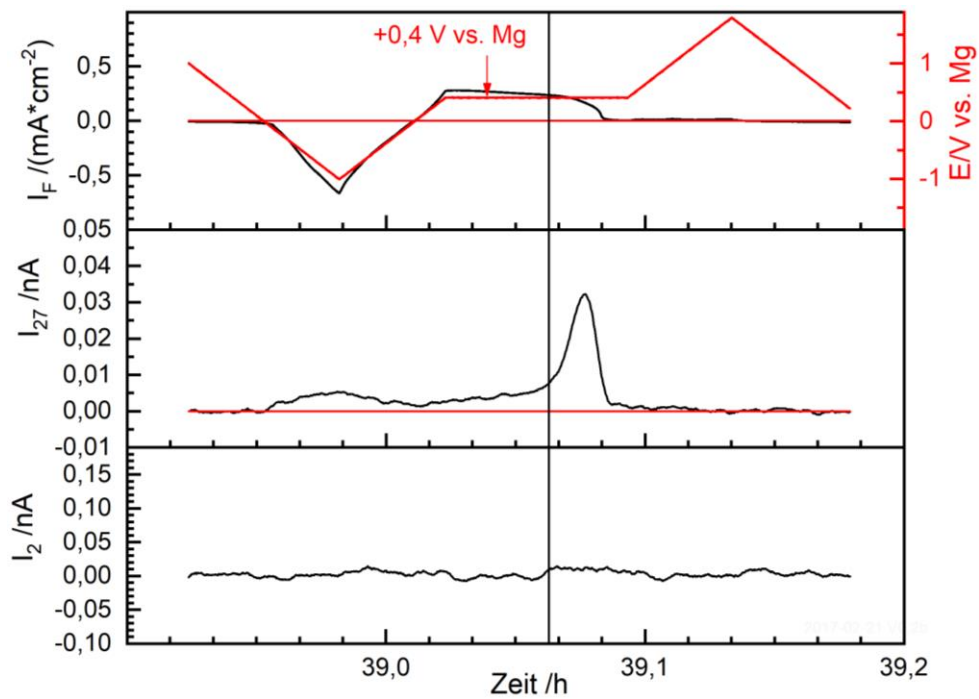


Abb. 56: Potential-Halte Experiment bei +0,4 V vs. Mg nach Abscheidung anschließendem Zykeln bis +1,8 V mit 10 mV/s.

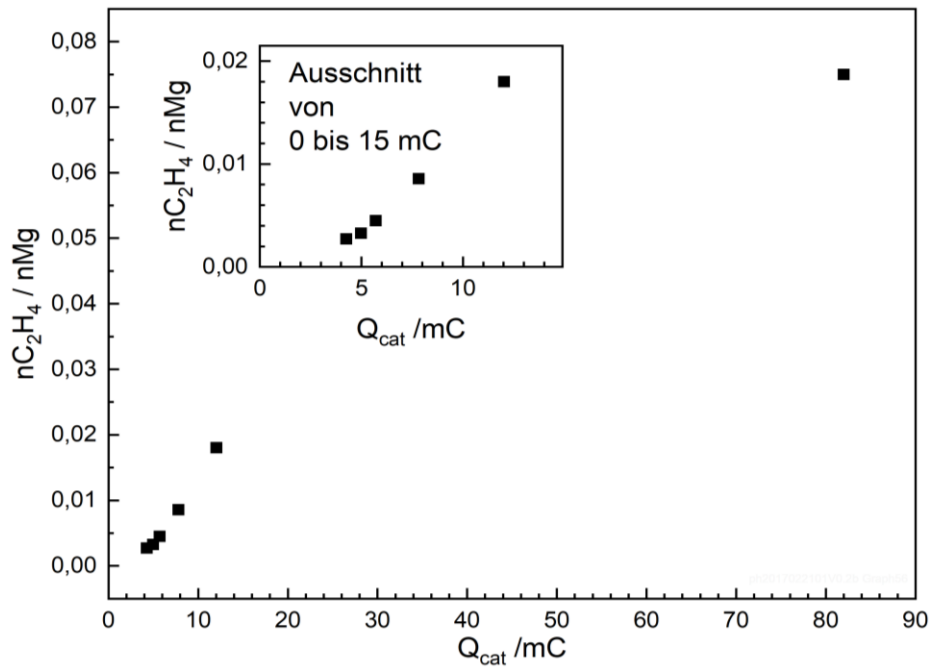


Abb. 57: Verhältnis der Ethen-Entwicklung zu abgeschiedenem Mg aus Abb. 54.

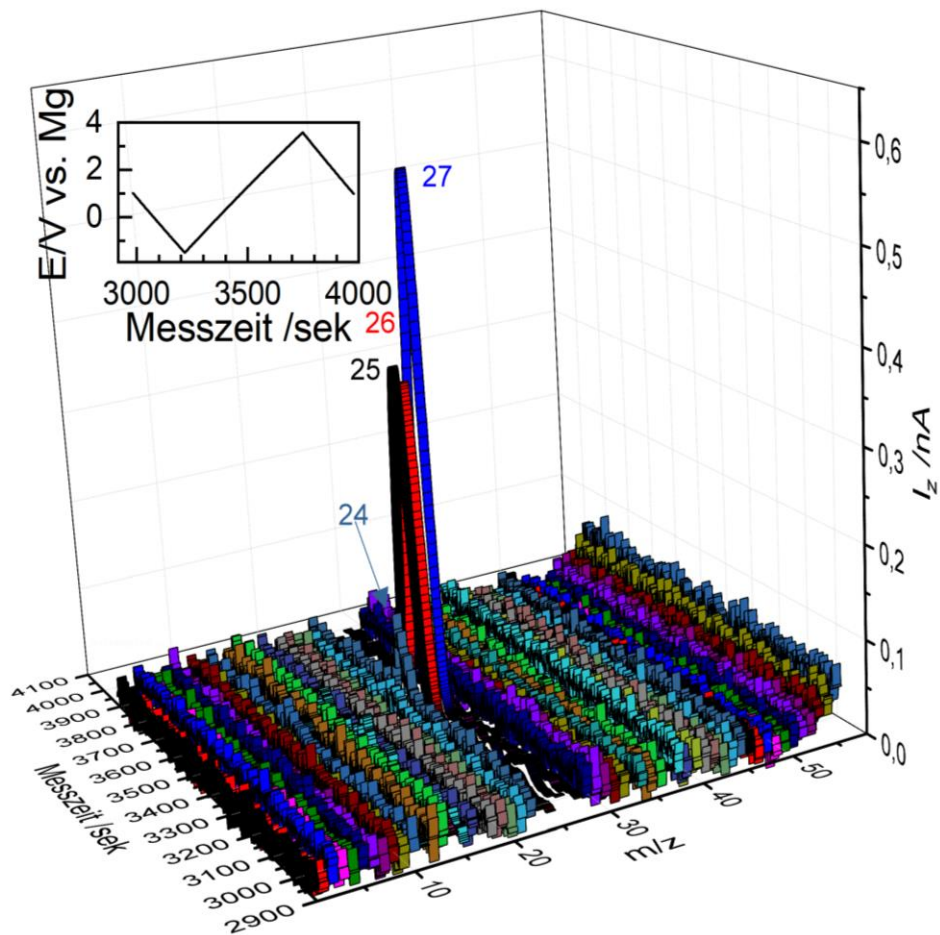


Abb. 58: 3D-Messung des 0,5 M MACC/TG Elektrolyten.



In Abb. 58 ist eine 3D-Messung des MACC Elektrolyten dargestellt. Die Signale für  $m/z=25$ , 26, 27 und 28 sind eindeutig zu erkennen. Das Signal für  $m/z = 29$  wird durch das blaue 28er Signal verdeckt. Für andere Massen sind keine potentialabhängigen Signale zu sehen. Alle Signale wurden mit einer Basislinienkorrektur normiert.

