



Daniel Schloffer, Dipl.-Ing.

Elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Magnesium für wiederaufladbare Magnesiumionenbatterien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Assoc.Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Bernhard Gollas

Institut für chemische Technologie von Materialien
(ICTM)

Graz, Juni 2018

EIDESTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

Datum

Unterschrift

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present dissertation.

Date

Signature

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Bernhard Gollas für die Bereitstellung dieses Dissertationsthemas und die hervorragende Betreuung während des Doktoratsstudiums. Vielen Dank für die konstruktiven Diskussionen und Hilfestellungen.

Ich danke Frau Prof. Julia Kunze-Liebhäuser für die Erstellung des Zweitgutachtens und die hilfreichen Änderungsvorschläge.

Meinen Kommilitonen Manuel Zoidl, Patrick Kosmus, Christian Zelger, Luciana Vieira, Alexandra Ploner, Monika Winkler möchte ich für die Hilfestellung bei verschiedenen Experimenten sowie für die Durchführung von Analysen danken sowie Michael Süßenbacher und Lukas Ladenstein die meine Arbeit im Rahmen einer Projektlaborübung unterstützten.

Weiters möchte ich mich bei folgenden wissenschaftlichen Mitarbeitern der Technischen Universität Graz bedanken: Herrn Prof. Roland Fischer, Frau Brigitte Bitschnau und Herrn Prof. Franz Mautner für die röntgenkristallographischen Untersuchungen; bei Frau Petra Kaschnitz für die NMR-Untersuchungen, bei Herrn Helmar Wiltsche für die ICP-OES-Messungen sowie bei Frau Astrid Falk für die spektroskopischen Untersuchungen. Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Johann Schlegl und Herrn Peter Urdl für diverse Messzellenanfertigungen und die Unterstützung in elektrotechnischen Fragestellungen bedanken.

Bei den Mitarbeitern der Varta Micro Innovation: Christian Lenardt, Colin God, Stefan Koller, Martin Schmuck und Katja Kapper sowie bei den Mitarbeitern Salar Bozorgi und Pavel Sherstnev des Leichtmetallzentrums Ranshofen möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Freunden und Kollegen am Institut bedanken. Danke für die herzlichen Gespräche und die gute Zusammenarbeit während meiner Zeit am Institut.

Abstract

The first objective of this work was the development of suitable electrolyte systems with an anodic stability of greater than 3 V vs. Mg for use in secondary magnesium ion batteries. At first, the state of the art was reproduced and the following electrolyte systems were investigated: $\text{AlCl}_3\text{-PhMgCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2$, $\text{Mg(HMDS)}_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$, $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl}$ and $\text{Mg(TFSI)}_2\text{-MgCl}_2$. Through varying of the solvents and concentrations as well as the synthesis of new Grignard reagents the novel electrolytes 0.4 M 1:1 $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2\text{/diglyme}$, 0.25 M 1:4:6 $\text{Mg(HMDS)}_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3\text{/diglyme}$, 0.25 M 1:2 $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$, 0.25 M 1:2 $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgBr/butyl-diglyme}$ and 0.25 M 1:2 $\text{Mg(TFSI)}_2\text{-MgCl}_2\text{/DME/diglyme}$ were synthesized. The nucleation overpotential of the synthesized electrolytes on platinum, glassy carbon and gold, their coulombic efficiency for the electrodeposition and dissolution process of magnesium, their anodic stability as well as their compatibility with the chevrel phase as cathode material were determined by means of cyclic voltammetry and potential step methods. The highest anodic stabilities revealed the electrolytes 0.4 M 1:1 $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2\text{/diglyme}$ and 0.5 M 2:1 $\text{Mg(TFSI)}_2\text{-MgCl}_2\text{/diglyme}$ on glassy carbon with 3.8 V versus Mg. The highest coulombic efficiencies of 98 % were observed for the electrolytes 0.4 M 1:2 $\text{AlCl}_3\text{-PhMgCl/THF}$ and 0.35 M 1:1:2 $\text{Mg(HMDS)}_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3\text{/diglyme}$. All electrolytes except those based on the borane showed de-/intercalation reactions in full cells with the chevrel phase Mo_6S_8 as positive electrode. The conventional current collectors copper and nickel as well as the materials microfer, graphite foil and Ti-6Al-4V were investigated by means of cyclic voltammetry with regard to their anodic stability. The highest anodic stability in the chloride containing electrolytes showed the graphite foil with 2.7 V vs. Mg and the lowest anodic stability the nickel-chromium-iron alloy with 1.5 V vs. Mg.

The second part of this work comprised the negative electrode. For the first time, magnesium alloys were manufactured and electrochemically investigated for their use in magnesium ion batteries. Due to the bad workability of pure magnesium at room temperature, it was necessary to alloy the magnesium with zinc and gadolinium in order to produce thin foils with a thickness of about 100 μm . The chemical composition of the alloys $\text{MgGd}_{1.6}$, $\text{MgZn}_{1.6}$ und $\text{MgGd}_{1.6}\text{Zn}_1$ were determined through emission spectrometry. The produced alloy foils were successfully cycled in symmetrical half cells and full cells with the chevrel phase as cathode and the APC/THF electrolyte.

Kurzfassung

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand darin, geeignete Elektrolyte mit einer Oxidationsstabilität ≥ 3 Volt vs. Mg für den Einsatz in sekundären Magnesiumionenbatterien herzustellen. Dabei wurde zuerst der aktuelle Stand der Technik reproduziert und die folgenden Elektrolytsysteme untersucht: $\text{AlCl}_3\text{-PhMgCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2$, $\text{Mg(HMDS)}_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3$, $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl}$ und $\text{Mg(TFSI)}_2\text{-MgCl}_2$. Durch Variation der Lösungsmittel und der Konzentrationen sowie durch die Synthese neuer Grignardverbindungen konnten erstmalig die Elektrolytsysteme 0,4 M 1:1 $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2\text{/Diglyme}$, 0,25 M 1:4:6 $\text{Mg(HMDS)}_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3\text{/Diglyme}$, 0,25 M 1:2 $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$, 0,25 M 1:2 $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgBr/Butyl-Diglyme}$ und 0,25 M 1:2 $\text{Mg(TFSI)}_2\text{-MgCl}_2\text{/DME/Diglyme}$ hergestellt werden. Die Elektrolyte wurden mithilfe der cyclischen Voltammetrie und von Potentialsprungexperimenten elektrochemisch hinsichtlich ihrer Keimbildungs-Überspannung auf den Elektrodenmaterialien Platin, Glaskohlenstoff und Gold, der Stromausbeute der Magnesiumabscheidung und Auflösung sowie der anodischen Stabilität und der Kompatibilität mit der Chevrel-Phase als Kathodenmaterial untersucht. Die größten anodischen Stabilitäten zeigten der 0,4 M 1:1 $\text{AlCl}_3\text{-MgCl}_2\text{/Diglyme}$ -Elektrolyt und der 0,5 M 2:1 $\text{Mg(TFSI)}_2\text{-MgCl}_2\text{/Diglyme}$ -Elektrolyt auf Glaskohlenstoff mit 3,8 V vs. Mg. Die höchsten Stromausbeuten konnten bei den Elektrolyten 0,4 M 1:2 $\text{AlCl}_3\text{-PhMgCl/THF}$ und 0,35 M 1:1:2 $\text{Mg(HMDS)}_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3\text{/Diglyme}$ auf Platin mit jeweils 98 % beobachtet werden. Alle Elektrolyte außer dem Borat-Elektrolyten zeigten Ein- und Auslagerungsreaktionen in Vollzellen mit der Chevrel-Phase Mo_6S_8 als positive Elektrode. Die konventionellen Stromableitermaterialien Kupfer und Nickel sowie die Materialien Nicrofer, Graphitfolie und Ti-6Al-4V wurden mithilfe der cyclischen Voltammetrie auf ihre Oxidationsstabilität untersucht. Dabei zeigte die Graphitfolie in den chloridhaltigen Elektrolyten mit 2,7 V vs. Mg die höchste und die Nickel-Chrom-Eisenlegierung mit 1,5 V vs. Mg die geringste anodische Stabilität. Der zweite Teil der Arbeit umfasste die erstmalige Herstellung und elektrochemische Charakterisierung von Magnesiumlegierungsanoden zur Verwendung als negative Elektroden in Magnesiumionenbatterien. Aufgrund der bei Raumtemperatur schlechten Umformbarkeit des reinen Magnesiums wurden mit Zink und Gadolinium Magnesiumlegierungen hergestellt, aus denen Folien mit einer Dicke von circa 100 μm produziert werden konnten. Durch die Emissionsspektrometrie wurden die chemischen Zusammensetzungen $\text{MgGd}_{1,6}$, $\text{MgZn}_{1,6}$ und $\text{MgGd}_{1,6}\text{Zn}_1$ der Legierungen bestimmt. Die hergestellten Legierungsanoden konnten erfolgreich in symmetrischen Halbzellen und in Vollzellen mit der Chevrel-Phase als Kathodenmaterial und dem APC/THF-Elektrolyten cyclisiert werden.

Abkürzungen und Akronyme

APC	<i>all-phenyl-complex</i>
CA	Chronoamperometrie
CE	Gegenelektrode, Hilfelektrode (<i>counter electrode</i>)
CV	Cyclische Voltammetrie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EQCM	Elektrochemische Quarzkristallmikrowaage (<i>electrochemical quartz crystal microbalance</i>)
GC	Glaskohlenstoff (<i>glassy carbon</i>)
GC	Galvanostatisches Cyclisieren (<i>galvanostatic cycling</i>)
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie (<i>glow discharge optical emission spectroscopy</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LIB	Lithiumionenbatterie
LM	Lösungsmittel
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MACC	Magnesiumchlorid-Aluminiumchlorid
MIB	Magnesiumionenbatterie
MO	Molekülorbital
OM	Optische Mikroskopie
RDE	Rotierende Scheibenelektrode (<i>rotating disc electrode</i>)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SH	Scharifker-Hills
SHE	Standardwasserstoffelektrode
TC	Texturkoeffizient
UME	Ultramikroelektrode
WE	Arbeitselektrode (<i>working electrode</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgenbeugung, Röntgendiffraktion (<i>X-ray diffraction</i>)

Symbole

Symbol	Definition	Verwendete Einheiten
A	Elektrodenfläche	cm^2
α_a	Anodischer Transferkoeffizient	dimensionslos
α_c	Kathodischer Transferkoeffizient	dimensionslos
CE	Coulombsche Effizienz, $CE = (Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}) \cdot 100 \%$	%
δ	Chemische Verschiebung	ppm
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz, $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$	mV
E^0	Standardpotential	V
$E^{0'}$	Formalpotential, $E^{0'} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$	V
E_{eq}	Gleichgewichtspotential	V
E_{ox}	Anodische Stabilitätsgrenze	V
$E_{p,a}$	Anodisches Peakpotential	V
$E_{p,c}$	Kathodisches Peakpotential	V
E_{red}	Kathodische Stabilitätsgrenze	V
F	Faradaykonstante	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
η	Überspannung, $\eta = E_{\text{angelegt}} - E_{\text{eq}}$	mV, V
η_K	Keimbildungs-Überspannung	mV
i	Elektrischer Strom	mA, μA
I	Reflexintensität	a.u.
$i_{p,a}$	Anodischer Peakstrom	mA, μA
$i_{p,c}$	Kathodischer Peakstrom	mA, μA
j	Stromdichte, $j = i/A$	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_0	Austauschstromdichte	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_l	Grenzstromdichte	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
$j_{l,a}$	Anodische Grenzstromdichte	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
$j_{l,c}$	Kathodische Grenzstromdichte	$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
k_a	Anodische Tafelsteigung	V^{-1}
k_c	Kathodische Tafelsteigung	V^{-1}
μ	Absorptionskoeffizient	mm^{-1}
n	Anzahl der übertragenen Elektronen	dimensionslos
p	Dampfdruck	mm Hg
Q	Ladung, $Q = i \cdot t$	C, As
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

R	Elektrischer Widerstand	Ω
$R1$	R -Faktor (<i>reliability factor</i>)	dimensionslos
R_{int}	Merging R -Faktor (Merging-Fehler)	dimensionslos
σ	Elektrische Leitfähigkeit	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
S	Anpassungsgüte (<i>goodness of fit</i>)	dimensionslos
T	Temperatur	K
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit	$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
V_{oc}	Ruhepotential	V
$wR2$	Gewichteter R -Faktor	dimensionslos
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}
Z	Formeleinheiten in Einheitszelle	dimensionslos

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	5
3	Grundlagen	7
3.1	Magnesiumionenbatterie.....	7
3.1.1	Chevrel-Phase.....	8
3.1.2	Legierungsanoden	11
3.2	Elektrochemische Metallabscheidung	13
3.2.1	Keimbildung und Wachstum von Metallclustern	13
3.2.2	Textur	23
3.3	Elektrochemische Methoden	23
3.3.1	Dreielektrodenanordnung.....	23
3.3.2	Unkompensierter Widerstand R_u	26
3.3.3	Cyclische Voltammetrie (CV)	32
3.3.4	Chronoamperometrie (CA).....	39
3.3.5	Rotierende Scheibenelektrode (<i>rotating disc electrode</i> , RDE).....	39
4	Experimenteller Teil.....	43
4.1	Chemikalien	43
4.2	Materialien	44
4.3	Geräte und Methoden.....	45
4.3.1	Glovebox.....	45
4.3.2	Mikroskopie.....	45
4.3.3	Leitfähigkeitsmessung.....	46
4.3.4	Viskositätsmessungen	46
4.3.5	Wassergehaltsbestimmung - Karl-Fischer-Titration.....	46
4.3.6	Röntgendiffraktometrie	46
4.3.7	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).....	47
4.3.8	Glimmentladungsspektrometrie (<i>glow discharge OES</i> , GDOES).....	48
4.3.9	Funkenemissionsspektrometrie	48
4.3.10	Ramanspektroskopie.....	48
4.3.11	NMR-Spektroskopie.....	48
4.4	Elektrolytherstellung	49
4.4.1	Verwendete Lösungsmittel	49
4.4.2	APC-(<i>all-phenyl-complex</i>)-Elektrolyte.....	50

4.4.3	MACC-Elektrolyte	55
4.4.4	HMDS-Elektrolyte	57
4.4.5	Borat-Elektrolyte	59
4.4.6	TFSI-Elektrolyte.....	69
4.4.7	Physikochemische Daten der Elektrolyte	70
4.5	Elektrochemischer Messaufbau	70
4.5.1	Arbeitselektroden.....	71
4.5.2	Referenzelektrode.....	72
4.5.3	Bestimmung des unkompenzierten Widerstands R_u der Elektrolyte.....	79
4.6	Halbzellenversuche	83
4.6.1	Aufbau	83
4.6.2	Galvanostatische Cyclisierung	84
4.7	Magnesiumionenbatterie.....	85
4.7.1	Herstellung des Kathodenmaterial Mo_6S_8	85
4.7.2	Elektrodenherstellung	85
4.7.3	Swagelok® -Zelle in T-Form	86
4.7.4	Vollzellenversuche.....	87
5	Ergebnisse und Diskussion	89
5.1	APC-Elektrolyte.....	89
5.1.1	Elektrochemie.....	89
5.1.2	Strukturanalyse	109
5.2	MACC-Elektrolyte	112
5.2.1	Elektrochemie.....	112
5.2.2	Strukturanalyse	139
5.3	HMDS-Elektrolyte.....	145
5.3.1	Elektrochemie.....	145
5.3.2	Strukturanalyse	152
5.4	Borat-Elektrolyte	160
5.4.1	Elektrochemie.....	160
5.4.2	Strukturanalyse	173
5.5	MgTFSI-Elektrolyte	177
5.5.1	Elektrochemie.....	177
5.5.2	Strukturanalyse	189
5.6	Charakterisierung der Magnesiumschichten	192
5.6.1	REM/EDX	193

5.6.2	Texturkoeffizient	201
5.7	Schlussfolgerung.....	203
5.8	Charakterisierung der Magnesiumlegierungen.....	209
5.8.1	Metallurgische und metallografische Untersuchung.....	209
5.8.2	Elektrochemische Charakterisierung.....	214
5.9	Schlussfolgerung.....	226
6	Zusammenfassung.....	229
7	Literaturverzeichnis	235
8	Anhang.....	245

1 Einleitung

Elektrochemische Energiespeicher wie Batterien werden für das Stromnetz immer wichtiger aufgrund der zunehmenden Produktion elektrischer Energie aus erneuerbaren Ressourcen. So liefern Photovoltaikanlagen und Windturbinen nur zu bestimmten Zeiten elektrischen Strom. Diese Energie muss zwischengespeichert werden um einerseits die Stabilität des Stromnetzes gewährleisten zu können und andererseits, um bei zeitlich versetzten Spitzenlasten zur Verfügung zu stehen. Zurzeit wird dieser Überschuss an Energie hauptsächlich mittels Pumpspeicher- und Druckluftspeicherkraftwerken gespeichert. Beide sind jedoch geographisch limitiert und die Speicherung anhand der Methoden ist teuer. Die Speicherung von Energie mithilfe Batterien bringt einige Vorteile, wie zum Beispiel die Möglichkeit einer dezentralen Speicherung aufgrund kompakter und skalierbarer Module. Die verschiedenen Optionen von Batteriesystemen reichen dabei vom Natrium-Schwefel-Akkumulator über Redox-Fließbatterien bis zur Lithiumionenbatterie (LIB). Die LIB erfährt zurzeit einen Aufschwung im mobilen Bereich wobei die Kosten für eine kWh permanent sinken und das System daher auch für stationäre Anwendungen attraktiv wird [1].

Ein entscheidender Nachteil von auf Lithium basierender Systeme ist die Bildung von Dendriten während der elektrochemischen Abscheidung des Metalls, welche die Batterie kurzschließen können. Dieses Verhalten verhindert den direkten Einsatz einer Lithiummetallanode. Stattdessen wird Graphit als Anodenmaterial verwendet, wodurch die theoretische Energiedichte stark vermindert wird (372 mAh/g bzw. 760 mAh/cm^3). Um die Energiedichte zu erhöhen bedarf es daher an Systemen, bei denen bei der elektrochemischen Abscheidung eine kompakte Schicht resultiert. Durch die Arbeiten von *Gregory et al.* und *Aurbach et al.* hat sich gezeigt, dass Magnesium das Potenzial dafür besitzt [2,3]. In der Magnesiumionenbatterie (MIB) kann Magnesium direkt als Metallanode eingesetzt werden, sodass sich die assemblierten Zellen bereits im geladenen Zustand befinden. Mg liefert ferner zwei Elektronen, wodurch die Energiedichte gegenüber Graphit deutlich erhöht wird (2205 mAh/g bzw. 3833 mAh/cm^3) [4].

Magnesium besitzt zudem ein relativ negatives Standardreduktionspotential (-2.362 V vs. SHE) und als Bestandteil vieler Mineralien kommt es als fünfthäufigstes Element in der Erdkruste vor. Das nahezu unbegrenzte Vorkommen führt ebenfalls zu einer Kostenreduktion. Ein weiterer Vorteil, der den Einsatz von Magnesium begünstigt, ist seine chemische Reaktivität. Es reagiert bei Raumtemperatur nur langsam mit Luft und Wasser. Dabei entsteht eine Passivschicht an der Oberfläche, welche das aktive Material vor weiterer Oxidation schützt [4-9].

Der erste funktionierende Prototyp einer MIB wurde von *Aurbach et al.* entwickelt. Als Anodenmaterial wurde Magnesium und als Kathodenmaterial eine sogenannte Chevrel-Phase

mit der Zusammensetzung Mo_6S_8 verwendet. Als Elektrolyt wurde $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{THF}$ verwendet [4]. Neben den vielen Vorteilen gibt es jedoch auch einige Herausforderungen zu meistern. So ist die Chevrel-Phase Mo_6S_8 zurzeit das einzige Kathodenmaterial, welches eine reversible Ein- bzw. Auslagerung der Magnesiumionen über mehrere tausend Cyclen erlaubt. Das Formalpotential für die Interkalation bzw. Deinterkalation ist jedoch mit 1,14 Volt gegen Mg relativ niedrig. Weitere aussichtsreiche Kathodenmaterialien welche eine Einlagerung von Mg^{2+} erlauben sind V_2O_5 , $\alpha\text{-MnO}_2$ und Ti_2S_4 [10-12]. Konversionsmaterialien wie elementarer Schwefel bieten aufgrund der hohen Energiedichte ebenfalls einen vielversprechenden Ansatz für zukünftige Kathodenmaterialien [13,14]. Ein ausführlicher Überblick über die Entwicklung von Kathodenmaterialien sowie den aktuellen Stand der Technik kann in der Literatur gefunden werden [15-17].

Für Kathodenmaterialien die eine Einlagerung bei einem Potential von etwa 3 Volt gegen Mg erlauben, wird auch ein entsprechender Elektrolyt mit ausreichend großem Potentialfenster benötigt. Im Gegensatz zur LIB darf in diesem Potentialfenster keine Elektrolytzersetzung stattfinden, da die Magnesiummetallanode durch die Zersetzungsprodukte passiviert wird und die Magnesiumkationen aufgrund ihrer zweifachen positiven Ladung diese Passivschicht nicht durchqueren können. Einfache Salze wie $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ oder $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ werden an der Elektrodenoberfläche zersetzt und können daher nicht verwendet werden [18,19]. Es gibt aber bereits verschiedene Elektrolytsysteme, die eine sehr hohe Stromausbeute und eine Oxidationsstabilität über 3 Volt gegen Magnesium auf Platin besitzen. Die wichtigsten Systeme sind: der $(\text{PhMgCl})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$ -Elektrolyt (APC-Elektrolyt) [20], der 2:1 $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{DME}$ -Elektrolyt (MACC-Elektrolyt) [21], der 2:1 $\text{MgCl}_2\text{-Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ -Elektrolyt [22], der 1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyt [13] und Elektrolyte basierend auf fluorierten Alkoxiden mit entweder Aluminium ($\text{Mg}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]_2$) [23,24] oder Bor ($\text{Mg}[\text{B}(\text{OR}_F)_4]_2$) [25] (R zum Beispiel der Isopropyl- oder *tert*-Butylrest) als komplexes Anion in DME oder THF. Wie aus den Beispielen hervorgeht, wird versucht, den cyclischen Ether THF durch Ether mit größerer chemischer und elektrochemischer Stabilität wie DME oder Diglyme zu ersetzen. Der zweite Ansatz um die elektrochemische Stabilität zu erhöhen beinhaltet den Einsatz von besonders stabilen anionischen Komplexen die nur schwach an das Magnesiumkation koordinieren. Dabei werden entweder voluminöse negativ geladene Liganden die an ein positiv geladenes Zentralatom stark koordinativ gebunden sind oder Gerüstanionen in denen die Atome untereinander kovalent gebunden sind, eingesetzt. Die Oberfläche der Anionen kann weiters durch polyfluorierte oder perfluorierte Liganden inerte gemacht werden. Durch die schwache Koordination der Liganden am Magnesium kann außerdem die Löslichkeit des entsprechenden Salzes in unpolaren Lösungsmittel erhöht werden und so durch die geringere Wechselwirkung zwischen den Magnesiumkationen und dem Lösungsmittel die Leitfähigkeit erhöht werden.

Alle zuvor genannten Elektrolyte (außer $(\text{Mg}[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]_2)$ [24] und $(\text{Mg}[\text{B}(\text{OR}_F)_4]_2)$ [25]) beinhalten eine relativ hohe Konzentration an Chloridionen, welche die Reversibilität der Abscheidung und Auflösung von Magnesium im entsprechenden Elektrolytsystem verbessert [26,27]. Die hohe Chloridionenkonzentration führt jedoch bei konventionellen Stromableitern wie Kupfer, Aluminium, Edelstahl oder Nickel zu Korrosion [28]. Alternative chloridfreie Elektrolytsysteme mit adäquaten Eigenschaften sind zum jetzigen Stand der Technik überschaubar. Die beiden zuvor genannten Systeme besitzen eine coulombsche Effizienz $< 100\%$. Das Elektrolytsystem $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ in DME oder THF besitzt eine anodische Stabilität von nur 1,7 Volt gegen Magnesium [29]. Das Magnesium Carboransalz $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ in Tetraglyme besitzt zwar mit 3,8 Volt gegen Magnesium eine ausreichende anodische Stabilität, jedoch ist die Herstellung des Elektrolyten mit hohen Kosten der Startmaterialien und einer arbeitsaufwendigen Synthese verbunden [30].

Als Anodenmaterial können neben Magnesium auch Elemente eingesetzt werden, welche mit Magnesium eine Legierung bilden. So konnten Bismut und Bismutlegierungen mit Antimon mit der Zusammensetzung $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0,12$ und $0,45$) erfolgreich cyclisiert (1 C-Rate) werden [31]. Durch Nanostrukturierung konnte die Cyclenstabilität weiter verbessert werden [32]. Da Magnesium mit sehr vielen Metallen Legierungen bildet, wurden auch Zinn [33], Indium [34], Indium-Bismut [35], und Blei [36] als Anodenmaterialien getestet. Bei diesen Materialien konnte bei höheren C-Raten eine Abnahme der Kapazität beobachtet werden. Um jedoch die hohe Energiedichte von Magnesium ausschöpfen zu können, sollte es als Metallanode eingesetzt werden.

2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand darin, Magnesiumelektrolyte welche für eine Hochvolt-MIB (≥ 3 Volt vs. Mg) geeignet sind, zu synthetisieren. Da diese Arbeit im Rahmen eines industrieorientierten Projekts durchgeführt wurde, bestand der erste Schritt in der Sichtung von potentiellen Elektrolyten und der Reproduktion des aktuellen Stands der Technik. Als Vergleichspunkt wurde der APC/THF-Elektrolyt verwendet, da er bisher zuverlässig reproduzierbare Ergebnisse in der MIB-Forschung lieferte. Ausgehend vom Stand der Technik wurden Konzepte wie die Variation der verwendeten Lösungsmittel und die Verwendung von schwach koordinierenden Anionen wie das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anion gewählt, um die anodische Stabilität der Elektrolyte zu erhöhen. Es kamen elektrochemische Methoden wie die cyclische Voltammetrie und Potentialsprungexperimente zur Charakterisierung der Elektrolyte zum Einsatz. Als weitere wichtige Komponente in MIB wurden verschiedene Stromableitermaterialien mittels cyclischer Voltammetrie hinsichtlich ihrer Oxidationsstabilität in den verschiedenen Elektrolyten untersucht.

Der zweite Teil umfasste die Herstellung von geeigneten Magnesiumlegierungen zur Verwendung als negative Elektroden für Magnesiumionenbatterien und ihre elektrochemische Charakterisierung. Die Anodenmaterialien wurden dabei in symmetrischen Halbzellen mittels cyclischer Voltammetrie und galvanostatischer Cyclisierung untersucht. Um die Elektrolyte und die hergestellten Elektrodenmaterialien in Vollzellen testen zu können, wurde die Chevrel-Phase Mo_6S_8 als Kathodenmaterial verwendet, da auch diese als Referenz-Material in MIB angesehen werden kann.

3 Grundlagen

3.1 Magnesiumionenbatterie

Eine galvanische Zelle wandelt chemische Energie in elektrische Energie durch in einer elektrochemischen Zelle spontan ablaufende Redoxreaktionen um. Die elektrochemische Zelle besteht dabei aus einer Kathode und einer Anode, welche durch einen mit Elektrolyt getränkten Separator getrennt sind. Kathode und Anode sind durch einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden. Innerhalb der Zelle findet der Transport von Ladungsträgern (Ionen) durch den Elektrolyten statt. Bei der Entladung ist die negative Elektrode die Anode, an der die Oxidation der elektroaktiven Spezies stattfindet. Die Elektronen wandern über den äußeren Stromkreis zur Kathode. An der positiven Elektrode werden bei der Entladung die Elektronen vom äußeren Stromkreis aufgenommen und die elektroaktive Spezies wird reduziert. Sie ist somit die Kathode. Werden mehrere Zellen seriell und/oder parallel zusammengeschlossen erhält man eine Batterie. Kann die Reaktion umgekehrt werden so spricht man von einer wiederaufladbaren Batterie oder einen Akkumulator [37].

Abbildung 1 zeigt die Darstellung einer Magnesiumionenbatterie. Als Anode wird Reinmagnesium oder eine Magnesiumlegierung verwendet. Beim Elektrolyten handelt es sich um den APC/THF-Elektrolyten und das Kathodenmaterial ist die Chevrel-Phase Mo_6S_8 . Bei der Entladung gehen Magnesiumionen an der Anode in Lösung und werden an der Kathode eingelagert (1. 2). Die Aufladung der Batterie entspricht einer Elektrolyse, bei der das Magnesium als Kathode und die Chevrel-Phase als Anode fungieren und die beiden Teilreaktionen von einer äußeren Spannungsquelle erzwungen werden (1. 1).

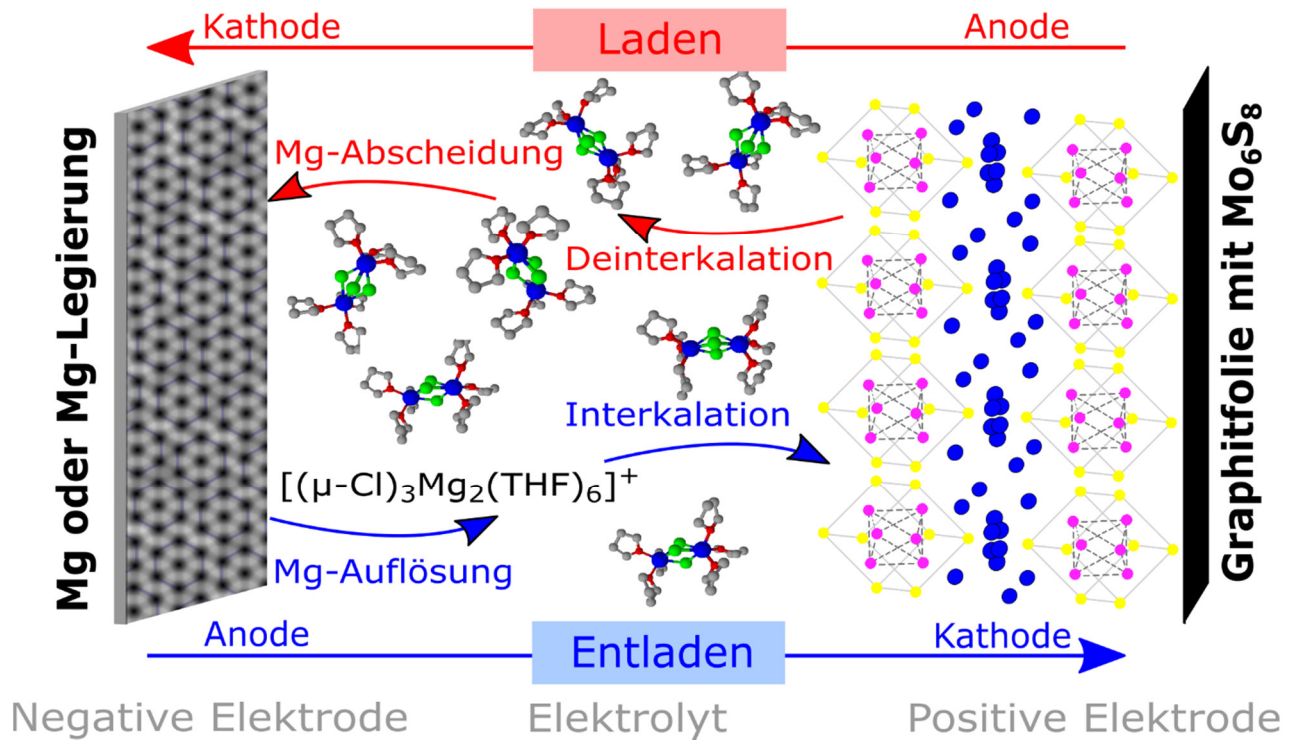
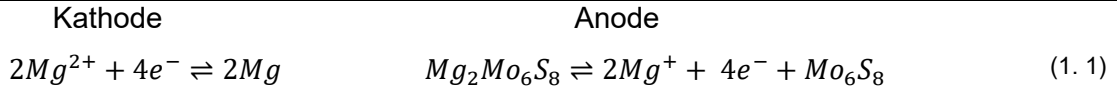
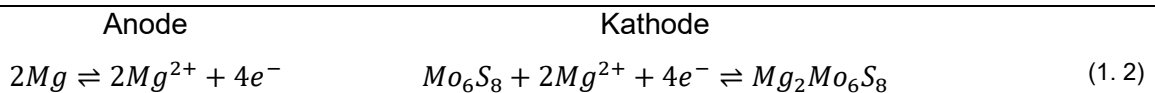


Abbildung 1: Darstellung einer Magnesiumionenbatterie. Negative Elektrode: Magnesium oder Mg-Legierung. Elektrolyt: APC/THF-Elektrolyt (Blau: Mg, Grün: Cl, Rot: O, Grau: C). Positive Elektrode: Chevrel-Phase Mo₆S₈ (Gelb: S, Magenta: Mo).

Ladevorgang



Entladevorgang



3.1.1 Chevrel-Phase

Das Kristallgitter der Chevrel-Phase Mo₆S₈ ist aufgebaut aus 6 oktaedrisch metallisch gebundener Molybdänatomen, die kovalent mit insgesamt 8 Schwefelatomen an den Ecken verbunden sind. Ein Cluster besitzt somit die Summenformel Mo₆S₈. Die Kristallstruktur besitzt eine rhomboedrische Symmetrie mit der Raumgruppe $R\bar{3}$.

Bei der Einlagerung von 2 Mg²⁺-Ionen müssen von einem Cluster um die Ladungsneutralität zu wahren, 4 Elektronen aufgenommen werden. Der Cluster kann dabei als ein einziges Übergangsmetallion angesehen werden. Dadurch ist die Änderung der Formalladung nur 2/3 pro Mo-Atom (von 2 2/3 auf 2). Die Einlagerung von Magnesium in die Chevrel-Phase passiert in 2 Schritten (1. 3) und (1. 4).

Einlagerung von Magnesium in Mo_6S_8



Da die Insertion in zwei Schritten passiert müssen auch im cyclischen Voltammogramm zwei Peakpaare zu beobachten sein sofern die Zeitskala des Experiments ausreichend lang ist (Abbildung 4).

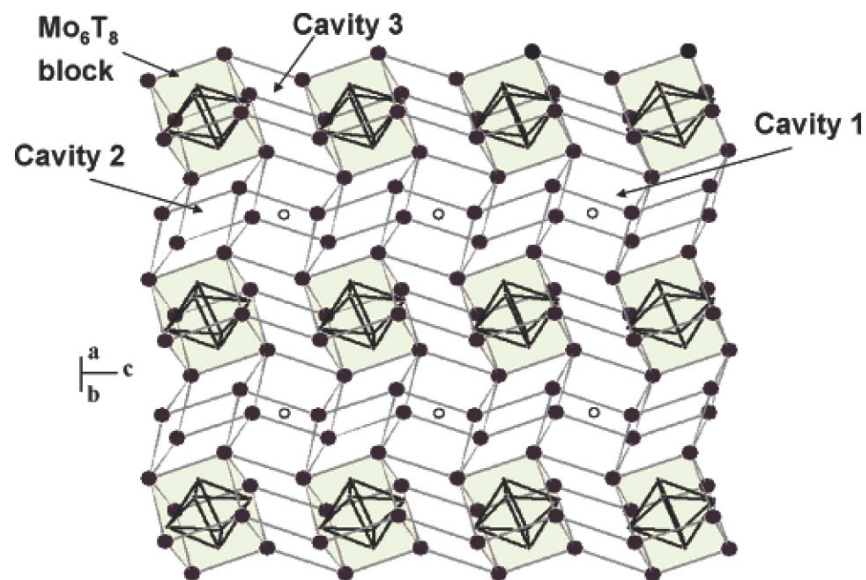


Abbildung 2: Kristallstruktur der Chevrel-Phase aufgebaut aus den Mo_6T_8 -Clustern (dunkle Würfel) ($T = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) mit den drei potentiellen Gitterplätzen für ternäre Kationen. Übernommen aus [38].

Die Einlagerung findet zwischen den Mo_6S_8 -Clustern statt. Dabei gibt es drei verschiedene Arten von Gitterplätzen für die Magnesiumionen, die energetisch nicht äquivalent sind. Am Gitterplatz 3 (*Cavity 3*) aus Abbildung 2 sind die Abstoßungskräfte zwischen dem ternären Kation (Gastkation) und Molybdän so stark, dass dieses nicht besetzt werden kann. Die beiden anderen Gitterplätze 1 und 2 (*Cavity 1* und *Cavity 2*) bestehen aus je einem Ring, dem inneren und dem äußeren Ring mit je 6 Gitterplätzen. Eine Gruppe von 12 Gitterplätzen ist dreidimensional mit den anderen verbunden (Abbildung 3) [38].

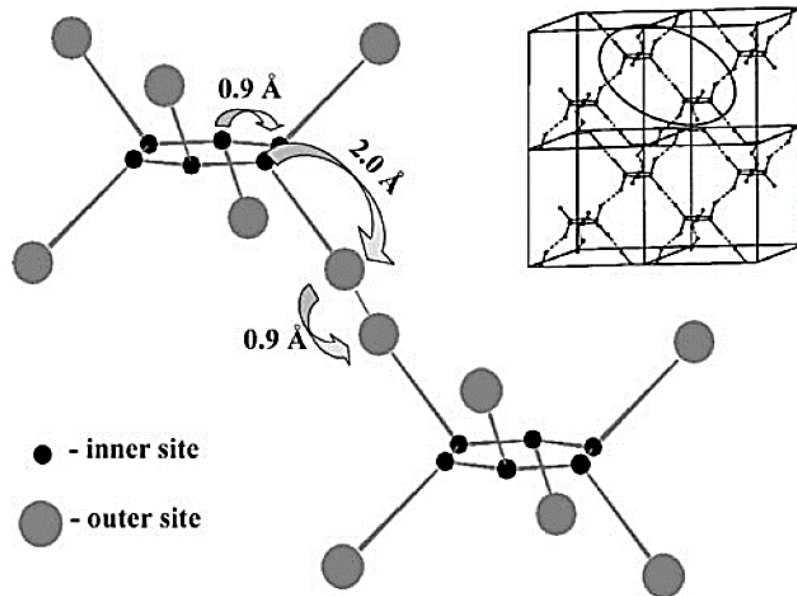


Abbildung 3: Anordnung der freien Gitterplätze im inneren und äußeren Ring für die Magnesiumionen in $Mg_xMo_6S_8$. Das Insert zeigt die dreidimensionale Struktur der Gitterplätze. Übernommen aus [39].

Der äußere Ring ist durch die unmittelbare Nähe zu den Molybdänatomen energetisch ungünstiger. Damit sich die Kationen bei der Einlagerung durch das Material bewegen können, muss zuerst diese Barriere überwunden werden. Die Einlagerung der ersten Formeleinheit Magnesium ist dadurch langsam. Bei der Einlagerung der zweiten Formeleinheit Magnesium ist der Transport durch das Material sehr viel schneller aufgrund der zusätzlichen Abstoßungskräfte zwischen den Mg^{2+} -Ionen. Bei der Auslagerung kann das gleiche Verhalten beobachtet werden. Die erste Formeleinheit Magnesium kann vollständig aus dem Material ausgelagert werden. Die zweite Formeleinheit jedoch aufgrund der Energiebarriere nur unvollständig. Dies macht sich durch einen sehr breiten Peak, welcher zu positiveren Potentialen verschoben ist, im cyclischen Voltammogramm bemerkbar (Abbildung 4). Es kommt daher im ersten Lade-/Entladecyclus zu einem Kapazitätsverlust von rund 25 %. Bei Raumtemperatur sind die Magnesiumionen teilweise im inneren Ring gefangen (*trapping effect*). Dieser Effekt verschwindet ab einer Temperatur von 60°C . Die theoretische Kapazität bei der Einlagerung von 2 Mg^{2+} -Ionen pro Formeleinheit beträgt 122 mAh/g [39,40].

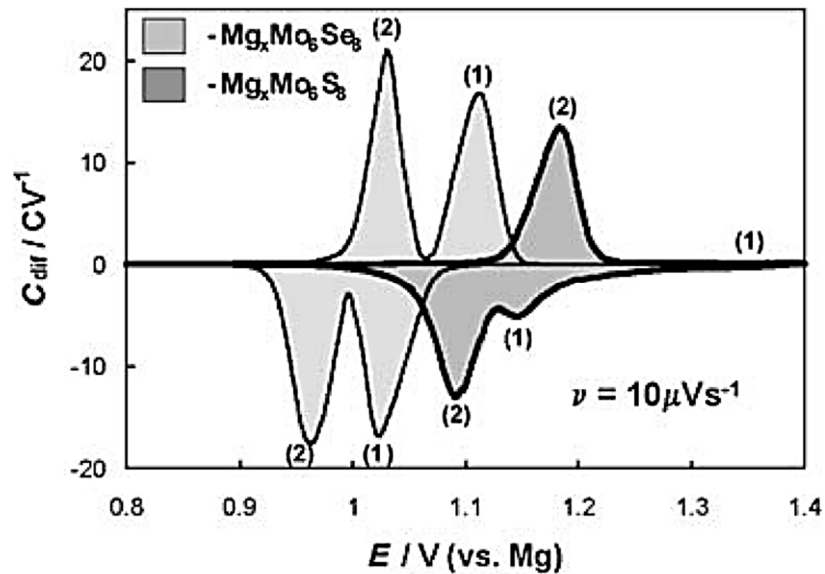


Abbildung 4: Cyclisches Voltammogramm (dargestellt als differentielle Kapazität $C_{\text{diff}} = I/v$ mit $v = 10 \mu\text{V/s}$) der Magnesiumeinlagerung und Auslagerung in Mo_6T_8 ($T = \text{S, Se}$). Die Peakpotentiale von Redoxpaar (1) entsprechen der Einlagerung bzw. Auslagerung von einer Formeleinheit Magnesium und die von Redoxpaar (2) die Einlagerung bzw. Auslagerung der zweiten Formeleinheit Magnesium. Übernommen aus [40].

3.1.2 Legierungsanoden

Um das volle Potenzial einer MIB ausschöpfen zu können, muss Magnesium direkt als Anodenmaterial verwendet werden. Reines Magnesium wurde schon vor ungefähr 70 Jahren als Anodenmaterial in Meerwasser aktivierten Primärbatterien für Sonobojen oder Torpedos verwendet [41]. Für die Anwendung als Anode in wiederaufladbaren Batterien wird jedoch eine dünne Folie ($d < 100 \mu\text{m}$) benötigt. Reines Magnesium besitzt eine hexagonale Kristallstruktur und daher über eine unzureichende mechanische Bearbeitbarkeit bei Temperaturen unter 200°C [42]. Das von Mises-Kriterium verlangt, dass in einem polykristallinen Material mindestens fünf unabhängige Gleitsysteme zur Verfügung stehen müssen, um eine plastische Verformung des Materials zu erreichen [43]. Bei Raumtemperatur ist jedoch nur das basale Gleitsystem verfügbar. Erst bei höheren Temperaturen werden zusätzliche prismatische und pyramidale Gleitsysteme aktiviert (Abbildung 5 und 6) [44].

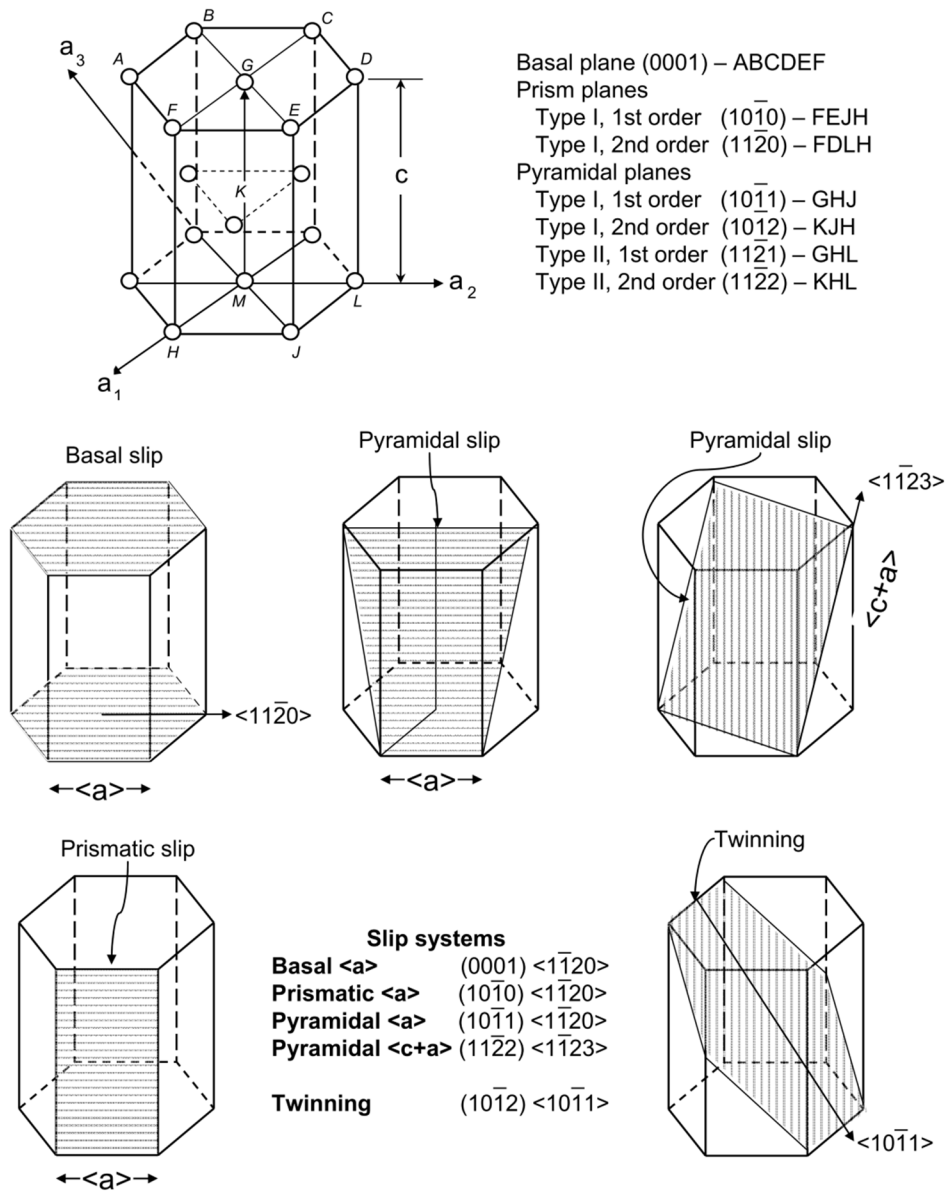


Abbildung 5: Ebenen mit niedrigem Index und Richtungen in der hcp-Struktur (*hexagonal closed-packed*, hexagonal dichteste Kugelpackung) von Magnesium sowie die wichtigsten Gleitsysteme mit deren Millerschen Indizes. Übernommen aus [44].

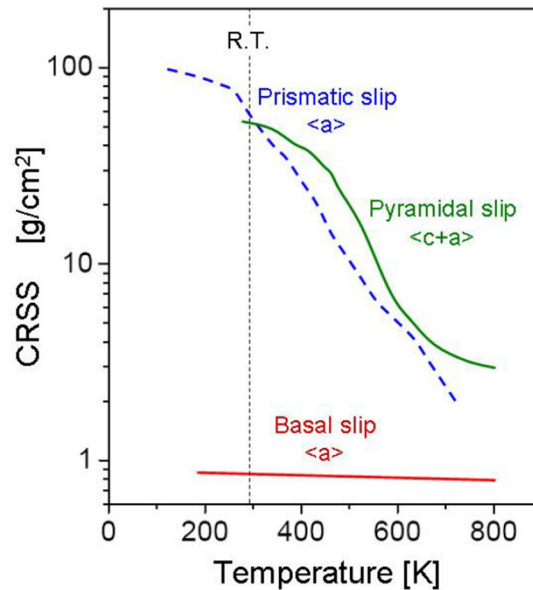


Abbildung 6: Kritische Schubspannungen (*critical resolved shear stress*, CRSS) der basalen, prismatischen und pyramidalen Gleitsysteme als Funktion der Temperatur. Übernommen aus [44].

Eine Möglichkeit um die Verformungseigenschaften von Magnesium zu verbessern, ist das Legieren mit einem anderen Metall. Durch das Legieren mit Zink mit einem Massenanteil von 1,5 % kann ein Maximum in der Duktilität beobachtet werden aufgrund eines weichmachenden Effekts des prismatischen Gleitsystems [45,46]. Die Textur von Magnesium kann durch die Zugabe von Gadolinium verändert werden. Ab einem Massenanteil von 1-1.5 % Gd ist die Texturbildung am niedrigsten, dies führt zugleich zu einer Verbesserung der Duktilität [47]. In ternären Legierungen mit Zink und Gadolinium werden beide Effekte ausgenutzt [48].

3.2 Elektrochemische Metallabscheidung

3.2.1 Keimbildung und Wachstum von Metallclustern

Der Mechanismus des Wachstums von einem Metall M auf einem fremden Substrat S ohne Fehlstellen hängt einerseits von der Bindungsenergie (ψ) zwischen den Metallatomen selbst sowie zwischen den Metallatomen und dem Substrat und andererseits von der Abweichung (*misfit*, mf) der Kristallstruktur beider Materialien ab. Daraus ergeben sich drei verschiedene Mechanismen für das Wachstum des Metalls. Beim Volmer-Weber-Mechanismus ist die Bindungsenergie zwischen den adsorbierten Metallionen (M_{adion}) mit dem Metall sehr viel größer als mit dem Substrat ((1. 5) und Abbildung 7 (a)).

$$\psi(M_{adion} - M) \gg \psi(M_{adion} - S) \quad (1. 5)$$

Die Abweichung der Kristallstruktur (1. 6) spielt in diesem Fall keine Rolle. Durch die größere Wechselwirkung der Metallatome untereinander findet ein dreidimensionales Wachstum der Körner statt.

$$\text{Abweichung} = \frac{a_S - a_M}{a_M} \quad (1.6)$$

a_S ... Gitterparameter des Substrats

a_M ... Gitterparameter des Metalls

Wenn jedoch die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Metallionen und dem Substrat sehr viel größer ist als mit dem Metall (1. 7), dann sind in weiterer Folge durch Vergleich der Kristallstrukturen zwei Fälle möglich.

$$\psi(M_{adion} - S) \gg \psi(M_{adion} - M) \quad (1.7)$$

Ist die Kristallstruktur ähnlich, also $a_S \approx a_M$, dann ist die Abweichung sehr gering und es findet ein zweidimensionales, epitaxiales Wachstum (Schicht für Schicht) statt. Dieser Typ wird auch Frank-van der Merwe-Mechanismus genannt (Abbildung 7 (b)). Ist die Abweichung hingegen sehr groß, also $a_S \neq a_M$, dann findet ein Wachstum beschrieben durch den Stranski-Krastanov-Mechanismus statt. Dabei wird im ersten Schritt eine zweidimensionale, epitaxiale Schicht des Metalls mit verzerrten Atomabständen auf der Oberfläche des Substrats gebildet, gefolgt von dreidimensionalem Wachstum der Körner (Abbildung 7 (c)) [49,50].

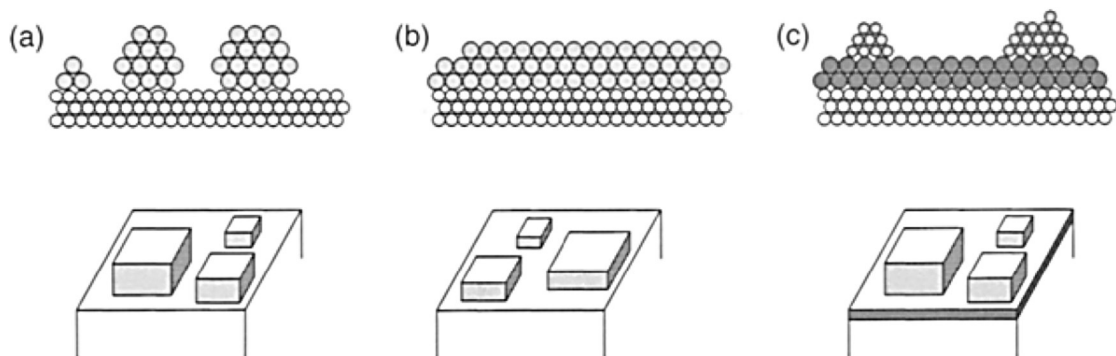
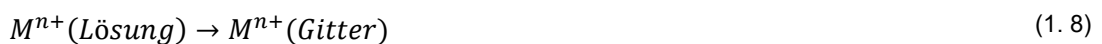


Abbildung 7: Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Metall: (a) Volmer-Weber-Modell; (b) Frank-van der Merwe-Modell; (c) Stranski-Krastanov-Modell. Übernommen aus [51].

3.2.1.1 Makroskopische Beschreibung der Keimbildung

Die klassische Theorie zur Beschreibung der Bildung von stabilen Clustern (Keimbildung) verwendet Größen wie die freie Enthalpie und die Oberflächenenergie der Bulkphasen im Gleichgewicht. Dies ist zu Beginn des Nukleationsprozesses aufgrund einer Clustergröße bestehend aus nur wenigen Atomen und dem daraus folgenden sehr großen Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen nicht unbedingt gerechtfertigt. Dieser Ansatz wird hier daher nur zur qualitativen Beschreibung des Nukleationsprozesses verwendet [50,52].

Die wichtigsten Prozesse bei der Metallabscheidung sind der Transport zur und die Adsorption von Ionen an der Oberfläche und der Einbau der adsorbierten Ionen in das Kristallgitter. Gleichzeitig werden von der Stromquelle Elektronen zum Elektronengas des Metallgitters hinzugefügt (1. 8) [49].



Die Bildung des Metallclusters ist in Abbildung 8 dargestellt. Einzelne adsorbierte Atome sind an der Oberfläche thermodynamisch nicht stabil. Da sie an der Oberfläche nur schwach

gebunden sind, können sie jedoch durch Diffusion Cluster bilden und so ihre Stabilität erhöhen (Abbildung 9 (links)) [51].

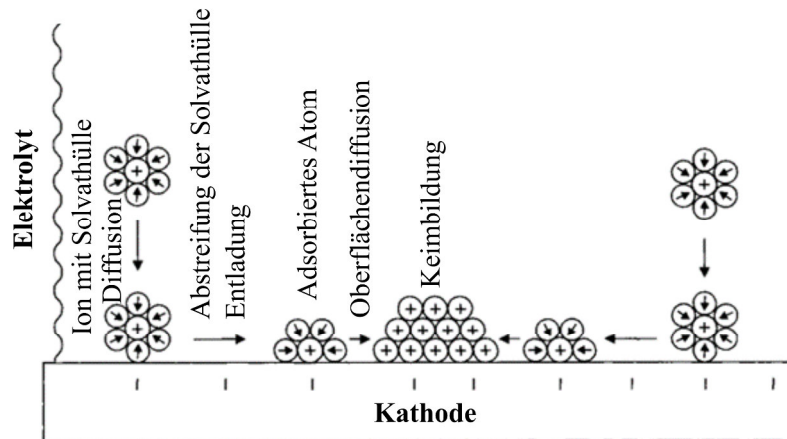


Abbildung 8: Transport solvatisierter Metallionen zur Kathode, Abstreifen der Solvathülle, Adsorption der Ionen, Oberflächendiffusion und Clusterbildung. In Anlehnung an [51].

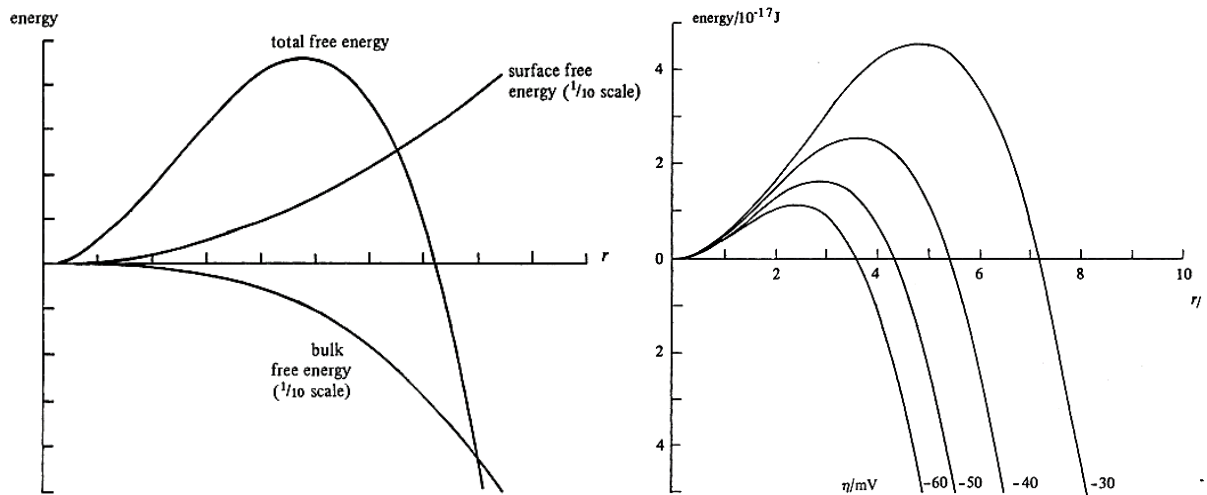


Abbildung 9: Gibbs-Energie bei der homogenen Nukleation und dem Wachsen eines sphärischen Quecksilbertropfens aus der Gasphase. Die Beiträge der Oberfläche und des Volumens zur gesamten freien Energie sind auf einer reduzierten Achse dargestellt (links). Gibbs-Energie der elektrochemischen Keimbildung von sphärischen Quecksilberclustern bei verschiedenen Überspannungen (rechts). Übernommen aus [50].

Die Gibbs-Energie des entstehenden Clusters setzt sich einerseits aus der Überführung der Ionen aus dem gelösten Zustand in die Kristallphase (erster Term, negativ) und der Erzeugung einer neuen Oberfläche (zweiter Term, positiv) zusammen (1. 9). Für einen sphärischen Cluster auf der Elektrodenoberfläche ergibt sich für die freie Enthalpie der Zusammenhang aus den Gleichungen (1. 10) und (1. 11) [50].

$$\Delta G_{gesamt} = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{surface} \quad (1.9)$$

$$\Delta G_{bulk} = \frac{4\pi r^3 \rho n F \eta}{3M} \quad (1.10)$$

$$\Delta G_{surface} = 4\pi r^2 \gamma \quad (1.11)$$

r ... Radius des sphärischen Clusters
 ρ ... Dichte der abgeschiedenen Schicht
 n ... Anzahl übertragener Elektronen
 F ... Faradaykonstante
 η ... Überspannung
 γ ... Oberflächenspannung
 M ... Molare Masse

Aus den beiden Beiträgen ergibt sich ein Maximum, aus welchem 2 kritische Parameter bestimmt werden können. Die kritische freie Energie am Maximum ΔG_c und aus der Ableitung ($\partial \Delta G / \partial r$ und Nullsetzen) der kritische Radius r_c . An diesem Punkt ist die Wahrscheinlichkeit für das Wachstum oder die Auflösung des Clusters gleich groß. Wird die kritische Größe überschritten, spricht man von stabilen Clustern (*nuclei*).

$$\Delta G_c = \frac{16\pi M^2 \gamma^3}{3\rho^2 n^2 F^2 \eta^2} \quad (1.12)$$

$$r_c = \frac{-2M\gamma}{nF\eta\rho} \quad (1.13)$$

Aus Gleichung (1.12) wird der umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen Überspannung und der kritischen Größe des Clusters, welche durch Erhöhung der Überspannung sinkt, deutlich (Abbildung 9 (rechts)) [50].

3.2.1.2 Mikroskopische (atomistische) Beschreibung der Keimbildung

Es wird angenommen, dass die Keimbildung (Nukleation, Clusterbildung) an zufällig verteilten, aktiven Zentren (bevorzugte Stellen mit minimaler Arbeit für die Entstehung von Clustern unterhalb der kritischen Größe) mit definierter Anzahl N_0 auf der Oberfläche stattfindet. Der Ladungstransfer bei der Metallabscheidung ist in der Regel schnell, die Entstehung und das Wachstum von Clustern kann daher über den Massentransport der elektroaktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche beschrieben werden. Die Anzahl der aktiven Zentren $N(t)$ wird durch das Entstehen und Wachsen von Clustern verringert. Die Transienten zeigen daher zuerst ein Maximum und danach einen nahezu exponentiellen Abfall. Das zugrundeliegende Gesetz des Nukleationsprozesses ist in (1.14) dargestellt. Durch Integration erhält man (1.15). Übliche Werte für N_0 liegen zwischen 10^4 cm^{-2} und 10^{10} cm^{-2} und können vom Potential abhängig sein. N_0 ist aber immer kleiner als die Anzahl der Atome pro Fläche, welche $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ beträgt [52,53].

$$dN/dt = AN_0 \exp(-At) \quad (1. 14)$$

$$N(t) = N_0(1 - \exp^{-At}) \quad (1. 15)$$

N_0 ... Maximale Anzahl an Keimen auf der Elektrodenoberfläche

A ... Keimbildungsrate (potentialabhängig)

t ... Zeit

Aus Gleichung (1. 15) können sich zwei Grenzfälle ergeben. Für eine große Keimbildungsrate A reduziert sich die Gleichung zu $N(t) \approx N_0$, sodass alle potentiell verfügbaren aktiven Zentren unmittelbar zu Keimen konvertieren. Diese Wachstumsart wird unmittelbare Nukleation (*instantaneous nucleation*) genannt. Der zweite Grenzfall tritt ein, wenn A und t sehr klein sind. Der zweite Term kann dann linear approximiert werden ($-\exp^{-At} \approx -1+At$) und $N(t) \approx N_0At$ ($A \cdot t$). Die Anzahl der Nukleationskeime ist dann abhängig von der Zeit und wird als fortschreitende Nukleation (*progressive nucleation*) bezeichnet [50].

Durch die experimentelle Aufzeichnung von Strom-Zeit-Transienten bei verschiedenen Potentialen (Chronopotentiometrie) kann zwischen unmittelbarer oder fortschreitender Nukleation unterschieden werden sowie die Anzahl der Nukleationskeime und die Keimbildungsrate bestimmt werden.

3.2.1.3 Modell von Scharifker und Hills (SH)

3D-Wachstum

Das Modell von *Scharifker* und *Hills* legt ein dreidimensionales diffusionskontrolliertes Keimwachstum zugrunde. Zu Beginn erfolgt die Nukleation nur an der Elektrodenoberfläche an voneinander unabhängigen Nukleationskeimen. Durch Wachstum ragen diese immer weiter in den Elektrolyten. Zu Beginn kann der Prozess daher durch hemisphärische Diffusion zu hemisphärischen Nukleationskeimen beschrieben werden ((1. 16) und (1. 17)) [54,55].

Unmittelbare Keimbildung (*instantaneous nucleation*)

$$j(t) = \frac{nF\pi(2Dc^\infty)^{3/2}M^{1/2}N_0t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1. 16)$$

Fortschreitende Keimbildung (*progressive nucleation*)

$$j(t) = \frac{2nFA'\pi(2Dc^\infty)^{3/2}M^{1/2}t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (1. 17)$$

D ... Diffusionskoeffizient der elektrischen Spezies

c^∞ ... Bulkkonzentration

ρ ... Dichte der Metallabscheidung

j ... Stromdichte

Nach einer gewissen Zeit entsteht durch Überlappung der Diffusionszonen ein System, welches durch lineare Diffusion zu einer planaren Oberfläche beschrieben werden kann (Abbildung 10 (links)). Gleichung (1. 18) wird auch als Cottrell-Gleichung bezeichnet.

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1. 18)$$

Durch Auftragung der exponentiell abfallenden Teile der Transienten $j(t)$ gegen $t^{1/2}$ und Ermittlung der Steigung m aus der linearen Regression kann weiters der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies ermittelt werden.

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = m = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}} \quad (1. 19)$$

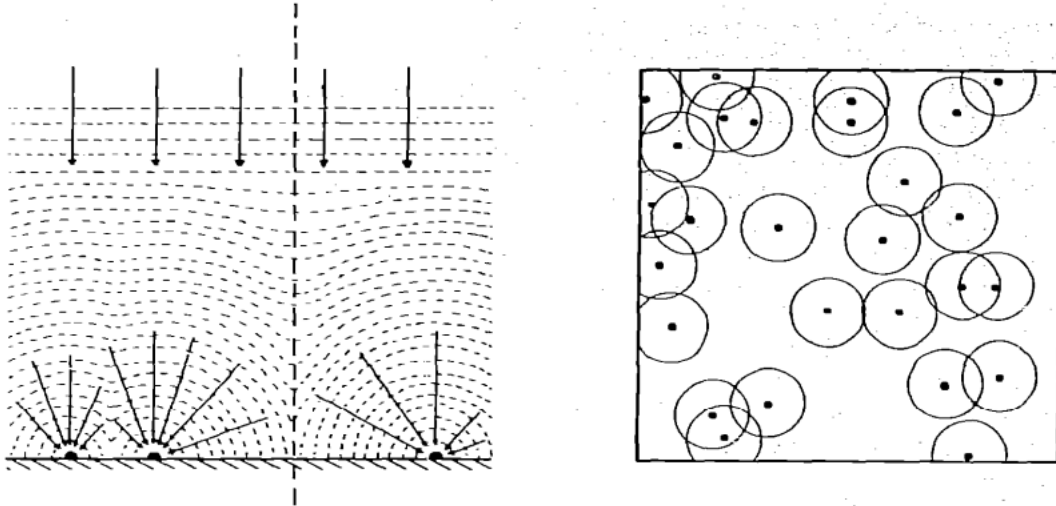


Abbildung 10: Darstellung der Entstehung von Diffusionszonen und deren eventueller Überlappung (links). Die Punkte stellen die Nukleationskeime dar. Ansicht von oben (rechts). Die Kreise stellen die Überlappung der Diffusionszonen dar. Übernommen aus [55].

Durch den Übergang von hemisphärischer zu planarer Diffusion entsteht ein 2,5 dimensionales Problem, welches mathematisch schwierig zu lösen ist. Das Problem wird auf ein zweidimensionales Problem reduziert, indem der Massentransport aus der hemisphärischen Diffusion zu den hemisphärischen Clustern auf eine äquivalente planare Fläche mit linearer Diffusion projiziert wird. Nach einer gewissen Zeit entwickeln sich Diffusionszonen um die wachsenden Cluster (Abbildung 10 (rechts)). Die Überlappung dieser Diffusionszonen kann dann mithilfe des Avrami Theorems berücksichtigt werden [54,56].

Dabei geht *Avrami* von einer definierten Anzahl an aktiven Zentren N_0 aus. Die Anzahl $N(t)$ kann sich dabei auf 2 Wegen reduzieren: (a) entweder beginnt ein Metallcluster zu wachsen oder (b) das aktive Zentrum wird von einem bereits wachsenden Metallcluster (wahrscheinlicher von dessen Diffusionszone) geschluckt. Das Entstehen von Clustern in einer Diffusionszone muss nicht berücksichtigt werden, da diese keinen Beitrag zum Gesamtstrom liefern. Nach einer gewissen Zeit überlappen nun die Diffusionszonen. Die Überlappung kann einfach oder auch mehrfach stattfinden. Um die Fläche zu erhalten, welche die Diffusionszonen haben würden, wenn keine Überlappung stattfinden würde, müssen die überlappenden Bereiche, je nachdem wie oft sie überlappen, mehrfach gezählt werden. Man erhält daraus die erweiterte Fläche θ_{ex} per Einheitsfläche (*extended area per unit area*) (Abbildung 11). Der Zusammenhang zwischen der Fläche θ , welche von planaren Diffusionszonen bedeckt ist und θ_{ex} , dem Bedeckungsgrad ohne Überlappung, ist in Gleichung (1. 20) dargestellt [56-58].

$$\theta = 1 - \exp^{-\theta_{ex}} \quad (1.20)$$

θ ... Fläche per Einheitsfläche bedeckt durch Diffusionszonen

θ_{ex} ... Erweiterte Fläche per Einheitsfläche

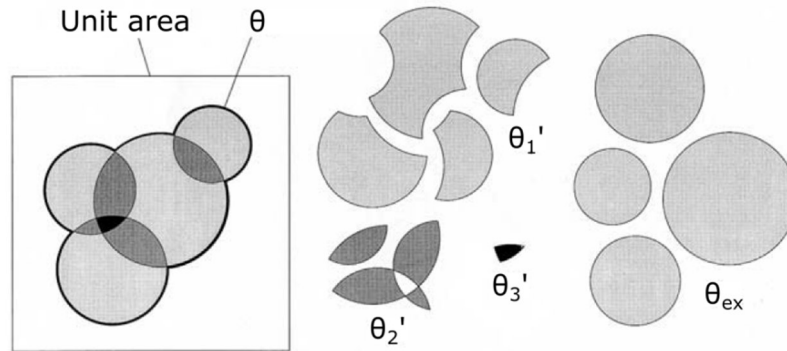


Abbildung 11: Projektion der überlappenden Diffusionszonen θ (links). Darstellung der nicht-überlappenden Bereiche θ_1' , die zweifach θ_2' und die dreifach θ_3' überlappenden Bereiche (mittig). Darstellung der Diffusionszonen, wenn sie nicht überlappen würden (rechts). Dabei werden die überlappenden Bereiche je nachdem wie oft sie überlappen einfach, zweifach oder dreifach gezählt. Man erhält dabei die erweiterte Fläche θ_{ex} . Übernommen aus [56].

Die Ausbreitung einer Diffusionszone bzw. deren zeitabhängiger Radius wird durch Gleichung (1.21) beschrieben.

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (1.21)$$

δ ... Radius der Diffusionszone

k ... Konstante, abhängig von den experimentellen Bedingungen

D ... Diffusionskoeffizient der elektrischen Spezies

Nach Überlappung der Diffusionszonen kann der Massentransport nur mehr senkrecht zum Metallcluster stattfinden (Abbildung 12). Die planare Fläche der Diffusionszone θ zum Zeitpunkt t beträgt dann $\theta(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt$.

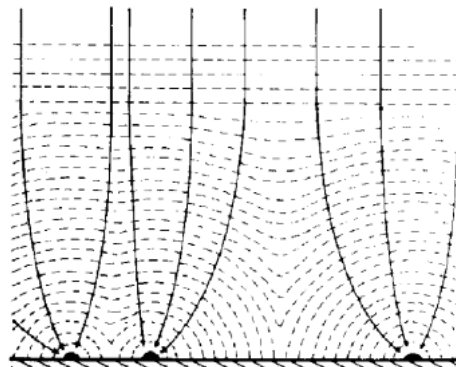


Abbildung 12: Wachstum der Cluster und Überlappung der Diffusionszonen. Die Pfeile geben die Richtung des Massentransports zum wachsenden Metallcluster an. Übernommen aus [54].

Im Falle von unmittelbarer Nukleation bilden sich zum Zeitpunkt $t=0$ nun N ($\approx N_0$) Nukleationskeime an den aktiven Zentren. Nach einer Zeit t kann die Fläche mithilfe von Gleichung (1.22) berechnet werden.

$$\theta_{ex} = N_0 \pi kDt \quad (1.22)$$

Mit Hilfe des Avrami Theorems folgt Gleichung (1.23) für die unmittelbare Keimbildung.

$$\theta = 1 - \exp^{-N_0\pi kDt} \quad (1.23)$$

Durch die Kombination der Gleichungen (1. 18) und (1. 23) folgen für die unmittelbare Keimbildung (1. 24) mit (1. 25) [54].

Unmittelbare Keimbildung (*instantaneous nucleation*)

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp^{(-N_0\pi kDt)}] \quad (1.24)$$

$$k = \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.25)$$

Für die fortschreitende Keimbildung ergeben sich für die erweiterte Fläche θ_{ex} nach Integration der Gleichung für die Fläche der Diffusionszone von $0 \rightarrow t$ und für θ durch erneute Verwendung des Avrami Theorems nachfolgende Gleichungen.

$$\theta_{ex} = A'\pi k' Dt^2/2 \quad (1.26)$$

$$\theta = 1 - \exp^{-A'\pi k' Dt^2/2} \quad (1.27)$$

Es folgen für die Beschreibung der Stromdichte die Gleichungen (1. 28) und (1. 29)

Fortschreitende Keimbildung (*progressive nucleation*)

$$j(t) = \frac{nFD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{A'\pi k' Dt^2}{2}\right) \right] \quad (1.28)$$

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c^\infty M}{\rho} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

Die Gleichungen (1. 24) und (1. 28) beschreiben nun die Transienten für die unmittelbare und die fortschreitende Nukleation. Beide Gleichungen gehen durch ein Maximum und erreichen dann den diffusionskontrollierten Grenzstrom für planare Diffusion sobald die Oberfläche vollständig mit Diffusionszonen bedeckt ist [54].

Die Zeit und der Strom am Maximum der Transienten sind gegeben durch die folgenden Gleichungen.

Unmittelbare Keimbildung (*instantaneous nucleation*)

$$t_{max} = \frac{1,2564}{N_0\pi kD} \quad (1.30)$$

$$j_{max} = 0,6382nFDc^\infty k^{1/2} N_0^{1/2} \quad (1.31)$$

Fortschreitende Keimbildung (*progressive nucleation*)

$$t_{max} = \left(\frac{4,6733}{A'\pi k'D} \right)^{1/2} \quad (1.32)$$

$$j_{max} = 0,4615nFD^{3/4}c^\infty k'^{1/4} (A')^{1/4} \quad (1.33)$$

Das Produkt $j_{max}^2 t_{max}$ bietet sich dabei an um die Keimbildung zu beschreiben, da es die Größen k , k' A und N_0 nicht beinhaltet.

Unmittelbare Keimbildung (*instantaneous nucleation*)

$$j_{\max}^2 t_{\max} = 0,1629(nFc^\infty)^2 D \quad (1.34)$$

Fortschreitende Keimbildung (*progressive nucleation*)

$$j_{\max}^2 t_{\max} = 0,2598(nFc^\infty)^2 D \quad (1.35)$$

Die Transienten können weiters dimensionslos dargestellt werden, in dem der Strom und die Zeit mithilfe von j_{\max} und t_{\max} normiert werden und dann die Werte von $(j/j_{\max})^2$ gegen (t/t_{\max}) aufgetragen werden. In Abbildung 13 sind die beiden Grenzfälle für unmittelbare und fortschreitende Keimbildung ((1. 36) und (1. 37)) im dimensionslosen Plot dargestellt [54].

Unmittelbare Keimbildung (*instantaneous nucleation*)

$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left[1 - \exp^{-1,2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)}\right]^2 \quad (1.36)$$

Fortschreitende Keimbildung (*progressive nucleation*)

$$\left(\frac{j}{j_{\max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^{-1} \left[1 - \exp^{-2,3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2}\right]^2 \quad (1.37)$$

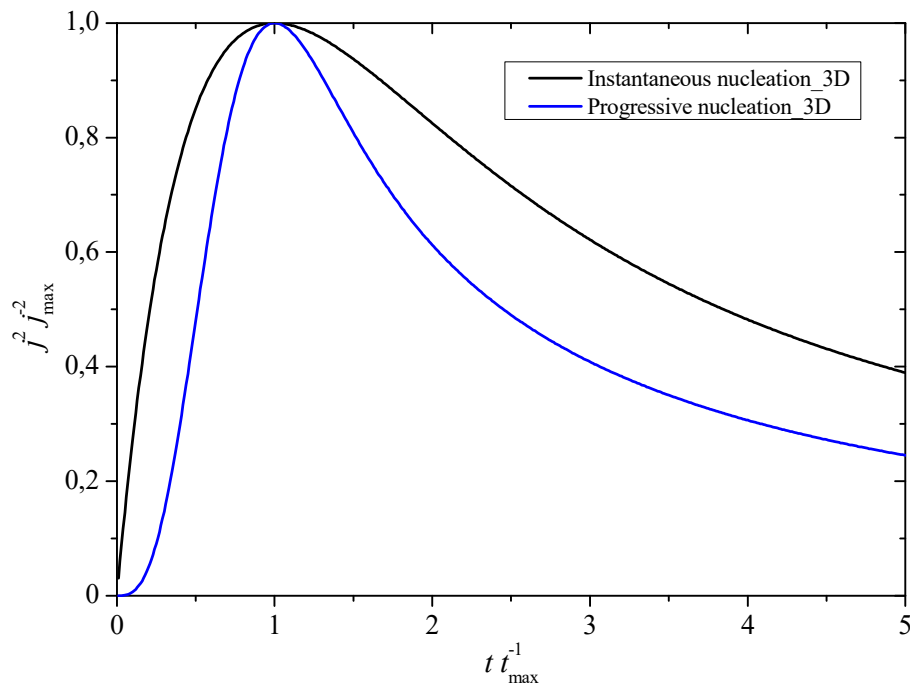


Abbildung 13: Simulation von unmittelbarer und fortschreitender Keimbildung anhand des Modells von Scharifker-Hills mittels der Gleichungen (1. 36) und (1. 37) für 3-dimensionales Wachstum.

2D-Wachstum

Die Stromdichte bei zweidimensionalem Wachstum wird anhand der Gleichungen (1. 38) und (1. 39) bzw. in dimensionsloser Form durch die Gleichungen (1. 40) und (1. 41) beschrieben.

Unmittelbare Keimbildung (*instantaneous nucleation*)

$$j(t) = \frac{2\pi nFMhN_0k^2t}{\rho} \left[\exp\left(-\left(\frac{N_0\pi k^2 M^2 t^2}{\rho^2}\right)\right) \right] \quad (1.38)$$

Fortschreitende Keimbildung (*progressive nucleation*)

$$j(t) = \frac{\pi nFMhN_0k^2t^2}{\rho} \left[\exp\left(-\left(\frac{AN_0\pi k^2 M^2 t^3}{3\rho^2}\right)\right) \right] \quad (1.39)$$

k ... Geschwindigkeitskonstante für den Einbau ins Gitter

Unmittelbare Keimbildung (*instantaneous nucleation*)

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \left[\exp\left(-\left(\frac{t^2-t_{max}^2}{2t_{max}^2}\right)\right) \right] \quad (1.40)$$

Fortschreitende Keimbildung (*progressive nucleation*)

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right) = \left(\frac{t^2}{t_{max}^2}\right) \left[\exp\left(-\left(\frac{2(t^3-t_{max}^3)}{3t_{max}^3}\right)\right) \right] \quad (1.41)$$

Abbildung 14 zeigt die Simulation von zweidimensionalem Wachstum. Anders als bei dreidimensionalem Wachstum, geht die Stromdichte nicht in einen Grenzstrom über, sondern geht gegen null sobald sich die Schicht vollständig entwickelt hat [50].

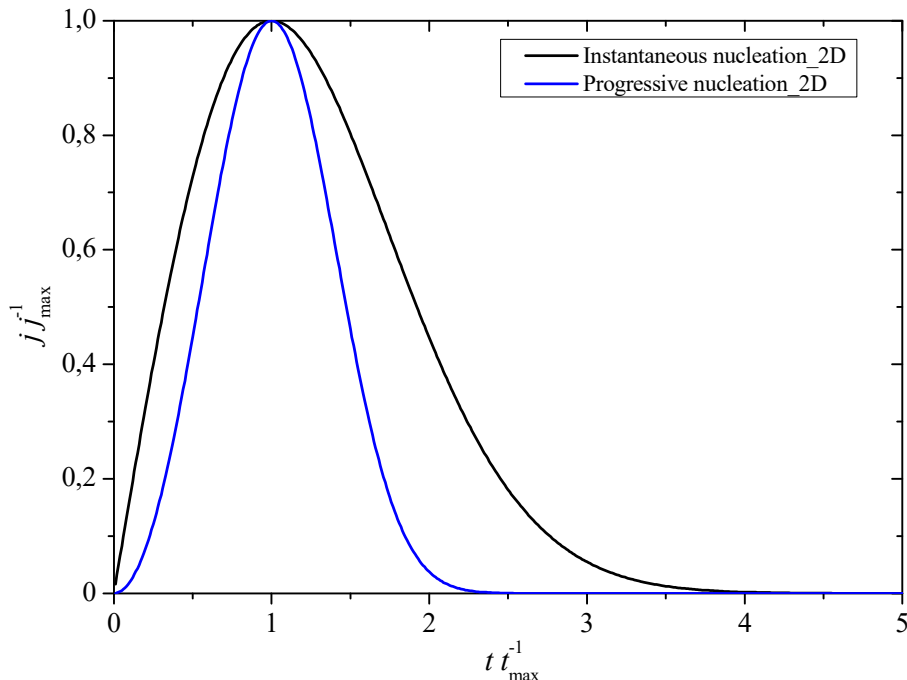


Abbildung 14: Simulation von unmittelbarer und fortschreitender Nukleation anhand des Modells von Scharifker-Hills mittels der Gleichungen (1.40) und (1.41) für 2-dimensionales Wachstum.

3.2.2 Textur

Eine bevorzugte Orientierung oder Textur entsteht dadurch, dass in einem polykristallinen Material die Wachstumsraten auf verschiedenen Kristallflächen unterschiedlich bzw. bevorzugt sein können [49].