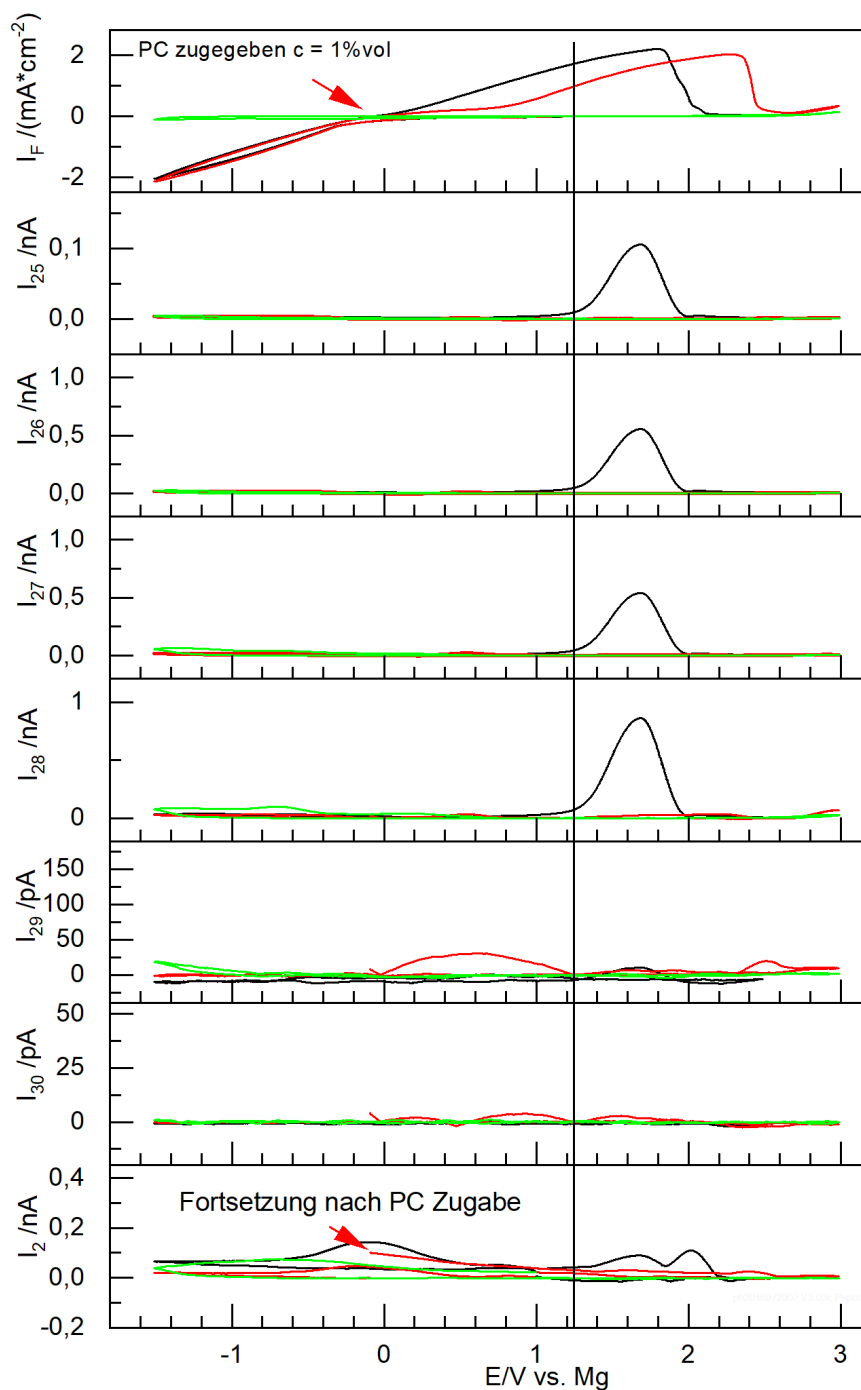


Abb. 59: Stabiles CV mit 10 mV/s (schwarz). Zugabe von PC nach Mg-Abscheidung für 1 vol%-Lösung (rot). Keine weitere Mg-Abscheidung (grün).

Gemischte Elektrolyte haben in einigen Fällen Vorteile gezeigt<sup>[80, 81]</sup>. Deshalb wurde im Experiment aus Abb. 59 getestet, ob eine Zugabe von Propylencarbonat, welches ein gängiges Lösungsmittel in Li-Batterien ist, benutzt werden kann. Zuvor wurde gezeigt, dass in Propylencarbonat Elektrolyten (trockenes  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$  oder  $\text{MgBr}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{PC}$ ) keine Mg-Abscheidung eintritt<sup>[82]</sup>. Lu et al. hat ebenfalls gezeigt, dass es zu keiner Mg-Abscheidung im  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$  Elektrolyten kommt<sup>[21]</sup>. Der schwarze Zyklus zeigt einen stabilen Zyklus im MACC Elektrolyten. Im roten Zyklus wird das Zykeln nach der Mg-Abscheidung bei einem Potential, bei dem die Auflösung noch nicht gestartet hat, gestoppt; bei diesem Potential wird eine kleine Menge an PC hinzugegeben, sodass eine 1 vol %'ige Lösung entsteht, und gerührt. Beim nachfolgenden Zykeln beginnt die Auflösung mit einer Überspannung von 600 mV. Es werden keine Zersetzungsprodukte mehr beobachtet. Wir glauben, es bildet sich eine Schicht auf der Goldmembran. Diese Schicht verhindert den Zersetzungs-Prozess (und die Auflösung) für welchen freies Au auf der Oberfläche gebraucht wird. Zusätzlich wird aber auch die Mg-Abscheidung verhindert, was sich im Erliegen des Stromflusses zeigt. Die Zugabe von 10 vol% von Propylencarbonat, zeigt den gleichen Effekt.

### 3.9 Magnesium Interkallation

Für die Mg-Abscheidung wurde bisher in dieser Arbeit immer Gold als Anodenmaterial verwendet. Dies setzte voraus, dass sich das Magnesium als metallisches Magnesium auf der Goldoberfläche abschied. Durch die Wahl eines anderen Anodenmaterials kann der Abscheidungsprozess beeinflusst werden. So wurden hier Antimon, Zinn und Bismut verwendet, da sie aufgrund ihrer Eigenschaften Insertionsverbindungen zu bilden eine alternative darstellen. Die Insertion von Magnesium in ein Metall stellt einen analogen Mechanismus zur Interkallation von Lithium in Kohlenstoff dar.

#### 3.9.1 Präparation

Für die Interkallation von Magnesium in Zinn muss die Elektrode entsprechend präpariert werden. Als erstes wurde die Goldelektrode gereinigt (siehe 2.4) und anschließend in einer Sauerstofffreien Argonatmosphäre aus einer 10 mM  $\text{SnSO}_4$  in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Lösung das Zinn auf die Goldoberfläche abgeschieden. Das zugehörige Zyklovoltammogramm ist in Abb. 60 dargestellt. Dabei ist zusehen das es ab etwa -200 mV vs. RHE zur Zinn Abscheidung kommt, welche aber auch von Wasserstoff-Entwicklung begleitet wird. Dies ist vor allem daran zu erkennen, dass im anodischen Durchlauf die Ladung für die Zinn-Auflösung deutlich niedriger ist. Nachdem durch kontinuierliches Zykeln unter Sauerstoff freien Bedingungen ein stabiles Voltammogramm erhalten wurde, wurde bei -300 mV vs. RHE der Vorschub gestoppt und das Potential für 12 Minuten gehalten. Unter Potentialkontrolle wurde nun mit Argon gesättigtem Wasser mehrfach gespült, um  $\text{SnSO}_4$

und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sicher zu entfernen. Alles muss im Argon Gegenstrom stattfinden, damit das Zinn nicht in Kontakt mit Luftsauerstoff kommt. Das Spülwasser wird möglichst vollständig entfernt. Mit einem Argonstrom wurden größere Tropfen verdampft. Im Argon Gegenstrom wird die Zelle unterhalb der Membran verschlossen. Alle Öffnungen oberhalb der Membran werden ebenfalls im Argon-Gegenstrom verschlossen, wobei darauf zu achten ist, dass das Verschließen deutlich oberhalb der Membran erfolgt, damit eine möglichst hohe Argonschicht auf der Membran steht. Das Entstehen eines Überdrucks muss verhindert werden. So wird die Zelle aufrecht in die Schleuse überführt. Am höchsten Punkt wird ein Stopfen geöffnet, möglichst ohne Luftzirkulation zu erzeugen und anschließend der Druck innerhalb von etwa 1 Stunde langsam bis auf minimalen Pumpendruck verringert, um ein Reißen der Membran zu verhindern. Bei vollständig geöffnetem Ventil trocknet die Restfeuchtigkeit innerhalb von etwa 24 Stunden. Das Zinn ist in der Glovebox dauerhaft stabil. Eine silbrig glänzende Schicht ist deutlich zu erkennen.

Für die Interkallationsmessung wird die Zelle mit der DEMS innerhalb der Glovebox verbunden, mit Elektrolyt befüllt und mit frisch poliertem Mg-Band als Counter- und Referenzelektrode bestückt. Die Messung startet beim open circuit Potential.

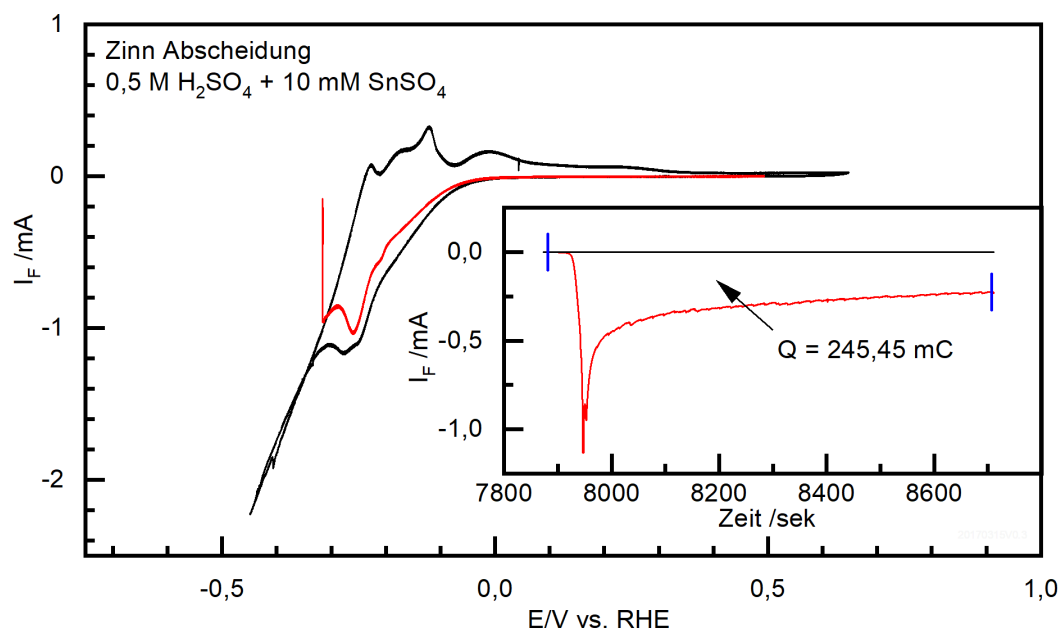


Abb. 60: Zinn Abscheidung auf Gold mit  $v = 50 \text{ mV/s}$ .

### 3.9.2 Magnesiuminterkallation aus MACC in Zinn

In Abb. 61 sind zwei Zyklovoltammogramme des MACC Elektrolyten dargestellt, wobei der schwarze auf einer Sn modifizierten Goldelektrode und der rote auf der normalen Goldelektrode aufgenommen worden sind. Es ist zu sehen, dass es im Fall der Sn-modifizierten Elektrode bereits bei  $300 \text{ mV vs. Mg}$  zu einem reversiblen reduktiven Strom kommt. Für die Abscheidung der dünnen Zinn-Schicht wurde das Potential bei  $-240 \text{ mV}$  für

etwa 12 Minuten gehalten. Der geflossene Strom ist auf die Bildung einer Insertionsverbindung zwischen Mg und Sn zurück zu führen, welche nach folgender Gleichung gebildet wird.