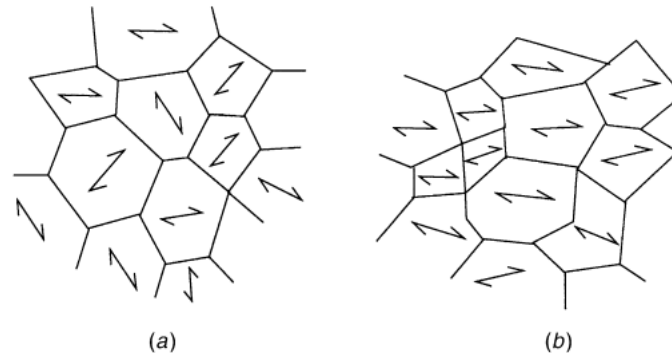


Abbildung 15: Skizze eines polykristallinen Materials mit (a) zufälliger Orientierung und (b) bevorzugter Orientierung. Übernommen aus [49].

Der Texturkoeffizient für eine bestimmte Richtung berechnet sich nun zuerst aus dem Verhältnis des entsprechenden Reflexe zum Standard (zufällige Orientierung) $\left(\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}\right)$. Danach wird dieser Wert ins Verhältnis zur Summe aller relevanten Reflexe $\left(\frac{1}{n} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}\right)$ gesetzt (1. 42) [59].

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}}{\frac{1}{n} \sum \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}} \quad (1. 42)$$

TC ... Texturkoeffizient

I ... Experimentelle Reflexintensität

I_0 ... Reflexintensität vom Magnesiumstandard

n ... Anzahl der Reflexe, welche zur Berechnung herangezogen wurden

3.3 Elektrochemische Methoden

3.3.1 Dreielektrodenanordnung

Bei elektrochemischen Untersuchungsmethoden wird in der Regel eine Dreielektrodenanordnung verwendet. Dabei findet die interessierende Halbreaktion an der sogenannten Arbeitselektrode (*working electrode*, WE) statt. Da unter normalen Bedingungen keine freien Elektronen existieren, müssen die freigesetzten oder verbrauchten Elektronen von einer zweiten Halbreaktion konsumiert oder bereitgestellt werden. Die Elektrode an der die zweite Teilreaktion der Redoxreaktion stattfindet wird Hilfselektrode oder Gegenelektrode (*auxiliary* oder *counter electrode*, CE) genannt. Die Gegenelektrode besteht aus einem inerten

Material und besitzt eine sehr viel größere Elektrodenfläche als die Arbeitselektrode, sodass die an der Arbeitselektrode stattfindende Reaktion nicht durch die Gegenelektrode limitiert wird. Als dritte Elektrode wird eine Elektrode mit konstantem Potential benötigt, die Referenzelektrode (*reference electrode*, RE). Dabei müssen die Arbeitselektrode und die Referenzelektrode bestimmten Ansprüchen genügen. Als Arbeitselektrode wird eine ideal-polarisierbare Elektrode benötigt. Das heißt, dass es über einen weiten Potentialbereich zu keinem Ladungsdurchtritt über die Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze kommen darf, sofern in diesem Potentialbereich keine Redoxreaktionen stattfinden (Abbildung 16, links). Die Referenzelektrode sollte im Gegensatz dazu unabhängig vom Stromfluss ein konstantes Potential aufweisen (Abbildung 16, rechts) [60].

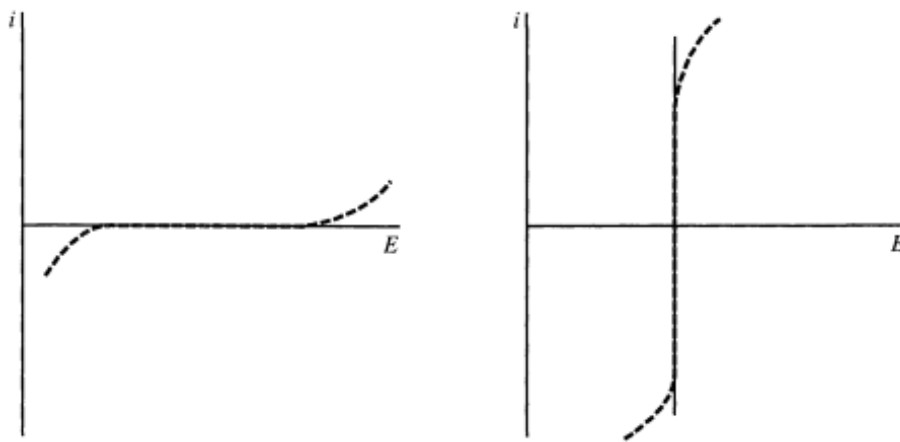


Abbildung 16: Strom-Potentialkurven für eine (links) ideal-polarisierbare und (rechts) ideal-nichtpolarisierbare Elektrode. Die strichlierte Linie zeigt die Abweichung von realen Elektroden zum idealen Verhalten nach einem bestimmten Potential- oder Strombereich. Übernommen aus [60].

Die drei Elektroden tauchen nun in eine Elektrolytlösung ein. Die Elektrolytlösung besteht dabei aus einem Lösungsmittel in dem entweder direkt die elektroaktive Spezies in hoher Konzentration als Ionen gelöst oder diese in geringerer Konzentration in Verbindung mit einem Leitsalz hoher Konzentration vorliegt.

Das Elektrodenpotential zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode wird mithilfe eines Potentiostaten gesteuert. Der Eingang für die Referenzelektrode ist hochohmig, sodass nur ein sehr kleiner Strom fließen kann und so das Potential konstant bleibt. Der Stromfluss findet zwischen der Arbeitselektrode und der Hilfelektrode statt. (Abbildung 17).

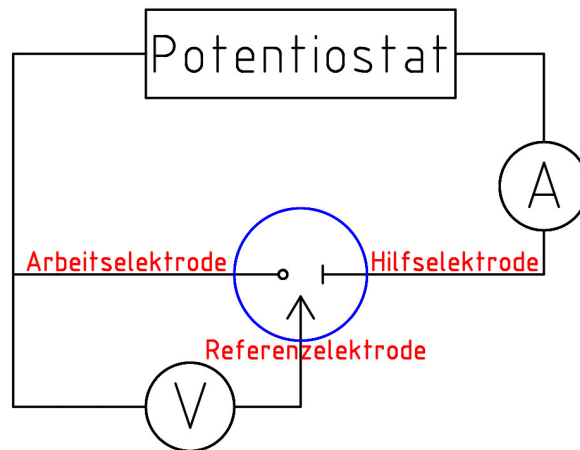


Abbildung 17: Funktionsweise eines Potentiostaten bei einer 3-Elektrodenanordnung.

Da die Referenzelektrode ein fixes Potential besitzt, findet bei einer Änderung des Potentials durch den Potentiostaten diese allein an der Elektrode-Elektrolyt-Phasengrenze der Arbeitselektrode statt. Diese Änderung des Potentials an der Arbeitselektrode ist gleichbedeutend mit einer Änderung der Energie der Elektronen in der Elektrode. Wird die Elektrode negativ polarisiert, erhöht sich die Energie der Elektronen. Diese besitzen dann genug Energie um das unbesetzte Orbital mit der niedrigsten Energie der elektroaktiven Spezies im Elektrolyten zu besetzen. In diesem Fall fließen die Elektronen von der Elektrode in die Elektrolytlösung und ein Reduktionsstrom resultiert. Wird die Elektrode positiv polarisiert, können Elektronen vom höchsten besetzten Molekülorbital der elektroaktiven Spezies Zustände mit niedriger Energie in der Elektrode besetzen. Die zugehörigen Potentiale sind die Standardpotentiale (E^0) der jeweiligen Redoxpaare (Abbildung 18) [60].

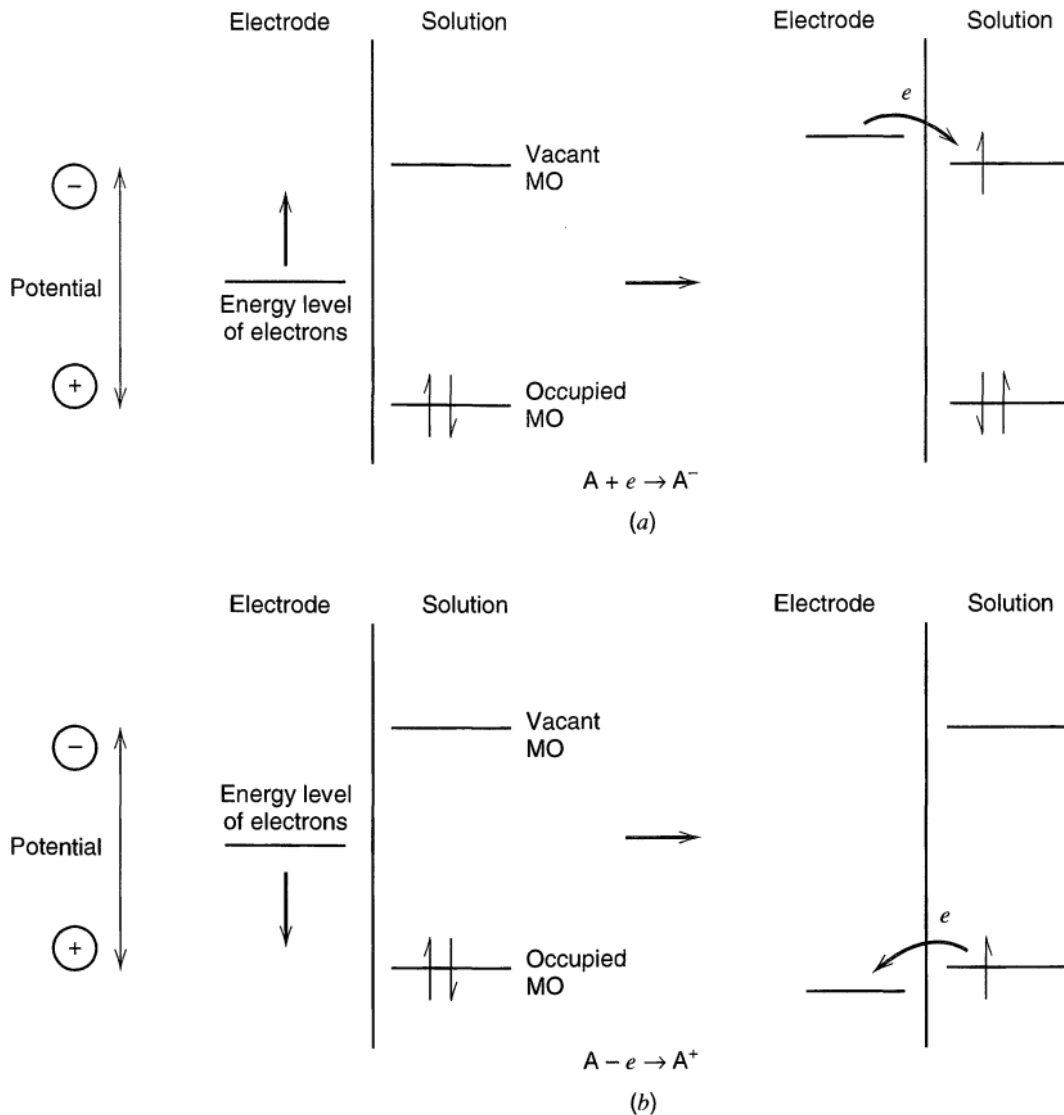


Abbildung 18: Darstellung der (a) Reduktion und (b) Oxidation einer Spezies A in Lösung. Das höchste besetzte Molekülorbital (MO) und das niedrigste unbesetzte MO sind eingezeichnet. Die Molekülorbitale präsentieren annähernd die Standardpotentiale der beiden Redoxpaare A/A^- und A^+/A . Übernommen aus [60].

3.3.2 Unkompensierter Widerstand R_u

Fließt in einer elektrochemischen Zelle ein elektrischer Strom, so kommt es aufgrund der begrenzten Elektrolytleitfähigkeit zu einem Potentialabfall zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode. Zwischen den beiden Elektroden entsteht ein Potentialgradient. Der Messpunkt der Referenzelektrode kann aufgrund von Abschirmeffekten nicht beliebig nah an die Arbeitselektrode herangeführt werden. Da der Potentiostat jedoch das Potential zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode konstant hält, ist das tatsächliche Potential um das Produkt aus dem Strom i und dem unkompenzierten Widerstand R_u verfälscht. (Abbildung 19) [60].

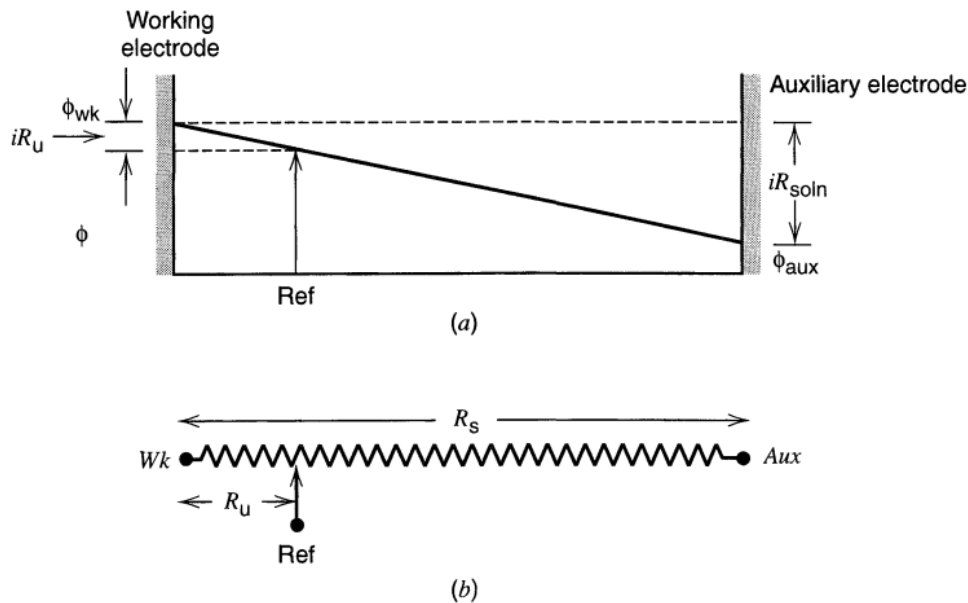


Abbildung 19: Potentialabfall zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode im Elektrolyten sowie Potentialmessfehler verursacht durch den unkompenzierten Widerstand iR_u zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode (a). Darstellung der Zelle als Potentiometer (b). Übernommen aus [60].

Das Produkt aus i und R_u wird ohmscher Spannungsabfall oder auch iR -drop genannt.

$$V_{iR} = iR_u \quad (1.43)$$

Aus der Definition des iR -drops geht hervor, dass die Höhe des Potentialabfalls von der Leitfähigkeit, dem Abstand zwischen den Elektroden und der Höhe des elektrischen Stroms abhängig ist. Der Potentialmessfehler bewirkt bei einem kathodischen Strom eine Verschiebung zu negativeren Potentialen (oder: das tatsächliche Potential ist weniger negativ als das gemessene Potential). Bei anodischen Strömen bewirkt der iR -drop eine Verschiebung zu positiveren Potentialen (oder: das tatsächliche Potential ist weniger positiv als das gemessene Potential). Der iR -drop kann mittels Chronopotentiometrie oder durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt oder anhand der Leitfähigkeit berechnet werden. In der Praxis wird eine Kompensation von 90-95 % von R_u empfohlen.

3.3.2.1 Chronopotentiometrie (CP)

Bei der Chronopotentiometrie fließt ein konstanter Strom zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode. Der Verlauf des Potentials wird dabei zeitlich aufgezeichnet (Abbildung 20). Zu Beginn des Experiments findet die Oxidation oder Reduktion der elektroaktiven Spezies mit einer konstanten Rate statt. Das Elektrodenpotential entspricht dabei dem charakteristischen Potential des Redoxpaares. Das Potential variiert dabei über die Zeit, da sich das Verhältnis der Konzentrationen zwischen reduzierter und oxidiertem Spezies ändert. Wenn die Konzentration der elektroaktiven Spezies an der Oberfläche gegen null geht ist der Massentransport der elektroaktiven Spezies unzureichend und das Potential steigt an, bis ein zweiter Oxidationsprozess oder Reduktionsprozess beginnt. Die Zeit vom Beginn des

Experiments bis zum Erreichen dieses Potentialanstiegs wird als Übergangszeit τ (*transition time*) bezeichnet [60].

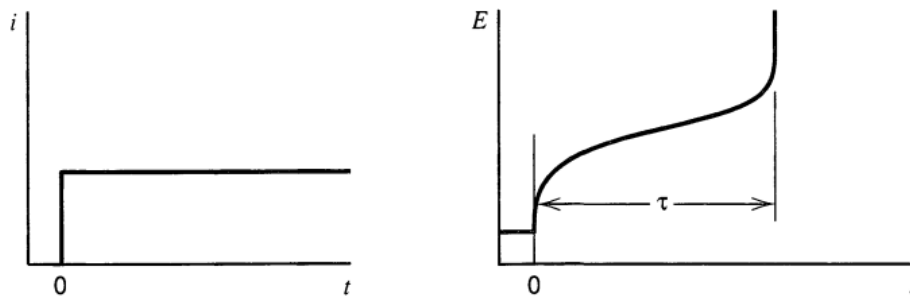


Abbildung 20: Chronopotentiometrie. (links) Strom-Zeitdiagramm. (rechts) Potential-Zeitdiagramm. Übernommen aus [60].

Die Chronopotentiometrie wurde nachfolgend verwendet, um den iR -drop einer Testzelle mit bekanntem Widerstand zu bestimmen. Das Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Messzelle ist in Abbildung 21 dargestellt. Die Messung an der Testzelle entspricht einer Zweielektrodenanordnung ohne Gegenelektrode. Der unkompenzierte Widerstand R_u beträgt 100Ω und ist in Serie geschaltet mit einem Widerstand ($R_{\text{Elektronentransfer}}$), welcher dem Widerstand gegen einen Elektronentransfer über die Grenzfläche der Elektrode entspricht in der Höhe von $1 \text{ k}\Omega$. Dieser ist parallel mit einem Kondensator ($C_{\text{Doppelschicht}}$) geschaltet, welcher die Ladung der elektrochemischen Doppelschicht simuliert. Der Kondensator besitzt eine Kapazität von $1 \mu\text{F}$.

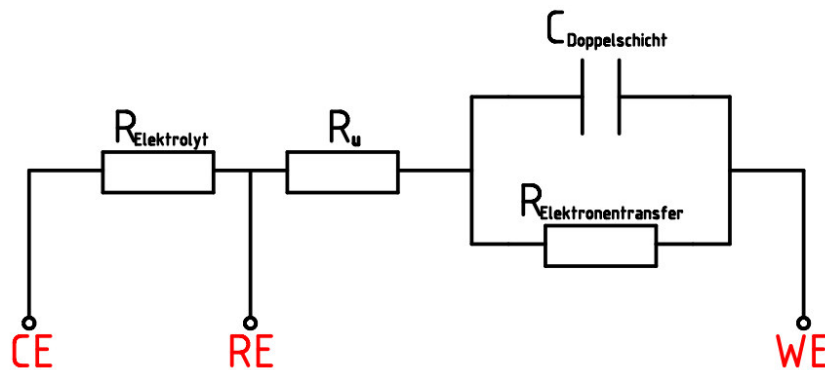


Abbildung 21: Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Messzelle.

Beim Test wurde die folgende Sequenz durchlaufen: 0 mA , 1 mA , 0 mA , -1 mA und 0 mA (Abbildung 22). Wird nun ein elektrischer Strom von $\pm 1 \text{ mA}$ erzwungen und nachfolgend der Stromfluss unterbrochen, dann fällt die Spannung, verursacht durch iR_u sofort ab während die Spannung über $R_{\text{Elektronentransfer}}$ nur langsam aufgrund der Entladung der Doppelschicht $C_{\text{Doppelschicht}}$ abfällt. Durch Messung der Spannung vor und nach dem Ausschalten, kann aus der Differenz der ohmsche Spannungsabfall und anhand des ohmschen Gesetzes der unkompenzierte Widerstand R_u berechnet werden (Tabelle 1).

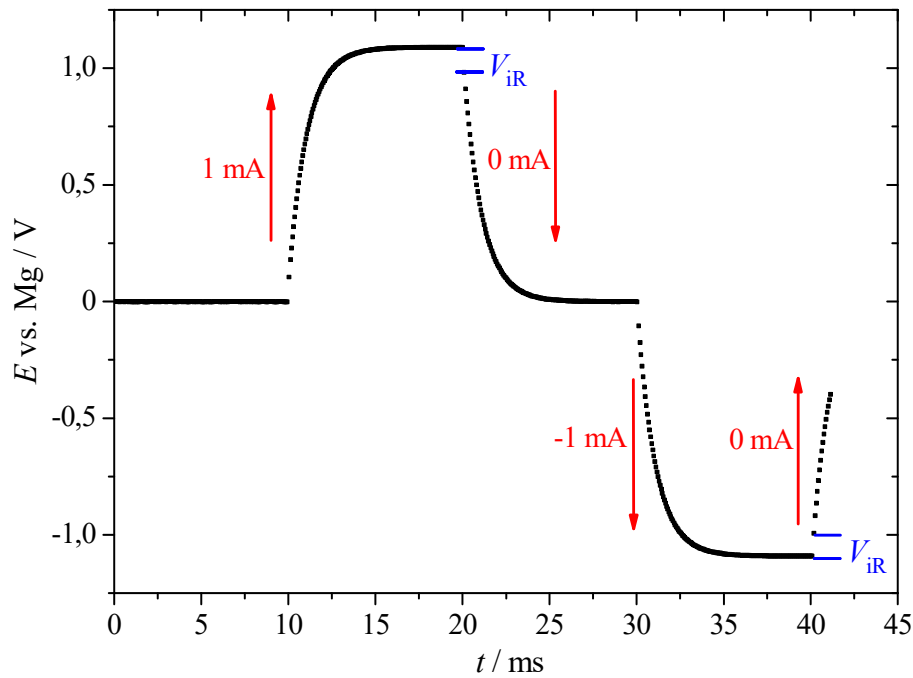


Abbildung 22: Potential-Zeit-Diagramm der chronopotentiometrischen Methode zur Bestimmung des iR -drops.

Tabelle 1: Bestimmung des unkompenzierten Widerstands R_u anhand der chronopotentiometrischen Methode.

$E_{\text{ein}} - E_{\text{aus}} / \text{V}$	I / A	R_u / Ω
107×10^{-3}	1×10^{-3}	107
-96×10^{-3}	-1×10^{-3}	96

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, kann mit dieser Methode der unkompenzierte Widerstand der Testzelle relativ genau ermittelt werden.

3.3.2.2 Berechnung aus der Leitfähigkeit

Der Wert für den unkompenzierten Widerstand kann auch aus der Leitfähigkeit berechnet werden. Für eine planare Elektrode mit gleichmäßig verteilter Stromdichte über die Elektrodenfläche kann dieser wie folgt berechnet werden.

$$R_u = \frac{x}{\sigma A} \quad (1.44)$$

x ... Entfernung der Arbeitselektrode von der Referenzelektrode = 0,1 cm

σ ... Leitfähigkeit des 0,4 M APC-Elektrolyten = $2,6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$

A ... Elektrodenfläche der Arbeitselektrode = $0,071 \text{ cm}^2$

Daraus ergibt sich für einen hypothetischen Abstand von 1 mm zwischen Referenzelektrode und der Arbeitselektrode ein unkompenzierter Widerstand von 541 Ohm [50].

3.3.2.3 Impedanzspektroskopie (EIS)

Eine weitere Methode zur Ermittlung des unkompenzierten Widerstands ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie. Dabei wird der frequenzabhängige Widerstand, die Impedanz $Z(\omega)$, einer Messzelle durch das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung kleiner Amplitude gemessen. Die Impedanz wird über einen großen Frequenzbereich ermittelt.

$$Z(\omega) = E(\omega)/I(\omega) \quad (1.45)$$

ω ... Kreisfrequenz ($2\pi f$)

Die Darstellung der Daten kann dann entweder als Bodediagramm (Absolutwert der Impedanz und Phasenwinkel aufgetragen gegen den Logarithmus der Frequenz) oder als parametrisches Nyquistdiagramm (Imaginärteil aufgetragen gegen den Realteil der Impedanz) erfolgen. Das Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Messzelle wurde bereits in Abbildung 21 dargestellt und besteht zwischen WE und RE aus dem unkompenzierten Widerstand R_u in Serie geschaltet mit dem Widerstand gegen den Ladungstransfer $R_{\text{Elektronentransfer}}$, welcher wiederum parallel zum Doppelschichtkondensator geschaltet ist. Aus der Parallelschaltung resultiert ein Halbkreis im Nyquistdiagramm. Bei sehr kleinen Frequenzen verhält sich der Kondensator wie ein offener Stromkreis. Die Impedanz besitzt dann nur einen Realteil aus $R_{\text{Elektronentransfer}} + R_u$. Bei sehr hohen Frequenzen verhält sich der Kondensator wie ein Kurzschluss. Die Impedanz ist dann ebenfalls reell, besteht aber nur mehr aus R_u . Ist die Reaktion nicht ausschließlich kinetisch durch den Ladungstransfer kontrolliert, sondern auch diffusionskontrolliert, so muss zusätzlich eine sogenannte Warburg-Impedanz in Serie zu $R_{\text{Elektronentransfer}}$ geschaltet werden. Im Nyquistdiagramm erscheint sie als gerade Linie mit einem Winkel von 45° . Bei hohen Frequenzen ist sie jedoch vernachlässigbar. Befindet sich an der Oberfläche eine isolierende Schicht wie zum Beispiel eine Oxidschicht, so kann das Verhalten durch einen zusätzlichen Kondensator in Serie nach der Metallelektrode beschrieben werden. Bei niedrigeren Frequenzen erhält man eine vertikale Linie im Nyquistdiagramm [50].

Abbildung 23 zeigt nun das Nyquistdiagramm einer Testzelle bei einer sinusförmigen Wechselspannung mit einer Amplitude von 10 mV. Wie bereits erwähnt, entspricht der Achsenschnitt bei niedrigen Frequenzen $R_{\text{Elektronentransfer}} + R_u$ und bei hohen Frequenzen R_u . Die aus der Regression ermittelten Werte stehen im Einklang mit den realen Werten der Testzelle. In Abbildung 24 ist das dazugehörige Bodediagramm abgebildet. Der Absolutwert der Impedanz ist am höchsten bei niedrigen Frequenzen und entspricht $R_{\text{Elektronentransfer}} + R_u$. Bei hohen Frequenzen ist er am geringsten und entspricht R_u . Die Phasenverschiebung wird durch den Kondensator verursacht und ist negativ.

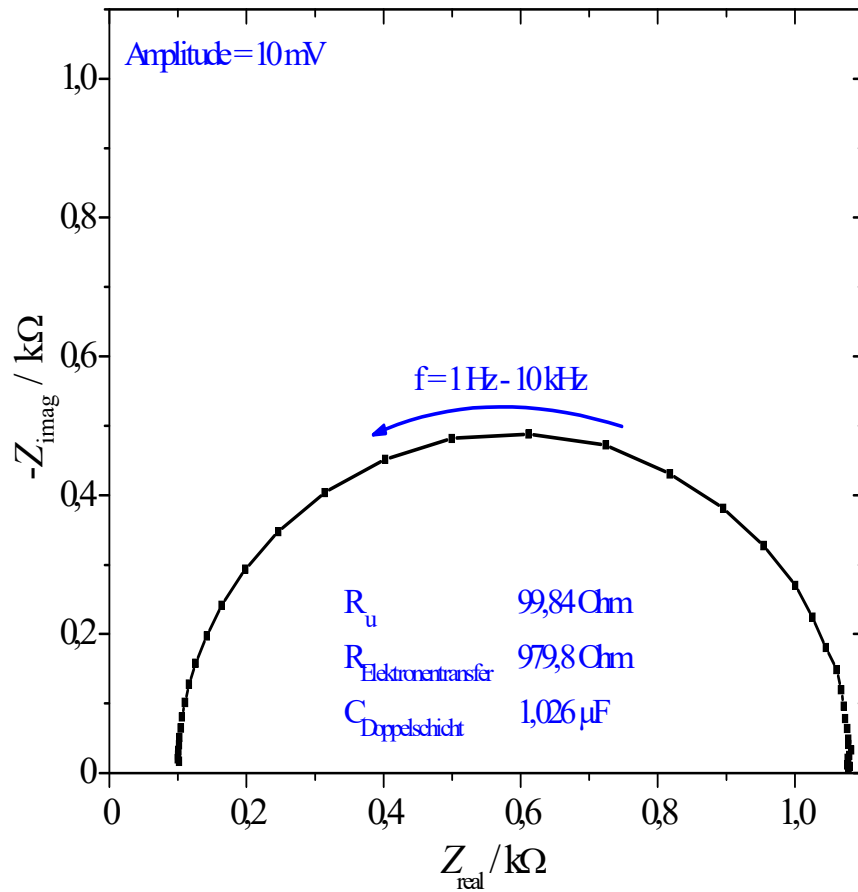


Abbildung 23: Nyquistdiagramm der Impedanzmessungen einer Testzelle im Frequenzbereich 1 Hz – 10 kHz.

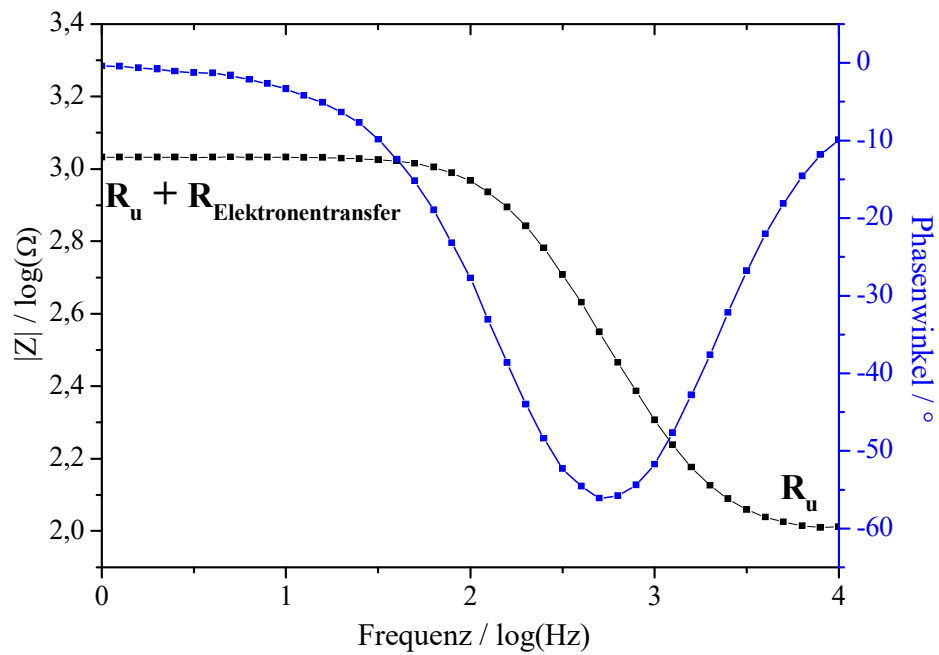


Abbildung 24: Bodediagramm der Impedanzmessungen an der Testzelle.

3.3.3 Cyclische Voltammetrie (CV)

In der cyclischen Voltammetrie (*cyclic voltammetry*) wird beginnend von einem Startpotential (E_1) das Elektrodenpotential der Arbeitselektrode in negativer oder positiver Richtung mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v (*scan rate*) variiert. An einem bestimmten Potential, dem Umkehrpotential (E_2), wird das Elektrodenpotential umgekehrt und wieder auf das Startpotential gebracht. Das Startpotential ist somit das Endpotential, es resultiert eine dreieckige Spannungskurve. Bei der Voltammetrie mit linearem Spannungsvorschub (*linear sweep voltammetry*) wird das Experiment beim Umkehrpotential beendet. Die Zeitprofile der beiden Methoden sind in Abbildung 25 dargestellt.

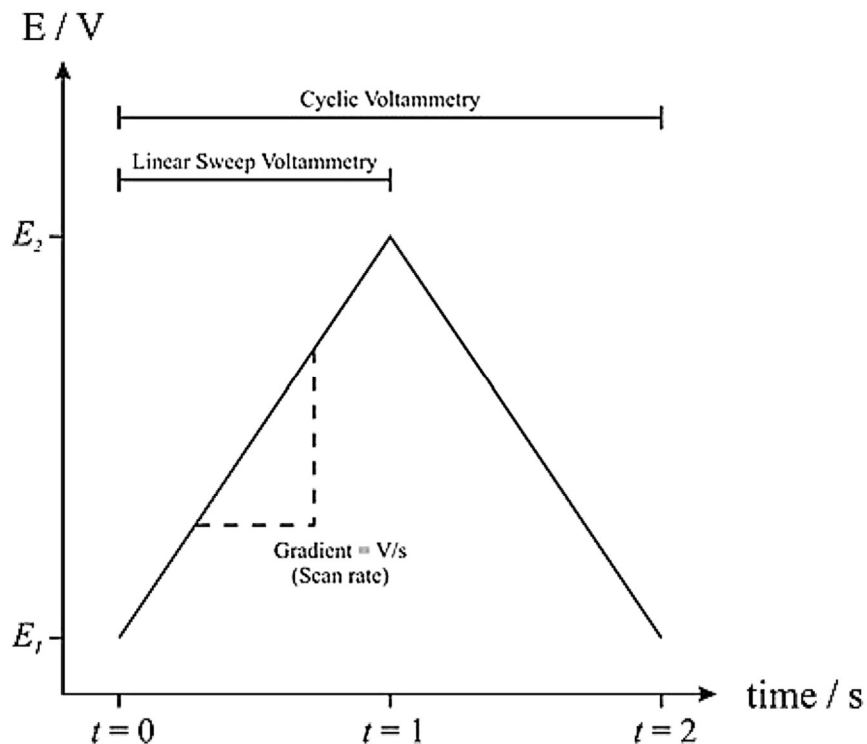


Abbildung 25: Potential-Zeitprofil der Voltammetrie mit linearem Spannungsvorschub und der cyclischen Voltammetrie. Übernommen aus [61].

Ein typisches Voltammogramm für eine einfache Redoxreaktion mit einem Ein-Elektronen-Transfer (1. 46) für die sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Spezies löslich sind, ist in Abbildung 26 dargestellt.



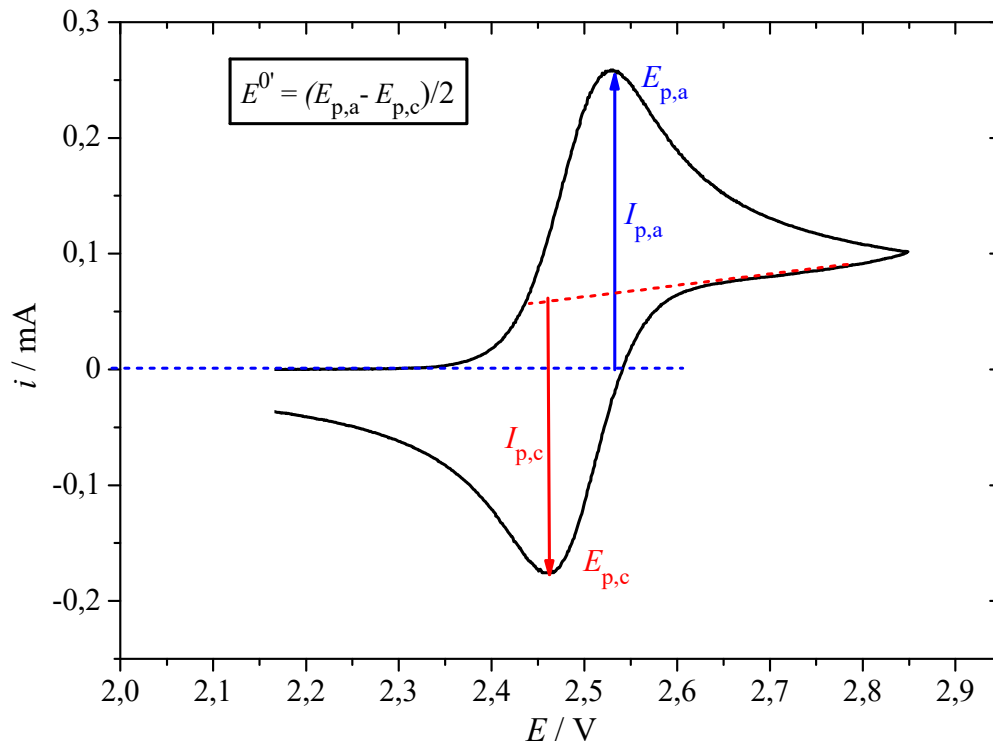


Abbildung 26: Cyclisches Voltammogramm für einen reversiblen Elektronentransfer.

Die charakteristischen Größen im Voltammogramm sind die beiden Peakpotentiale $E_{p,a}$ und $E_{p,c}$ sowie deren zugehörigen Peakströme $I_{p,a}$ und $I_{p,c}$. Das Formalpotential E^0 liegt für eine reversible Reaktion genau zwischen den beiden Peaks. Für eine reversible Reaktion muss die Geschwindigkeit des Elektronentransfers sehr viel schneller sein als der Massentransport, sodass die Reaktion während des kompletten Experiments im Gleichgewicht ist. Die Oberflächenkonzentrationen der beiden Spezies A und B sind dann über die Nernst-Gleichung determiniert (1. 47).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_A}{a_B} \right) \quad (1. 47)$$

E ... Angelegtes Potential

E^0 ... Formalpotential der elektroaktiven Spezies

R ... Universelle Gaskonstante

T ... Temperatur

n ... Anzahl der übertragenen Elektronen

F ... Faradaykonstante

a_A, a_B ... Aktivitäten der oxidierten und reduzierten Spezies

Für planare Diffusion an einer Makroelektrode kann für eine reversible Reaktion der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies aus der Randles-Sevcik-Gleichung berechnet werden (1. 48).

$$I_p = \pm (2,69 * 10^5) n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (T = 298 \text{ K}) \quad (1. 48)$$

D ... Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies

Die Reversibilität eines Systems kann durch folgende Indikatoren überprüft werden.

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 57 \text{ mV} \quad (T = 298 \text{ K}, n = 1) \quad (1. 49)$$

$$I_{p,a} / |I_{p,c}| = 1 \quad (1. 50)$$

Weiters ist das Peakpotential E_p unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit und wie aus der Randles-Sevcik-Gleichung hervorgeht ist der Peakstrom I_p proportional zu $v^{1/2}$ [50,61].

3.3.3.1 Mikropolarisationstest

Wie bereits erwähnt muss eine Referenzelektrode trotz kleiner Ströme ein konstantes Potential besitzen. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Reaktion eine große Austauschstromdichte besitzt und daher bei kleinen Überspannungen reversibel ist. Um dies zu testen wird die Referenzelektrode als Arbeitselektrode verwendet und im linearen Bereich (± 10 mV um E_{eq}) mittels cyclischer Voltammetrie untersucht. Jede Art von Hysterese ist ein Zeichen für eine irreversible Reaktion (Abbildung 27) [50]. In dieser Arbeit wurde für ausgewählte Elektrolyte ein Mikropolarisationstest zu Beginn einer Messserie und am Ende einer Messserie durchgeführt. Eine Messserie beinhaltet dabei verschiedene voltammetrische Messungen über die Dauer von ungefähr 8 Stunden. Die beiden Magnesiumelektroden (Arbeitselektrode und Referenzelektrode) tauchen während dieser Zeit beide permanent in den Elektrolyten ein.

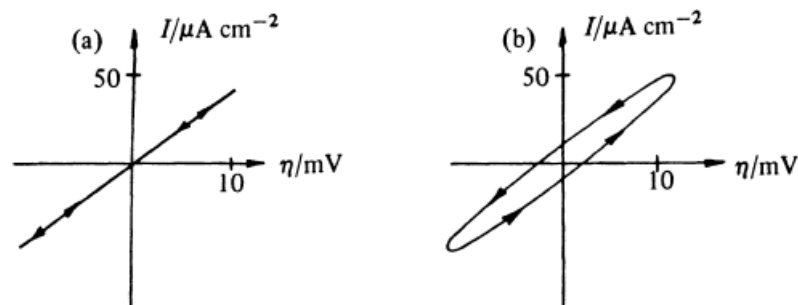


Abbildung 27: Mikropolarisationstest im linearen Bereich: (a) reversibel, (b) irreversibel. Übernommen aus [50].

3.3.3.2 Tafelauswertung

Der Gesamtstrom über die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt setzt sich aus den anodischen und kathodischen Teilströmen zusammen und kann mithilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden (1. 51). Ist die angelegte Überspannung ($\eta = E_{angelegt} - E_{eq}$) weit genug vom Gleichgewichtspotential (E_{eq}) entfernt, so kann die entsprechende Konkurrenzreaktion vernachlässigt werden. Trägt man nun den Gesamtstrom logarithmisch gegen die Überspannung auf, so erhält man am Achsenschnitt die Austauschstromdichte $\log(j_0)$. Aus der Steigung kann der Austauschkoefizient α berechnet werden ((1. 52) und (1. 53)) [60].

$$j = j_0 \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right] \quad (1.51)$$

$$\lg j = \lg j_0 + \frac{\alpha n F}{2,3RT} \eta \quad \text{für } \eta \gg E_{\text{eq}} \quad (1.52)$$

$$\lg j = \lg j_0 - \frac{(1-\alpha) n F}{2,3RT} \eta \quad \text{für } \eta \ll E_{\text{eq}} \quad (1.53)$$

α_a ... Anodischer Transferkoeffizient
 α_c ... Kathodischer Transferkoeffizient
 j ... Stromdichte
 j_0 ... Austauschstromdichte

Für eine hypothetische Reaktion mit $\alpha = 0,5$ und $n = 2$ ergibt sich somit eine Steigung von $16,9 \text{ V}^{-1}$.

$$k = \frac{\alpha n}{59 \text{ mV}} = 16,9 \text{ V}^{-1} \quad (1.54)$$

Für die Legung der Tafelgeraden müssen noch weitere Limits eingehalten werden. Im Bereich $\pm 10 \text{ mV}$ um E_{eq} gehorcht der Strom einem linearen Zusammenhang, da anodischer und kathodischer Teilstrom vergleichbar groß sind. Der Gesamtstrom kann dann anhand nachfolgender Formel beschrieben werden [60].

$$j = j_0 (nF/RT) \eta \quad (1.55)$$

Das zweite Kriterium betrifft den Massentransport. Hauptsächlich besteht dieser aus der Diffusion, welche aufgrund eines Konzentrationsgradienten der elektroaktiven Spezies zwischen der Elektrodenoberfläche und dem inneren des Elektrolyts entsteht. Der Einfluss des Massentransports wird umso signifikanter, je größer die Überspannung wird bzw. je länger der Versuch dauert. Um den Einfluss jedoch gering zu halten, darf die Stromdichte maximal $1/20$ des Grenzstroms (j_l) betragen. Abbildung 28 zeigt die Analyse der Tafelregion und Abbildung 29 zeigt die Auswertung des linearen Bereichs innerhalb von $\pm 10 \text{ mV}$ um E_{eq} .

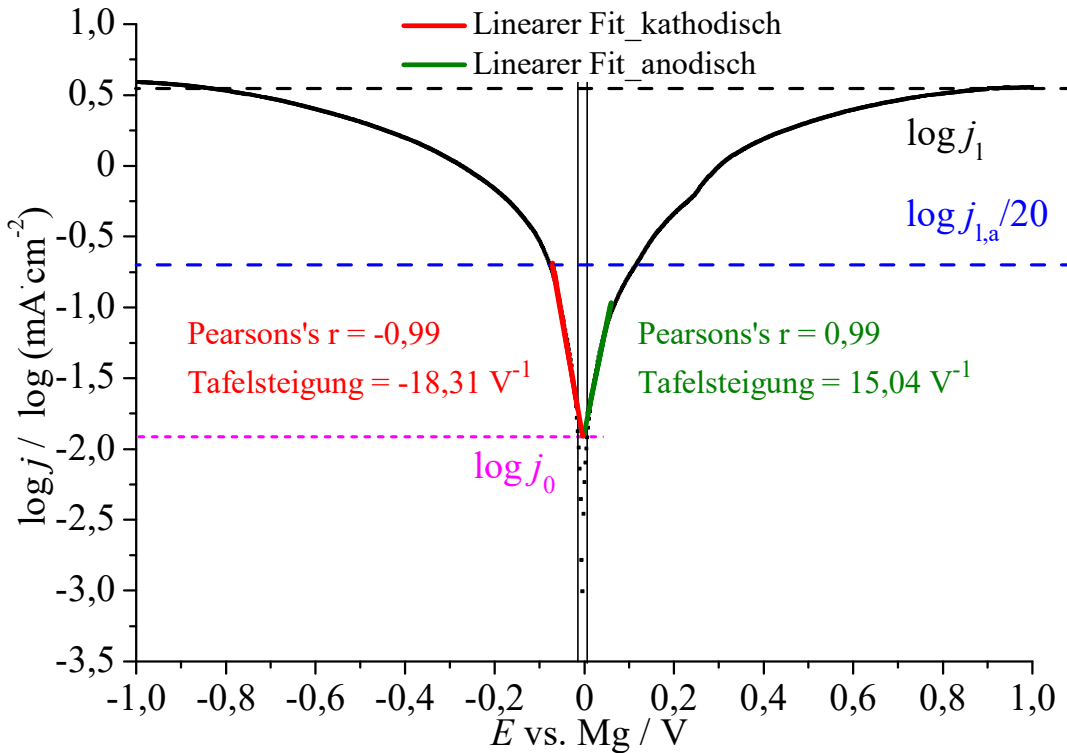


Abbildung 28: Tafelanalyse der linearen Region in der halb-logarithmischen Darstellung.

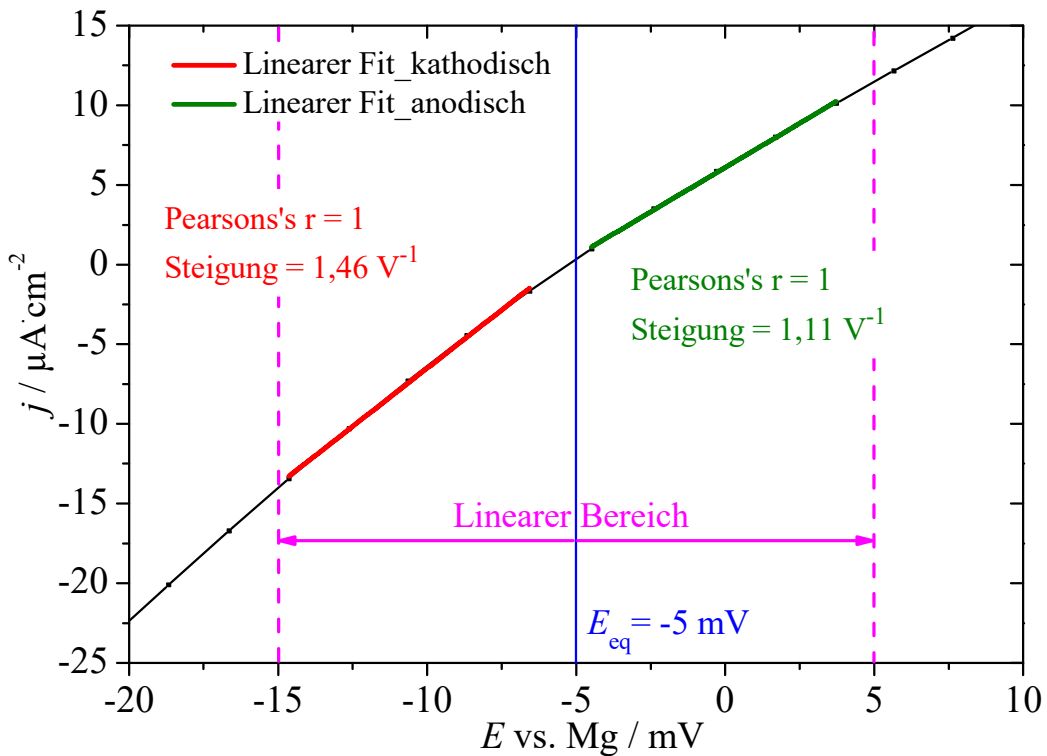


Abbildung 29: Analyse des linearen Bereichs +/-10 mV um E_{eq} .

3.3.3.3 Metallabscheidung

Abbildung 30 zeigt das cyclische Voltammogramm einer typischen Metallabscheidung auf einem Fremds substrat. In diesem Fall Magnesium auf Platin. Beim Hinscan (kathodischer Spannungsvorschub) in negativer Richtung steigt der Strom beim Beginn der Metallabscheidung steil an. Im Rückscan wird die Messkurve des Hinscans zweimal gekreuzt.

Die Auflösung von Magnesium findet nicht beim Abscheidepotential, sondern bei einem positiveren Potential statt. Die Potentialdifferenz zwischen dem Gleichgewichtspotential E_{eq} und dem Abscheidepotential wird Keimbildungs- oder Nukleationsüberspannung genannt. Es kommt dadurch zustande, dass bei der Abscheidung zuerst thermodynamisch stabile Metallcluster auf der Elektrodenoberfläche gebildet werden müssen und dies erfordert ein negativeres Potential als die Reduktion von M^{n+} . Das Potential im Rückscan bei dem der Strom das Vorzeichen wechselt und zum zweiten Mal den Hinscan kreuzt wird als Gleichgewichtspotential E_{eq} der Spezies M/M^{n+} bezeichnet. Der Auflösungspeak ist symmetrischer als der Abscheidepeak und ähnelt dem einer Adsorptionsreaktion, da die elektroaktive Spezies bereits auf der Oberfläche vorhanden ist [50].

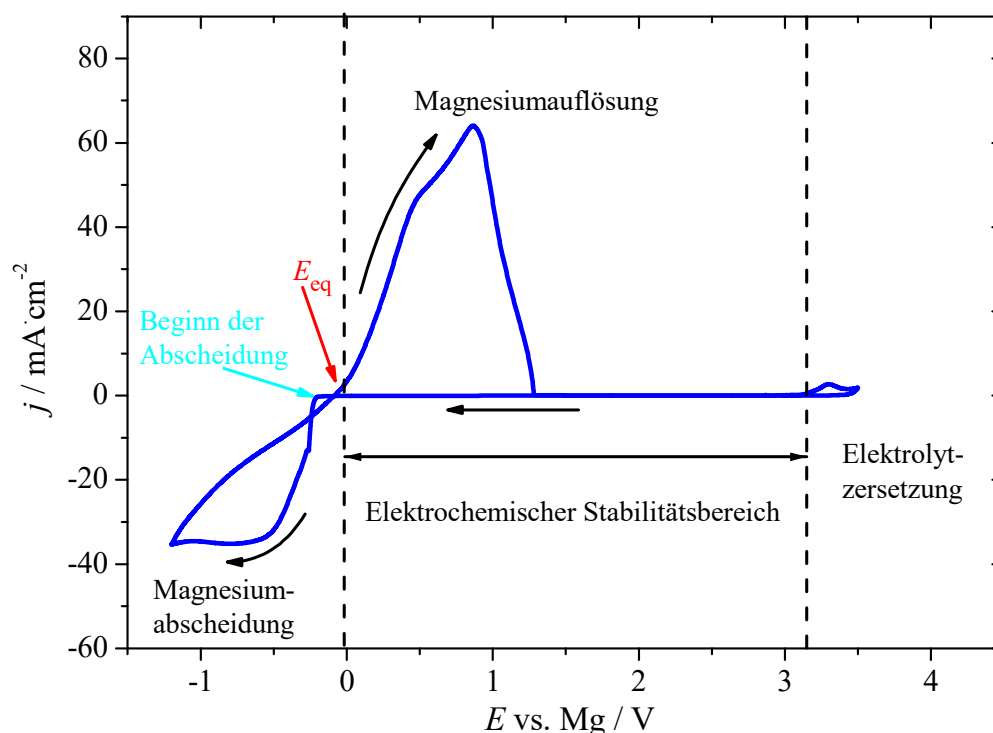


Abbildung 30: Beispiel einer Metallabscheidung mit den Bereichen der Metallabscheidung und -auflösung sowie den Beginn der Elektrolytzersetzung.

3.3.3.4 Elektrochemischer Stabilitätsbereich

Um die Oxidationsstabilität verschiedener Elektrolyte vergleichen zu können, wurde bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mV/s}$ eine maximale Stromdichte von $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ festgelegt [62]. Der Stabilitätsbereich erstreckt sich somit vom Gleichgewichtspotential von Magnesium bis zum Potential, bei dem die Elektrolytzersetzung oder die Oxidation des Elektrodenmaterials beginnt (Abbildung 30). Manche Elektrodenmaterialien zeigen aufgrund einer anfänglichen Passivschicht an der Oberfläche eine Hysterese im anodischen Bereich. Als anodische Stabilitätsgrenze gilt hier dann das Potential am Ende der Hysterese an dem der Oxidationsstrom endet.

Oxidationsstabilität bzw. Reduktionsstabilität aus thermodynamischen Berechnungen

Die Oxidationsstabilität eines Elektrolyten wird entweder durch das Lösungsmittel oder durch die Anionen bestimmt. Sie kann aus Molekülorbitalberechnungen abgeschätzt werden, da bei der Oxidation Elektronen aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) entfernt werden. Je negativer die Energie dieses Orbitals ist, desto größer ist die Oxidationsstabilität. Umgekehrt kann aus dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) die Stabilität gegenüber Reduktion abgeschätzt werden, da dieses Orbital mit dem Elektron besetzt wird. Je positiver die Energie dieses Orbitals ist, desto größer ist die Reduktionsstabilität des Elektrolyten. In Tabelle 2 sind die DFT-Berechnungen einiger Anionen dargestellt. Bei Elektrolyten, welche aus im Gleichgewicht stehenden Anionen bestehen, wird die Oxidationsstabilität durch das am wenigsten Stabile bestimmt (z.B. Ph_4Al^- im APC-Elektrolyten) [63].

Tabelle 2: HOMO und LUMO Energien der Anionen aus den auskristallisierten Elektrolyten inklusive der Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale [63].

Elektrolyt	Anion	HOMO / ev	$E_{\text{ox,erwartet}}$ vs. Mg / V	LUMO / ev	$E_{\text{red,erwartet}}$ vs. Mg / V
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$ $[\text{HMDS}_n\text{AlCl}_{4-n}]^-$ (n = 1,2)	$[(\text{HMDS})\text{AlCl}_3]^-$	-5,67	3,4	0,06	-2,3
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$ $[\text{Ph}_n\text{AlCl}_{4-n}]^-$ (n = 1-4)	$[\text{Ph}_4\text{Al}]^-$	-5,38	3,1	0,02	-2,3
	$[\text{Ph}_3\text{ClAl}]^-$	-5,67	3,4	0,05	-2,3
	$[\text{Ph}_2\text{Cl}_2\text{Al}]^-$	-6,05	3,8	0,06	-2,3
	$[\text{PhCl}_3\text{Al}]^-$	-6,40	4,2	-0,06	-2,2
	$[\text{Cl}_4\text{Al}]^-$	-6,74	4,5	-1,38	-0,9
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$ $[\text{BPh}_4]^-$	$[\text{Ph}_4\text{B}]^-$	-4,82	2,6	-0,54	-1,7
$[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$ $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ph}]^-$	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PhB}]^-$	-5,56	3,3	-0,42	-1,8

Die berechneten Werte für die HOMO-LUMO-Energien stammen aus thermodynamischen Berechnungen und müssen daher nicht notwendigerweise mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen, da dort die Kinetik der Reaktion ebenfalls eine Rolle spielt.

Coulombsche Effizienz

Sind bei der Hinreaktion und bei der Rückreaktion die gleichen Spezies beteiligt, zum Beispiel bei der Metallabscheidung und der Metallauflösung von Magnesium bei der zuerst das Magnesiumion reduziert wird und das abgeschiedene Magnesium anschließend wieder oxidiert wird, so kann aus der Ladung der Reduktion Q_{red} und der Ladung der Oxidation Q_{ox} die coulombsche Effizienz (Stromausbeute) berechnet werden (1. 56).

$$\text{Coulombsche Effizienz (CE)} = \frac{Q_{ox}}{Q_{red}} * 100 \% \quad (1.56)$$

Q_{ox} ... Verbrauchte Ladung bei der Oxidation
 Q_{red} ... Verbrauchte Ladung bei der Reduktion

3.3.4 Chronoamperometrie (CA)

Bei der Chronoamperometrie wird ein Potentialsprung von einem Potential an dem kein faradayscher Strom fließt (E_1) auf ein Potential bei dem eine Reaktion abläuft (E_2), ausgeführt (Abbildung 31 (a)). Dabei wird die elektroaktive Spezies an der Elektrodenoberfläche umgehend reduziert oder oxidiert. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient welcher sich immer weiter in den Elektrolyten ausbreitet und flacher wird (Abbildung 31 (b)). Der Strom ist daher zu Beginn bei der Ausgangskonzentration c_0 am größten und flacht ebenso ab (Abbildung 31 (c)) [60].

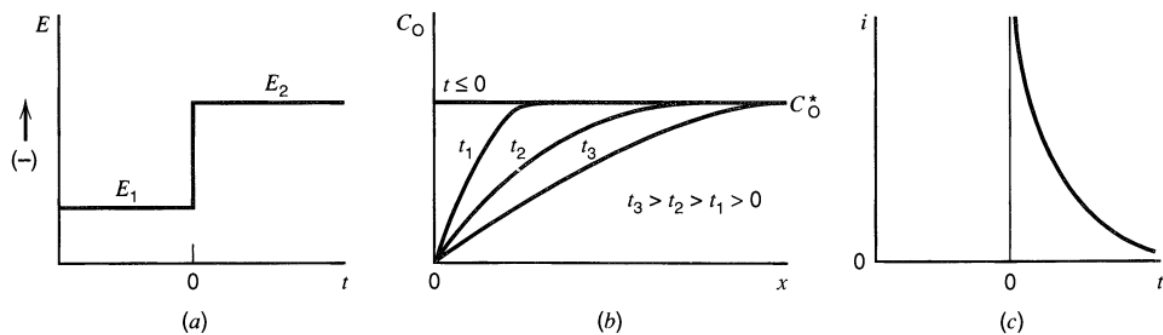


Abbildung 31: Potentialsprung von E_1 bei dem keine Reaktion stattfindet auf ein Potential E_2 , bei dem die Reaktion abläuft (a). Konzentrationsprofil mit fortschreitender Zeit (b). Stromverlauf aufgetragen gegen die Zeit (c). Übernommen aus [60].

3.3.5 Rotierende Scheibenelektrode (rotating disc electrode, RDE)

Bei rotierenden Scheibenelektrodenversuchen wird die Arbeitselektrode mit einer konstanten Rotationsgeschwindigkeit rotiert. Durch die Rotation wird der Elektrolyt zur Elektrodenoberfläche gepumpt. Die resultierenden Strömungslinien sind in Abbildung 32 dargestellt.

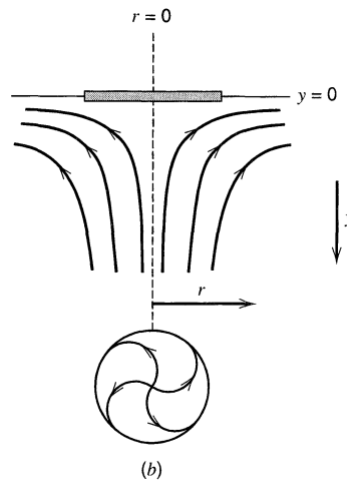


Abbildung 32: Strömungslinien an der rotierenden Scheibenelektrode. Übernommen aus [60].

Durch Variation der Umdrehungsgeschwindigkeit kann die Dicke der Diffusionsschicht an der Elektrode und so die Kinetik der Reaktion gesteuert werden. Durch die Rotation der Elektrode stellt sich im diffusionkontrollierten Bereich einer Reaktion an einer Makroelektrode ein stationärer Zustand ein. Ohne Konvektion würde der Strom aufgrund der Zeitabhängigkeit gegen null konvergieren. Der Grenzstrom kann durch die sogenannte Levich-Gleichung beschrieben werden (1. 57).

$$j_l = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c\omega^{1/2} \quad (1. 57)$$

- j_l = Diffusionsgrenzstromdichte
- n = Anzahl der übertragenen Elektronen
- F = Faradaykonstante
- c = Konzentration der elektraktiven Spezies
- D = Diffusionskoeffizient
- ω = Kreisgeschwindigkeit
- ν = Kinematische Viskosität

Das untere Geschwindigkeitslimit muss so gewählt werden, dass die fluiddynamische Grenzschicht y_h nicht größer wird als der Elektrodenradius r (1. 59). Dabei ist ν die kinematische Viskosität der Flüssigkeit ($\nu = \eta/\rho$).

$$r > y_h \approx 3(\nu/\omega)^{1/2} \quad (1. 58)$$

$$\omega > 10\nu/r^2 \quad (1. 59)$$

$$\rho = 866,528 \text{ kg/m}^3 \text{ (293,15 K, 0,1013 MPa) [64]}$$

$$\eta = 0,4341 \text{ mPa s (293,15 K, 0,1013 MPa) [64]}$$

$$\nu = 5,01 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$r = 2,5 \times 10^{-3} \text{ m}$$

Das untere Limit liegt für 1,2 Dimethoxyethan somit bei 48 Umdrehungen pro Minute. Das obere Limit wird durch das Einsetzen einer turbulenten Strömung bestimmt. Das Einsetzen kann mittels der kritischen Reynolds-Zahl in der Höhe von $Re_{cr} = 2 \times 10^5$ abgeschätzt werden (1. 61).

$$Re = \frac{vl}{\nu} = \frac{\omega r^2}{\nu} \quad (1.60)$$

$$\omega < 2 \times 10^5 \nu / r^2 \quad (1.61)$$

ν = Geschwindigkeit der äußeren Kante der Elektrode = ωr

l = Charakteristische Länge (entspricht dem Radius der Elektrode)

Das obere Limit beträgt daher $9,6 \times 10^5$ Umdrehungen pro Minute, kann jedoch schon bei viel niedrigeren Umdrehungsgeschwindigkeiten aufgrund von Rauheiten oder Unwuchten auftreten. Übliche, in der Praxis verwendete Umdrehungsgeschwindigkeiten sind im Bereich von $100 \text{ rpm} < f < 10000 \text{ rpm}$ [60].

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien

Tabelle 3: Liste der verwendeten Chemikalien.

Abkürzung	Name	Hersteller und Reinheit
DME	1,2-Dimethoxyethan, Monoglyme, Ethylenglykol Dimethylether	Sigma Aldrich, anhydrous, inhibitor-free, 99,5 %
	2-Butanol	Sigma Aldrich, anhydrous, 99,5 %
	4-Phenylazodiphenylamin	Alfa Aesar, 97 %
ACN	Acetonitril	Sigma Aldrich, anhydrous, 99,8 %
AlCl ₃	Aluminiumchlorid	Strem chemicals, anhydrous, 99,99+ %
Cobaltocen	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt, CoCp ₂	ABCR GmbH, > 98 %
Ferrocen	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen, FeCp ₂	Neuber, >98 %
	Brombenzol	Sigma Aldrich, ReagentPlus®, 99 %
Butyl-DG	Butyl-Diglyme, Diethylenglykol Dibutylether	Sigma Aldrich, \geq 99 %
	Chlorbenzol	Sigma Aldrich, puriss. p.a., ACC reagent, \geq 99,5 %
Diglyme	Diglyme, Diethylenglykol Dimethylether	Sigma Aldrich, anhydrous, 99,5 %
Super P	Leitfähigkeitsruß, Super P®	Imerys Graphite and Carbon
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon	Carl Roth, \geq 99,8 %, zur Synthese
	Magnesiumchlorid, MgCl ₂	Alfa Aesar, ultra dry, 99,99 %
Mg(HMDS) ₂	Magnesium-Bis-Hexamethyldisilazid	Sigma Aldrich, 97 %
Mg(TFSI) ₂	Magnesium-Bis-Trifluorsulfonylimid	Solvionic, 99,5 %
	Magnesiumspäne	Sigma Aldrich, reagent grade, 98 %
PhMgCl	Phenylmagnesiumchlorid in THF	ABCR GmbH (2,05 M) oder Sigma Aldrich, (2,0 M/2,1 M)

Tabelle 4: Liste der verwendeten Chemikalien (Fortsetzung).

Abkürzung	Name	Hersteller und Reinheit
	Pikrinsäure, 2,4,6-Trinitrophenol	Sigma Aldrich, ≥ 98 %, phlegmatisiert (35 % H ₂ O dest.)
PVDF	Polyvinylidendifluorid; Solef® 5130	Solvay Speciality Polymers
	Salzsäure rauchend, HCl rauchend	Merck KGaA, EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur, 37 %
	Silbertetrafluoroborat, AgBF ₄	Strem Chemicals, 99 %
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat	Sigma Aldrich, ≥ 99 %
THF	Tetrahydrofuran	Sigma Aldrich, anhydrous, inhibitor-free, +99,9 %
	Toluol, Toluol	Sigma Aldrich, anhydrous, 99,8 %
	Tris-(pentafluorophenyl)-Boran, B(C ₆ F ₅) ₃	Boulder Scientific

4.2 Materialien

Tabelle 5: Liste der verwendeten Materialien.

Magnesium und Magnesiumlegierungen	Hersteller
Reinmagnesium ($h = 150 \mu\text{m}$)	Goodfellow GmbH, 99,9 % (Anhang 1)
Mg	Leichtmetallzentrum Ranshofen (LKR), 99,95 %
MgZn ($h = 600 \mu\text{m}$)	Leichtmetallzentrum Ranshofen (LKR)
MgGd ($h = 600 \mu\text{m}$)	Leichtmetallzentrum Ranshofen (LKR)
MgZnGd ($h = 600 \mu\text{m}$)	Leichtmetallzentrum Ranshofen (LKR)

Elektrodenmaterialien	Hersteller
Nicrofer® 3220 H ($h = 0,32 \text{ mm}$)	ThyssenKrupp VDM Metals
Titanlegierung, Ti-6Al-4V ($h = 1,02 \text{ mm}$)	N/A
Graphitfolie, Sigraflex® ($h = 150 \mu\text{m}$)	SGL CARBON GmbH
Graphitfolie ($h = 130 \mu\text{m}$)	Alfa Aesar
Nickelfolie ($h = 25 \mu\text{m}$)	Schlenk AG
Kupferfolie ($h = 20 \mu\text{m}$)	Schlenk AG

Sonstiges	Hersteller
Separator FS 2109, Material: Polypropylen ($h \approx 180 \mu\text{m}$)	Freudenberg Performance Materials
Molekularsieb 3 Å, Perform $d = 2 \text{ mm}$	Merck KGaA
Mylar®-Folie ($h = 80 \mu\text{m}$)	N/A
Papierfilter, Grade 595	Schleicher und Schuell

4.3 Geräte und Methoden

4.3.1 Glovebox

Alle Synthesen und elektrochemischen Experimente, sofern nicht anders beschrieben, wurden in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre (MBraun 150-B-G-II, $<1 \text{ ppm H}_2\text{O/O}_2$) durchgeführt.

4.3.2 Mikroskopie

4.3.2.1 Optische Mikroskopie (OM)

Gerät: Lichtmikroskop Olympus BX60.

Herstellung der Ätzlösung *acetic picral*

Zur Gefügedarstellung der Magnesiumstäbe wurde die Ätzlösung *acetic picral* hergestellt. Dabei wurden in 5 ml H_2O dest. 3 g Pikrinsäure suspendiert. Danach wurden 2,5 ml Essigsäure und 50 ml Ethanol hinzugefügt. Die Ätzlösung eignet sich besonders gut, um Korngrenzen bei Magnesium und Magnesiumlegierungen sichtbar zu machen. Das Material wird in die Ätzlösung getaucht, und leicht bewegt. Der Ätzzvorgang ist abgeschlossen, wenn sich die Lösung im Bereich des Werkstücks bräunlich färbt, was in der Regel nur wenige Sekunden dauert [65].

Präparation der Magnesiumstäbe

Für die optische Mikroskopie wurden 4 mm hohe Scheiben mit einem Durchmesser von 5 mm angefertigt. Die Oberfläche wurde geschliffen (P#1200, P#4000, SiC, Struers GmbH), poliert (MD CHEM mit OP-Suspension, Korngröße = $0,04 \mu\text{m}$, Struers GmbH) und mit Ethanol gespült. Anschließend wurden sie mit der Ätzlösung *acetic picral* geätzt und erneut mit Ethanol gespült.

4.3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Gerät: ESEM Tescan 500 PA mit INCA x-act Oxford instruments.

4.3.3 Leitfähigkeitsmessung

Gerät: Knick Konduktometer 703 mit Knick ZU6985 Vierpolmesszelle.

Die Messzelle wurde unter Argon-Atmosphäre gefüllt. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei 20°C durchgeführt.

4.3.4 Viskositätsmessungen

Gerät: Anton Paar, Stabinger Viscometer SVM 3000.

Die Viskositätsmessungen und Dichtemessungen wurden bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt.

4.3.5 Wassergehaltsbestimmung - Karl-Fischer-Titration

Gerät: CA-100/VA-100, Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.

Aufgrund der hohen Reaktivität von Magnesium spielt der Wassergehalt der Lösungsmittel bzw. Elektrolyte eine große Rolle bei der Passivierung der Magnesiumoberfläche. Weiters kann ein zu hoher Wassergehalt der Lösungsmittel Probleme bei der Synthese der Elektrolyte bereiten. Zum Beispiel entsteht durch die stark exotherme Reaktion von Aluminiumchlorid mit Wasser entweder ein Lösungsmitteldampf (1. 62) oder es wird durch die thermische Zersetzung des Hexaaquakomplexes gasförmiges HCl freigesetzt (1. 63) [66].



Alle verwendeten Lösungsmittel wurden daher zusätzlich über Molekularsieb getrocknet bzw. gelagert [67].

Tabelle 6: Wassergehalt der verwendeten Lösungsmittel.

Wassergehalt - Herstellerangabe	Wassergehalt nach Trocknung
Butyl-Diglyme: 79 ppm	21 ppm
ACN: <10 ppm	<1 ppm
THF: < 30 ppm	5 ppm
Diglyme: < 50 ppm	N/A
DME: < 30 ppm	N/A

4.3.6 Röntgendiffraktometrie

4.3.6.1 Charakterisierung der Magnesiumlegierungen und der Magnesiumschichten

Gerät: Bruker D8 Advance Pulverdiffraktometer mit Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Die Daten wurden im Bereich 30–120° 2-Theta bei 295 K (0.02 Grad/Schritt mit 2 Sekunden Aufnahmezeit/Schritt) aufgenommen. Die Rietveld-Analyse wurde mit der Software X'Pert HighScore Plus (PANalytical) durchgeführt.

4.3.6.2 Abscheidung der Magnesiumschichten

Die Abscheidung dünner Magnesiumschichten wurde bei den Potentialen -0,5 Volt und -1,0 Volt durchgeführt. Als Substrat wurden mit Gold besputterte Objektträger aus Glas verwendet. Es wurde eine Ladung von $Q > 5 \text{ C/cm}^2$ abgeschieden (entspricht einer mittleren Schichtdicke von $3,6 \mu\text{m}$).

Texturkoeffizient

Zur Bestimmung der Texturkoeffizienten der Magnesiumschichten wurden Kristallebenen mit niedrigen Millerschen Indizes herangezogen. Es wurden die Reflexe bei $32,2^\circ$, $34,4^\circ$, $36,6^\circ$ und $57,4^\circ$ herangezogen, welche den Kristallebenen: $(10\bar{1}0)$, (0001) , $(10\bar{1}1)$ und $(11\bar{2}0)$ entsprechen [59]. Ein Texturkoeffizient ≤ 1 zeigt eine rein zufällige Orientierung an, hingegen ein Texturkoeffizient > 1 eine bevorzugte Orientierung anzeigt.

4.3.6.3 Einkristallstrukturen

Gerät: Bruker APEX II Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

Die vollständigen Daten der Einkristallstrukturen sind in Anhang 2 dargestellt.

Kristallzucht

Für die Kristallzucht wurden die Überschichtungstechnik (15 ml Elektrolyt und 10 ml Lösungsmittel) und die Gasdiffusionsmethode (2 ml Elektrolyt und 4 ml Lösungsmittel) verwendet (Abbildung 33). Dabei vermischt sich bzw. diffundiert ein unpolares Lösungsmittel langsam in den Elektrolyten.

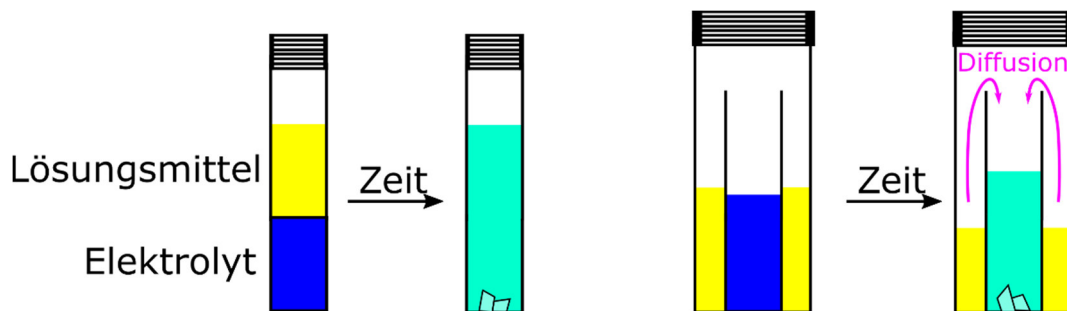


Abbildung 33: Überschichtungstechnik (links). Gasdiffusionsmethode (rechts). In Anlehnung an [68].

Als unpolares Lösungsmittel wurde Hexan verwendet. Die Proben wurden in der Glovebox vorbereitet und gasdicht verschlossen. Anschließend wurden sie im Kühlschrank ($T \approx 8^\circ\text{C}$) für ungefähr 6 Monate gelagert um Kristalle zu erhalten.

4.3.7 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Gerät: ICP-OES Spectrometer Ciros Vision EOP, Spectro Analytical Instruments Inc.

Elektrolytproben:

Die Elektrolytproben wurden in Ethanol gelöst und dann mit 3 % HNO_3 verdünnt.

Legierungsproben:

Die Legierungen wurden in konzentrierter HCl ($\approx 20 \text{ mg}/2 \text{ g HCl}$) aufgelöst.

4.3.8 Glimmentladungsspektrometrie (*glow discharge* OES, GDOES)

Gerät: GDOES Spectrometer GD Profiler 2, Horiba Jobin Yvon.

GDOES wurde verwendet um Tiefenprofile hinsichtlich des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts der Magnesiumlegierungen zu erhalten. Aus den erhaltenen Konzentrationen können Rückschlüsse auf den Passivierungsgrad von Magnesium geschlossen werden.

4.3.9 Funkenemissionsspektrometrie

Gerät: Funkenemissionsspektrometer SPECTROMAXx6, Spectro Analytical Instruments Inc.

Die Funkenemissionsspektrometrie ist eine elegante Methode um Metalle und Legierungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ohne vorherige Probenvorbereitung zu untersuchen. Für die vollständigen Analysen siehe Anhang 3-5.

4.3.10 Ramanspektroskopie

Gerät: Ramanspektrometer: Perkin Elmer Raman Station 400F mit $\lambda = 785 \text{ nm}$.

Die Ramanmessungen der Elektrolyte und der Referenzsubstanzen wurden in Kapillarröhrchen mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm durchgeführt. Die Proben wurden in der Glovebox in die Röhrchen gefüllt und mit Parafilm verschlossen. Je nach der Qualität des Signals wurden mindestens 5 Scans mit 3 Sekunden bis maximal 20 Scans mit 10 Sekunden aufgenommen. Alle Spektren sind auf den jeweils intensitätsstärksten Peak normiert.

4.3.11 NMR-Spektroskopie

Gerät: NMR-Spektrometer Varian INOVA 500 MHz.

Die Messungen wurden in Standard-NMR-Röhrchen aus Borosilikatglas oder Quarzglas durchgeführt. Die Röhrchen wurden in der Glovebox gefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und mit Parafilm versiegelt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit Molekularsieb getrocknet. Die externen Referenzen wurden in einem Kapillarröhrchen eingeschmolzen. Sofern eine externe Referenz verwendet wurde, wurde das versiegelte Kapillarröhrchen direkt in das NMR-Röhrchen eingebracht. Bei den Messungen der Elektrolyte mit den Kernen ^{11}B und ^{27}Al wurde zusätzlich ein versiegeltes D_2O -Kapillarröhrchen als externes *lock solvent* eingebracht.

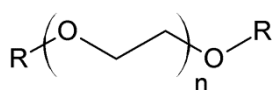
Tabelle 7: Parameter der NMR-Messungen (T = 25°C).

Kern	Frequenz / MHz	Lock solvent	Externe Referenz	Entkopplung
^1H	499,9	Lösungsmittel (CD_2Cl_2 oder Toluen-d8)	-	-
^{13}C	125,7	Lösungsmittel (CD_2Cl_2 oder Toluen-d8)	-	^1H
^{11}B	160,4	Lösungsmittel (D_2O , CD_2Cl_2 oder Toluen-d8)	$\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (13 vol% in CDCl_3) [69]	^1H
^{19}F	470,3	Lösungsmittel (CD_2Cl_2 oder Toluen-d8)	-	-
^{27}Al	130,3	Lösungsmittel (D_2O)	1 M AlCl_3 in H_2O ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) [70]	^1H

4.4 Elektrolytherstellung

4.4.1 Verwendete Lösungsmittel

Aufgrund der Reaktivität von Magnesium mit Lösungsmitteln wie Acetonitril und Propylencarbonat sind Ether zum jetzigen Stand der Technik die einzigen Lösungsmittel die eine reversible Magnesiumabscheidung und Auflösung erlauben [18]. Bei Ethern handelt es sich um aprotische Lösungsmittel mit der funktionellen Gruppe $\text{R}_1\text{-O-R}_2$ ($\text{R}_1, \text{R}_2 =$ organischer Rest) mit geringer Polarität. Der am meisten verwendete Ether ist dabei der cyclische Ether, Tetrahydrofuran (THF), welcher auch in dieser Arbeit verwendet wird. Die Verwendung von THF hat zwei große Nachteile. Zum einen kann er in Kontakt mit Lewis-Säuren einer ringöffnenden Polymerisation unterliegen, zum anderen besitzt THF einen relativ niedrigen Siedepunkt. Es wäre daher für praktische Anwendungen von Vorteil, weniger flüchtige Lösungsmittel einzusetzen. Daher wurden weiters Monoglyme (Dimethoxyethan, DME), Diglyme und Butyl-Diglyme zur Synthese eingesetzt. Glymes besitzen gegenüber einfachen Ethern höhere Siedepunkte und einen niedrigeren Dampfdruck bei ähnlich guten Löseeigenschaften (Tabelle 8). Bei den drei verwendeten Ethern handelt es sich um chemische Verbindungen mit der nachfolgenden Struktur (1. 64). Die Wiederholungseinheit ist die Polyethylenoxidgruppe.



(1. 64)

Dabei ist für Monoglyme $n = 1$ und R die Methylgruppe. Für Diglyme und Butyl-Diglyme ist $n = 2$ und R die Methylgruppe bzw. die Butylgruppe [71].

Tabelle 8: Physikochemische Eigenschaften ausgewählter Ether.

Ether	Sdp. / °C	η / mPa s (20°C)	ρ / g ml ⁻¹ (25°C)	Dipolmoment / D	p / mm Hg (20°C)
Tetrahydrofuran	65 ^a	0,48 ^a	0,889 ^a	1,75 ^a	143 ^a
Monoglyme	85 ^b	0,42 ^b	0,862 ^b	1,62 ^b	54 ^b
Diglyme	162 ^b	0,989 ^b	0,939 ^b	1,91 ^b	2 ^b
Butyl-Diglyme	256 ^b	2,122 ^b	0,881 ^b	N/A	<0,01 ^b

^aProduktspezifikation von Sigma Aldrich. ^b[71].

4.4.2 APC-(all-phenyl-complex)-Elektrolyte

4.4.2.1 Titration des Grignardreagenzes

Um die genaue Konzentration der Grignardlösung zu bestimmen, wurde diese vor der Verwendung titriert. Dazu wurde eine 0,99 M Stammlösung aus 10,0 ml (0,109 mol) 2-Butanol in 100,0 ml Toluol hergestellt und über Molekularsieb getrocknet. Anschließend wurden in 1 ml der Stammlösung 1-2 mg 4-Phenylazodiphenylamin hineingegeben. Die gelb-orange Lösung wurde nun mit dem Grignard titriert. Der Endpunkt ist erreicht, sobald die Farbe der Lösung nach pink/violett umschlägt (Abbildung 34 und Abbildung 35).

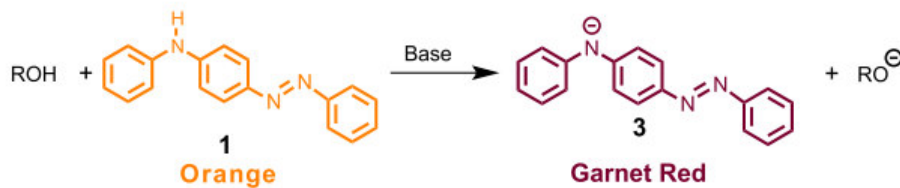


Abbildung 34: Farbumschlag von 4-Phenylazodiphenylamin als Indikator für die Titration [72].

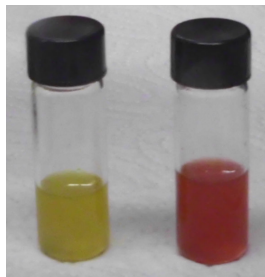


Abbildung 35: Farbumschlag des Indikators im Experiment.