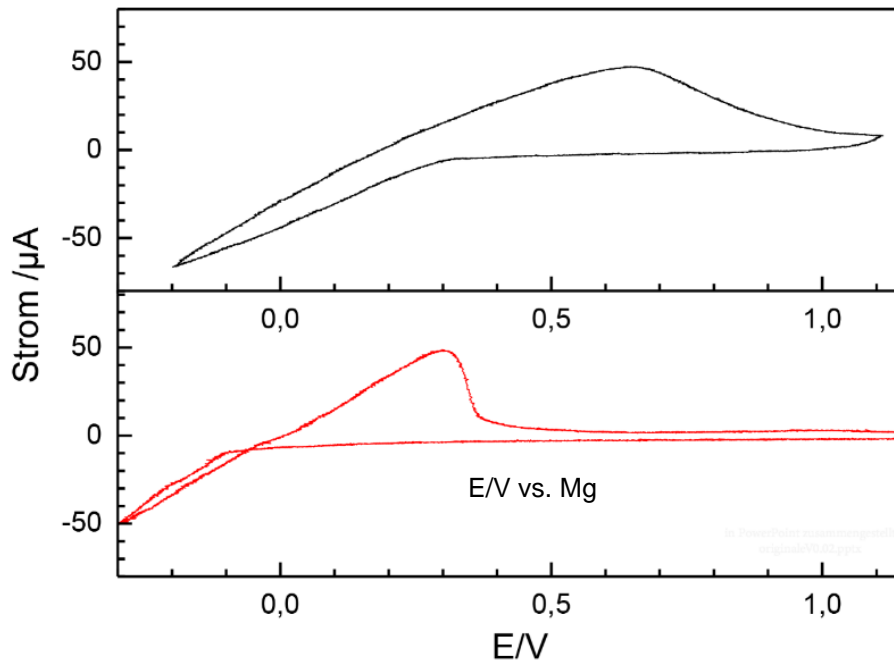
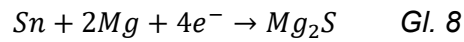


Abb. 61: Schwarz: Interkalation von Mg aus MACC auf Sn. Rot: MACC auf Gold.  
 $v=10\text{mV/sec}$

Das Umkehrpotential wurde hier so gewählt, dass das Wirtsgitter (Sn) nicht vollständig mit Mg gesättigt ist. In Abb. 62 ist ein Vergleich zwischen Gold und Sn-modifizierter Elektrode dargestellt. Die Auftragung ist hier gegen das Potential. Aufgrund des Potentialstopps ist der Vergleich schwieriger. Daher wurde in Abb. 63 dieselbe Messung gegen die Zeit aufgetragen. Es ist zu sehen, dass es auch im Fall der Sn-modifizierten Elektrode zur Ethen-Entwicklung kommt. Allerdings ist zu beobachten, dass auf Grund des abgeschiedenen Zinns es für die Signale der Ethen-Entwicklung zu einer Verbreiterung kommt. Beim Vergleich der gebildeten Menge, fällt aber auf, dass diese ähnlich groß ist.

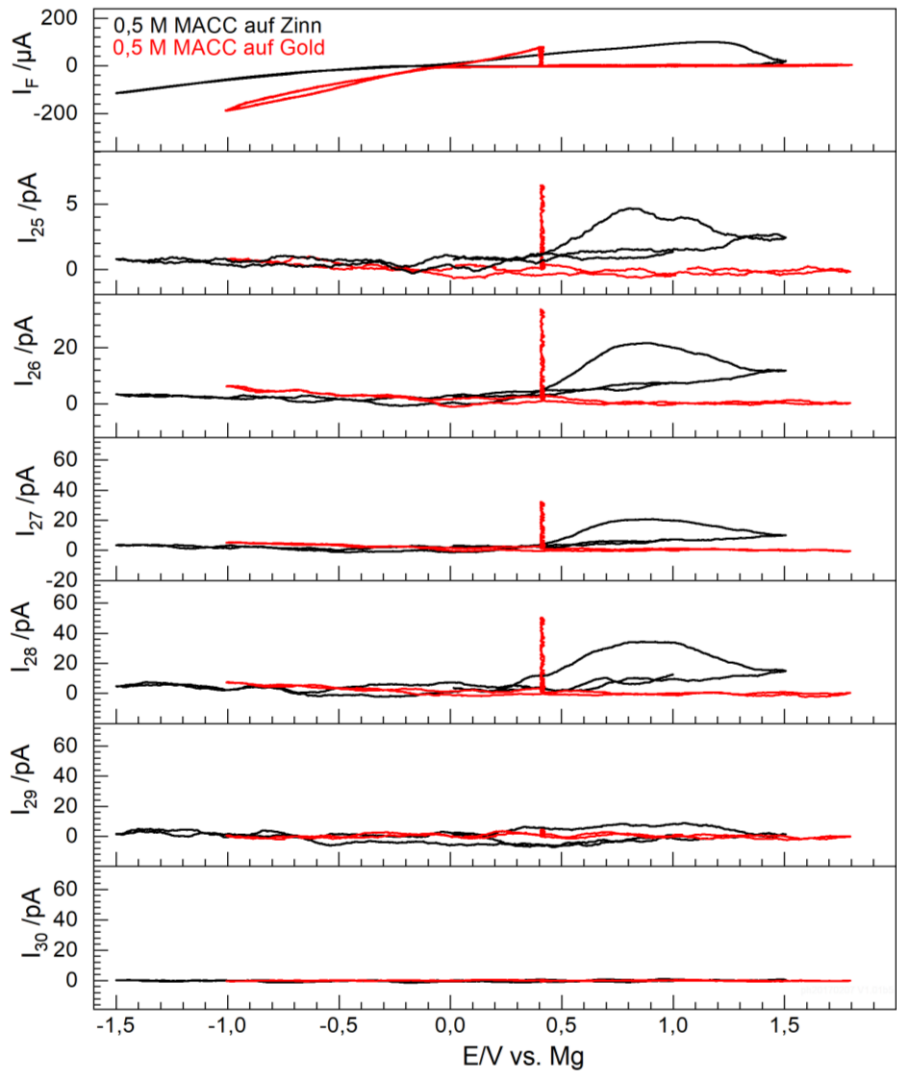


Abb. 62: Vergleich MACC auf Gold mit MACC auf Zinn bei Auftragung gegen das Potential.

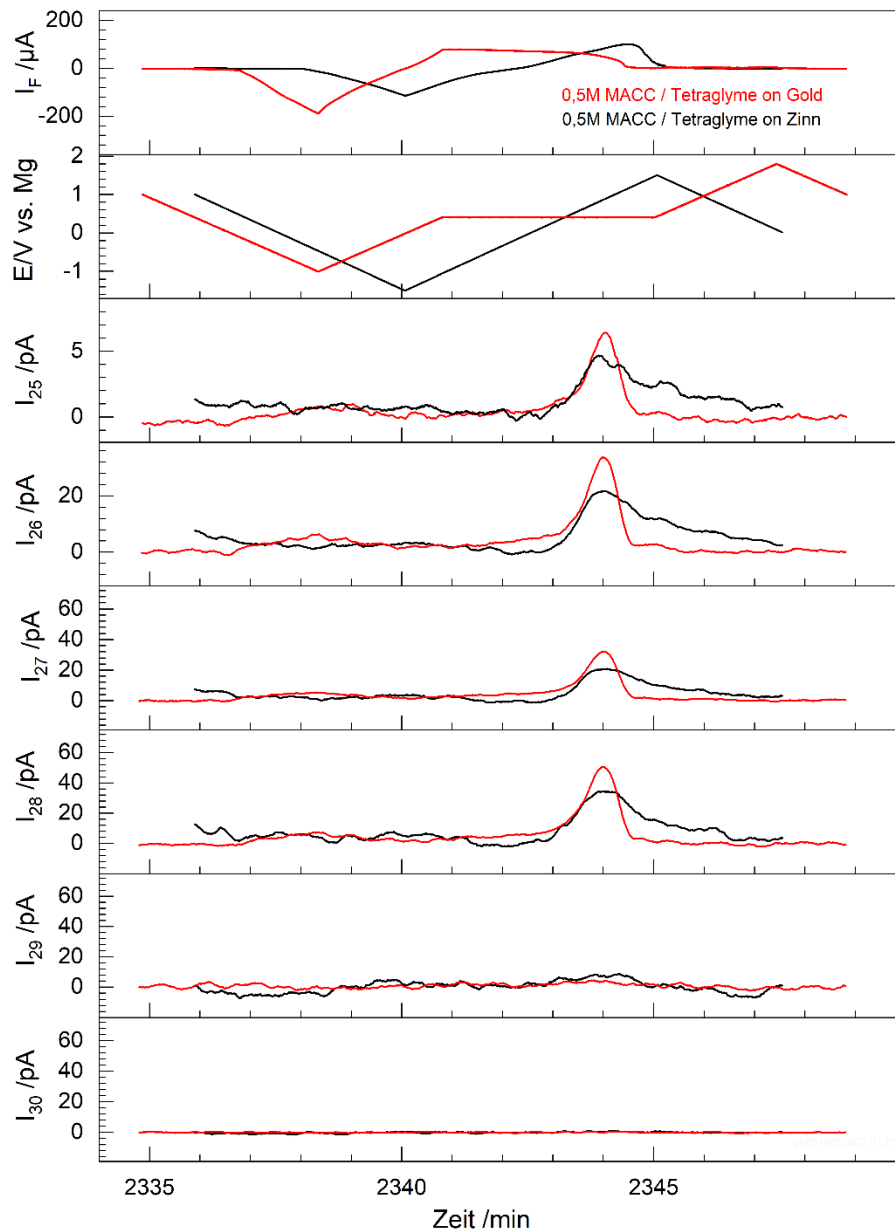


Abb. 63: Vergleich MACC auf Gold mit MACC auf Zinn bei Auftragung gegen die Zeit.

### 3.9.3 Präparation der Bismut-Schicht

Die Bismut-Schicht wurde analog zur Zinn-Abscheidung erzeugt, wobei das Bismut aus einer 1 mM  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung abgeschieden worden ist.

In Abb. 64 ist zu sehen, dass ab etwa 200 mV vs. RHE zur reversiblen Bi-Abscheidung kommt. Für die Abscheidung der Bi-Schicht wurde das Potential bei -10 mV für etwa fünf Minuten gehalten.

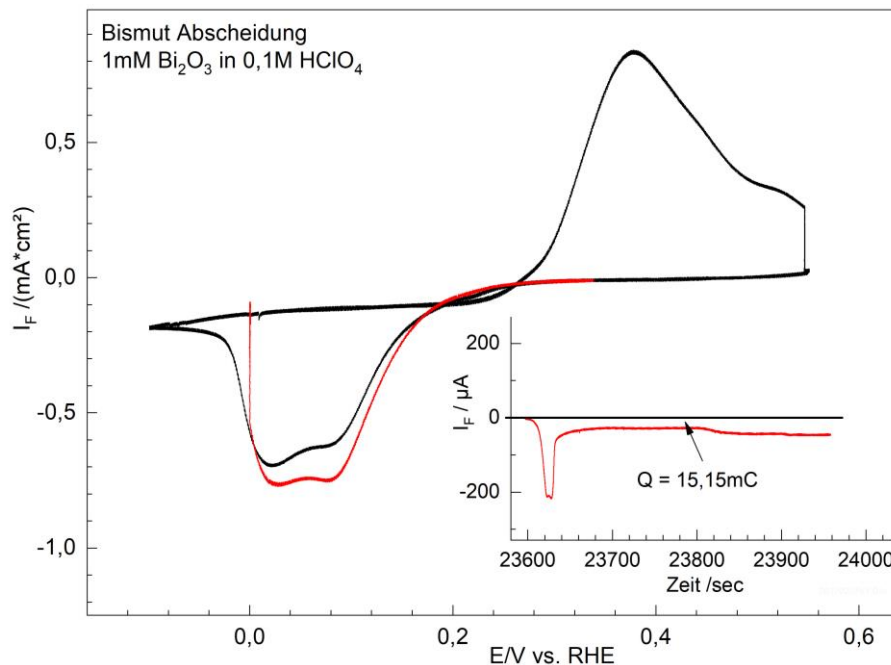
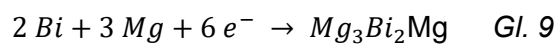


Abb. 64: Bismut Abscheidung auf Gold mit  $v = 50 \text{ mV/s}$ .

### 3.9.4 Magnesiuminterkallation aus MACC in Bismut

In Abb. 65 und 66 ist der Vergleich einer Bi-modifizierten Gold Elektrode und einer normalen Goldelektrode mit demselben MACC Elektrolyten dargestellt.

Die kathodische Ladung ist auf die Bildung einer Insertionsverbindung zwischen Mg und Bi zurück zu führen, welche nach folgender Gleichung gebildet wird.



Im anodischen Zyklus ist zu sehen, dass es in beiden Fällen zur Ethen Entwicklung kommt. Auch hier ist zu sehen, dass die Menge des gebildeten Ethens abhängig von der Menge des abgeschiedenen Magnesiums ist. Eine Signalverbreiterung ist im Fall von Bismut nicht zu beobachten. Die Ethen Entwicklung findet hier auch bei niedrigen Potentialen von 0,4V vs. Mg statt. Das Potential wurde bei + 0,4V gehalten, weshalb bei der Austragung gegen das Potential nur eine Vertikale Linie zu sehen ist. Auch hier kann erneut geschlossen werden kann, dass es sich nicht um eine einfache oxidative Zersetzung des Elektrolyten handelt.

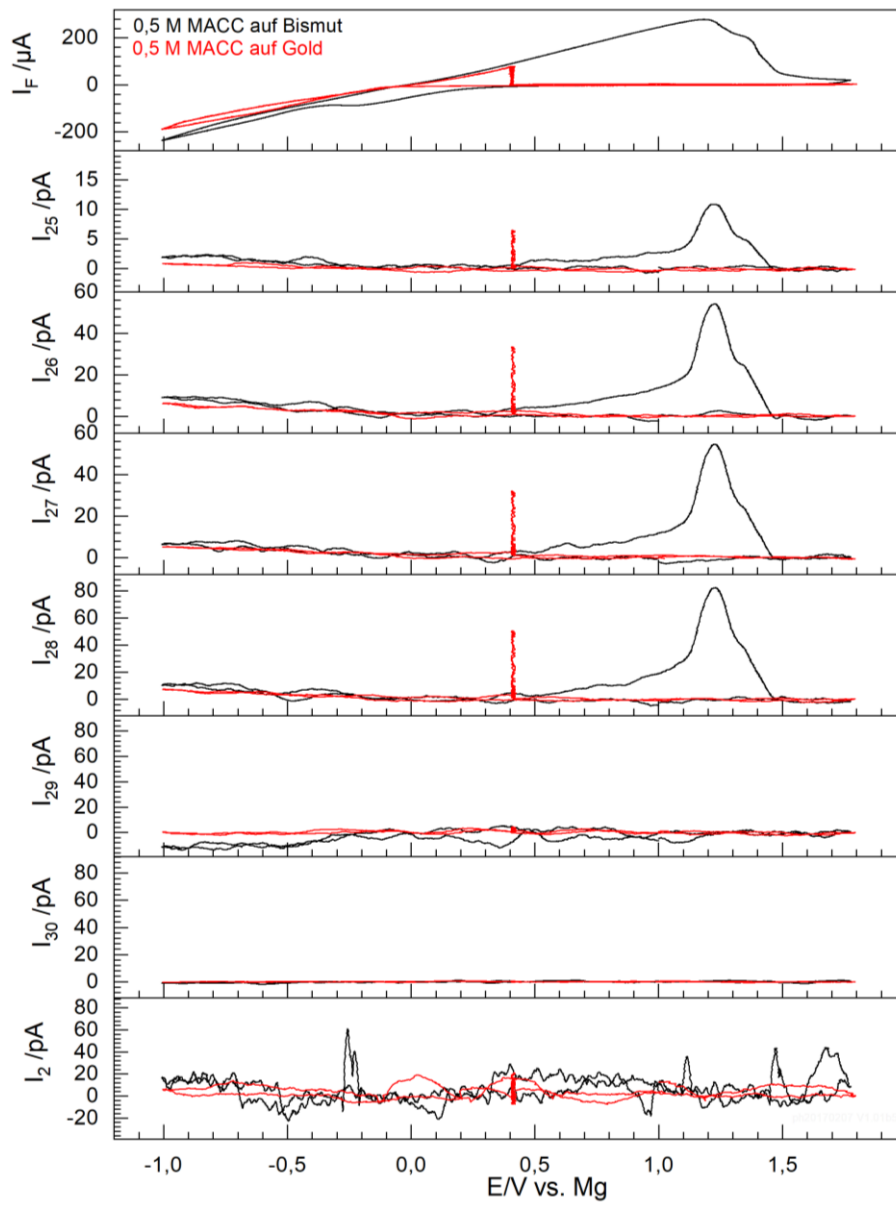


Abb. 65: Vergleich MACC auf Gold und Bi-modifizierte Elektrode bei Auftragung gegen das Potential.



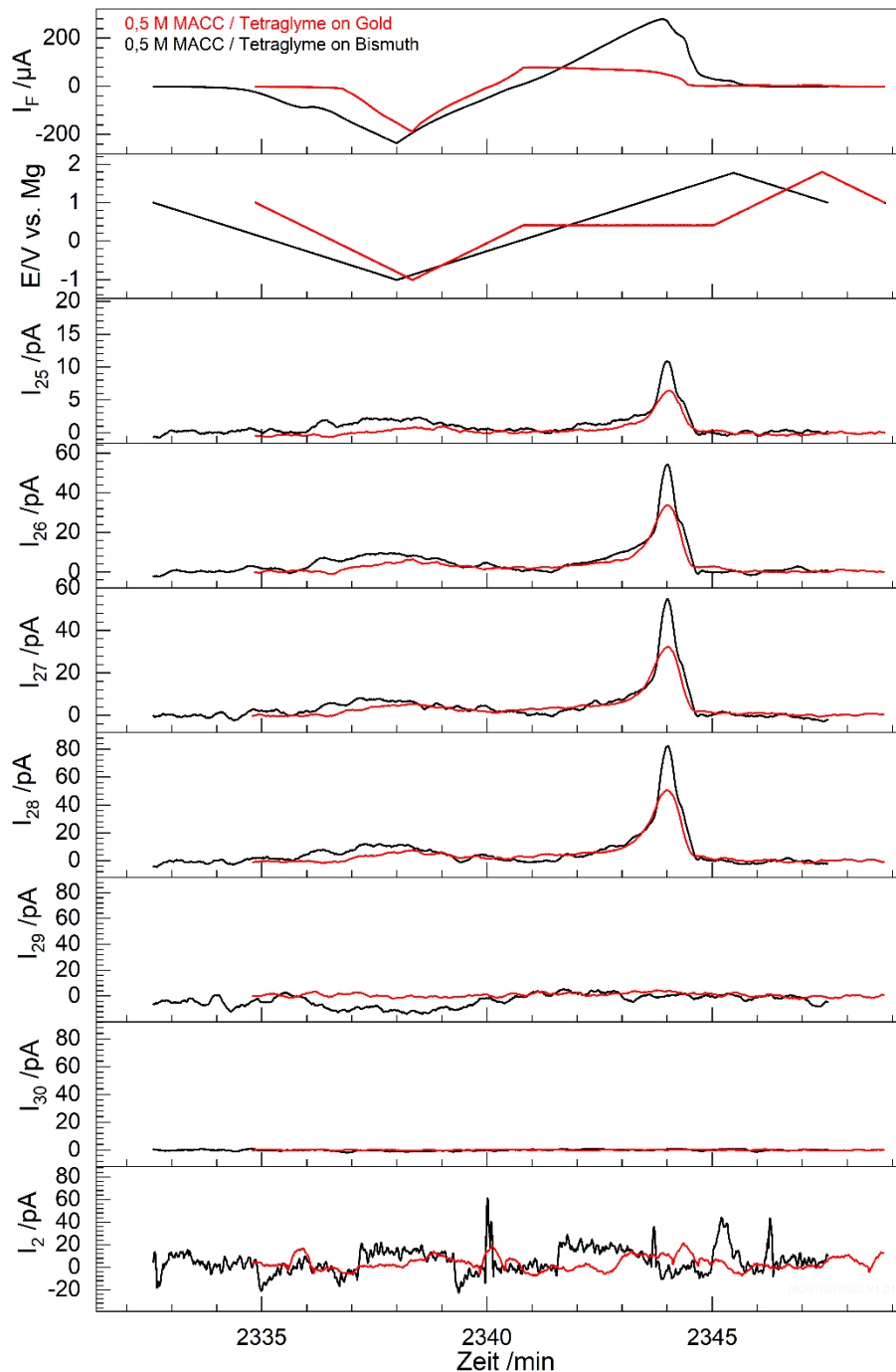


Abb. 66: Vergleich MACC auf Gold und Bi-modifizierte Elektrode bei Auftragung gegen die Zeit.