Wie aus den beiden Reaktionsgleichungen (1. 65) und (1. 66) entnommen werden kann, reagiert das Grignard-Reagenz mit dem Alkohol. Es handelt sich also um eine Säure-Base-Titration. Sobald die Säure (Butanol) mit dem Grignard-Reagenz (Base) umgesetzt ist, wird der Indikator deprotoniert, was zum Farbumschlag führt [72].



Die Titration wurde dreimal wiederholt.

4.4.2.2 0,25 M und 0,4 M 1:2 AlCl₃-PhMgCl/THF-Elektrolyt (APC-Elektrolyt)

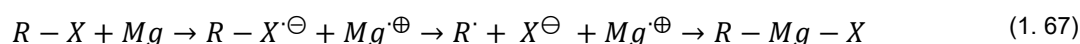
Für die Herstellung von 20 ml des 0,25 M 1:2 APC-Elektrolyten wurden 0,667 g (5 mmol) Aluminiumchlorid unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren in 15,3 ml THF gelöst. Die Lösung erwärmt sich dabei leicht. Weiters entsteht bei der Reaktion Rauch, was auf geringe Spuren an Wasser im Lösungsmittel hindeutet. Die entstandene Lösung wurde nun für ungefähr 5 Minuten gerührt. Anschließend wurden 4,7 ml (9,87 mmol) Phenylmagnesiumchlorid (2,1 M) langsam und unter ständigem Rühren zugegeben. Der hergestellte Elektrolyt wurde nun über Nacht (18 h) gerührt.

Die Herstellung von 40 ml des 0,40 M 1:2 APC-Elektrolyten wurde wie oben beschrieben durchgeführt. 2,133 g (16 mmol) AlCl₃ wurden in 24,4 ml THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 15,6 ml (32 mmol) Phenylmagnesiumchlorid (2,05 M). Die Herstellung erfolgte gemäß [20].

4.4.2.3 Grignardsynthese - Austausch von THF

Wie bereits erwähnt besitzt THF einen niedrigen Siedepunkt und der cyclische Ether ist anfällig gegenüber einer ringöffnenden Polymerisation durch Lewis-Säuren. Aus diesen Gründen wurde versucht, den Phenylmagnesiumchlorid-Grignard in anderen Lösungsmitteln zu synthetisieren.

Die Synthese von Grignard-Verbindungen RMgX beinhaltet die Reaktion von metallischem Magnesium mit Alkyl- oder Arylhalogeniden in Ethern. Es handelt sich dabei um eine heterogene Reaktion die an der Oberfläche des Magnesiums stattfindet. Als Zwischenprodukte werden Radikale gebildet (1. 67) [73].



$X = \text{Cl, Br, I}; R = \text{Alkyl- oder Arylgruppe}$

Im ersten Schritt wird ein Elektron vom Magnesium auf das Halogenid übertragen, es entstehen zwei Radikationen. Das Radikalanion zerfällt aufgrund der schwachen Kohlenstoff-Halogen-Bindung in ein Radikal und in ein Halogenidanion. Das Radikal reagiert wiederum mit dem Magnesium, wobei es zur Bildung der Grignard-Verbindung RMgX kommt. Eine mögliche Nebenreaktion ist die Reaktion zweier organischer Radikale, wobei es zur Ausbildung eines Dimers kommt (Wurtz-Reaktion oder Wurtz-Kupplung) [73,74].

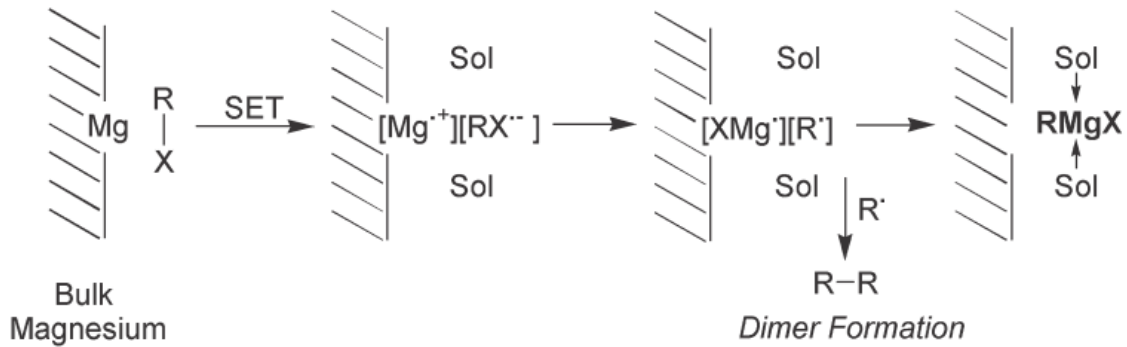


Abbildung 36: Graphische Darstellung der Bildung einer Grignard-Verbindung. (SET = Transfer eines Elektrons vom Magnesium auf das Halogenid, Sol = Lösungsmittel) Übernommen aus [74].

Die gebildete metallorganische Verbindung kann nur formal als RMgX beschrieben werden. In Wirklichkeit befinden sich verschiedene Spezies in einem Gleichgewichtszustand, dem sogenannten Schlenk-Gleichgewicht (Abbildung 37).

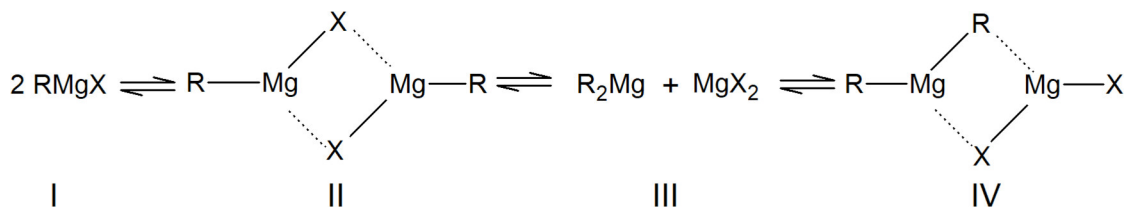


Abbildung 37: Schlenk-Gleichgewicht. Übernommen aus [73].

Das Schlenk-Gleichgewicht hängt maßgeblich von Konzentration und Lösungsmittel sowie von der Temperatur ab. Da Grignard-Verbindungen sehr polar sind, sind sie in Lösung stets von Lösungsmittelmolekülen koordiniert. Dabei eignen sich Lösungsmittel mit einem freien Elektronenpaar besonders gut (THF, Diethylether, Butyl-Diglyme). Zum Beispiel wird das Dimer II aus Abbildung 37 durch THF besonders gut stabilisiert, wohingegen in 1,4-Dioxan oder DME die Verbindungen aus III dominieren und das unlösliche Magnesiumhalogenid ausfällt [73,74]. Die Temperatur spielt ebenfalls eine große Rolle, da beim Abkühlen des Grignard-Reagenzes das Gleichgewicht ebenfalls in Richtung III verschoben wird und das Magnesiumhalogenid beginnt auszufallen. Dieser Vorgang kann jedoch durch Erwärmen wieder umgekehrt werden [74]. Beim Lösungsmittel sind zwei Eigenschaften hervorzuheben. Einerseits die Polarität des Ethers, wobei mit abnehmender Polarität das GGW wieder in Richtung III verschoben wird, sowie die Donorfähigkeit des Lösungsmittels. Diese hängt wiederum von der Zähigkeit und der Sperrigkeit der Lösungsmittelmoleküle ab [74,75].

Die Synthese des Grignards wurde in einem Dreihalskolben mit Gaseinleitung, Rückflusskühler mit CaCl_2 -Trockenrohr sowie Tropftrichter mit Septum durchgeführt (Abbildung 38). Dabei wurde die Apparatur zuvor ausgiebig mit Argon gespült und mit einem Heißluftfön ausgeheizt.

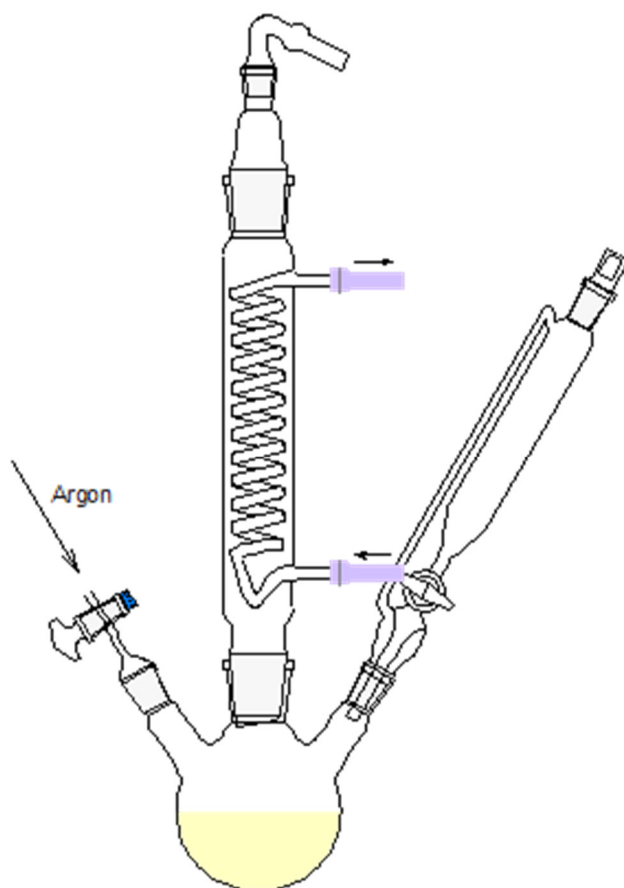


Abbildung 38: Apparatur zur Synthese der Grignard-Verbindung.

PhMgCl in Monoglyme

Für die Herstellung von 20 mL des Grignard-Reagenzes mit einer Konzentration von 2 M in DME wurde 1 Äquivalent Chlorbenzol mit 1,25 Äquivalenten Magnesiumspänen umgesetzt. Die Magnesiumspäne wurden kurz zuvor in einem Mörser zerkleinert, um eine reaktive, vergrößerte Oberfläche zu erhalten. 1,215 g (50 mmol) Magnesium wurde nun in den Kolben zusammen mit zwei Iodkörnchen vorgelegt. Anschließend wurde wieder ausreichend mit Argon gespült. Das Magnesium wurde dann mit 10 ml DME überschichtet, die restlichen 10 ml wurden in den Tropftrichter überführt. In den Tropftrichter wurden weiters 4,071 ml (40 mmol) Chlorbenzol hinzugefügt. Nun wurde das Chlorbenzol-Lösungsmittelgemisch langsam zum Magnesium zugetropft. Da keine Reaktion beobachtet werden konnte (Trübung der Reaktionsmischung, Graufärbung, Temperaturanstieg) wurde die Reaktionsmischung während des Zutropfens mit einem Heißluftfön erwärmt. Es konnte das Ausfallen einer sehr kleinen Menge eines weißen Feststoffs beobachtet werden bevor die Reaktion wieder zum Stillstand kam. Aufgrund des Lösungsmittels müsste es sich dabei um $MgCl_2$ handeln, da die rechte Seite im GGW II-III durch DME begünstigt wird.

PhMgCl in Butyl-Diglyme

DME wurde durch das Lösungsmittel Butyl-Diglyme ersetzt. Es wurden wieder die gleichen Mengen und die gleiche Vorgehensweise wie zuvor verwendet bzw. angewandt. Beim Zutropfen des Arylhalogenids konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde daher unter Rückfluss für 5 Stunden auf 140°C erhitzt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden. Zur Überprüfung wurde das Reaktionsprodukt mithilfe der oben beschriebenen Methode titriert, wobei kein Farbumschlag beobachtet werden konnte.

0,25 M APC-Elektrolyt im Lösungsmittelgemisch THF/Butyl-Diglyme

Da die Grignardsynthese mit Chlorbenzol in den beiden Ethern nicht möglich war, wurde versucht, den APC-Elektrolyten in einem Lösungsmittelgemisch herzustellen.

Für die Herstellung von 18 ml des 0,25 M 1:2 APC-Elektrolyten wurden 0,602 g (4,5 mmol) Aluminiumchlorid unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren in 13,5 ml Butyl-Diglyme überführt. Die Lösung erwärmte sich leicht und verfärbte sich beige. Anschließend wurden 4,4 ml (8,8 mmol) Phenylmagnesiumchlorid (2,05 M) langsam und unter ständigem Rühren zugegeben. Der hergestellte Elektrolyt wurde nun über Nacht (18h) gerührt.

Wie in Abbildung 39 (links) ersichtlich, hat zwischen den beiden Lösungsmitteln THF und Butyl-Diglyme eine Phasentrennung stattgefunden. Butyl-Diglyme besitzt eine niedrigere Dichte ($\rho = 0,881 \text{ g/ml}$) als THF ($\rho = 0,889 \text{ g/ml}$) und bildet daher die obere Phase. Das heißt, dass in der unteren Phase der APC-Elektrolyt in THF vorliegt und oberhalb sich die Butyl-Diglyme-Phase befindet. Die obere Phase wurde nun entfernt und es wurden stattdessen 15 ml Diglyme nachgegeben. Aus Abbildung 39 (rechts) wird wieder ersichtlich, dass erneut eine Phasentrennung stattgefunden hat. Weiters befindet sich in der unteren Phase, bei der es sich um Diglyme handelt ($\rho = 0,943 \text{ g/ml}$), ein weißer Niederschlag. Wie bei der Grignardsynthese in DME fällt der Elektrolyt als weißer Feststoff aus.

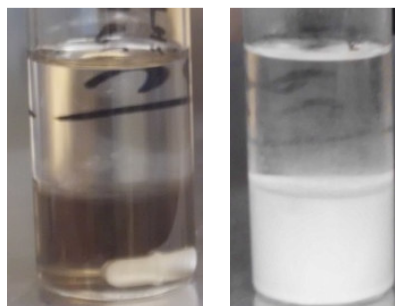


Abbildung 39: APC-Elektrolyt mit Butyl-Diglyme (links) und Diglyme (rechts) im Lösungsmittelgemisch mit THF.

Da die Reaktivität der Alkylhalogenide sowie der Arylhalogenide von Iodid bis zum Chlorid abnimmt und die Reaktivität der Aromaten generell geringer ist, als bei Alkylhalogeniden, wurde Chlorbenzol durch Brombenzol ersetzt um die beschriebene Synthese zu verifizieren [73]. Die Reaktion sprang bei der Zugabe von Brombenzol zu den mit THF überschichteten Magnesium sofort an und es wurde eine Ausbeute von rund 94 % erzielt. Danach wurde die

Synthese, ebenfalls mit Brombenzol, in Butyl-Diglyme wiederholt. Nach ungefähr 10 Minuten sprang die Reaktion an mit einer Ausbeute von ungefähr 72 %.

4.4.3 MACC-Elektrolyte

4.4.3.1 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyt

In 20 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 160 mg (1,2 mmol) Aluminiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben und für eine Stunde gerührt. In einem zweiten Gefäß wurden 228 mg (2,4 mmol) Magnesiumchlorid ebenfalls über einen Zeitraum von 10 Minuten in 20 ml DME gelöst und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Aluminiumchloridlösung wieder über einen Zeitraum von 10 Minuten zur Magnesiumchloridsuspension zugegeben und über Nacht (18 h) gerührt. Der 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyt wurde danach filtriert. Die Herstellung erfolgte nach [21].

Konditionierung

Der frisch hergestellte Elektrolyt zeigt zu Beginn entweder keine oder nur eine unzureichende elektrochemische Aktivität. Der Begriff Konditionierung bezeichnet das Cyclisieren des Elektrolyten in einem begrenzten Potentialbereich. Dabei wird in jedem Cyclus Magnesium abgeschieden und wieder aufgelöst. Nach einer bestimmten Anzahl von Cyclen, kann eine chemisch reversible Magnesiumabscheidung bzw. Auflösung beobachtet werden. Die Überspannung für die Abscheidung verringert sich, die Ströme für Reduktion und Oxidation steigen [21].

Die Konditionierung von 15 ml des Elektrolyten erfolgte in einer elektrochemischen Zelle mit einem Platindraht als Arbeitselektrode ($A \approx 6 \text{ cm}^2$) und zwei Gegenelektroden sowie einer Referenzelektrode aus Magnesiumfolie (Abbildung 40). Bei der Konditionierung wurden die beiden Spannungsvorschubgeschwindigkeiten $v = 50 \text{ mV/s}$ und $v = 5 \text{ mV/s}$ verwendet um einen möglichen Einfluss der Spannungsvorschubgeschwindigkeit feststellen zu können. Die Konditionierung wurde im Potentialbereich -1,2 Volt bis 2,8 Volt vs. Magnesium durchgeführt. Der Elektrolyt wurde danach wieder filtriert. Anzumerken ist hier, dass der 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyt nach wenigen Tagen beginnt auszukristallisieren und erst durch Erhitzen auf ungefähr 60°C für 10 Minuten wieder in Lösung geht.

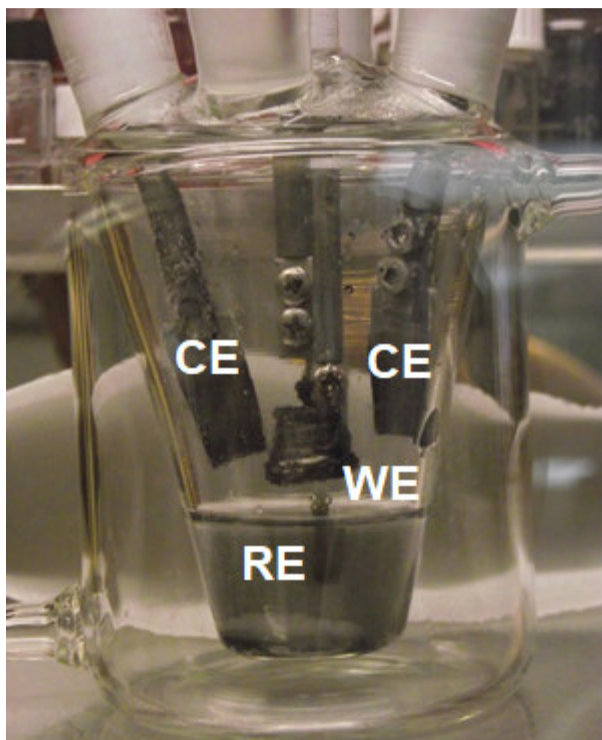


Abbildung 40: Elektrochemische Messzelle mit einer Arbeitselektrode aus Platindraht (mittig) und zwei Gegenelektroden (links und rechts) sowie einer Referenzelektrode (im Hintergrund) aus Magnesium nach der Konditionierung des MACC-Elektrolyten.

4.4.3.2 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyt

Für die Herstellung von 30 ml des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten wurden 1,14 g (12 mmol) Magnesiumchlorid in 30 ml DME suspendiert. Anschließend wurden 1,6 g (12 mmol) Aluminiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Die Suspension erwärmte sich dabei leicht. Danach wurde die Suspension für 4 h auf 50°C temperiert und dann über Nacht (18 h) bei Raumtemperatur gerührt. Während der Temperierung konnten metallisch glänzende Blättchen beobachtet werden, welche über Nacht wieder in Lösung gingen (Abbildung 41 (rechts)). Ein klarer Elektrolyt wurde erhalten (Abbildung 41 (links)). Der Elektrolyt wurde danach filtriert. Die Herstellung erfolgte gemäß [76].



Abbildung 41: Ansatz der beiden 0,4 M 1:1 MACC-Elektrolyte in Diglyme (linke Schraubflasche) und in DME (rechte Schraubflasche) (links). Metallisch glänzende Blättchen während der Temperierung des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten (rechts).

Konditionierung

Die Konditionierung von 20 ml des Elektrolyten wurde analog zur vorigen Konditionierung durchgeführt.

4.4.3.3 0,4 M 1:1 MACC-Diglyme-Elektrolyt

Der Elektrolyt wurde analog zum 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten hergestellt. DME wurde durch Diglyme ersetzt. Es wurde ein trüber Elektrolyt erhalten (Abbildung 41 (links)). Der Elektrolyt wurde nach der Herstellung wieder filtriert.

Konditionierung

Die Konditionierung von 20 ml des Elektrolyten wurde analog zur bereits beschriebenen Konditionierung durchgeführt.

4.4.4 HMDS-Elektrolyte

4.4.4.1 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt

Für die Herstellung des 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten wurden 1,245 g (3,5 mmol) Magnesium-Bis-Hexamethyldisilazid (Mg(HMDS)₂) in 4 ml Diglyme über einen Zeitraum von 10 Minuten hinzugegeben. Danach wurden 0,933 g (7 mmol) Aluminiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten in 6 ml Diglyme gelöst. Die Lösung verfärbte sich dabei leicht bräunlich. Danach wurde die Lösung mit Aluminiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten in die zweite Lösung zugegeben und über Nacht (18 h) gerührt (Abbildung 43). Die Herstellung erfolgte gemäß [13].

Konditionierung

Die Konditionierung von 20 ml des Elektrolyten wurde analog zur bereits beschriebenen Konditionierung durchgeführt. Während der Konditionierung verfärbte sich der Elektrolyt schwarz (Abbildung 42 (links)) woran auch die anschließende Filtrierung mittels Papierfilter nichts änderte. Die Gegenelektroden verfärbten sich ebenfalls schwarz (Abbildung 42 (rechts)).

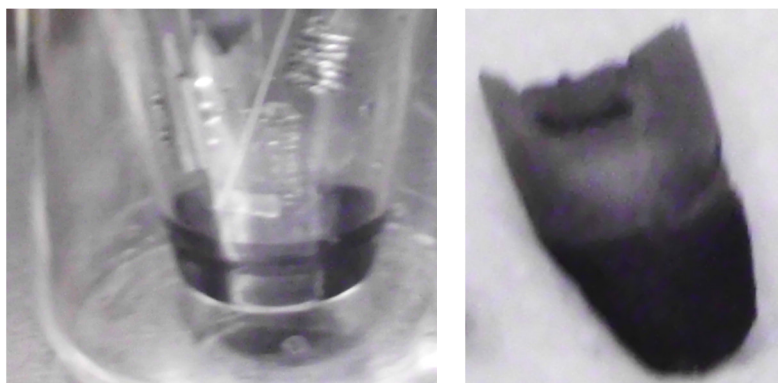


Abbildung 42: Elektrolyt nach der Konditionierung (links). Gegenelektrode nach der Konditionierung (rechts).

4.4.4.2 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt

Für die Herstellung von 10 ml des 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten wurden 1,245 g (3,5 mmol) Magnesium-Bis-Hexamethyldisilazid in 10 ml Diglyme über einen Zeitraum von 20 Minuten hinzugegeben. Die Lösung wurde dabei leicht trüb. Anschließend wurden 0,333 g (3,5 mmol) Magnesiumchlorid über einen Zeitraum von 5 Minuten hinzugegeben und über Nacht (18 h) gerührt. Die Lösung verfärbte sich leicht bräunlich und blieb weiterhin trüb. Danach wurden 0,933 g (7 mmol) Aluminiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Die Lösung war weiterhin leicht bräunlich wurde jedoch klar. Bei der Zugabe erwärmte sich die Lösung leicht. Die Lösung wurde nun für weitere zwei Tage (48 h) gerührt (Abbildung 43). Die Herstellung erfolgte gemäß [14].

4.4.4.3 0,25 M 1:4:6 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt

Für die Herstellung von 10 ml des 0,25 M 1:4 Mg(HMDS)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten wurden über einen Zeitraum von 10 Minuten 0,890 g (2,5 mmol) Magnesium-Bis-Hexamethyldisilazid (Mg(HMDS)₂) in 10 ml Diglyme hinzugegeben. Anschließend wurden 0,952 g (10 mmol) Magnesiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten zugefügt und über Nacht (18 h) gerührt. Die Herstellung erfolgte gemäß [77], wobei das Lösungsmittel THF durch Diglyme ersetzt wurde.

Es wurde eine Suspension erhalten. Die Suspension wurde anschließend für ungefähr 2 Stunden bei 70°C gerührt. Danach wurde die Suspension bei Raumtemperatur für weitere 2 Tage (48 h) gerührt. Da noch immer eine Suspension vorlag, wurden 2 Äquivalente (0,667 g, 5 mmol) Aluminiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben. Bei der Zugabe erwärmte sich die Lösung leicht und wurde etwas klarer. Die Suspension wurde für weitere

2 Stunden gerührt. Der Vorgang wurde noch zweimal wiederholt, bis eine klare Lösung mit der Zusammensetzung 1 Mg(HMDS)₂: 4 MgCl₂: 6 AlCl₃ erhalten wurde (Abbildung 43 (2)).

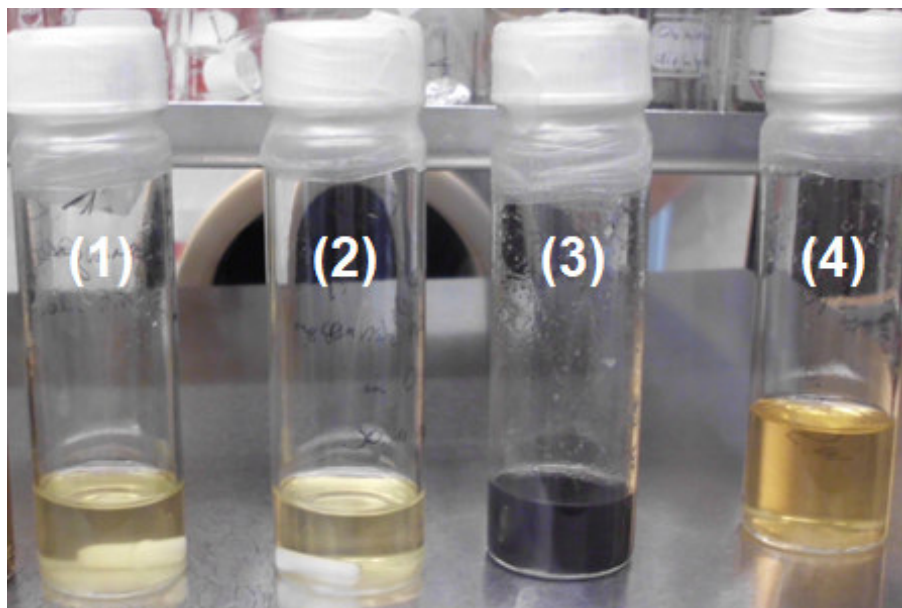


Abbildung 43: Hergestellte Elektrolyte auf Basis von Mg(HMDS)₂. (1) 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt; (2) 0,25 M 1:4:6 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt; (3) 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt, konditioniert; (4) 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt.

4.4.5 Borat-Elektrolyte

4.4.5.1 Reinigung des Tris-(pentafluorophenyl)-Borans B(C₆F₅)₃

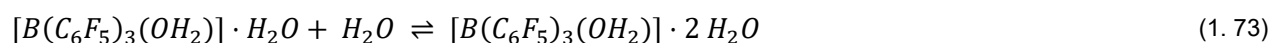
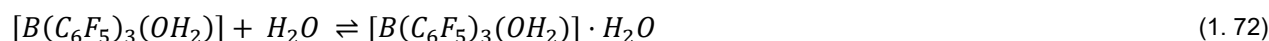
Laut Angaben des Herstellers sind die Hauptverunreinigungen des Borans Reaktionsprodukte mit Wasser, da das Boran hydrolyseempfindlich ist. Dabei reagiert Tris-(pentafluorophenyl)-Boran zur Bis-(pentafluorophenyl)-Borinsäure unter Abspaltung von Pentafluorobenzen (1. 68) [78].



Die Hydrolysereaktion kann über Pentafluorophenyl-Boronsäure (1. 69) bis zur Borsäure B(OH)₃ ablaufen (1. 70). Die Hydrolyse des Borans ist jedoch sehr langsam [79].



Bei Kontakt mit Wasser bildet Tris-(pentafluorophenyl)-Boran allerdings sofort entsprechende Addukte mit Wasser (1. 71) - (1. 73) [79].



Die Aufreinigung des Borans erfolgte durch Sublimation bei einem Vakuum von 10⁻² - 10⁻³ mbar (Drehschieberpumpe Duo 5M, Pfeiffer Vacuum) bei einer Temperatur von 80°C [78]. Die Sublimationsapparatur mit Kühlfinger ist in Abbildung 44 dargestellt. Mit dieser

Methode konnten in einem Durchgang ungefähr 8 g gereinigtes Boran in 20 Stunden erhalten werden.

Am Boden des Kolbens konnte ein rotbrauner kristalliner Rückstand beobachtet werden.

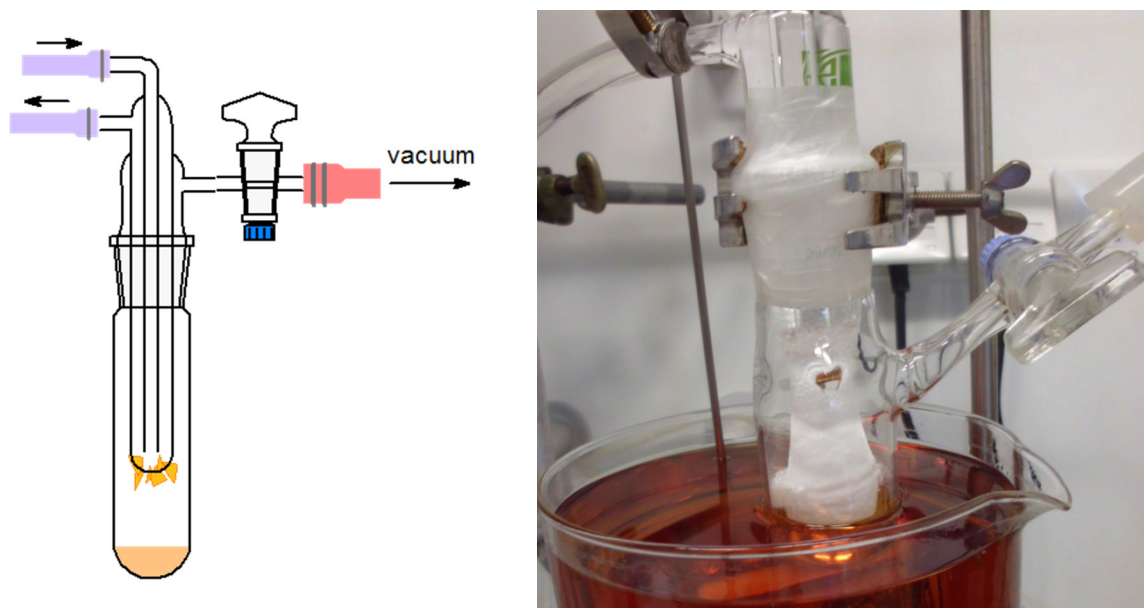


Abbildung 44: Apparatur zur Sublimation des Borans (links). Sublimiertes Boran als weißes Pulver (rechts).

4.4.5.2 ^{13}C -NMR-Spektroskopie des Tris-(pentafluorophenyl)-Borans

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit des ^{13}C -Kerns ist dieser nicht gut geeignet um Verunreinigungen im Material zu untersuchen. Abbildung 45 zeigt das Spektrum des nicht gereinigten, Abbildung 46 das Spektrum des gereinigten Borans. Das Signal bei 113,0 ppm (Gereinigtes Boran: 113,4 ppm) gehört zum *ipso*-C-Atom der Verbindung. Das *ipso*-C-Atom ist dasjenige, welches direkt mit dem Boratom verbunden ist. Dieser Wert stimmt auch sehr gut mit den Literaturwerten von 113,8 ppm [80] bzw. 113,3 ppm [81] überein. Die Signalpaare mit annähernd gleicher Intensität bei 137,5 ppm (138,0 ppm), 145,0 ppm (145,5 ppm) und 148,3 ppm (148,8 ppm) gehören zu den *meta*-C-Atomen, dem *para*-C-Atom und den *ortho*-C-Atomen. Die Signale sind jeweils zu einem Dublett aufgespalten aufgrund der Spin-Spin-Kopplung mit dem benachbarten Fluorkern. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Werten von Ashley *et al.* (*meta*-C: 138 ppm, *para*-C: 145,5 ppm, *ortho*-C: 148,7 ppm) [81] und denen von Lehmann *et al.* (*meta*-C: 138,3 ppm, *para*-C: 145,8 ppm, *ortho*-C: 149 ppm) [80].

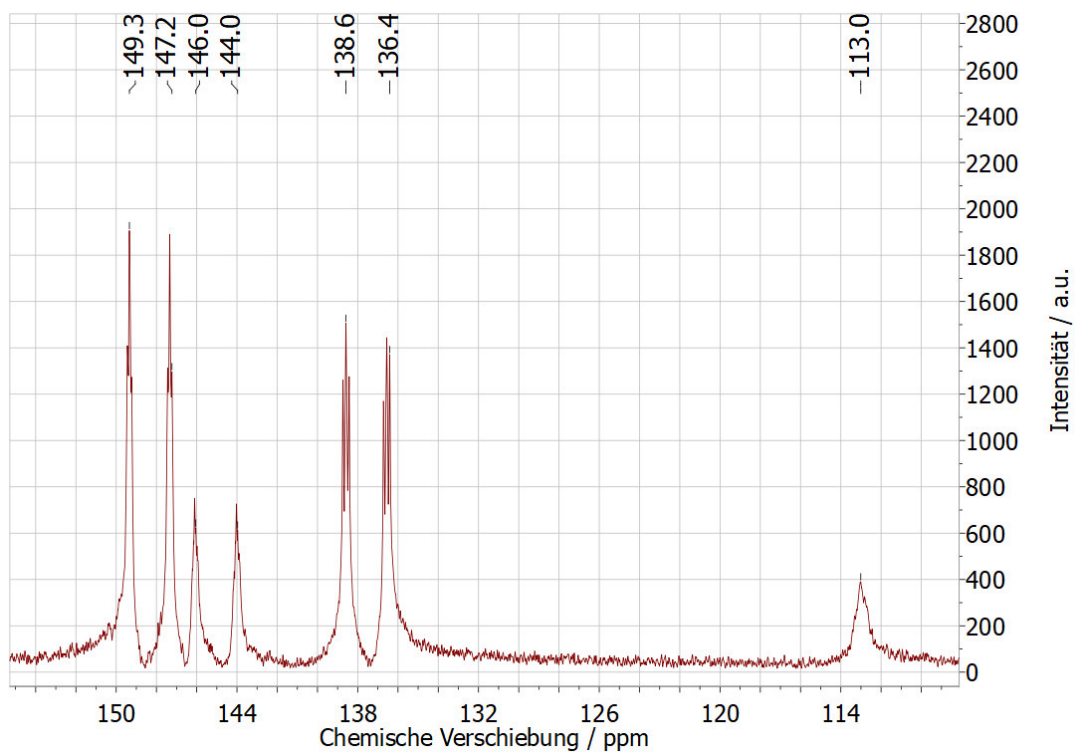


Abbildung 45: ¹³C-NMR-Spektrum des nicht gereinigten B(C₆F₅)₃ in CD₂Cl₂.

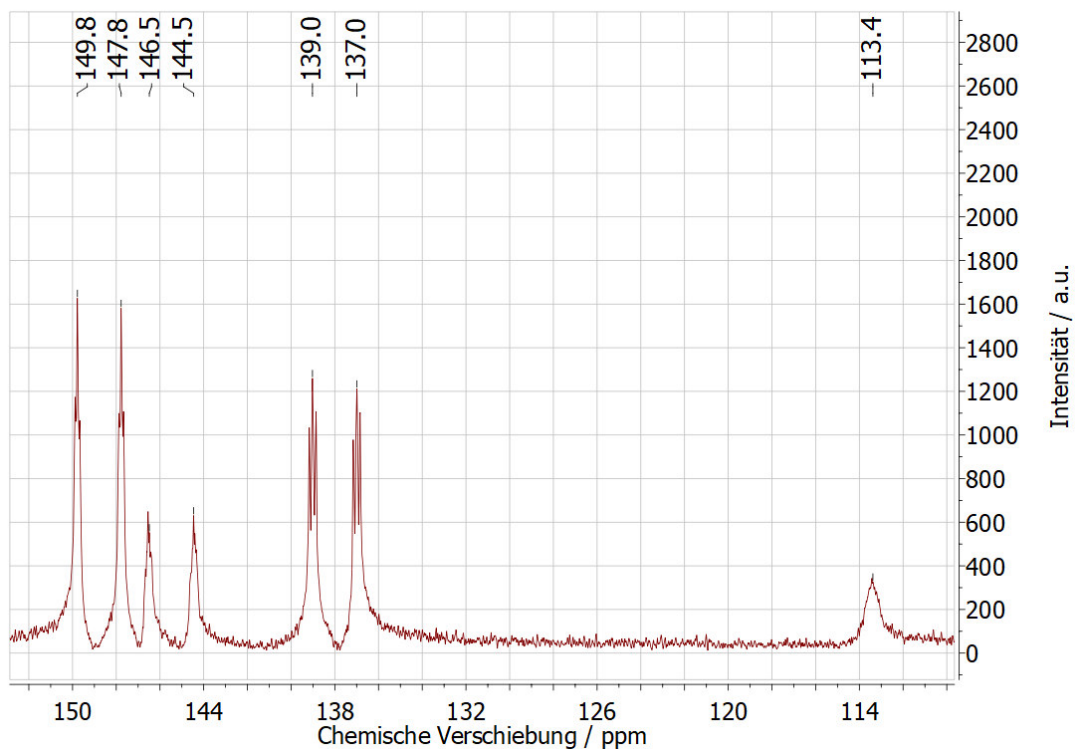


Abbildung 46: ¹³C-NMR-Spektrum des gereinigten B(C₆F₅)₃ in CD₂Cl₂.

4.4.5.3 ¹¹B-NMR-Spektroskopie des Tris-(pentafluorophenyl)-Borans

In der ¹¹B-NMR-Spektroskopie sind die Banden grundsätzlich breiter als bei den Kernen ¹H, ¹³C und ¹⁹F aufgrund des Kernspins von $I = 3/2$ gegenüber $I = 1/2$ [82]. Abbildung 47 zeigt das Spektrum des nicht gereinigten Borans, Abbildung 48 das des gereinigten. Es können insgesamt drei Signale beobachtet werden. Das breite Signal mit der Schulter bei einem

Maximum von ungefähr 6,3 ppm stammt nicht vom Glas-NMR-Röhrchen. Das Signal kann auch in Quarzglas (Anhang 7) beobachtet werden und stammt vom Glasinsert des NMR-Gerätes selbst. Im Spektrum können zwei weitere Signale bei ungefähr 58 ppm und 40,6 ppm beobachtet werden. In der Literatur ist für die Verbindung nur ein einzelnes Signal bei 59,2 ppm [80] bzw. 61,2 ppm [81] beschrieben. Bei ersteren handelt es sich also um $B(C_6F_5)_3$. Beim Signal bei 40,6 ppm handelt es sich daher um eine Verunreinigung oder ein Hydrolyseprodukt. Gemäß Gleichung (1. 68) entsteht bei der Reaktion mit einer sehr geringen Menge an Wasser Bis-(pentafluorophenyl)-Borinsäure, welche in der Literatur durch die chemische Verschiebung von 43,8 ppm [83] und 40,2 ppm [84] (jeweils in Toluene-d8) beschrieben ist. Abbildung 49 zeigt daher nochmals das gereinigte Boran in Toluene-d8 unter Verwendung von Quarzglas-NMR-Röhrchen. Es können die gleichen Signale wie zuvor beobachtet werden. Das Signal bei 58,7 ppm entspricht $B(C_6F_5)_3$ (57,6 ppm in Toluene-d8 [84]) und das zweite bei 40,3 ppm entspricht der Borinsäure. Die beiden Signale liegen auch im typischen Bereich dreifach koordinierter Borverbindungen ($\delta \approx 92$ ppm bis -8 ppm).

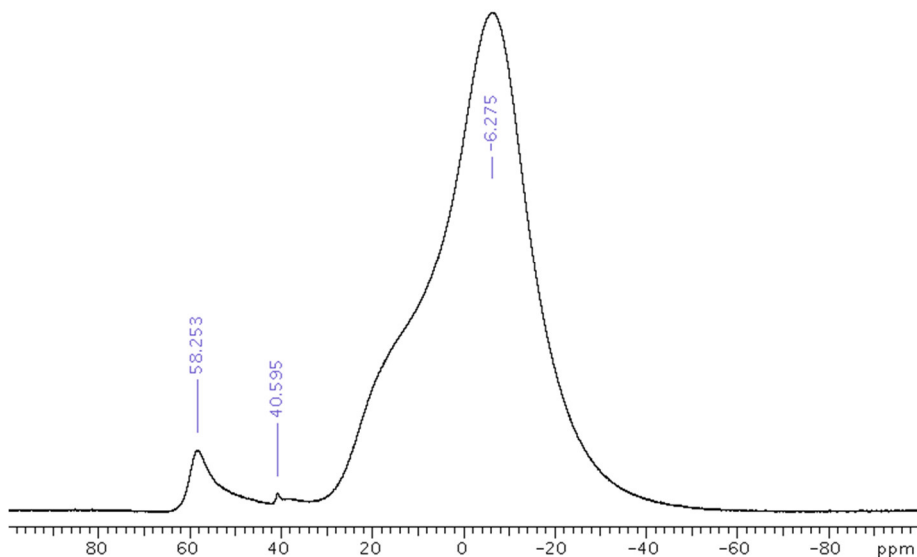


Abbildung 47: ^{11}B -NMR-Spektrum des nicht gereinigten $B(C_6F_5)_3$ in CD_2Cl_2 .