### 3.9.5 Präparation der dünnen Antimon-Schicht

Die Antimon-Schicht wurde analog zur Zinn-Abscheidung durchgeführt, wobei das Antimon aus einer 0,25 mM  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Lösung abgeschieden worden ist. In Abb. 67 ist zu sehen, dass ab etwa 350 mV vs. RHE zur reversiblen Sb-Abscheidung kommt. Für die Abscheidung der Sb-Schicht wurde das Potential bei 0 V für etwa zehn Minuten gehalten.

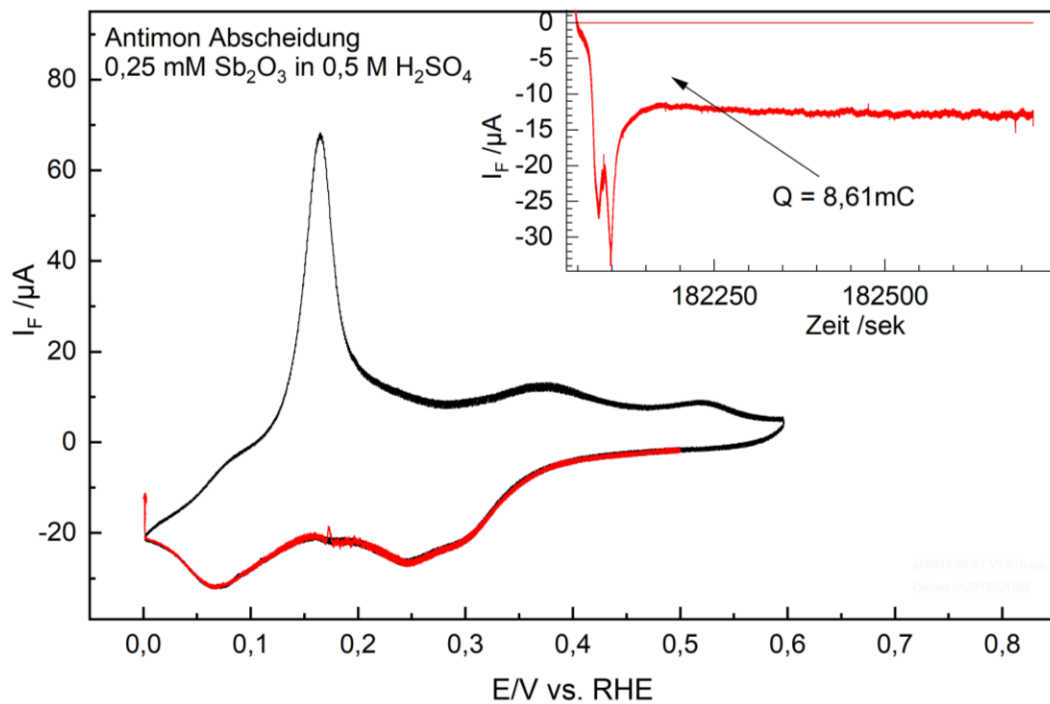
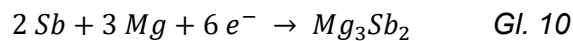


Abb. 67: Antimon Abscheidung auf Gold mit  $v = 50 \text{ mV/s}$ .

### 3.9.6 Magnesiuminterkallation aus MACC in Antimon

Auch im Fall der Antimon modifizierten Schicht kommt es zu einem früheren Anstieg des Faraday'schen Stroms, bereits ab etwa 300 mV gegen Mg. Der geflossene Strom ist auf die Bildung einer Insertionsverbindung zwischen Mg und Sb zurück zu führen, welche nach folgender Gleichung gebildet wird.



Beim Vergleich der Ionenströme aus Abb. 68 ist nun aber zu sehen, dass es einen großen Unterschied zwischen der modifizierten und der Gold Elektroden (welche ja einen gewissen Anteil an Platin aufweist) gibt. Die Antimon Schicht scheint einen starken Einfluss auf die detektierte Menge an Ethen zu haben.

Sie ist deutlich niedriger als im Fall der nicht-modifizierten Elektrode. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Sb-Schicht einen Einfluss auf die Durchlässigkeit hat. Allerdings haben Versuche gezeigt, dass es beim spülen des Elektrolyten mit Ethengas zu einem starken Anstieg der entsprechenden Massen kam. Warum es im Fall der Sb-modifizierten Elektrode zu einer deutlichen Absenkung der Ethen-Entwicklung kommt, bleibt erst einmal offen.

Allerdings ist dies vielleicht eine Möglichkeit, um die immer wieder gefundene Zersetzung des Tetraglymes zu verhindern.

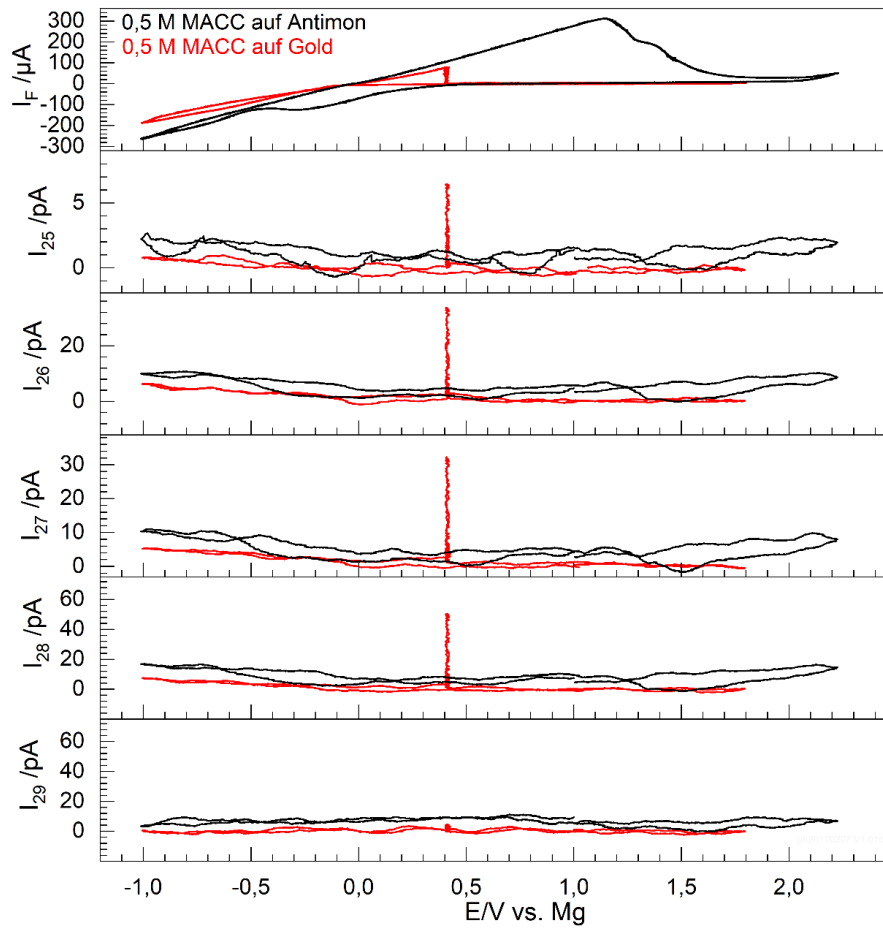


Abb. 68: Vergleich MACC auf Sb-modifizierter Goldelektrode mit Goldelektrode bei Auftragung gegen das Potential.

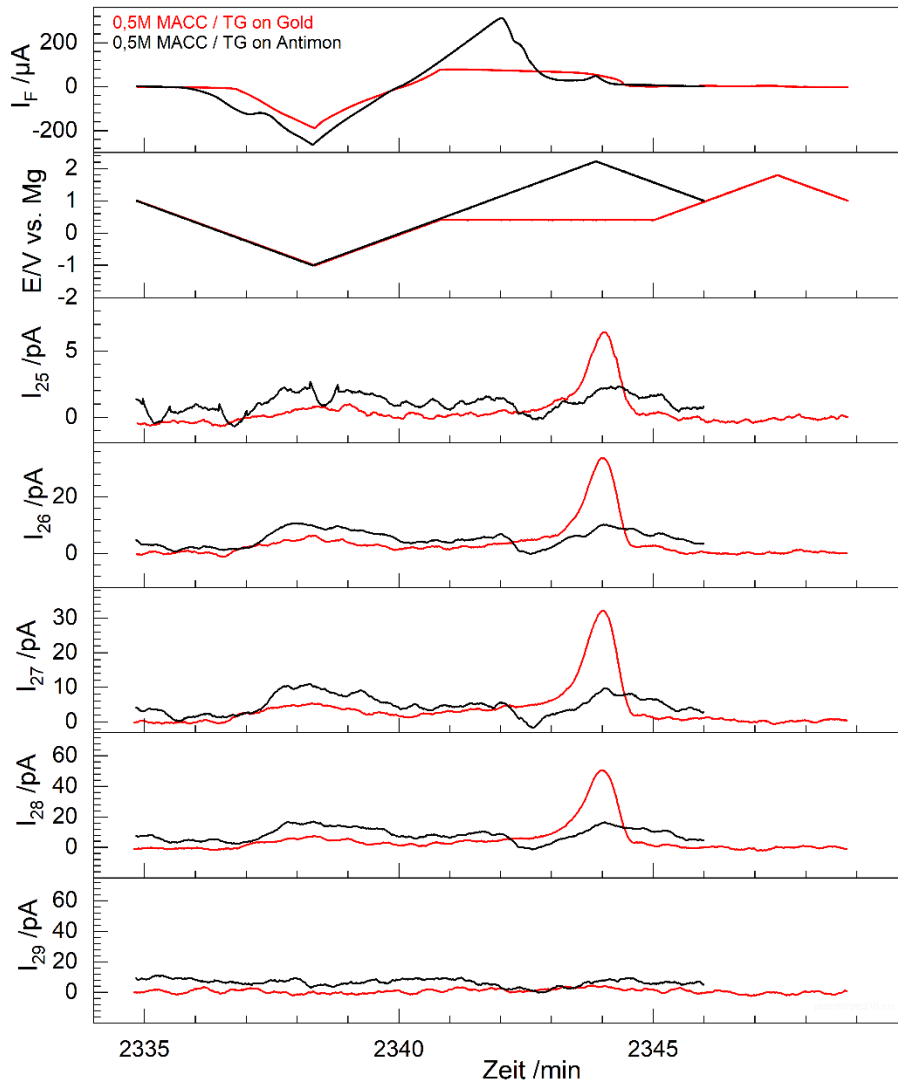


Abb. 69: Vergleich MACC auf Sb-modifizierter Goldelektrode mit Goldelektrode bei Auftragung gegen die Zeit.

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden Elektrolytsysteme mit Magnesiumsalzen untersucht. Die Stabilität und Effizienz der Elektrolyte und die Bildung von flüchtigen Spezies stehen dabei im Fokus, wodurch Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen geschlossen werden können.

Der Versuch der Sauerstoffreduktion aus  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ /Tetraglyme haltigen Elektrolyten, schlug fehl, da es weder bei hohem noch bei geringem Wassergehalt zur Sauerstoffreduktion kommt. Eine Vergleichsmessung in  $\text{KClO}_4$  haltigem Elektrolyten, zeigte, dass die Sauerstoffreduktion im Lösungsmittel Tetraglyme grundsätzlich möglich ist. Die Magnesium Abscheidung und Auflösung aus  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ /PC haltigem Elektrolyten zeigte, dass sich sowohl im reduktiven, als auch im oxidativen Potentialbereich nur das Propylencarbonat zersetzt. Wird dieser Elektrolyt mit einer Grignard-Verbindung versetzt um den Wassergehalt zu reduzieren, kommt es nur noch zur reduktiven Zersetzung des Propylencarbonats. Die Magnesium Abscheidung aus  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ /Tetraglyme Elektrolyten erfolgt mit einer Reversibilität von etwa 50 %. Es können keine flüchtigen Nebenprodukte mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden, außer Wasserstoff, welches auf einen gewissen Anteil von Restwasser im Elektrolyten zurückgeführt wird. Der Zusatz von 18-Krone-6 hat leider nicht den positiven Effekt, wie im THF basierten Elektrolyten. Bei der Verwendung von Grignard-Verbindungen für die Magnesium-Abscheidung und Auflösung wird eine Coulomb'sche Reversibilität von ca. 90 % erhalten. Es zeigt sich auch, dass diese Elektrolyte einen hohen Elektrolytwiderstand haben. Im oxidativen Potentialbereich kann durch die Massenspektrometrie die Zersetzung des Salzes beobachtet werden. Dabei kommt es beim verwendeten Ethyl-Grignard zur Dimerisierung der Ethyl-Reste und es wird Butan als Nebenprodukt beobachtet. Bei der Verwendung des Methyl-Grignards, kommt es zur Dimerisierung der Methyl-Gruppe, sodass Ethan beobachtet werden kann. Bei der Verwendung von  $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ /Tetraglyme als Elektrolyt kommt es zur reversiblen Magnesium Abscheidung und Auflösung mit einer Coulomb'schen Reversibilität von 60 %. Wird Magnesium auf der Elektrode abgeschieden, ist im Massenspektrometer Ethan oder Ethen Entwicklung zu beobachten. Wird der Potentialbereich bis auf 2 V vs. Mg erweitert, wird im oxidativen Bereich Ethan oder Ethen und Butan beobachtet. Im MACC Elektrolyten kommt es im oxidativen Potentialbereich zur Ethen Entwicklung. Diese Entwicklung wird auf die Zersetzung des Lösungsmittels Tetraglyme zurückgeführt und passiert nur in Gegenwart von freien Gold-Atomen der Elektrode. Es konnte gezeigt werden, dass Teil des Konditionierungseffekts die Abnahme der Ethenbildung ist. Auch konnte gezeigt werden, dass die reduktive Ethenentwicklung im Fall von MACC/Tetraglyme der Hauptgrund für die Anfangs deutlich niedrigere Reversibilität ist. Durch Zugabe von Propylencarbonat wird die Elektrode durch Filmbildung blockiert. Bei den Interkallationsverbindungen aus Magnesium mit Zinn oder Bismut wird nach der Magnesium-Auflösung auch eine Ethen-Entwicklung

beobachtet. Im Fall vom Zinn verbreitern sich die Signale. Im Fall der Antimon beschichteten Elektrode wird keine Ethen-Entwicklung während der Magnesium Auflösung beobachtet. Die Verwendung einer Antimon beschichteten Elektrode wäre daher ein System im MACC Elektrolyten, an welchem sich mglw. weitere Forschungsarbeit lohnen könnte.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] A. Eftekhari, Z. Jian, X. Ji, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9, 4404.
- [2] P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm, *Nat Mater* 2013, 12, 228.
- [3] W.-W. Yin, Z.-W. Fu, *ChemCatChem* 2017, 9, 1545.
- [4] W.-W. Yin, Z.-W. Fu, *ChemCatChem* 2016, 9, 1545.
- [5] K. M. Abraham, Z. Jiang, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, 1.
- [6] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, 1, 2193.
- [7] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 9178.
- [8] S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Barde, P. Novak, P. G. Bruce, *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, 8040.
- [9] L. J. Hardwick, P. G. Bruce, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 2012, 16, 178.
- [10] R. Younesi, M. Hahlin, F. Björefors, P. Johansson, K. Edström, *Chemistry of Materials* 2012, 25, 77.
- [11] C. J. Barile, A. A. Gewirth, *Journal of the Electrochemical Society* 2013, 160, A549.
- [12] Q. Yang, Z. Zhang, X.-G. Sun, Y.-S. Hu, H. Xing, S. Dai, *Chemical Society Reviews* 2018, 47, 2020.
- [13] J. Hassoun, B. Scrosati, *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 2371.
- [14] S. Wei, S. Xu, A. Agrawal, S. Choudhury, Y. Lu, Z. Tu, L. Ma, L. A. Archer, *Nature Communications* 2016, 7, 11722.
- [15] W. Q. Yang, S. H. Yang, G. G. Sun, Q. Xin, *Chin J Power Sources* 2005, 29, 182.
- [16] T. Zhang, Z. Tao, J. Chen, *Materials Horizons* 2014, 1, 196.
- [17] T. Shiga, Y. Hase, Y. Kato, M. Inoue, K. Takechi, *Chemical Communications* 2013, 49, 9152.
- [18] T. Shiga, Y. Hase, Y. Yagi, N. Takahashi, K. Takechi, *Journal of Physical Chemistry Letters* 2014, 5, 1648.
- [19] G. Vardar, E. G. Nelson, J. G. Smith, J. Naruse, H. Hiramatsu, B. M. Bartlett, A. E. S. Sleightholme, D. J. Siegel, C. W. Monroe, *Chemistry of Materials* 2015, 27, 7564.
- [20] P. Reinsberg, C. Bondue, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* 2016, 200, 214.
- [21] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999, 466, 203.
- [22] D. Aurbach, M. Moshkovich, A. Schechter, R. Turgeman, *Electrochemical and Solid State Letters* 2000, 3, 31.
- [23] W. W. Zheng, Q. Xu, F. Ding, J. Zhang, X. J. Liu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2011, 21, 2099.
- [24] Y. Gofer, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Viestfrid, H. E. Gottlieb, V. Marks, D. Aurbach, *Electrochemical and Solid State Letters* 2006, 9, A257.
- [25] A. Benmayza, M. Ramanathan, T. S. Arthur, M. Matsui, F. Mizuno, J. Guo, P.-A. Glans, J. Prakash, *Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 26881.
- [26] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature* 2000, 407, 724.
- [27] T. M. Bond, J. C. Burns, D. A. Stevens, H. M. Dahn, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* 2013, 160, A521.
- [28] D. Lv, T. Xu, P. Saha, M. K. Datta, M. L. Gordin, A. Manivannan, P. N. Kumta, D. Wang, *Journal of The Electrochemical Society* 2013, 160, A351.
- [29] D. Aurbach, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, *Journal of The Electrochemical Society* 2001, 148, A1004.
- [30] C. Liebenow, *Journal of Applied Electrochemistry* 1997, 27, 221.
- [31] C. J. Barile, R. Spatney, K. R. Zavadil, A. A. Gewirth, *Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118, 10694.
- [32] I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach, *Mrs Bulletin* 2014, 39, 453.