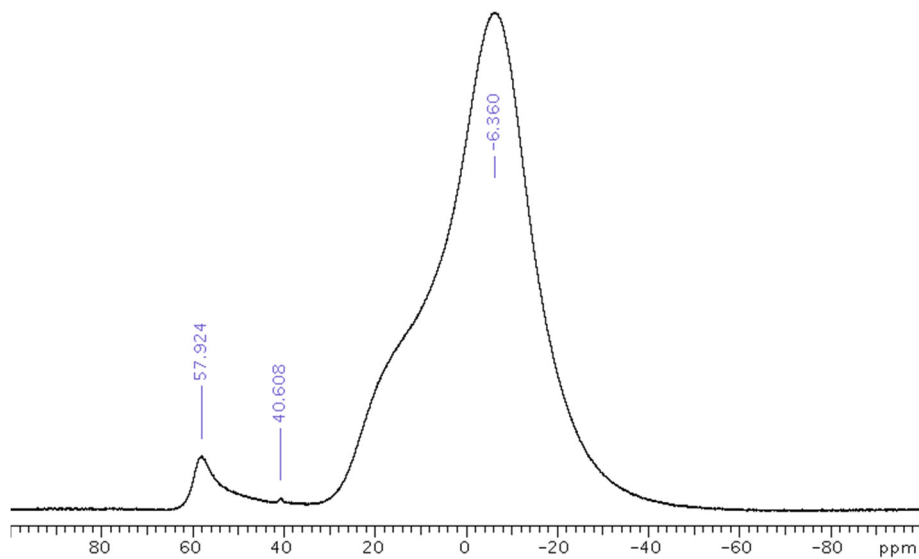


Abbildung 48: ^{11}B -NMR-Spektrum des gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2 .

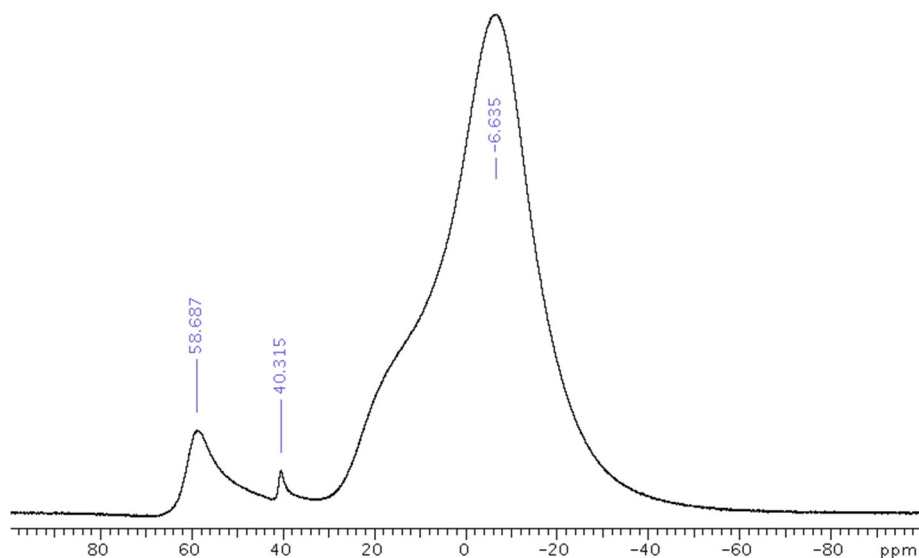


Abbildung 49: ^{11}B -NMR-Spektrum des gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluene-d8 in einem SiO_2 -Röhrchen.

4.4.5.4 ^1H -NMR-Spektroskopie des Tris-(pentafluorophenyl)-Borans

Abbildung 50 zeigt das ^1H -Spektrum der gereinigten Verbindung. Bei den Signalen mit (*) handelt es sich um Restsignale vom Lösungsmittel [85], (#) entspricht dem Addukt $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OH}_2)]$ und (+) dem Hydrolyseprodukt $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{OH}$ [86]. Auch hier kann wieder die Borinsäure nachgewiesen werden. Zusätzlich kann bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6,28$ ppm das Addukt mit Wasser detektiert werden. Durch die vierfache Koordination sollte auch ein zusätzlicher Peak im ^{11}B -Spektrum sichtbar sein. Da vierfach koordinierte Spezies jedoch im Bereich $\delta \approx 20$ ppm bis -128 ppm anzutreffen sind, könnte der Peak durch das Signal vom Glasinsert überdeckt sein.

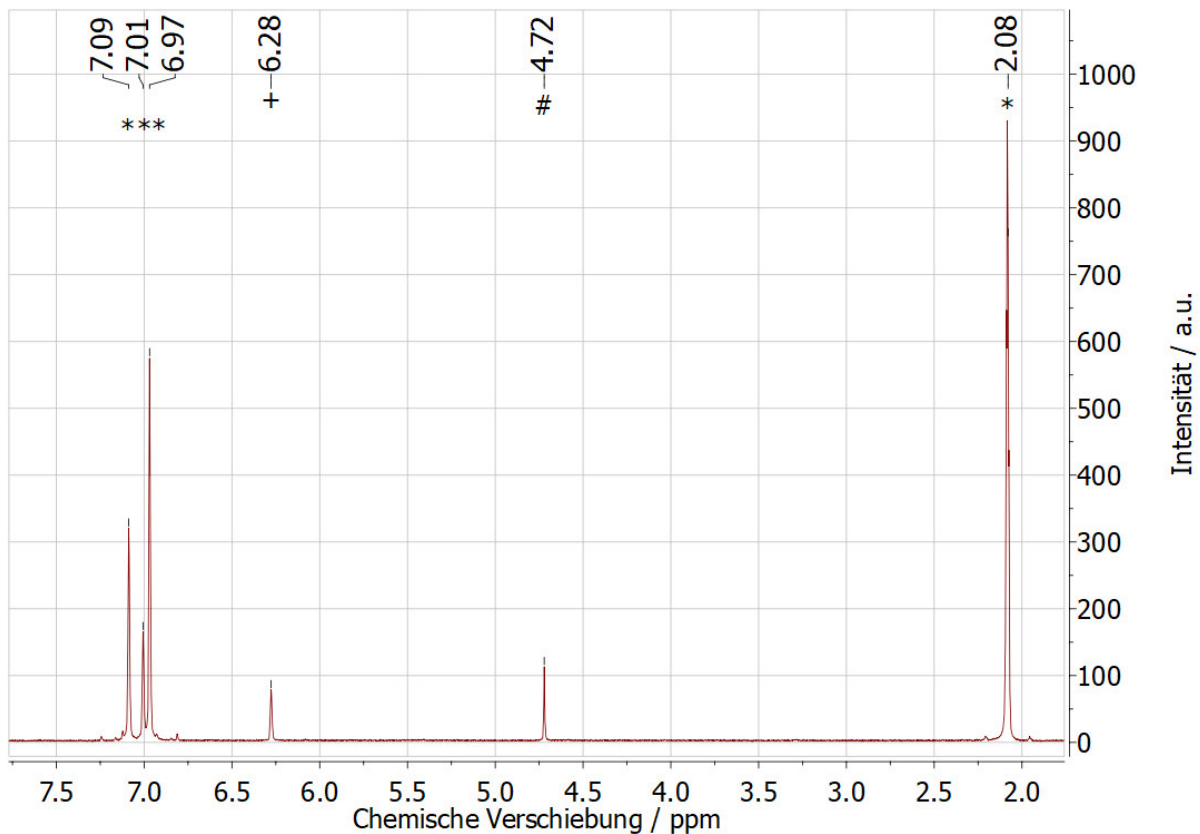


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluen-d8 in einem SiO_2 -Röhrchen. (*) Restsignale des Lösungsmittels. (#) $(\text{BC}_6\text{F}_5)_3(\text{OH}_2)$. (+) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{OH}$.

4.4.5.5 $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektroskopie des Tris-(pentafluorophenyl)-Borans

Abbildung 51 und Abbildung 52 zeigen die Spektren des nicht gereinigten Borans, Abbildung 53 und Abbildung 54 zeigen die Spektren des gereinigten Borans in den Lösungsmittel CD_2Cl_2 und Toluen-d8. Die drei intensivitätsstärksten Signale gehören jeweils zu den *ortho*-, *meta*- und *para*-Fluoratomen der Hauptverbindung Tris-(pentafluorophenyl)-Boran. Alle Signale sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Werte stimmen mit den Literaturwerten sehr gut überein. Neben den Signalen der Hauptverbindung können weitere Signale beobachtet werden, welche anhand der vorangegangenen Analyse den Hydrolyseprodukt und der Adduktbildung zugeordnet werden können. Die Zuordnung ist jedoch schwierig, da die chemische Verschiebung der Verbindungen teilweise im Bereich der Streuung der Literaturwerte liegt. In Tabelle 9 sind die Daten möglicher Verunreinigungen angegeben. Da die Integrale in der ^{19}F -NMR-Spektroskopie proportional mit der Anzahl der ^{19}F -Kerne sind, kann man durch das Verhältnis, bei bekannter Anzahl, den prozentualen Anteil der Verunreinigungen berechnen. Handelt es sich zum Beispiel im Bereich bei -134 ppm um das Addukt $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OH}_2)$, so werden gleich viel Kerne wie in der Hauptverbindung angeregt und aus dem Verhältnis ergibt sich eine Verunreinigung von ungefähr 1 %. Im Vergleich zum ungereinigten Boran beträgt dort der Anteil der Verunreinigung rund 9 %.

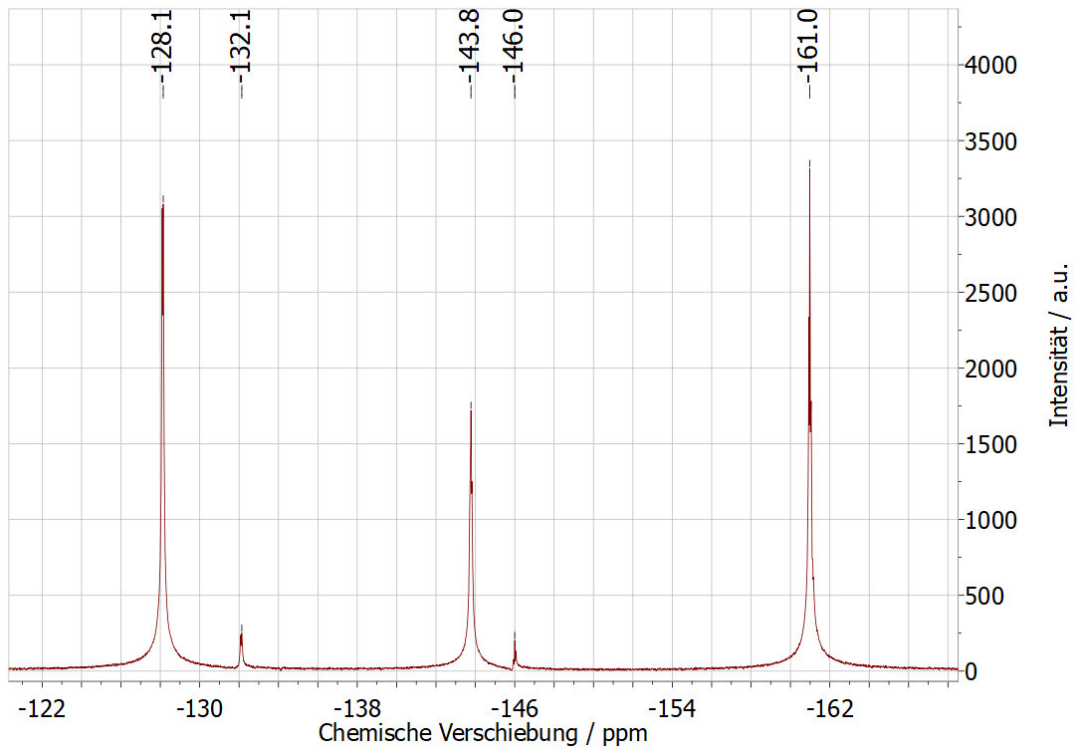


Abbildung 51: ^{19}F -NMR-Spektrum des nicht gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2 .

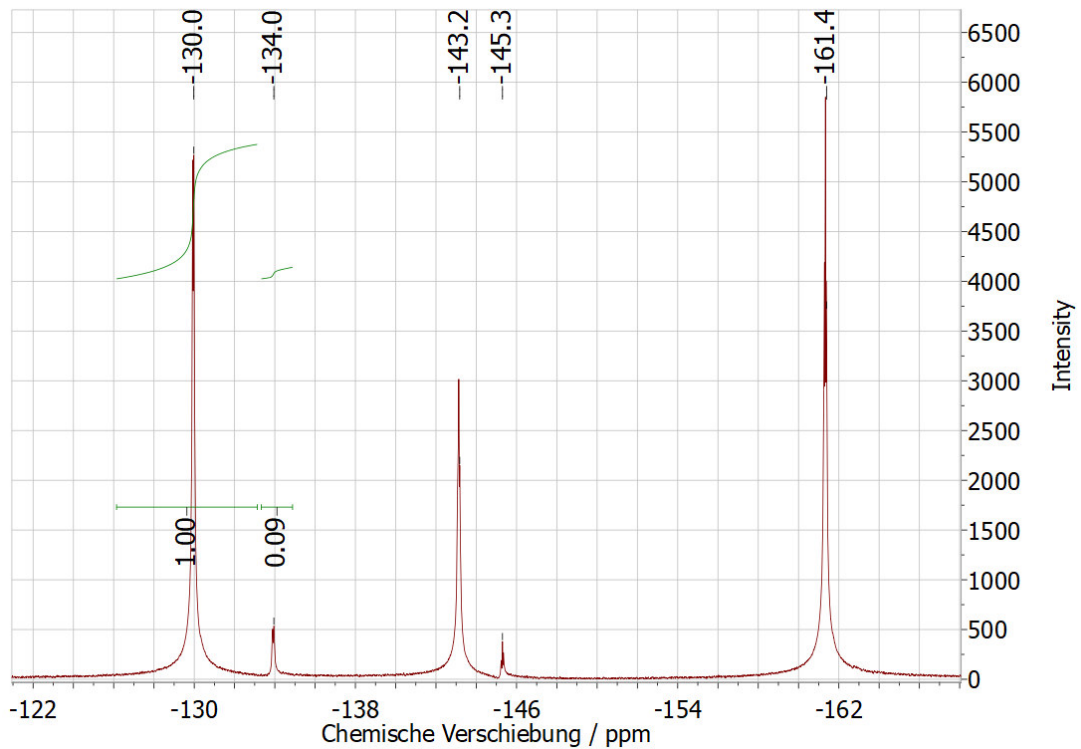


Abbildung 52: ^{19}F -NMR-Spektrum des nicht gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluene- d_8 .

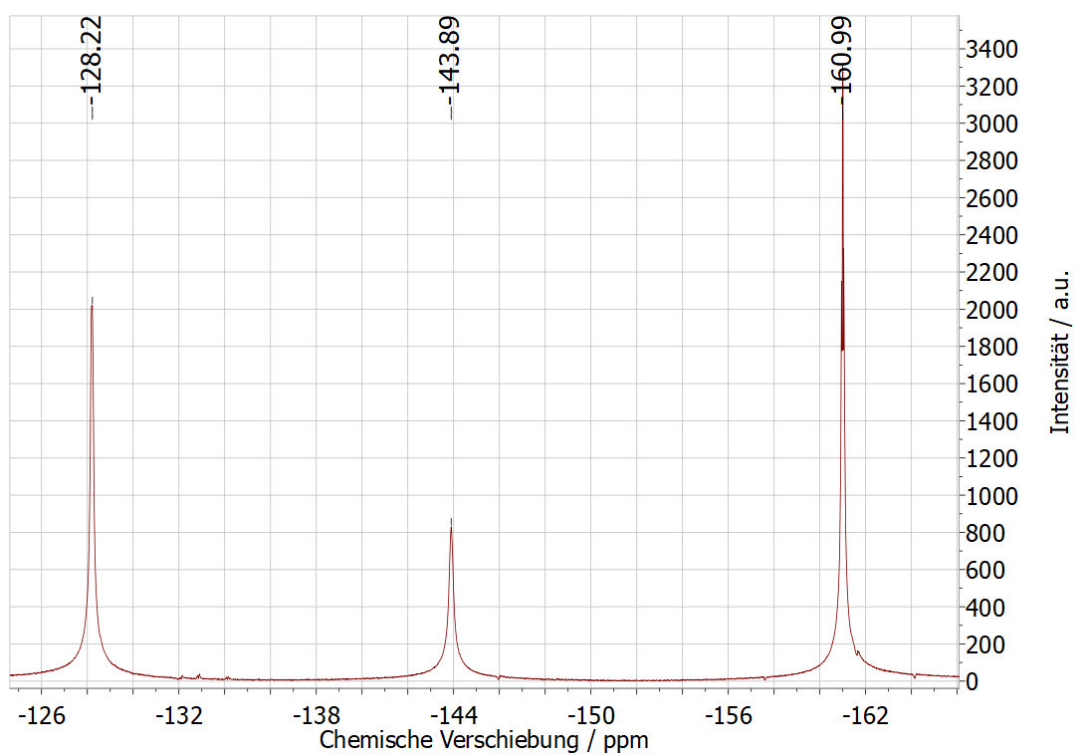


Abbildung 53: ^{19}F -NMR-Spektrum des gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2 .

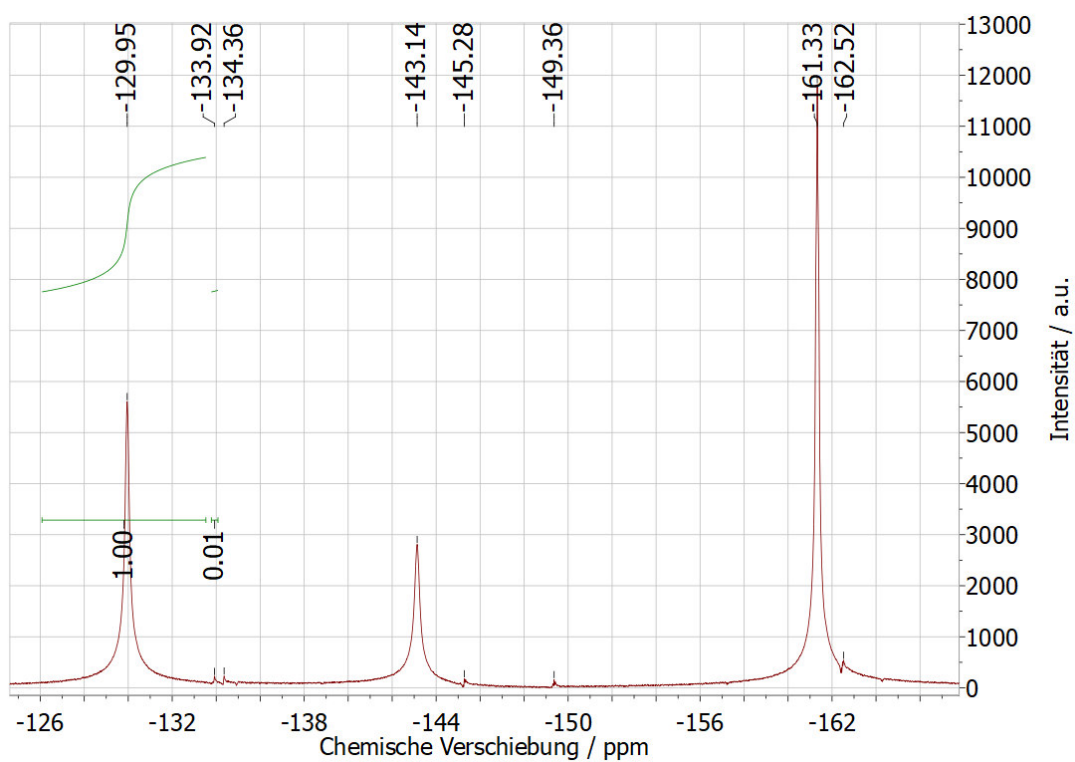


Abbildung 54: ^{19}F -NMR-Spektrum des gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluene- d_8 .

Tabelle 9: ¹⁹F-NMR-Daten der Hauptverbindung B(C₆F₅)₃ und der Verunreinigungen inklusive Literaturwerte.

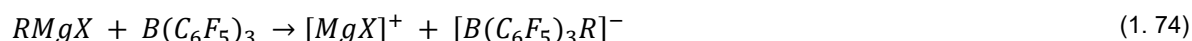
Verbindung	δ meta-F / ppm	δ para-F / ppm	δ ortho-F / ppm	LM	Gemessen von
B(C ₆ F ₅) ₃ ^a	-161,0	-143,8	-128,1	CD ₂ Cl ₂	TU Graz
B(C ₆ F ₅) ₃ ^b	-160,9	-143,9	-128,2	CD ₂ Cl ₂	TU Graz
B(C ₆ F ₅) ₃	-161,3	-144,2	-128,4	CD ₂ Cl ₂	Lehmann [80]
B(C ₆ F ₅) ₃	-161,1	-143,9	-128,2	CD ₂ Cl ₂	Ashley [81]
B(C ₆ F ₅) ₃ ^a	-161,4	-143,2	-130,0	Toluen-d8	TU Graz
B(C ₆ F ₅) ₃ ^b	-161,3	-143,1	-130	Toluen-d8	TU Graz
B(C ₆ F ₅) ₃	-161,3	-143,1	-130,0	Toluen-d8	Tian [84]
B(C ₆ F ₅) ₂ OH	-160,7	-148,3	-132,8	CD ₂ Cl ₂	Beringhelli [87]
B(C ₆ F ₅) ₂ OH	-161,4	-148,3	-133,1	Toluen-d8	Tian [84]
B(C ₆ F ₅) ₃ (OH ₂)	-162,3	-153,6	-134,8	Toluen-d8	Tian [84]
B(C ₆ F ₅) ₂ H	-159,2	-146,7	-133,1	Toluen-d8	Tian [84]
[B(C ₆ F ₅) ₂] ₂ O	-160,2	-144,3	-132,6	Toluen-d8	Tian [84]
C ₆ F ₅ H	-162,5	-154,3	-139,2	Toluen-d8	Tian [84]
Verunreinigungen in	meta-F-Bereich	para-F-Bereich	ortho-F-Bereich	LM	Gemessen von
B(C ₆ F ₅) ₃ ^a	-	-146,0	-132,1	CD ₂ Cl ₂	TU Graz
B(C ₆ F ₅) ₃ ^a	-	-145,3	-134,0	Toluen-d8	TU Graz
B(C ₆ F ₅) ₃ ^b	-162,5	-145,3 / -149,4	-133,9 / -134,4	Toluen-d8	TU Graz

^anicht gereinigt. ^bgereinigt.

Aufgrund des Rückstands nach der Sublimation und der Verringerung des Integrals der Verunreinigung im ¹⁹F-NMR war die Aufreinigung des Borans erfolgreich. Die Bildung der Hydrolyseprodukte und Addukte kann auch in der Glovebox nicht ganz ausgeschlossen werden. Weiters könnte an den Wänden der Glas-NMR-Röhrchen Wasser adsorbiert sein, trotz der Trocknung über Nacht im Trockenschrank vor der Überführung in die Glovebox. Ein weiterer Grund könnte der Restwassergehalt der Lösungsmittel sein, obwohl diese mit Molekularsieb getrocknet wurden.

4.4.5.6 Kationische Polymerisation von THF

Für die Synthese eines Boratelektrolyten wird einerseits ein Grignard-Reagenz, welches als Lewis-Base fungiert und andererseits eine Lewis-Säure wie B(C₆F₅)₃ benötigt. Insgesamt findet eine Transmetallierung der organischen Gruppe *R* vom Grignard-Reagenz auf das Boran statt. Die Reaktion wird dabei durch die Differenz in der Elektronegativität beider Metalle getrieben (EN nach Pauling: B = 2,0, Mg = 1,2 [88,89]).



Aufgrund der größeren Elektronegativität (EN nach *Zhang*: $B^{3+} = 1,966$) ist $B(C_6F_5)_3$ eine stärkere Lewis-Säure als $AlCl_3$ (EN nach *Zhang*: $Al^{3+} = 1,499$) [88,89], und es kommt bei der Zugabe zu THF zu einer stärkeren Polymerisation des cyclischen Ethers [90]. Die Zugabe des Borans darf daher nicht zu schnell erfolgen. Der Mechanismus der Polymerisation mit BF_3 als Lewis-Säure ist in Abbildung 55 dargestellt.

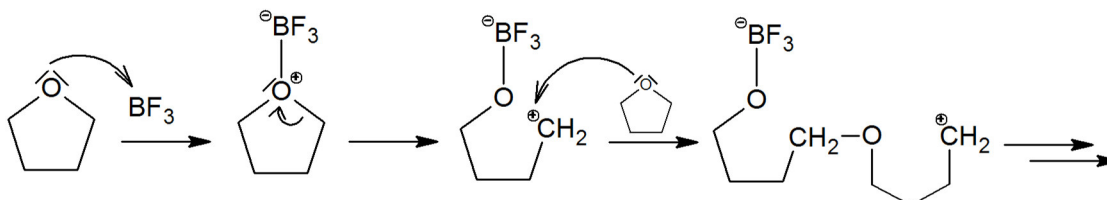


Abbildung 55: Mechanismus der kationischen Polymerisation von THF initiiert durch eine Lewis-Säure.

Die Polymerisation wird durch eine Lewis-Säure, eine Elektronenmangelverbindung, gestartet. Da der Mechanismus über ein Oxonium-Ion läuft (Sauerstoffkation mit drei Bindungen) handelt es sich dabei um eine kationische Polymerisation [90,91]. Die Struktur der wachsenden Polymerkette ist in Abbildung 56 dargestellt.

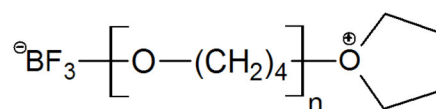


Abbildung 56: Struktur der Polymerkette unter Bildung eines Polyether-Oxonium-Ions [91].

Eine mögliche Abbruchreaktion ist die Reaktion mit einem in der Reaktionsmischung vorhandenen Anion wie BF_4^- [91].

4.4.5.7 0,25 M 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyt

Für die Herstellung von 20 ml des 0,25 M 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten wurden 2,56 g (5 mmol) $B(C_6F_5)_3$ unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren in 12,5 ml THF gelöst. Es trat eine leichte Braunfärbung ein. Anschließend wurden 7,5 ml (15 mmol) Phenylmagnesiumchlorid (2 M) langsam und unter ständigem Rühren zugegeben. Die Lösung erwärmte sich dabei leicht und die Braunfärbung verstärkte sich. Der hergestellte Elektrolyt wurde über Nacht (18 h) gerührt (Abbildung 57). Die Herstellung erfolgte gemäß [92].

4.4.5.8 0,25 M 1:2 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyt

Für die Herstellung von 20 ml des 0,25 M 1:2 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten wurden 2,56 g (5 mmol) $B(C_6F_5)_3$ unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren in 15 ml THF gelöst. Es trat eine leichte Braunfärbung ein. Anschließend wurden 5 ml (10 mmol) Phenylmagnesiumchlorid (2 M) langsam und unter ständigem Rühren zugegeben. Die Lösung erwärmte sich dabei leicht und die Braunfärbung verstärkte sich. Der hergestellte Elektrolyt wurde wieder über Nacht (18 h) gerührt (Abbildung 57). Anzumerken ist auch hier wieder, dass der Elektrolyt nach drei Wochen beginnt auszukristallisieren und erst durch Erhitzen auf ungefähr $50^\circ C$ für 120 Minuten wieder in Lösung geht.

4.4.5.9 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgBr/Butyl-Diglyme-Elektrolyt

Für die Herstellung von 20 ml des 0,25 M B(C₆F₅)₃-PhMgBr/Butyl-Diglyme-Elektrolyten wurden 2,56 g (5 mmol) B(C₆F₅)₃ unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren in 12,9 ml Butyl-Diglyme gelöst. Die Lösung verfärbte sich bräunlich. Anschließend wurden 7,14 ml (10 mmol) Phenylmagnesiumbromid (Eigensynthese, 1,4 M in Butyl-Diglyme) langsam und unter ständigem Rühren zugegeben. Der hergestellte Elektrolyt wurde über Nacht (18 h) gerührt (Abbildung 57).

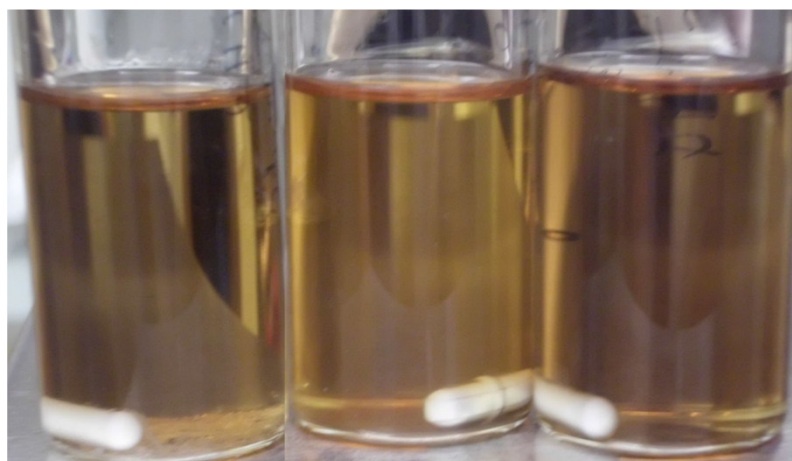


Abbildung 57: Hergestellte Borat-Elektrolyte. 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃:PhMgCl/THF-Elektrolyt (links). 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃:PhMgBr/Butyl-Diglyme-Elektrolyt (mittig). 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃:PhMgCl/THF-Elektrolyt (rechts).

4.4.6 TFSI-Elektrolyte

4.4.6.1 0,3 M Mg(TFSI)₂/DME/Diglyme-Elektrolyt

Für die Herstellung von 20 ml des 0,3 M Mg(TFSI)₂-Elektrolyten in einem Lösungsmittelgemisch aus 1:1 (v/v) DME/Diglyme wurden 3,508 g (6 mmol) Mg(TFSI)₂ unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren gelöst. Die Lösung erwärmte sich dabei leicht und war klar. Der hergestellte Elektrolyt wurde nun über Nacht (18 h) gerührt. Der leicht trübe Elektrolyt wurde filtriert. Die Herstellung erfolgte gemäß [93].

4.4.6.2 0,25 M 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME/Diglyme-Elektrolyt

Für die Herstellung von 15 ml des 0,25 M 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME/Diglyme-Elektrolyten in einem Lösungsmittelgemisch aus 1:1 (v/v) DME/Diglyme wurden 2,192 g (3,75 mmol) Mg(TFSI)₂ unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren gelöst. Die Lösung erwärmte sich dabei leicht und war klar. Danach wurden 0,714 g (7,5 mmol) Magnesiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten unter ständigem Rühren hinzugefügt. Es wurde eine Suspension erhalten. Die Suspension wurde nun über Nacht (18 h) gerührt, am nächsten Tag für 5 Stunden bei 70°C gerührt und wieder über Nacht (24 h) bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschließend filtriert. Die Herstellung erfolgte gemäß [22,94]. Jedoch nicht in DME sondern im Lösungsmittelgemisch DME/Diglyme.

4.4.6.3 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyt

Für die Herstellung von 10 ml des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten wurden 5,876 g (10 mmol) Mg(TFSI)₂ unter langsamer Zugabe und unter ständigem Rühren gelöst. Die Lösung erwärmte sich dabei leicht und war klar. Danach wurden 0,479 g (5 mmol) Magnesiumchlorid über einen Zeitraum von 10 Minuten unter ständigem Rühren hinzugefügt. Es wurde eine Suspension erhalten. Die Suspension wurde nun für 48 h gerührt und anschließend filtriert. Die Herstellung erfolgte gemäß [95].

4.4.7 Physikochemische Daten der Elektrolyte

In Tabelle 10 sind die Leitfähigkeiten (σ), die Viskositäten (η) und die Dichten (ρ) ausgewählter Elektrolyte gegenübergestellt. Die gemessenen Leitfähigkeiten der Magnesiumelektrolyte liegen im Bereich 2-6 mS/cm und sind daher vergleichbar mit den 8-12 mS/cm (1 M LiPF₆/EC/DMC) in Lithiumionenbatterien [96].

Tabelle 10: Physikochemische Daten der Elektrolyte (20°C).

Elektrolyt	σ / mS cm ⁻¹	η / mPa s	ρ / g ml ⁻¹
0,25 M APC/THF	1,910	1,0120	0,9531
0,4 M APC/THF	2,642	1,8147	0,9909
0,4 M 1:1 MACC/DME	5,825	0,7848	0,9358
0,4 M 1:1 MACC/Diglyme	3,449	1,9003	0,9996
0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ -AlCl ₃ /Diglyme	2,888	3,5228	1,0154
0,25 M 1:3 B(C ₆ F ₅) ₃ -PhMgCl/THF	2,477	1,5731	1,0115
0,5 M 2:1 Mg(TFSI) ₂ -MgCl ₂ /Diglyme	2,973	19,023	1,2470

4.5 Elektrochemischer Messaufbau

Alle elektrochemischen Messungen wurden in einem Faradaykäfig in einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Für die elektrochemischen Standardversuche wurde eine temperierbare Glaszelle verwendet (Abbildung 58). Dabei wurde zum Beispiel als Gegenelektrode ein Platinnetz, als Arbeitselektrode eine Scheibenelektrode und eine Referenzelektrode erster Art mit Haber-Luggin-Kapillare verwendet.

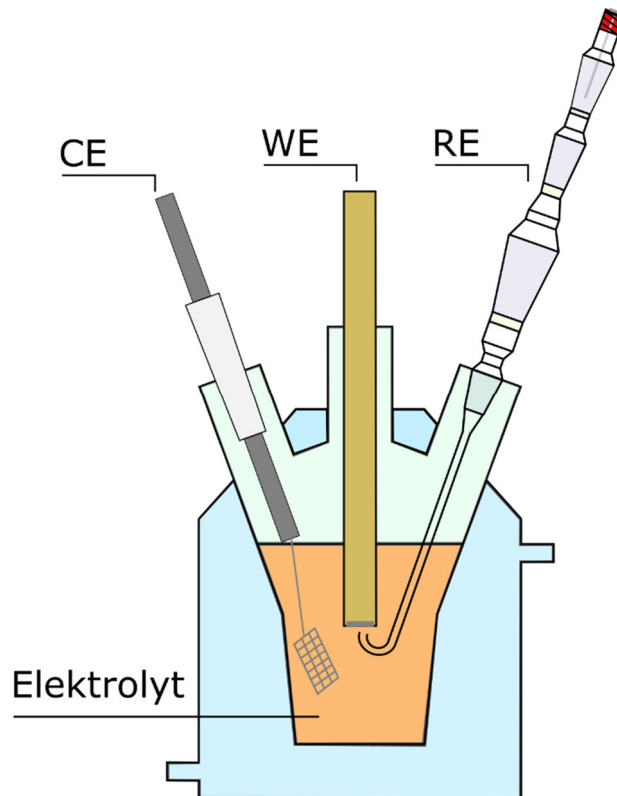


Abbildung 58: Temperierbare Messzelle mit Dreielektrodenanordnung.

Verwendete Potentiostate:

- Metrohm Autolab PGSTAT100, NOVA 1.11
- Radiometer Voltalab40 PGZ301, VoltaMaster 4 7.10.0.0
- BioLogic MPG-2, EC-Lab V10.40

4.5.1 Arbeitselektroden

Tabelle 11 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Arbeitselektroden. Die Elektrodenmaterialien Glaskohlenstoff, Platin und Gold wurden verwendet, um das elektrochemische Verhalten der Magnesiumelektrolyte auf unterschiedlichen inerten Materialien untersuchen zu können und gegebenenfalls Unterschiede festzustellen. Die Elektrodenmaterialien Nickel, Kupfer, Graphitfolie, Titanlegierung und Nicrofer wurden als Stromableiter getestet. Die geometrische Oberfläche entspricht bei diesen Folien und Blechen ungefähr 1 cm^2 . Die gemessenen Ströme entsprechen also der Stromdichte. Magnesium und die Magnesiumlegierungen wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Anodenmaterial untersucht.

Tabelle 11: Elektrodenmaterialien und zugehörige Elektrodenflächen.

Elektrodenmaterial (Hersteller)	Elektrodenfläche / cm ²
Platinscheibenelektrode (Metrohm)	0,071
Goldscheibenelektrode (Metrohm)	0,071
Glaskohlenstoffscheibenelektrode (Metrohm)	0,071
Platinscheibenelektrode (PINE)	0,2
Elektroden für Glasbatteriezelle (Scheibenelektrode)	2,3
Elektroden für Swagelok®-Zelle (Scheibenelektrode)	1,1
Nickelfolie (Blechstreifen)	1
Kupferfolie (Blechstreifen)	1
Ti-6Al-4V (Blechstreifen)	1
Nicrofer-Legierung (Blechstreifen)	1
Graphitfolie (Streifen)	1

Die Arbeitselektroden Glaskohlenstoff, Platin und Gold wurden mit Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Korngröße = 0,3 μm , Metrohm) poliert. Danach wurden sie mit Wasser, Aceton und Ethanol gespült und in die Glovebox eingeschleust. Magnesium und die Magnesiumlegierungen für die Swagelok®-Zellen und die Glasbatteriezellen wurden aus 600 μm dicken Blechstreifen ausgestanzt ($d = 12 \text{ mm}$), geschliffen und poliert (P#320, P#1200, P#4000, SiC, Struers GmbH) und mit Ethanol gewaschen und dann in die Glovebox eingeschleust. Die Kupferfolie wurde für 1 Minute in Schwefelsäure ($w_{\text{Schwefelsäure}} = 10 \%$), mit H_2O dest. gewaschen, getrocknet und sofort in die Glovebox eingeschleust, um eine erneute Passivierung zu verhindern.

4.5.2 Referenzelektrode

Für die elektrochemischen Messungen wurden zwei Typen von Referenzelektroden verwendet. Bei der verwendeten Silberreferenzelektrode handelt es sich um eine Elektrode erster Art in der die reduzierte Spezies mit der oxidierten Spezies im Gleichgewicht steht. Dabei taucht ein metallischer Silberdraht in eine Elektrolytlösung mit 0,01 M AgBF_4 ein. Das Potential wird also durch das Redoxpaar Ag/Ag^+ bestimmt. Die Silberhalbzelle wird dann über eine Haber-Luggin-Kapillare an die Arbeitselektrode herangeführt. Zusätzlich wurde TBAHFP in einer Konzentration von 0,1 M als Leitsalz verwendet (Abbildung 59).

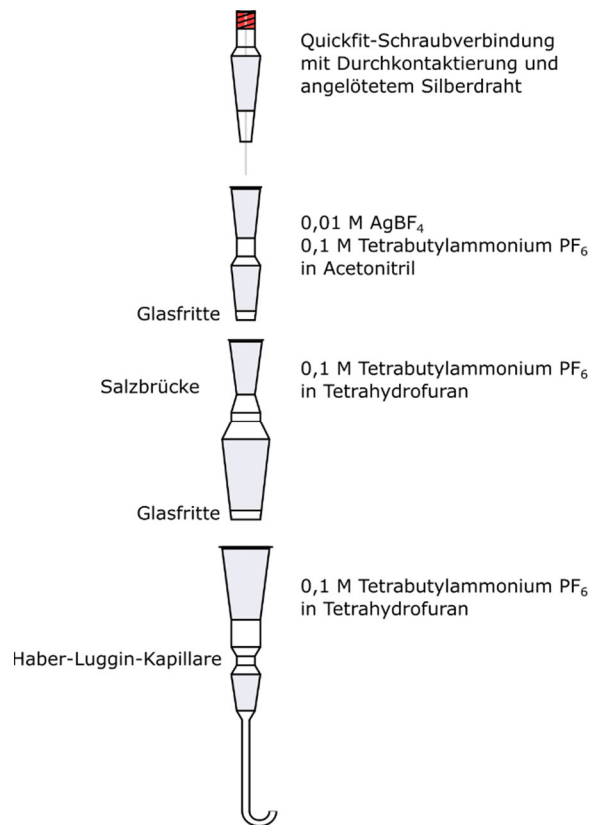


Abbildung 59: Aufbau der Silberreferenzelektrode.