- [33] C. J. Barile, E. C. Barile, K. R. Zavadil, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, *Journal of Physical Chemistry C* 2014, *118*, 27623.
- [34] T. Liu, Y. Shao, G. Li, M. Gu, J. Hu, S. Xu, Z. Nie, X. Chen, C. Wang, J. Liu, *Journal of Materials Chemistry A* 2014, *2*, 3430.
- [35] S. Pirinen, I. O. Koshevoy, P. Denifl, T. T. Pakkanen, *Organometallics* 2013, *32*, 4208.
- [36] H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, *Angewandte Chemie* 1960, *72*, 927.
- [37] R. E. Doe, R. Han, J. Hwang, A. J. Gmitter, I. Shterenberg, H. D. Yoo, N. Pour, D. Aurbach, *Chemical Communications* 2014, *50*, 243.
- [38] N. Amir, Y. Vestfrid, O. Chusid, Y. Gofer, D. Aurbach, *Journal of Power Sources* 2007, *174*, 1234.
- [39] C. J. Barile, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, *119*, 13524.
- [40] P. Canepa, S. Jayaraman, L. Cheng, N. N. Rajput, W. D. Richards, G. S. Gautam, L. A. Curtiss, K. A. Persson, G. Ceder, *Energy & Environmental Science* 2015, *8*, 3718.
- [41] K. A. See, K. W. Chapman, L. Zhu, K. M. Wiaderek, O. J. Borkiewicz, C. J. Barile, P. J. Chupas, A. A. Gewirth, *Journal of the American Chemical Society* 2015, *138*, 328.
- [42] J. L. Esbenshade, C. J. Barile, T. T. Fister, K. L. Bassett, P. Fenter, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, *119*, 23366.
- [43] P. A. Thiry, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, R. Caudano, C. R. Brundle, H. Morawitz, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 14*, Elsevier, 1983, pp. 193.
- [44] P. A. Thiry, J. Ghijsen, R. Sporken, J. J. Pireaux, R. L. Johnson, R. Caudano, *Physical Review B* 1989, *39*, 3620.
- [45] J. H. Ha, B. Adams, J.-H. Cho, V. Duffort, J. H. Kim, K. Y. Chung, B. W. Cho, L. F. Nazar, S. H. Oh, *Journal of Materials Chemistry A* 2016, *4*, 7160.
- [46] J. S. Lowe, D. J. Siegel, *The Journal of Physical Chemistry C* 2018, *122*, 10714.
- [47] O. Mizrahi, N. Amir, E. Pollak, O. Chusid, V. Marks, H. Gottlieb, L. Larush, E. Zinigrad, D. Aurbach, *Journal of the Electrochemical Society* 2008, *155*, A103.
- [48] Y. S. Guo, F. Zhang, J. Yang, F. Wang, *Electrochemistry Communications* 2012, *18*, 24.
- [49] P. Bian, Y. NuLi, Z. Abudoureyimu, J. Yang, J. Wang, *Electrochimica Acta* 2014, *121*, 258.
- [50] 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, *Nature Communications* 2011, *2*.
- [51] 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, *Journal of Materials Chemistry A* 2015, *3*, 6082.
- [52] B. Roy, D. Y. Kim, Y. Lim, S.-S. Lee, Y.-H. Son, S.-G. Doo, *Journal of Power Sources* 2015, *297*, 551.
- [53] T. J. Carter, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, R. Zhang, S. Shirai, J. W. Kampf, *Angewandte Chemie-International Edition* 2014, *53*, 3173.
- [54] J. Chang, R. T. Haasch, J. Kim, T. Spila, P. V. Braun, A. A. Gewirth, R. G. Nuzzo, *ACS applied materials & interfaces* 2015, *7*, 2494.
- [55] Y. Y. Shao, N. N. Rajput, J. Z. Hu, M. Hu, T. B. Liu, Z. H. Wei, M. Gu, X. C. Deng, S. C. Xu, K. S. Han, J. L. Wang, Z. M. Nie, G. S. Li, K. R. Zavadil, J. Xiao, C. M. Wang, W. A. Henderson, J. G. Zhang, Y. Wang, K. T. Mueller, K. Persson, J. Liu, *Nano Energy* 2015, *12*, 750.
- [56] T. Fukutsuka, K. Asaka, A. Inoo, R. Yasui, K. Miyazaki, T. Abe, K. Nishio, Y. Uchimoto, *Chemistry Letters* 2014, *43*, 1788.
- [57] S. Y. Ha, Y. W. Lee, S. W. Woo, B. Koo, J. S. Kim, J. Cho, K. T. Lee, N. S. Choi, *Acs Applied Materials & Interfaces* 2014, *6*, 4063.
- [58] I. Shterenberg, M. Salama, H. D. Yoo, Y. Gofer, J.-B. Park, Y.-K. Sun, D. Aurbach, *Journal of the Electrochemical Society* 2015, *162*, A7118.
- [59] T. D. Gregory, R. J. Hoffman, R. C. Winterton, *Journal of the Electrochemical Society* 1990, *137*, 775.
- [60] D. Imamura, M. Miyayama, *Solid State Ionics* 2003, *161*, 173.
- [61] T. Kudo, Hibino, M., *Vol. 36*, 1998, pp. 45.



- [62] L. F. Jiao, H. T. Yuan, Y. J. Wang, H. S. Cao, Y. M. Wang, *Electrochemistry Communications* 2005, 7, 431.
- [63] X. Sun, V. Duffort, B. L. Mehdi, N. D. Browning, L. F. Nazar, *Chemistry of Materials* 2016, 28, 534.
- [64] T. S. Arthur, N. Singh, M. Matsui, *Electrochemistry Communications* 2012, 16, 103.
- [65] Y. Shao, M. Gu, X. Li, Z. Nie, P. Zuo, G. Li, T. Liu, J. Xiao, Y. Cheng, C. Wang, J.-G. Zhang, J. Liu, *Nano Letters* 2014, 14, 255.
- [66] H. Baltruschat, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 2004, 15, 1693.
- [67] S. Bruckenstein, R. R. Gadde, *Journal of the American Chemical Society* 1971, 93, 793.
- [68] O. Wolter, J. Heitbaum, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 1984, 88, 2.
- [69] T. Hartung, H. Baltruschat, *Langmuir* 1990, 6, 953.
- [70] T. Hartung, U. Schmiemann, I. Kamphausen, H. Baltruschat, *Analytical Chemistry* 1991, 63, 44.
- [71] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *Journal of The Electrochemical Society* 1999, 146, 1093.
- [72] G. Eggert, J. Heitbaum, *Electrochimica Acta* 1986, 31, 1443.
- [73] A. Dülberg, *Witten* 1994.
- [74] J. M. Vollmer, L. A. Curtiss, D. R. Vissers, K. Amine, *Journal of The Electrochemical Society* 2004, 151, A178.
- [75] E. G. Leggesse, R. T. Lin, T.-F. Teng, C.-L. Chen, J.-C. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry A* 2013, 117, 7959.
- [76] F. SAGANE, K. OGI, A. KONNO, M. EGASHIRA, K. KANAMURA, *The Electrochemical Society of Japan* 2016, 84, 76.
- [77] D. Aurbach, Y. Cohen, M. Moshkovich, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001, 4, A113.
- [78] M. Jäckle, K. Helmbrecht, M. Smits, D. Stottmeister, A. Groß, *Energy & Environmental Science* 2018, 11, 3400.
- [79] H. Baltruschat, N. Staud, J. Heitbaum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1988, 239, 361.
- [80] B. G. Kim, J.-N. Lee, D. J. Lee, J.-K. Park, J. W. Choi, *ChemSusChem* 2013, 6, 443.
- [81] M. Balaish, A. Kraysberg, Y. Ein-Eli, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, 16, 2801.
- [82] J. D. Genders, D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1986, 199, 93.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Schematische Darstellung einer K/O <sub>2</sub> -Batterie <sup>[1]</sup> .....	14
Abb. 2: CV der Sauerstoffreduktion in EMITFSI verschiedener Metallsalze (0,025 M) auf GC, v = 100 mV/s <sup>[1]</sup> .....	14
Abb. 3: Schematische Darstellung der möglichen ablaufenden Reaktionen in der Na/O <sub>2</sub> -Zelle <sup>[2]</sup> .....	15
Abb. 4: Funktionsschema der wiederaufladbaren aprot. Li-O <sub>2</sub> -Batterie <sup>[6]</sup> .....	16
Abb. 5: Schematische Darstellung der Li-S-Zelle <sup>[13]</sup> .....	17
Abb. 6: Schema des Polysulfid-Shuttle-Effekts <sup>[12]</sup> .....	17
Abb. 7: Schematische Darstellung einer Na-S-Zelle <sup>[14]</sup> .....	18
Abb. 8: Schema des Arbeitsprinzips einer primären Mg/Luft Batterie <sup>[16]</sup> .....	18
Abb. 9: Entlade/Lade Kurven in der aprotischen Mg/O <sub>2</sub> Batterie mit Iodid bei 60°C, schwarz, pink, grün rot (blau ohne I <sub>2</sub> ) <sup>[17]</sup> .....	20
Abb. 10: Entlade/Lade Kurven in der Mg/O <sub>2</sub> -Batterie mit PTMA-Additiv bei 60 °C <sup>[18]</sup> .....	20
Abb. 11: Schematischer Aufbau der EL-Cell <sup>®[19]</sup> .....	21
Abb. 12: links: MACC THF Komplex <sup>[34]</sup> und rechts: [Mg <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (THF) <sub>4</sub> Bu] <sub>2</sub> <sup>[35]</sup> .....	24
Abb. 13: Strukturvorschlag des a) frischen und b) konditionierten MACC; die Abbildung ist nicht Stöchiometrie konform <sup>[41]</sup> .....	28
Abb. 14: Strukturen des zyklischen TMA <sub>2</sub> MgCl und des (TMAS) <sub>2</sub> Mg <sup>[52]</sup> .....	30
Abb. 15: Li <sup>+</sup> Insertions-Seiten von V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> angenommen von Hibino und Kudo <sup>[61]</sup> .....	32
Abb. 16: Birnessite Kristall-Struktur mit einer Monolage H <sub>2</sub> O zwischen den MnO <sub>2</sub> Lagen <sup>[63]</sup> .....	33
Abb. 17: CV einer Bi-Anode in Mg(TFSI) <sub>2</sub> /Acetonitril Elektrolyten v = 10 μV/s <sup>[64]</sup> .....	34
Abb. 18: Dreiecksspannung des Potentialverlaufs. ....	35
Abb. 19: Schematische Darstellung eines Potentiostaten.....	36
Abb. 20: Schematischer Aufbau der DEMS. 1 Rotationspumpe, 2a kleine Turbopumpe, 2b große Turbopumpe, 3 Verbindung zur Messzelle, 4 Verbindung zum Eickleck, 5 Ionenquelle, 6 Quadrupol Stäbe, 7 SEV und 8 Faraday-Cup. A ist die erste Vakuumkammer und B die zweite inkl. Ionisationskammer. Dieser Aufbau ist so nach Baltrusch et al. modifiziert <sup>[66]</sup> .....	38
Abb. 21: Schematische Darstellung einer DEMS-Zelle mit Fritte.....	40
Abb. 22: Kalibrierungskonstanten aus dem Eickleck-Experiment mit Ethengas für m/z = 26 - 29.....	41
Abb. 23: Kalibrierungskonstanten für links Wasserstoff und rechts Sauerstoff.....	42
Abb. 24: Argon gesättigte 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf gesputterter Au-Elektrode v=50 mV/sec. Die Elektrode ist mit Pt verunreinigt.....	46