Als zweite Referenzelektrode wurde ein frisch polierter Streifen aus Magnesiumfolie verwendet. Grundsätzlich handelt es sich hierbei auch um eine Elektrode erster Art, da in den untersuchten Elektrolyten Magnesiumionen mit definierter Konzentration vorhanden sind. Abbildung 60 zeigt die cyclischen Voltammogramme mit der Silberreferenzelektrode bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 20, 50 und 100 mV/s. Die gleichen Messungen sind in Abbildung 61 mit einer Magnesiumreferenzelektrode dargestellt. Im kathodischen Scan findet die Magnesiumabscheidung statt und im anodischen Rückscan die Auflösung. Die Überspannung beträgt dabei ungefähr 150 mV. Weiters vergrößert sich die Überspannung geringfügig mit steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Die cyclischen Voltammogramme zeigen also dasselbe Verhalten. Dies lässt darauf schließen, dass beide Systeme als Referenzelektroden im betrachteten Bereich geeignet sind. Durch den Aufbau der Silberreferenzelektrode ist diese aufgrund des hohen Widerstands jedoch anfälliger gegenüber elektromagnetischen Einflüssen [97]. Aber auch durch Vibrationen der Glovebox können die Messungen negativ beeinflusst werden. Beide Störungen zusammen führen zu einem verrauschteren Signal der Silberreferenzelektrode gegenüber Magnesium. Aus diesen Gründen wurde in den nachfolgenden Messungen die Magnesiumreferenz vorgezogen.

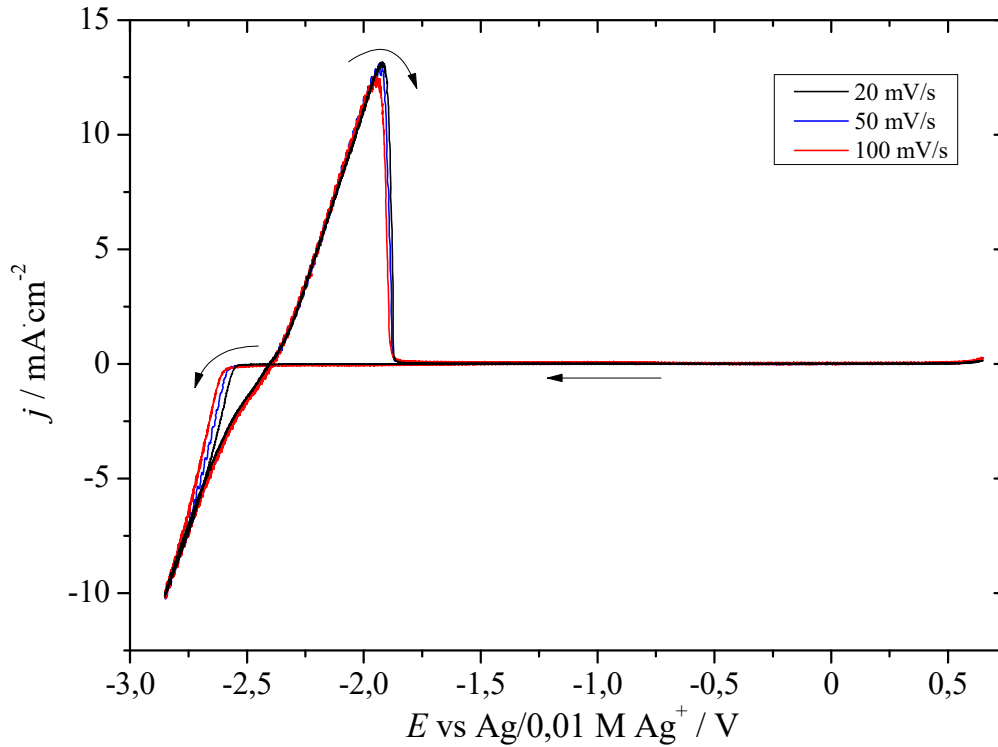


Abbildung 60: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential -0,697 V bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 20, 50 und 100 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: 0,01 M Ag^+/Ag .

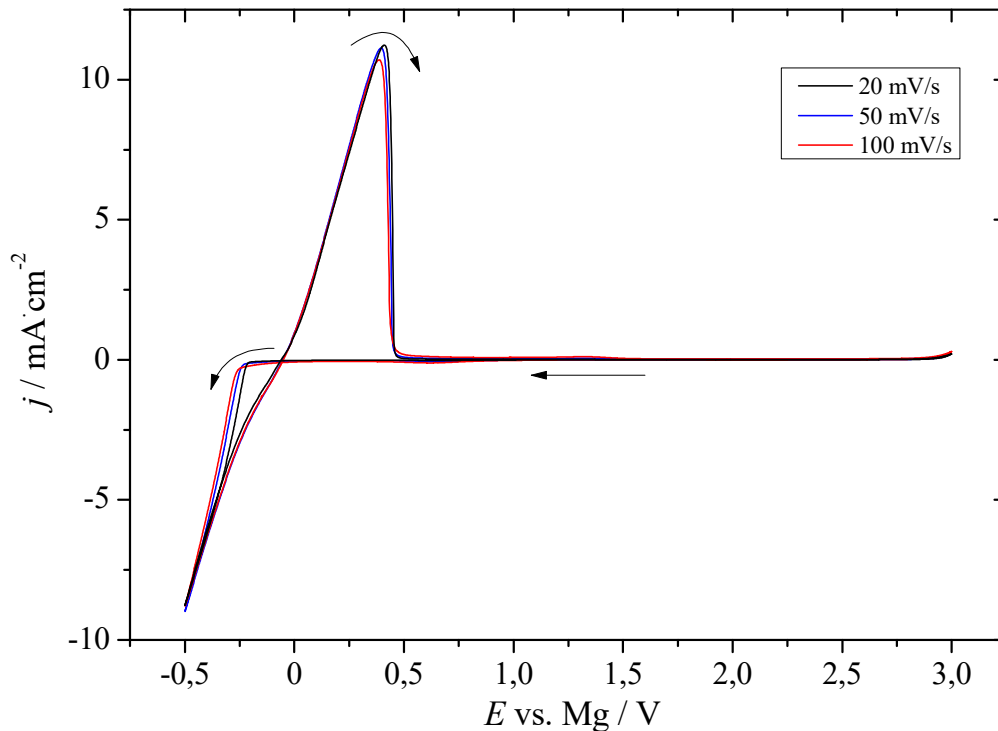


Abbildung 61: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,726 V bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 20, 50 und 100 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Bei den verwendeten Elektrolyten handelt es sich meist um konzentrierte Lösungen, wobei die Näherung, dass die Aktivität der Magnesiumionen in der Lösung gleich der Konzentration entspricht, nicht erfüllt ist. Weiters entspricht das Standardpotential von Magnesium dem

gemessenen Reduktionspotential in wässrigen Lösungen gegen die Standardwasserstoffelektrode. Die tabellierten Werte können nur bedingt für Systeme in organischen Lösungsmitteln verwendet werden. Daher ist das genaue Potential der Magnesiumreferenzelektrode nicht bekannt, wobei man dann von einer Quasireferenzelektrode spricht. Von der IUPAC wird für Quasireferenzelektroden ein zusätzliches Referenzpotential für nicht-wässrige Systeme empfohlen [98]. Aus diesem Grund wurden hier die beiden internen Standards Ferrocen und Cobaltocen getestet. Die internen Standards können bei bekannten Formalpotentialen auch zur Umrechnung des Gleichgewichtspotentials von Magnesium in anderen Lösungsmitteln verwendet werden [99]. Abbildung 62 zeigt den APC-Elektrolyten mit einer Konzentration von jeweils 1 mM Cobaltocen und Ferrocen. Aufgrund des relativ negativen Potentialbereichs kann nicht nur das Cobaltocen/Cobaltocenium⁺-Paar ($E^0(\text{Cp}_2\text{Co}^{+/0}) = 1,17 \text{ V vs. Mg}$) sondern auch das Cobaltocenium/Cobaltocen-Paar ($E^0(\text{Cp}_2\text{Co}^{0/-}) \approx 0,12 \text{ V vs. Mg}$) beobachtet werden [100]. Da Cobaltocen sich jedoch mit der Magnesiumabscheidung überlagert, kann es nicht als interner Standard verwendet werden. Beim positivsten Peakpaar handelt es sich um das Ferrocen/Ferrocenium⁺-Paar ($E^0(\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}) = 2,51 \text{ V vs. Mg}$). Die Potentiallage macht es zu einem geeigneten internen Standard für nachfolgende Messungen.

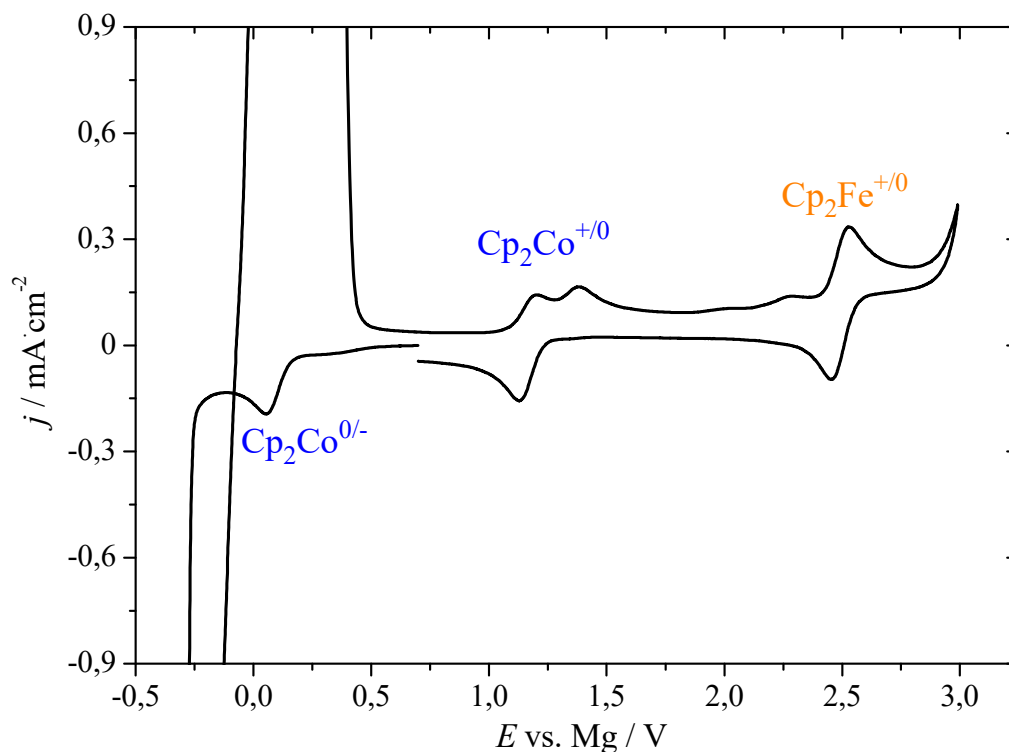


Abbildung 62: Cyclisches Voltammogramm von 1 mM Ferrocen und 1 mM Cobaltocen im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 0,670 V bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 63 zeigt das cyclische Voltammogramm von Platin im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten mit der Silberreferenzelektrode und Abbildung 64 das cyclische Voltammogramm von Platin

im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten mit der Magnesiumreferenzelektrode inklusive dem internen Standard Ferrocen. Die Peakpotentialdifferenz des Ferrocenredoxpaares bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s beträgt bei einer nachträglichen Korrektur des iR -drops mit 300 Ohm im System mit der Silberreferenz 59 mV und im System mit der Magnesiumreferenz 71 mV. Das Redoxpaar verhält sich im Elektrolytsystem reversibel. Berechnet man das Formalpotential von Ferrocen und bildet die Differenz mit dem Gleichgewichtspotential von Magnesium, so erhält man für die Silberreferenzelektrode -2,577 V und für die Magnesiumreferenzelektrode -2,565 V. Die Abweichung zwischen den beiden Referenzelektroden, referenziert auf den internen Standard, beträgt 12 mV und liegt somit im Bereich der experimentellen Genauigkeit. Die Magnesiumreferenzelektrode in Kombination mit dem internen Standard Ferrocen stellt ein stabiles System dar und wird in den nachfolgenden Messungen als Referenzsystem verwendet.

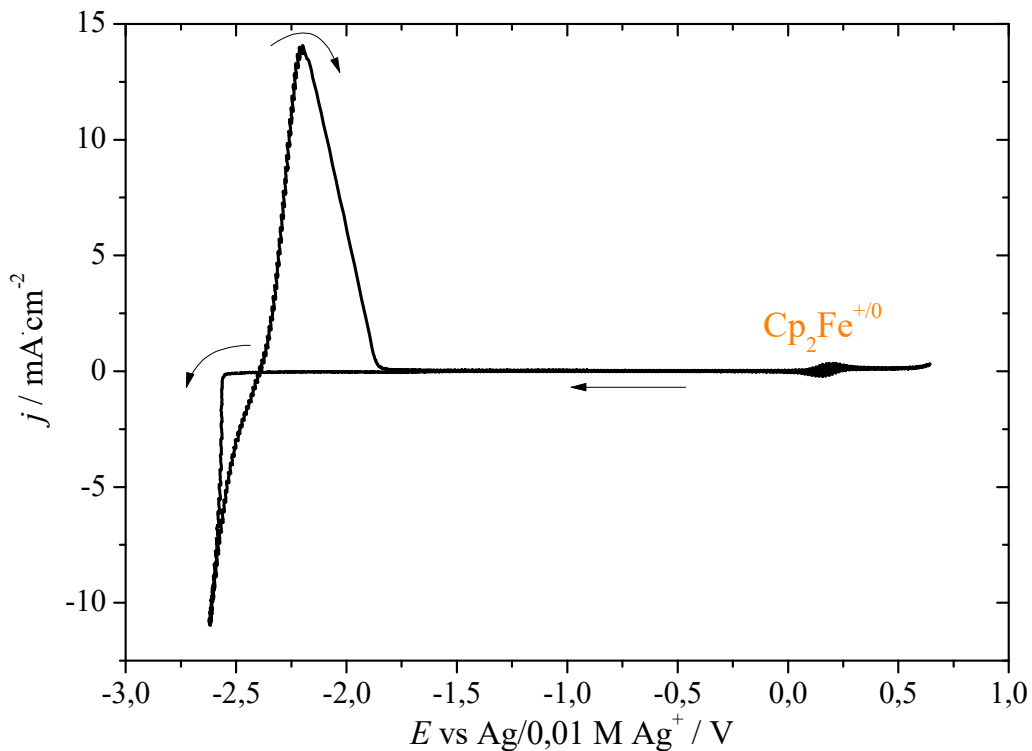


Abbildung 63: Cyclisches Voltammogramm von 1 mM Ferrocen im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential -1,197 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: 0,01 M Ag^+/Ag .

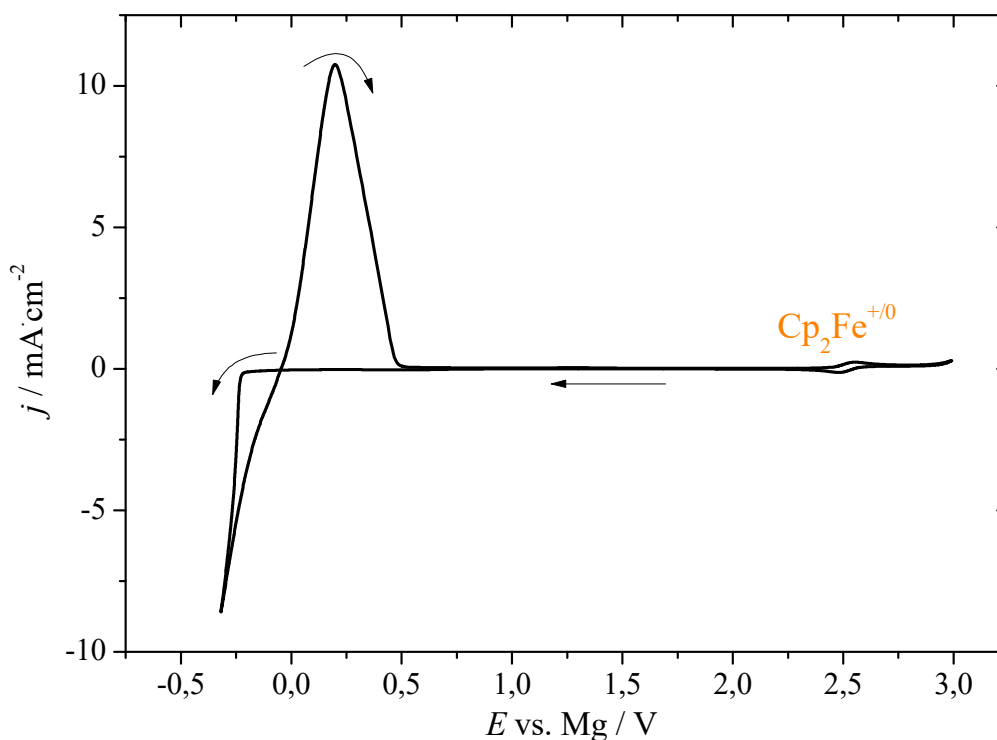


Abbildung 64: Cyclisches Voltammogramm von 1 mM Ferrocen im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,263 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm.. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

4.5.2.1 Mikropolarisationstest

0,4 M APC/THF-Elektrolyt

Das Potential der Magnesiumarbeitselektrode wurde ausgehend vom Ruhepotential im Bereich +/- 10 mV variiert und der Strom aufgezeichnet (Abbildung 65). In der linken Abbildung ist der Stromverlauf zu Beginn einer Messserie, auf der rechten Seite der Strom am Ende einer Messserie dargestellt. Nach der Messserie kann eine leichte Hysterese beobachtet werden und auch die Ruhepotentiale unterscheiden sich geringfügig. Dies deutet auf eine irreversible Reaktion an der Elektrodenoberfläche nach der Messserie hin.

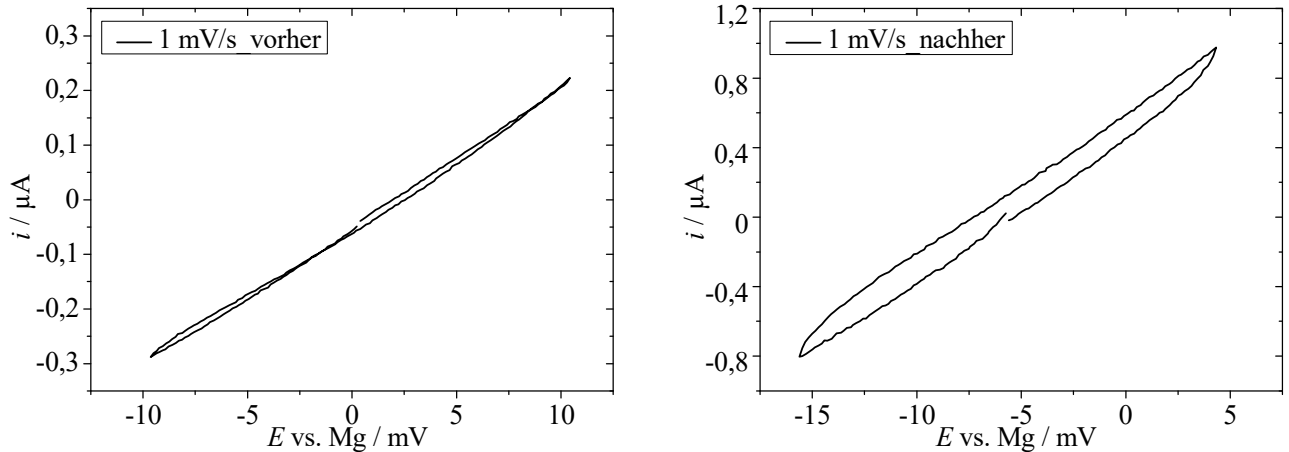


Abbildung 65: Mikropolarisationstest des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 2 mV (links) und -6 mV (rechts) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 1 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Magnesiumstreifen. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesiumstreifen. Zu Beginn einer Messserie (links). Am Ende einer Messserie (rechts).

0,4 M MACC/Diglyme und 0,4 M MACC/DME

In den Abbildungen 66 und 67 sind die Mikropolarisationstests der beiden 1:1 MACC-Elektrolyten in Diglyme bzw. DME dargestellt. In der linken Abbildung ist der Stromverlauf zu Beginn einer Messserie, auf der rechten Seite der am Ende einer Messserie dargestellt. Im Diglyme-Elektrolyten kann kaum eine Hysterese beobachtet werden. Das Gleichgewichtspotential ändert sich auch hier wieder.

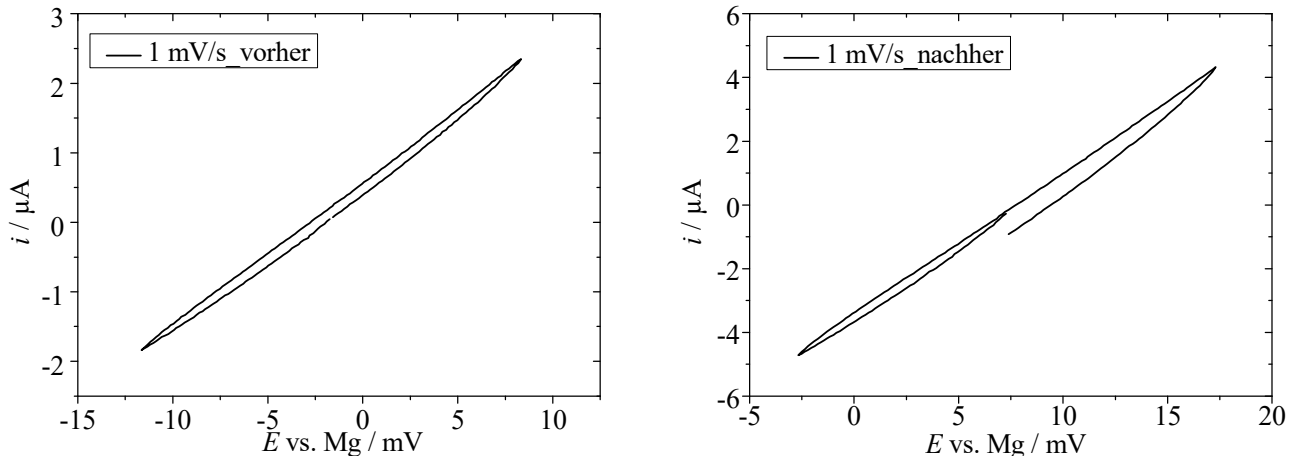


Abbildung 66: Mikropolarisationstest des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen -2 mV (links) und 7 mV (rechts) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 1 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Magnesiumstreifen. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesiumstreifen. Zu Beginn einer Messserie (links). Am Ende einer Messserie (rechts).

Beim DME-Elektrolyten kann man sowohl zu Beginn, als auch am Ende einer Messserie eine Hysterese und eine Veränderung des Gleichgewichtspotentials beobachten. Dies deutet wie beim APC-Elektrolyten auf eine irreversible Reaktion an der Elektrodenoberfläche hin. Die Hysterese könnte durch die elektrochemische Abscheidung von Aluminium hervorgerufen werden, welches bei einem deutlichen positiveren Potential abgeschieden werden kann (vgl. Abschnitt 5.1.1.1).

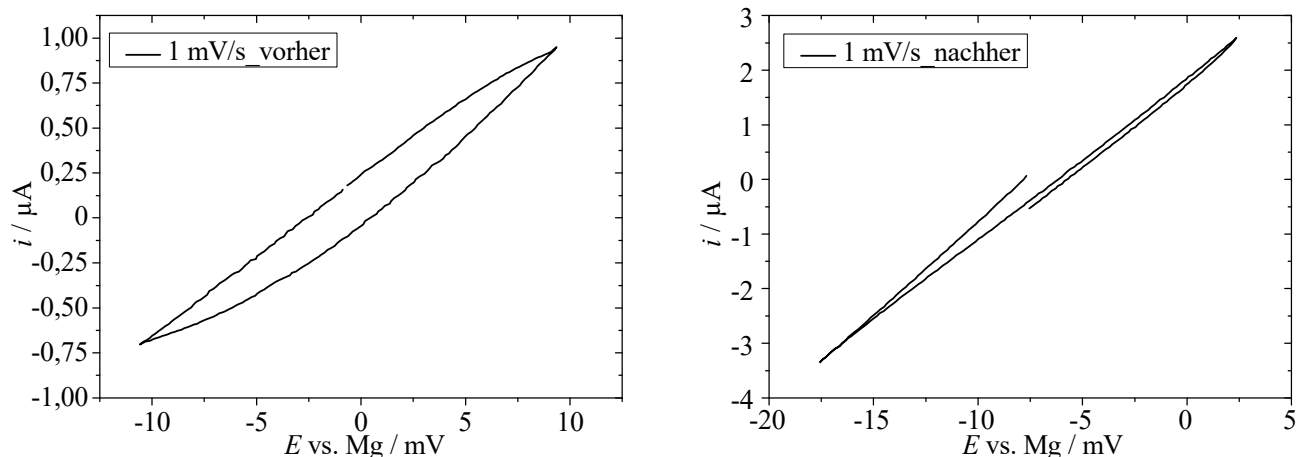


Abbildung 67: Mikropolarisationstest des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen -1 mV (links) und -8 mV (rechts) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 1 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Magnesiumstreifen. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesiumstreifen. Zu Beginn einer Messserie (links). Am Ende einer Messserie (rechts).

0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃:PhMgCl/THF-Elektrolyt

In Abbildung 68 ist der Mikropolarisationstests des 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃:PhMgCl/THF-Elektrolyten dargestellt. In der linken Abbildung ist der Stromverlauf zu Beginn einer Messserie, auf der rechten Seite der am Ende einer Messserie dargestellt. In diesem Elektrolyten kann keine Hysterese beobachtet werden. Das Gleichgewichtspotential ist nach der Messserie ebenfalls unverändert. Dies bekräftigt die Annahme, dass Aluminium die Referenzelektrode nachteilig beeinflusst. Die Magnesiumreferenzelektrode sollte daher nur in Verbindung mit einem internen Standard verwendet werden.

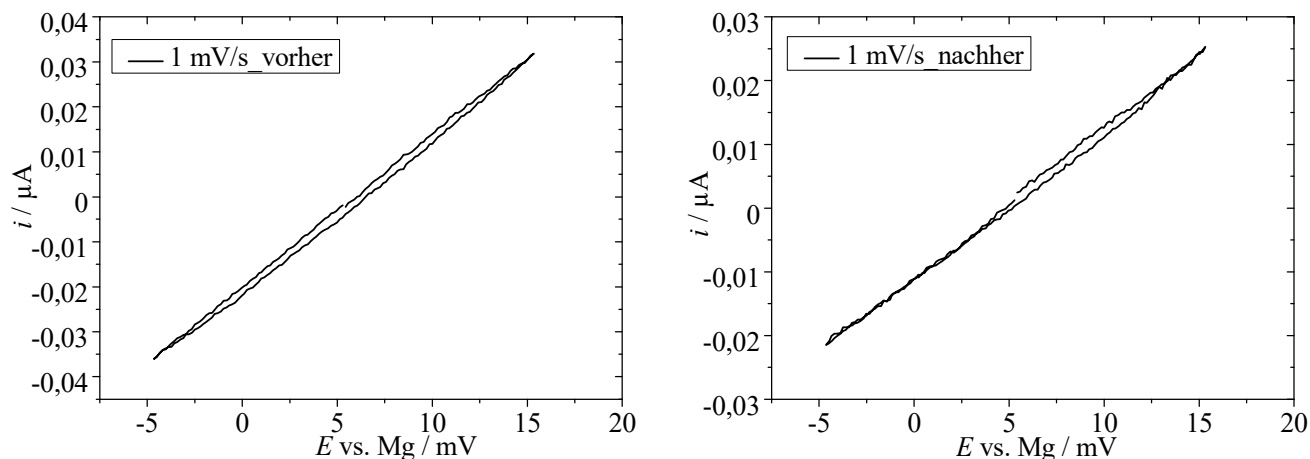


Abbildung 68: Mikropolarisationstest des 0,25 M 1:3 Borat/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 5 mV (links) und 5 mV (rechts) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 1 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Magnesiumstreifen. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesiumstreifen. Zu Beginn einer Messserie (links). Am Ende einer Messserie (rechts).

4.5.3 Bestimmung des unkompensierten Widerstands R_u der Elektrolyte

4.5.3.1 Bestimmung mit der chronopotentiometrischen Methode

Zur Bestimmung des unkompensierten Widerstands im APC-Elektrolyten wurde die chronopotentiometrische Methode verwendet (Abbildung 69). (vgl. Abschnitt 3.3.2).

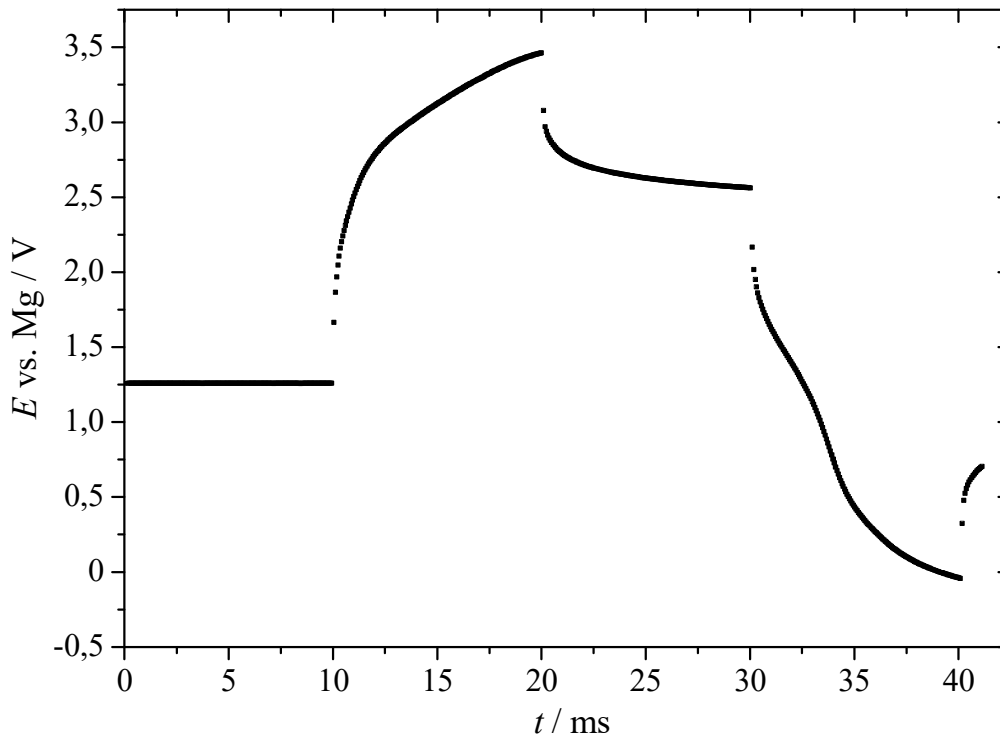


Abbildung 69: Potential-Zeit-Diagramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Tabelle 12: Bestimmung von R_u im APC-Elektrolyten anhand der chronopotentiometrischen Methode.

$E_{\text{ein}} - E_{\text{aus}} / \text{V}$	I / A	R_u / Ω
385×10^{-3}	1×10^{-3}	385
-368×10^{-3}	-1×10^{-3}	368

4.5.3.2 Bestimmung aus der Leitfähigkeit

Aus der Leitfähigkeit und einem Elektrodenabstand von 1 mm bzw. 0,5 mm wurden die Werte von 533 Ohm und 266 Ohm berechnet. Wird die Elektrode in diesem Bereich platziert, ergibt sich somit ein mittlerer Wert von 392 Ohm.

4.5.3.3 Bestimmung aus einer Impedanzmessung

Das Nyquistdiagramm der Impedanzmessungen im APC-Elektrolyten beim Ruhepotential von 1,726 V im Frequenzbereich von 10 mHz bis 10 kHz ist in Abbildung 70 und das zugehörige Bodediagramm in Abbildung 71 dargestellt. Der Achsenschnitt bei einer Frequenz von 10 kHz welcher dem unkompenzierten Widerstand entspricht, beträgt 430 Ohm. Der hohe Widerstand und der Verlauf der Messkurve deuten auf eine Passivierung der Oberfläche hin, welche durch einen zusätzlichen Kondensator in Serie zur Metallelektrode beschrieben werden kann. Dies zeigt sich auch durch eine Phasenverschiebung von beinahe -90° , was charakteristisch für einen Kondensator ist.

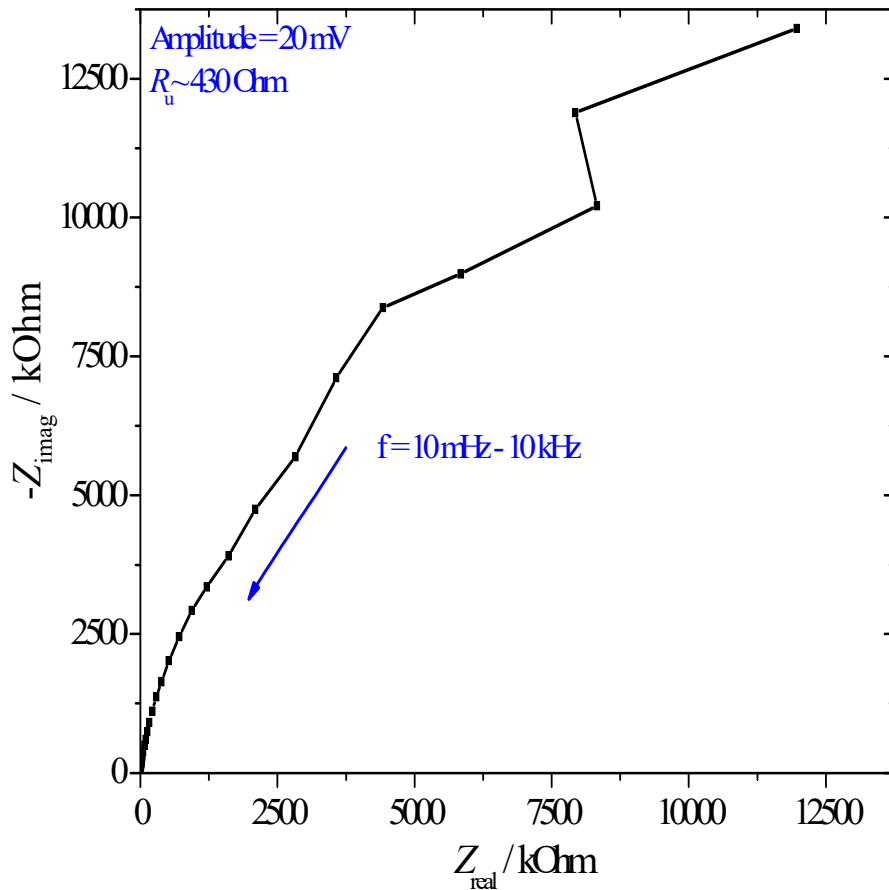


Abbildung 70: Nyquistdiagramm der Impedanzmessung im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten im Frequenzbereich 10 mHz – 10 kHz und einer Amplitude von 20 mV beim Ruhepotential von 1,726 V. Der Achsenschnitt bei einer Frequenz von 10 kHz beträgt 430 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

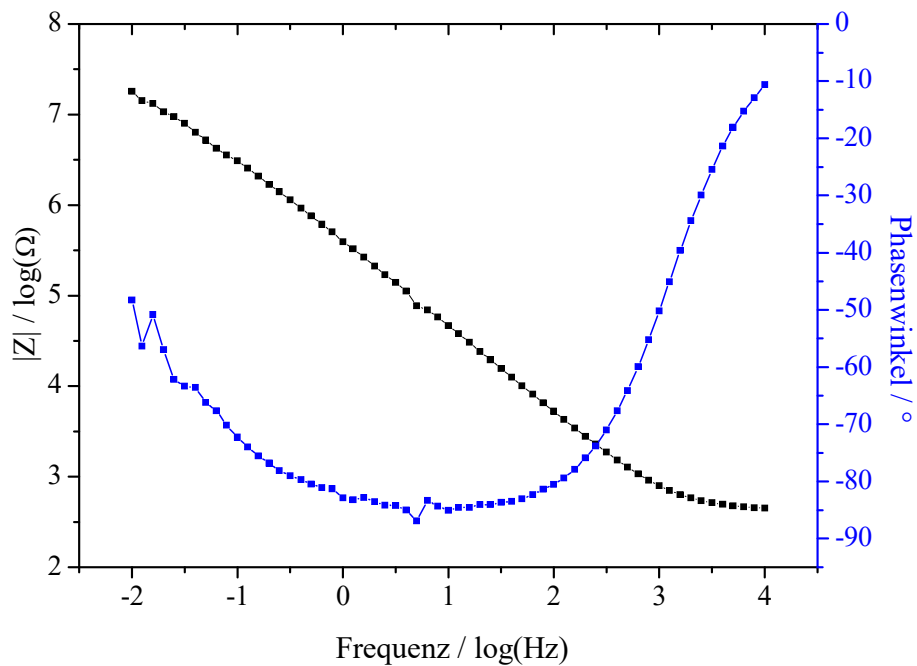


Abbildung 71: Bodediagramm der Impedanzmessung im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

4.5.3.4 Berechnung des R_u der Elektrolyte

Da der berechnete unkompenzierte Widerstand anhand der drei Methoden in der gleichen Größenordnung liegt (377 Ohm, 399 Ohm und 430 Ohm), wurde für die Berechnung der übrigen Elektrolyte die Berechnung aus der Leitfähigkeit verwendet. Für einen Abstand der Referenzelektrode im Bereich von 0,5 – 1 mm ergeben sich die nachfolgenden Werte für den mittleren unkompenzierten Widerstand (Tabelle 13).

Tabelle 13: Bestimmung von R_u aus der Leitfähigkeit.

Elektrolyt	R_u / Ω
0,25 M 1:3 B(C ₆ F ₅) ₃ -PhMgCl/THF	426 Ohm
1:1 0,4 M MACC/DME	180 Ohm
1:1 0,4 M MACC/Diglyme	306 Ohm
2:1 0,5 M Mg(TFSI) ₂ -MgCl ₂ /Diglyme	354 Ohm
0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ -AlCl ₃ /Diglyme	365 Ohm
0,25 M 1:2 AlCl ₃ -PhMgCl/THF	552 Ohm
0,4 M 1:2 AlCl ₃ -PhMgCl/THF	399 Ohm

4.5.3.5 Kompensation des unkompenzierten Widerstands

Abbildung 72 zeigt die cyclischen Voltammogramme im 0,4 M 1:2 APC/THF-Elektrolyten an einer Platinelektrode ohne *iR-Drop*-Korrektur (schwarz) und mit einer Korrektur in der Höhe von 400 Ohm während der Messung (blau) im Vergleich zur nachträglichen Korrektur (rot) (1. 75).

$$E_{\text{gemessen}} = E_{\text{tatsächlich}} + iR_u \rightarrow E_{\text{tatsächlich}} = E_{\text{gemessen}} - iR_u \quad (1. 75)$$

Durch die nachträgliche Korrektur verändert sich die Spannungsvorschubgeschwindigkeit, da bei höheren Strömen das tatsächliche Potential kleiner ist als das gemessene (Abbildung 73). Der Potentialbereich der Messung verringert sich daher im kathodischen Scan von -1,00 Volt auf -0,37 Volt und im anodischen Scan von 3,20 Volt auf 3,17 V. Vergleicht man die nachträgliche Korrektur, mit der Korrektur während der Messung, so ist der Kurvenverlauf bis zum Umkehrpotential vergleichbar. Wird jedoch der *iR-drop* während der Messung kompensiert, entspricht der gemessene Wert dem tatsächlichen und die Spannungsvorschubgeschwindigkeit bleibt konstant.

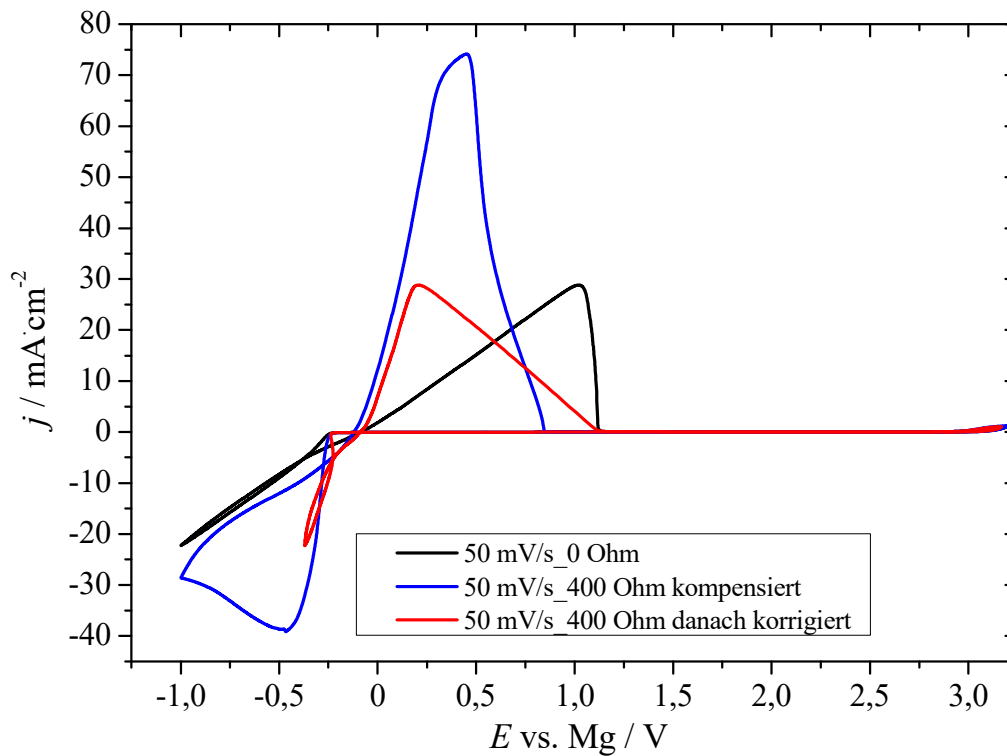


Abbildung 72: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 1,706 V (rot, schwarz) und 1,588 V (blau) bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Schwarz: 0 Ω . Rot: 400 Ω nachträglich korrigiert. Blau: 400 Ω kompensiert.