Abb. 25: 0,1 M $Mg(ClO_4)_2$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; $v = 10$ mV/s; 1000 ppm $H_2O$ ; $O_2$ sat. (Cyclus 1 Ar sat.) .....	49
Abb. 26: 0,03 M $Mg(ClO_4)_2$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; $v = 10$ mV/s; 50ppm $H_2O$ ; $O_2$ sat. ....	50
Abb. 27: 0,1 M $KClO_4$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; $v = 10$ mV/s; $O_2$ sat. Für $m/z=18$ sind zusätzlich die Untergrundkorrekturen angegeben. ....	51
Abb. 28: Vier aufeinander folgende Zyklen eines 0,1 M $Mg(ClO_4)_2$ /PC-Elektrolyten auf Au-sputtered Teflon Membran; $v=10$ mv/s.....	53
Abb. 29: Mechanismus der reduktiven Zersetzung von PC <sup>[74]</sup> .....	53
Abb. 30: Folgezyklen von Abb. 28 der 0,1 M $Mg(ClO_4)_2$ /PC-Elektrolyten auf Au-sputtered Teflon Membran; $v=10$ mv/s. Anfangs im Oxidativen Bereich (schwarz, rot, grün) anschließend im Reduktiven Bereich (blau, cyan margenta gelb). ....	54
Abb. 31: Bestimmung der Elektronenzahlen pro $H_2$ -Molekül. Auftragung des blauen Zyklus aus Abb. 30 gegen die Zeit.....	55
Abb. 32: Oxidative Zersetzung von PC unter dem Einfluss von Perchlorat <sup>[75]</sup> .....	56
Abb. 33: Potentialdifferenz zwischen Ag und Mg.....	57
Abb. 34: 0,1 M $Mg(ClO_4)_2$ /PC + tBuMgCl 15x Überschuss auf Au-sputtered Teflon Membran; $v = 10$ mV/s. ....	58
Abb. 35: 0,5 M $Mg(ClO_4)_2$ /AN mit Magnesium als Arbeitselektrode, Counter- und Referenzelektrode; $v = 500$ mV/s. ....	60
Abb. 36: $H_2$ -Entwicklung in 0,5M $Mg(TFSI)_2$ /TG auf Au-sputtered Teflon Membran; $v = 10$ mV/s. $H_2O \leq 10$ ppm. Magenta und Cyan farbene Zyklen wurden gegen eine Silber - Ref. Vermessen. Das Potential wurde mit 0,946 V in die Mg – Ref umgerechnet, da für diesen Messaufbau dann die Magnesiumabscheidung übereinander liegt. ....	61
Abb. 37: Ladungsanteil der $H_2$ -Entwicklung. ....	62
Abb. 38: $H_2$ korrigiertes CV in 0,5 M $Mg(TFSI)_2$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran. ....	63
Abb. 39: $H_2$ -Entwicklung in 0,5M $Mg(TFSI)_2 + 0,5$ M 18-K-6/TG auf Au-sputtered Teflon Membran; $v = 10$ mV/s.....	64
Abb. 40: Ladungsanteil der $H_2$ -Entwicklung in $Mg(TFSI)_2$ /18-K-6/Tetraglyme. ....	64
Abb. 41: $H_2$ korrigiertes CV in 0,5 M $Mg(TFSI)_2$ /18-K-6/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran. ....	65
Abb. 42: 2 M $MgClEt$ /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für $m/z = 27, 28, 29, 30, 2, 39, 41, 43, 57, 58$ . originale Potentiale von -2,0 V - +3,0 V; $v = 10$ mV/s. Schwarz: etwa gleich viel anodische und kathodische Ladung, blau und rot: mehr anodische Ladung was zu Zersetzungsprodukten führt, grün: großer Potentialbereich	

mit mehr kathodischer Ladung, daher keine Zersetzungsprodukte, schwarz gepunktet: Vergleichsmessung mit Zersetzungsprodukten. ....	68
Abb. 43: 2 M MgClEt/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für m/z = 27, 28, 29, 30, 2, 39, 41, 43, 57, 58. Selben Messungen wie in Abb. 42 mit iR korrigierten Potentialen. ....	69
Abb. 44: Oben: Schlenk-Gleichgewicht. Unten: Reaktionsschema für die Bildung von Butan. .....	71
Abb. 45: 2 M MgClMe/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für m/z= 27, 28, 29, 30, 14, 15, 16, 2. originale Potentiale -2,0 V - +2,0 V; v = 10 mV/s. ....	72
Abb. 46: 2 M MgClMe/Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran. Ionenströme für m/z= 27, 28, 29, 30, 14, 15, 16, 2. iR korrigierte Potentiale. ....	73
Abb. 47: Oben: Schlenk-Gleichgewicht. Unten: Reaktionsschema für die Bildung von Ethan. .....	74
Abb. 48: 0,25 M Mg(AlCl <sub>2</sub> BuEt) <sub>2</sub> /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme für m/z = 28 und 44 im Potentialbereich -1,25 V - +1,5 V vs. Mg; v = 10 mV/s. ....	75
Abb. 49: 0,25 M Mg(AlCl <sub>2</sub> BuEt) <sub>2</sub> /Tetraglyme auf Au-sputtered Teflon Membran; Ionenströme m/z = 28 und 44 im Potentialbereich -1,5 V - +2,5 V vs. Mg; v = 10 mV/s. ....	76
Abb. 50: STM-Bilder der Mg-Abscheidung/Auflösung auf einer Au(111)-Oberfläche in 0,5 M MACC/Tetraglyme Elektrolyten. a) bei ocp = -0,05 V vs. Pt, b) und c) bei -1,35 V in anodischer Richtung, d) Detailaufnahme aus c), e) Durchlauf von -1,35 V bis +0,42 V dann halten bei +0,42 V. ....	78
Abb. 51: (links) ersten 6 CV's und MSCV's für m/z = 25, 26, 27, 28, 29, 30 und 2 in 0,5 M MACC/Tetraglyme Elektrolyten auf einer Au sputtered Goretex Teflon Membran. Y-Achse in nA und pA, v = 10 mV/s. Potentiale vs. Mg. (rechts) stabiles CV rot ohne Mg-Abscheidung, blau mit Potential-Stop. ....	79
Abb. 52: Reduktive Zersetzung von Tetraglyme. ....	81
Abb. 53: (links) ansteigende Reversibilität mit Zyklenzahl. Für rot und grün Ladungen um die gebildete Menge von C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> und H <sub>2</sub> korrigiert. (rechts) Vergleich der Stoffmengen von gebildetem C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> zu abgeschiedenem Mg. Von Zyklus 80 bis 135 war das MS ausgeschaltet, da die Messung über Nacht lief. ....	82
Abb. 54: Potential-Halte Experiment in kleinem Potentialbereich mit Ethen-Bildung im konditionierten Elektrolyten. ....	84
Abb. 55: gleiche Messung wie Abb. 54; aufgetragen gegen die Zeit. ....	85
Abb. 56: Potential-Halte Experiment bei +0,4 V vs. Mg nach Abscheidung anschließendem Zykeln bis +1,8 V mit 10 mV/s. ....	85
Abb. 57: Verhältnis der Ethen-Entwicklung zu abgeschiedenem Mg aus Abb. 54. ....	86
Abb. 58: 3D-Messung des 0,5 M MACC/TG Elektrolyten. ....	86

Abb. 59: Stabiles CV mit 10 mV/s (schwarz). Zugabe von PC nach Mg-Abscheidung für 1 vol%-Lösung (rot). Keine weitere Mg-Abscheidung (grün). .....	87
Abb. 60: Zinn Abscheidung auf Gold mit $v = 50$ mV/s.....	89
Abb. 61: Schwarz: Interkalation von Mg aus MACC auf Sn. Rot: MACC auf Gold. $v=10$ mV/sec .....	90
Abb. 62: Vergleich MACC auf Gold mit MACC auf Zinn bei Auftragung gegen das Potential. ....	91
Abb. 63: Vergleich MACC auf Gold mit MACC auf Zinn bei Auftragung gegen die Zeit.....	92
Abb. 64: Bismut Abscheidung auf Gold mit $v = 50$ mV/s. ....	93
Abb. 65: Vergleich MACC auf Gold und Bi-modifizierte Elektrode bei Auftragung gegen das Potential. ....	94
Abb. 66: Vergleich MACC auf Gold und Bi-modifizierte Elektrode bei Auftragung gegen die Zeit. ....	95
Abb. 67: Antimon Abscheidung auf Gold mit $v = 50$ mV/s. ....	96
Abb. 68: Vergleich MACC auf Sb-modifizierter Goldelektrode mit Goldelektrode bei Auftragung gegen das Potential. ....	97
Abb. 69: Vergleich MACC auf Sb-modifizierter Goldelektrode mit Goldelektrode bei Auftragung gegen die Zeit. ....	98

**Publikationen:**

P. Hegemann, M. Hegemann, Lingxing Zan, H. Baltruschat, Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166, A245-A250.

C. J. Bondue, A. A. Abd-El-Latif, P. Hegemann, H. Baltruschat, Journal of the Electrochemical Society 2015, 162, A479.

**Vorträge- und Posterbeiträge (Auszug):**

P. Hegemann, Abd-El-Aziz Abd-El-Latif, Lingxing Zan, D. Xing, Martina Hegemann, P. Bawol, and Helmut Baltruschat; *Electrolyte stability during Mg-Deposition/Dissolution in different electrolytes*. 1<sup>st</sup> International Symposium on Magnesium Batteries, Ulm, Deutschland, 21.6. – 22.6.2016.

P. Hegemann, H. Baltruschat; *Decomposition reactions during magnesium deposition in ethereal solvents*. Electrochemistry 2016, Goslar, Deutschland, 26.9. – 28.9.2016.