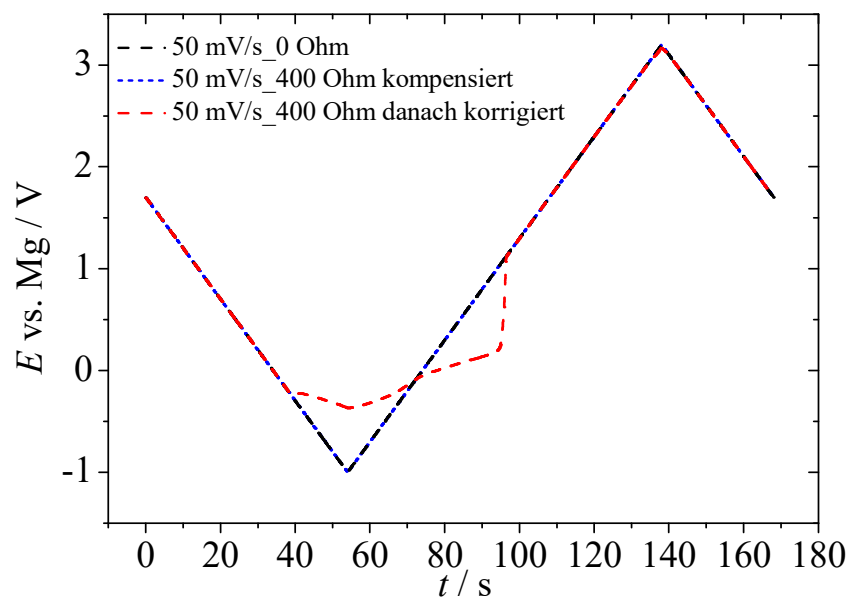


Abbildung 73: Potential-Zeit-Verlauf der cyclischen Voltammogramme aus Abbildung 72.

4.6 Halbzellenversuche

4.6.1 Aufbau

Für die Konstantstromuntersuchungen der Anodenmaterialien wurden spezielle Batterieglasszellen mit einer Höhe von ungefähr 10 cm und einem Fassungsvermögen von

circa 15 ml an Elektrolyt verwendet (Abbildung 74). In den drei Kammern in Serie wurden die Magnesiumlegierungen positioniert. Die mittlere Elektrode entspricht dabei der Arbeitselektrode. Zu den beiden Oberflächen der Arbeitselektrode zugewandt, befindet sich je eine Gegenelektrode mit identischer Fläche, um eine homogene Stromdichteverteilung sicherzustellen. Als Referenzelektrode wurde ein Magnesiumstreifen verwendet. Die Batterien wurden in der Glovebox assembliert, wobei die Elektroden kurz zuvor in der Glovebox poliert wurden, um eine frische Oberfläche zu generieren. Die Legierungen wurden aus einem Blech mit einer Dicke von ungefähr 600 μm ausgestanzt. Der Durchmesser beträgt 12 mm. Die daraus resultierende Elektrodenoberfläche beträgt 2,3 cm^2 .



Abbildung 74: Batterieglaszellen (links). Elektrodenhalterung mit ausgestanzter Elektrode (rechts).

4.6.2 Galvanostatische Cyclisierung

Die Messungen wurden in einem Potentialbereich von $\pm 1,0$ Volt bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von $50 \mu\text{V/s}$ durchgeführt. Nach 5 Cyclen wurde der anodische Potentialbereich auf 1,5 Volt erhöht, um die Legierungen entsprechend aufzulösen. Nach weiteren 5 Cyclen wurde der Elektrolyt mittels ICP-OES auf die jeweiligen Bestandteile der Legierung untersucht.

Die galvanostatischen Untersuchungen wurden bei einer Stromdichte von $0,15 \text{ mA/cm}^2$ und 1 mA/cm^2 beginnend in positiver Richtung durchgeführt. Die Auflöse- bzw. Abscheidezeit wurde so gewählt, dass ungefähr $3 \mu\text{m}$ der Legierung aufgelöst wurden (1. 76) - (1. 79).

$$it = nzF \quad (1.76)$$

$$V = 2(r^2\pi h) \quad (1.77)$$

$$h = \frac{Mit}{zF\rho 2(r^2\pi)} \quad (1.78)$$

z = Anzahl der übertragenen Elektronen

$$m = \rho V (V_{\text{Zylinder}} = r^2\pi h)$$

$$M_{\text{(Magnesium)}} = 24,3050 \text{ / g mol}^{-1} [101]$$

$$\rho(\text{Mg}) = 1,738 \text{ / g cm}^{-3} [101]$$

$$F = 96485 \text{ / As mol}^{-1}$$

$$j = i/A = i/2(r^2\pi) \text{ / A cm}^{-2}$$

$$A_{\text{Elektrode}} = 2,3 \text{ cm}^2$$

$$r = 0,6 \text{ cm}$$

$$h (\mu\text{m}) = 0,725 \left(\mu\text{m} \frac{\text{cm}^2}{\text{As}} \right) * t (\text{s}) * j (\text{A/cm}^2) \quad (1.79)$$

$$t_{0,15} (h \approx 3 \mu\text{m}; j = 0,15 \text{ mA/cm}^2) = 27540 \text{ s} = 7,65 \text{ h} = 15 \text{ h } 18 \text{ min/Cyclus}$$

$$t_1 (h \approx 3 \mu\text{m}; j = 1 \text{ mA/cm}^2) = 4071 \text{ s} = 1,13 \text{ h} = 2 \text{ h } 8 \text{ min/Cyclus}$$

Insgesamt wurden im ersten Versuch 5 Cyclen und im zweiten Versuch 10 Cyclen durchgeführt.

4.7 Magnesiumionenbatterie

4.7.1 Herstellung des Kathodenmaterial Mo_6S_8

Die Herstellung der Chevrel-Phase Mo_6S_8 erfolgte mittels Salzschnmelze-Synthese durch Christian Lenardt und Colin God. Dabei reagieren stöchiometrische Mengen der Edukte: MoS_2 , CuS und Molybdän in KCl unter Inertgasatmosphäre (Argon) für 60 Stunden bei 850°C . Anschließend wird das Kupfer durch Spülen mit O_2 in einer Lösung von $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ für 7 h (*leaching*) aus der Verbindung entfernt [102,103]. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm der hergestellten Chevrel-Phase im Vergleich zum ICSD-Standard (#76372, Mo_3S_4) ist in Anhang 6 dargestellt und zeigt die erfolgreiche Synthese des Materials.

4.7.2 Elektrodenherstellung

Für die Herstellung von 1 g einer Suspension (*Slurry*) wurden zuerst 0,08 g des Binders Polyvinylidendifluorid ($w_{\text{PVDF}} = 8 \%$) in 3,6 g *N*-Methyl-2-pyrrolidon für 4 h gelöst. Nachdem der Binder gelöst war, erfolgte die Zugabe von 0,12 g des Leitfähigkeitsrußes ($w_{\text{Super P}} = 12 \%$). Danach erfolgte die Zugabe von 0,8 g des Aktivmaterials Mo_6S_8 ($w_{\text{Mo}_6\text{S}_8} = 80 \%$). Der Slurry wurde über Nacht (18 h) gerührt.

Als Stromableiter für das Kathodenmaterial wurde Kupfer verwendet. Der Slurry wurde mithilfe einer Rakel (Höhe = $90 \mu\text{m}$) auf die 10 cm breiten Folien aufgetragen und über Nacht im Trockenschrank bei 60°C getrocknet (Abbildung 75).

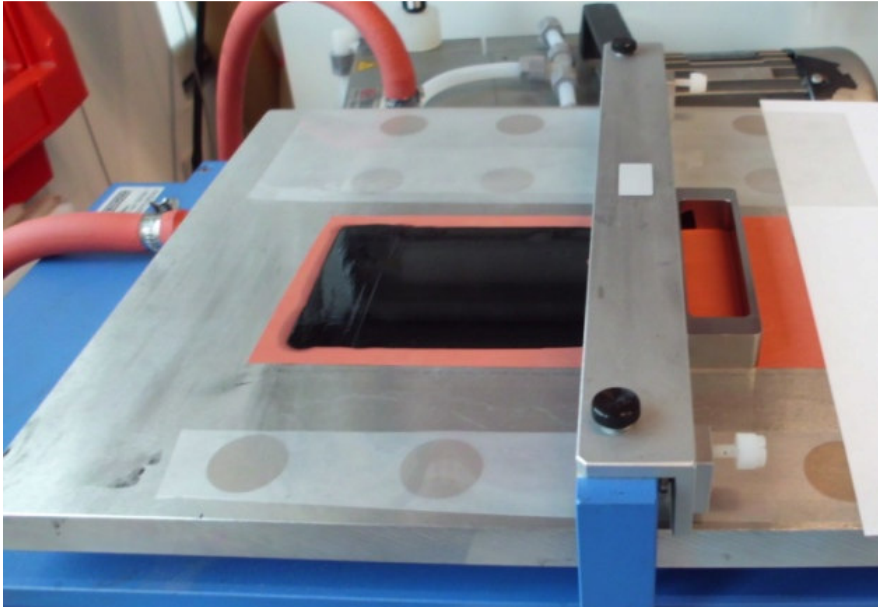


Abbildung 75: Auftraktieren des Slurrys auf eine Kupferfolie mithilfe einer Rakel (Model 360, Quadruple Film Applicator, Erichsen) und einer Applikationsmaschine (Coatmaster 509 MC, Erichsen).

Aus dem getrockneten Kathodenmaterial wurden kreisrunde Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt, im Vakuum über Nacht getrocknet und in die Glovebox eingeschleust. Als Anoden wurden ebenfalls kreisrunde Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm aus Magnesium oder den Magnesiumlegierungen verwendet. Für die Referenzelektrode wurde ebenfalls Magnesium mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet.

4.7.3 Swagelok®-Zelle in T-Form

Abbildung 76 zeigt eine Swagelok®-Zelle in T-Form. Die dunkelgrauen Stempel stellen über Federn den elektrischen Kontakt über isolierte Stromableiter (braun) zu den Elektroden her. Die Stempel sind durch eine Mylar®-Folie vom Edelstahlgehäuse elektrisch isoliert. Bei der Assemblierung der Zelle wird zuerst auf der rechten Seite der Stempel für die Gegenelektrode eingesetzt und fixiert. Danach wird die Gegenelektrode (Mg oder Mg-Legierung) eingesetzt. Auf die Gegenelektrode kommen 6 Lagen des Separators (FS 2109), welcher mit ungefähr 100 µl Elektrolyt getränkt ist. Danach wird nacheinander die Kathode, der Stromableiter, die Feder und der Stempel eingesetzt und mit mäßigem Druck fixiert. Die Mylar®-Folie besitzt an der Oberseite eine Öffnung mit 6 mm Durchmesser. Hier werden nun über die obere Öffnung der Swagelok®-Zelle 3 Lagen mit Elektrolyt getränkter Separator, die Referenzelektrode, ein Stromableiter und eine Feder mit dem Stempel fixiert. Der Kontaktbereich der Elektroden ist im Insert vergrößert dargestellt.

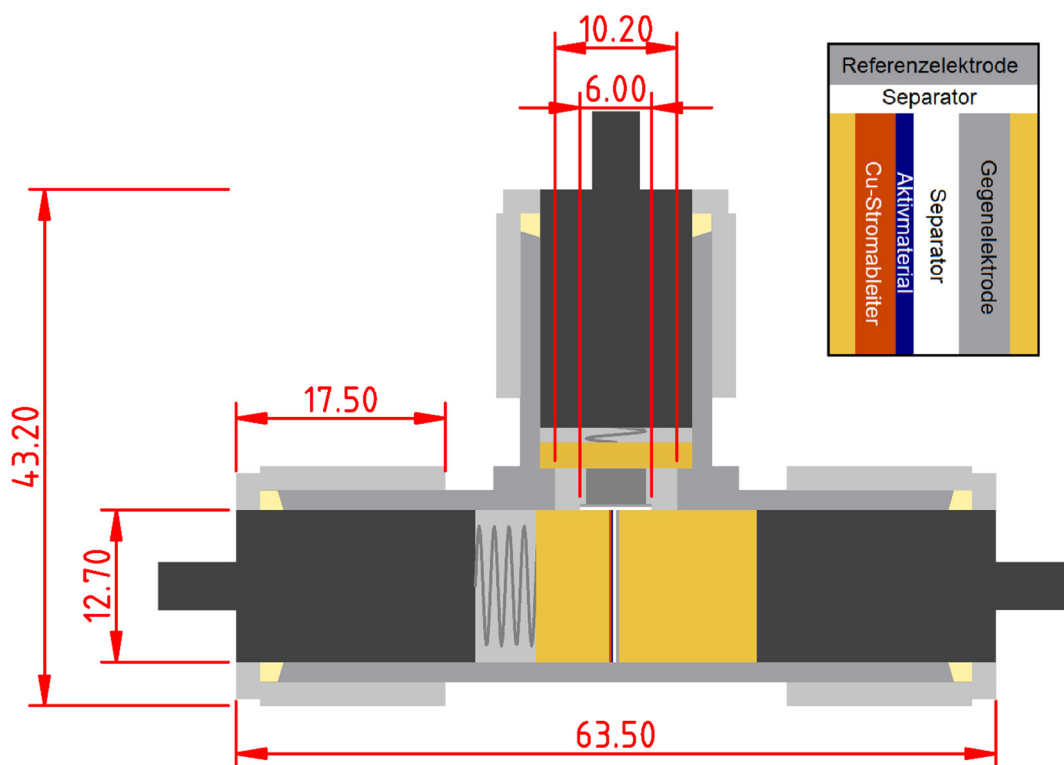


Abbildung 76: Abmessungen und Aufbau einer Swagelok®-Zelle in T-Form. Das Insert zeigt die vergrößerte Darstellung des Kontaktbereiches der Elektroden.

4.7.4 Vollzellenversuche

Mit den folgenden Elektrolyten wurden im Bereich 0,5 V/1,5 V gegen Magnesium Vollzellen mit der Chevrelkathode und Magnesium als Gegenelektrode und Referenzelektrode assembliert: 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme, 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF, 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme, 0,4 M 1:2 AlCl₃-PhMgCl/THF, 0,4 M 1:1 MACC/DME und 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug 25 μV/s.

Weiters wurden mit den drei Legierungen MgGd, MgZn und MgGdZn als Gegenelektroden mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Referenzelektrode Vollzellen gebaut. Die Vollzellen wurden im Bereich 0,5 V/1,5 V gegen Magnesium mithilfe der cyclischen Voltammetrie bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 25 μV/s im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten untersucht. Anschließend wurden die Zellen galvanostatisch mit einem Strom in der Höhe von 4 μA cyclisiert. Als Umschaltpotential bei der Einlagerung ($I < 0$) wurde 0,5 Volt vs. Mg oder 12 Stunden gewählt und bei der Auslagerung ($I > 0$) 1,5 Volt vs. Mg oder 12 Stunden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 APC-Elektrolyte

5.1.1 Elektrochemie

5.1.1.1 0,4 M/0,25 M 1:2 APC/THF-Elektrolyt

Platinscheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 77 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,21 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,09 V, die Keimbildungs-Überspannung 120 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,2 V (vgl. Abschnitt 3.3.3.4). Die Oxidationsstabilität stimmt sehr gut mit den thermodynamischen Werten aus den HOMO-LUMO-Berechnungen in der Höhe von 3,1 V für das $[\text{Ph}_4\text{Al}]^-$ -Anion überein. Wird das Potential am Umkehrpotential von -1,2 V wieder positiver, verringert sich unmittelbar der Strom. Ab -0,09 Volt wird Magnesium im Rückscan aufgelöst.

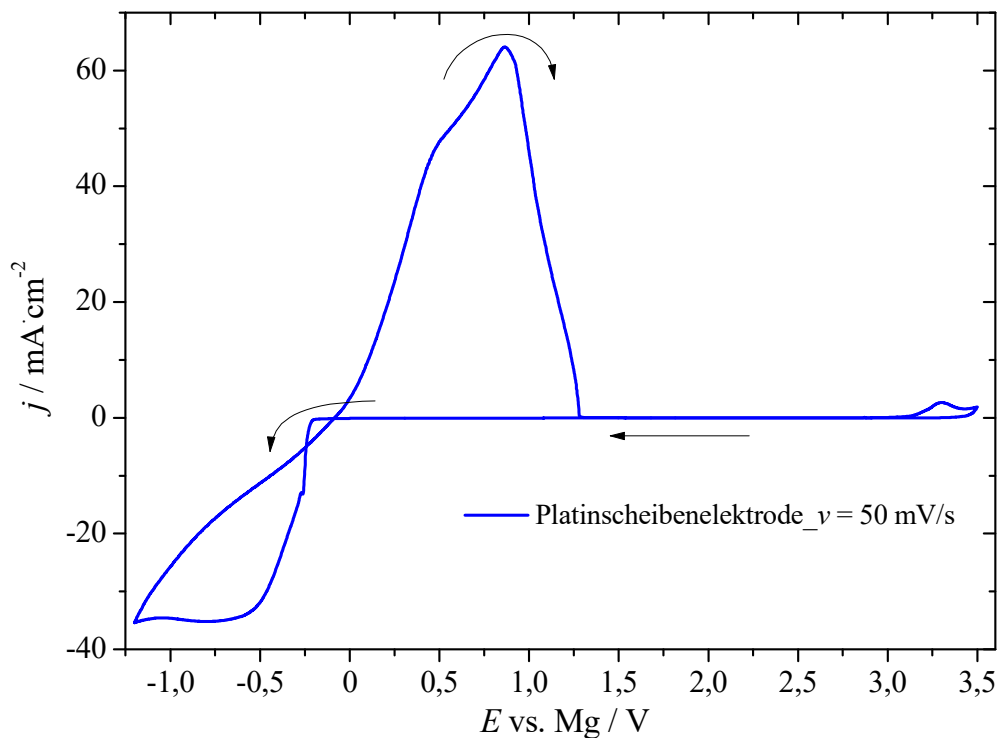


Abbildung 77: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten, beginnend beim Ruhepotential 1,518 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

In Abbildung 78 sind drei cyclische Voltammogramme bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten mit dem internen Standard Ferrocen dargestellt. Die Peakpotentialdifferenz ist kleiner 70 mV und das Formalpotential ist unabhängig von v und beträgt 2,54 V vs. Mg (Tabelle 14). Das Redoxpaar Fe^{+0} ist somit reversibel und das Formalpotential kann als zweites Referenzpotential in diesem Elektrolyten verwendet werden.

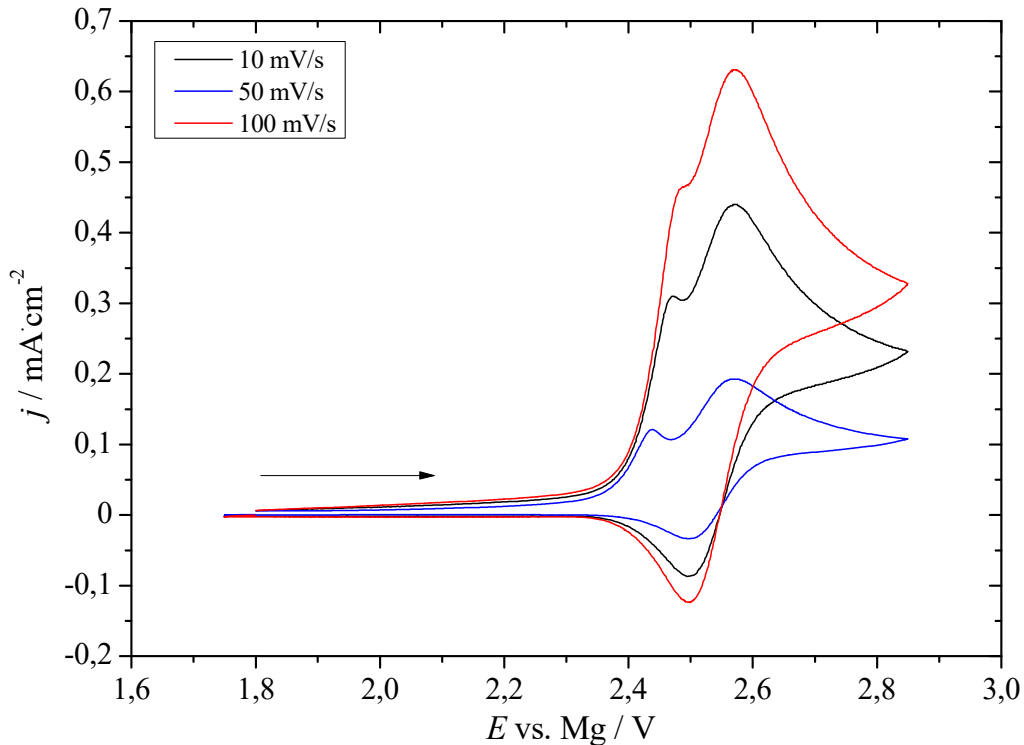


Abbildung 78: Cyclische Voltammogramme von 1 mM Ferrocen in 0,4 M APC/THF-Elektrolyt, beginnend bei den Ruhepotentialen 1,125 V (blau) 1,111 V (schwarz) und 1,119 V (rot) bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 10, 50 und 100 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 400 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. (Der anodische Oxidationspeak vor dem eigentlichen Oxidationspeak des Ferrocens bei 2,57 V stammt von Verunreinigungen im Elektrolyten, da vor der Zugabe des Ferrocens die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien getestet wurden.)

Tabelle 14: Berechnung des Formalpotentials und der Peakpotentialdifferenz von Ferrocen.

$v / \text{mV s}^{-1}$	$E_{p,a} / \text{V}$	$E_{p,c} / \text{V}$	E^0 / V	$\Delta E_p / \text{mV}$
10	2,570	2,505	2,538	65
50	2,574	2,506	2,540	68
100	2,570	2,505	2,538	65

Abbildung 79 zeigt drei cyclische Voltammogramme des APC-Elektrolyten bei unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten. Das Abscheidpotential (vgl. Abschnitt 3.3.3.3) verschiebt sich mit steigender v zu leicht negativeren Potentialen, das Gleichgewichtspotential bleibt gleich. Die Keimbildungs-Überspannung steigt dabei leicht von 120 mV auf 140 mV an.

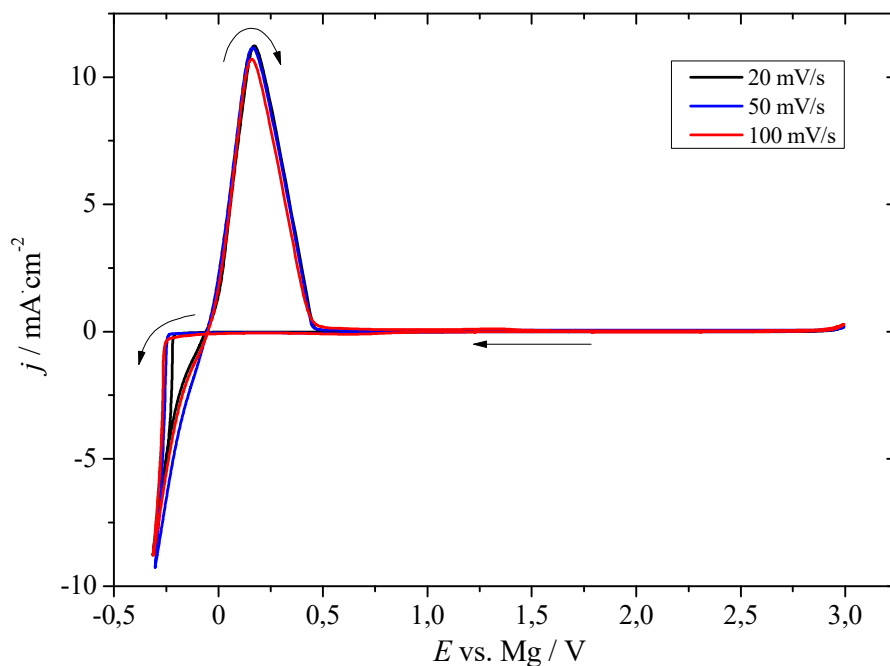


Abbildung 79: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,726 V bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 20, 50 und 100 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 80 zeigt drei aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme in einem Potentialbereich, welcher die anodische Stabilität überschreitet. Die Voltammogramme sind identisch, was darauf schließen lässt, dass keine Zersetzungsprodukte an der Oberfläche gebildet werden.

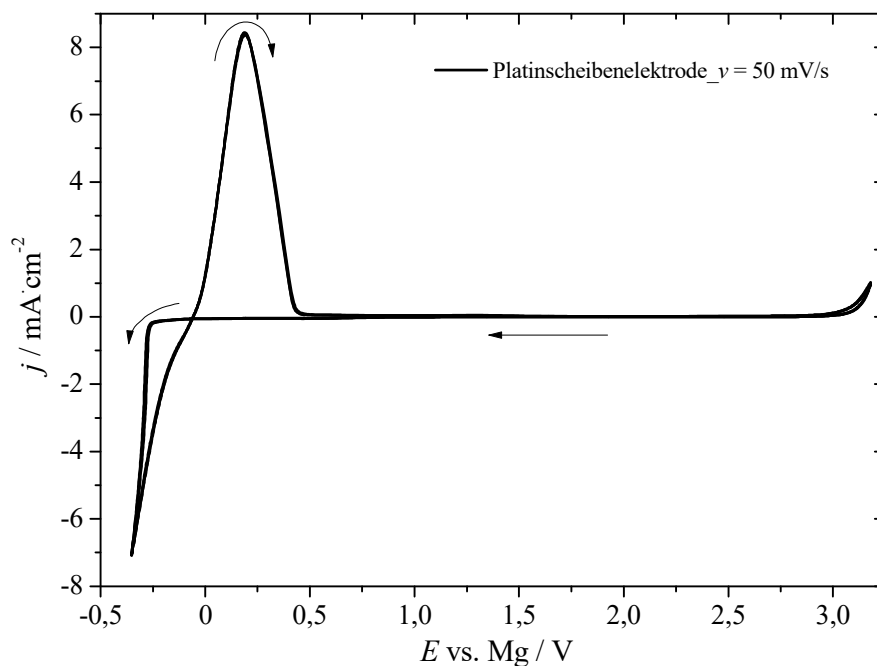


Abbildung 80: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten, beginnend beim Ruhepotential 1,908 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt sind drei aufeinanderfolgende Cyclen.

Abbildung 81 zeigt die cyclischen Voltammogramme des 0,25 M und des 0,4 M APC-Elektrolyten. Wie aus den cyclischen Voltammogrammen hervorgeht, beeinflusst die unterschiedliche Konzentration des Elektrolyten weder das Abscheidopotential noch das Gleichgewichtspotential oder die anodische Stabilität.

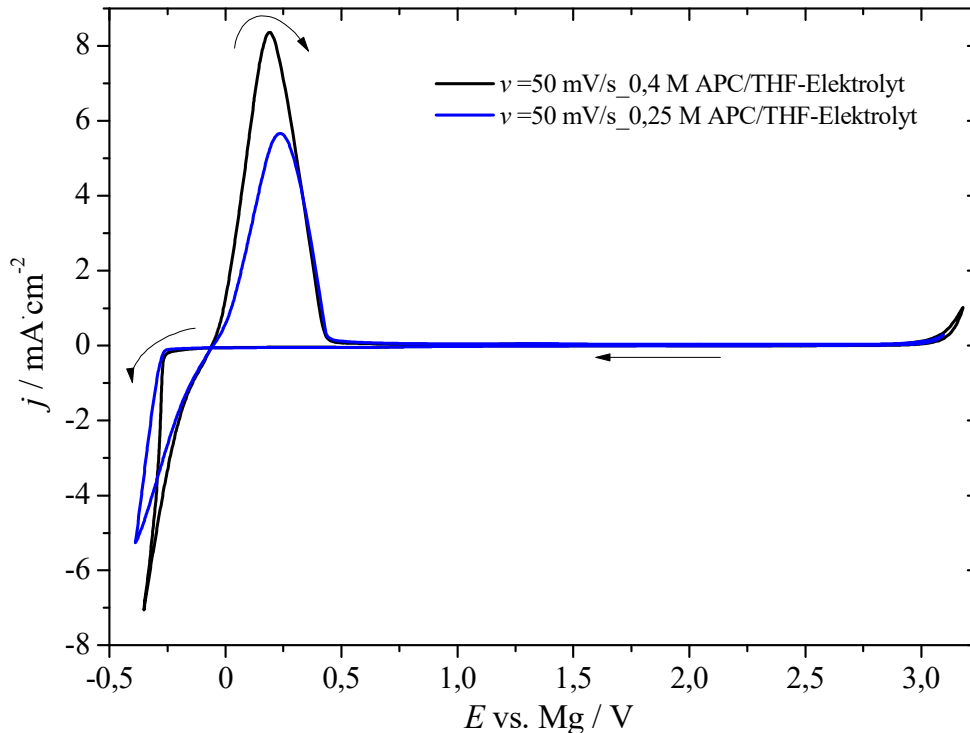


Abbildung 81: Cyclische Voltammogramme des APC/THF-Elektrolyten, beginnend bei den Ruhepotentialen 2,090 V (blau) und 1,908 (schwarz) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Die Abbildungen 82 und 83 zeigen jeweils vier von 20 cyclischen Voltammogrammen des 0,25 M und 0,4 M APC-Elektrolyten. Der jeweils erste Cyclus besitzt eine geringfügig höhere Überspannung. Die coulombsche Effizienz beträgt für den 0,25 M Elektrolyten 96 % und für den 0,4 M Elektrolyten 98 %. Die coulombsche Effizienz des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten stimmt mit dem Literaturwert von 95 % sehr gut überein. Wohingegen der Literaturwert für den 0,4 M Elektrolyten bei 100 % liegt [20]. Diesen Wert konnte jedoch die Arbeitsgruppe von *Muldoon et al.* auch nicht nach Kristallisation und Wiederauflösung der elektroaktiven Spezies bestätigen [104]. Ein möglicher Grund dafür könnte die Co-Abscheidung von Aluminium sein, welche bereits von *Aurbach et al.* beobachtet wurde [4]. In Abbildung 84 sind nochmals die beiden cyclischen Voltammogramme aus Abbildung 81 mit einem geringeren Strombereich dargestellt. Man kann deutlich einen kathodischen Peak bei 0,58 V und einen anodischen Peak bei 1,28 V beobachten, die der Aluminiumabscheidung und Auflösung entsprechen. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen ebenfalls, dass das Anion $[\text{AlCl}_4]^-$ am wenigsten stabil gegenüber der Reduktion ist.

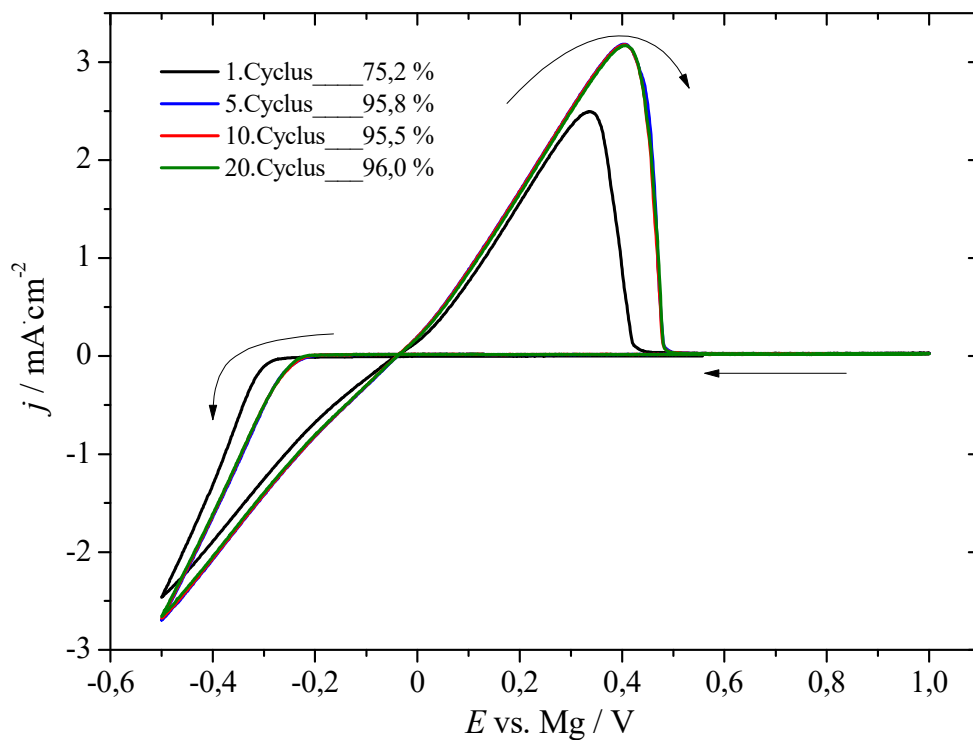


Abbildung 82: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten, beginnend beim Ruhepotential 2,027 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

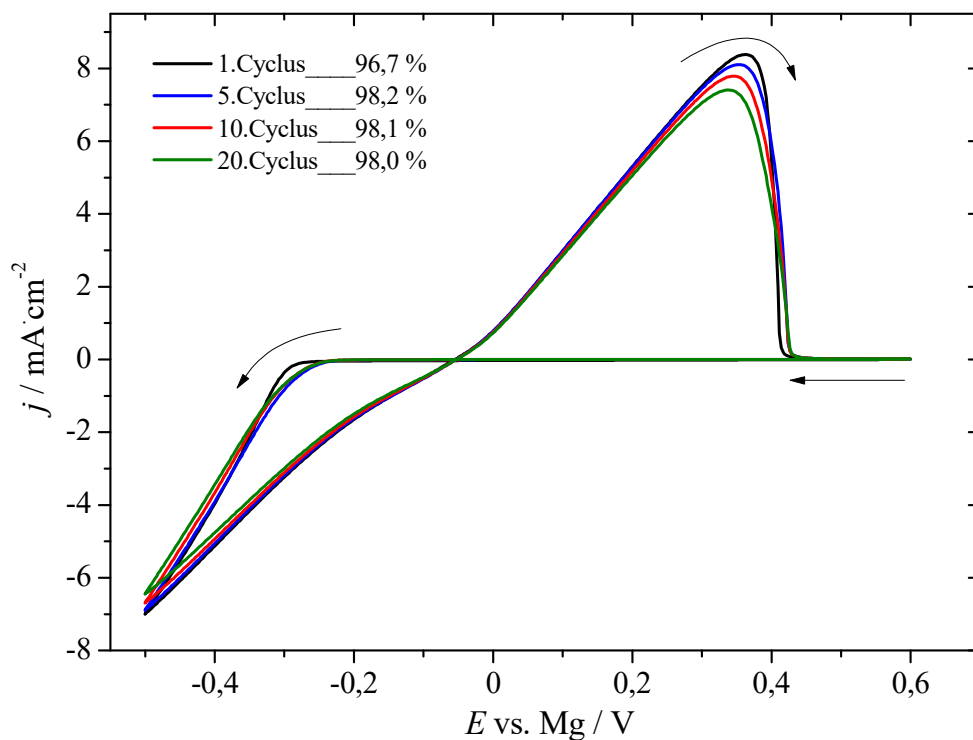


Abbildung 83: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,908 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

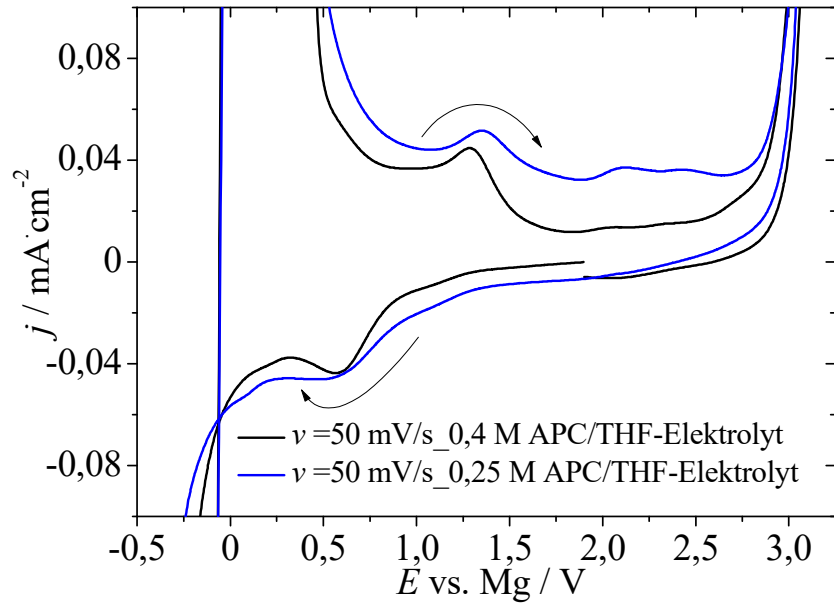


Abbildung 84: Cyclische Voltammogramme des APC/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 2,090 V (blau) und 1,908 (schwarz) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Chronoamperometrie

In Abbildung 85 sind die Transienten der Abscheidopotentiale im Bereich -0,25 V bis -0,6 Volt bis 30 Sekunden dargestellt. Abbildung 86 zeigt den Bereich bis 1 Sekunde.

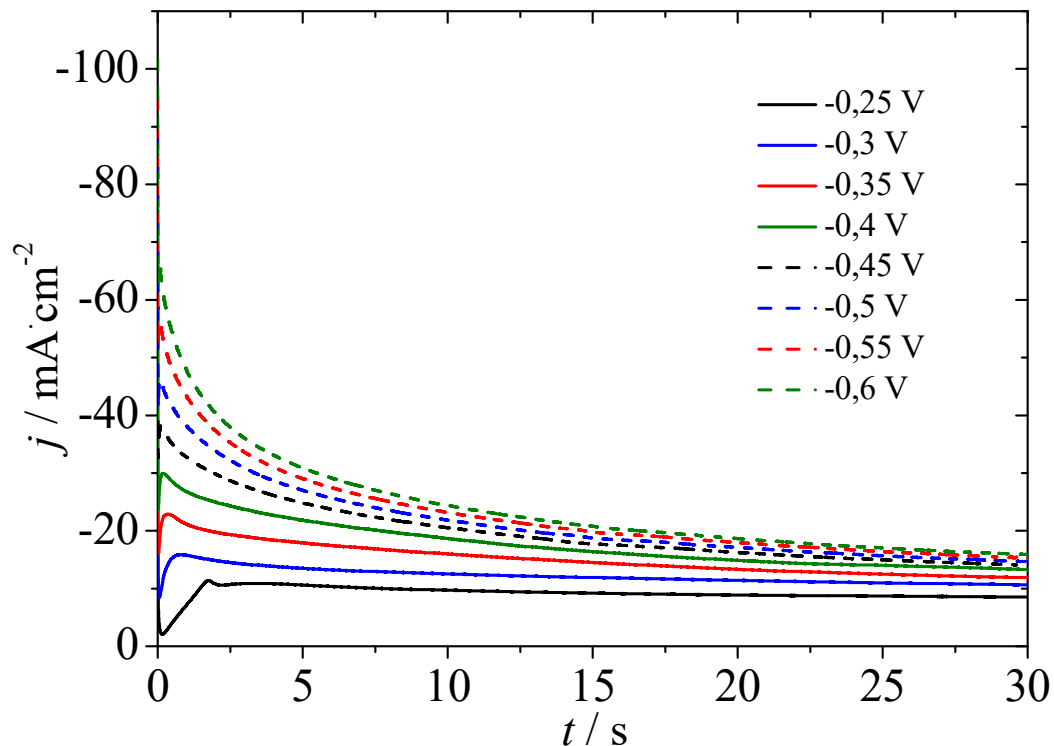


Abbildung 85: Stromdichte-Zeitdiagramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten bei den Potentialsprüngen -0,25 V bis -0,6 Volt für je 30 s mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

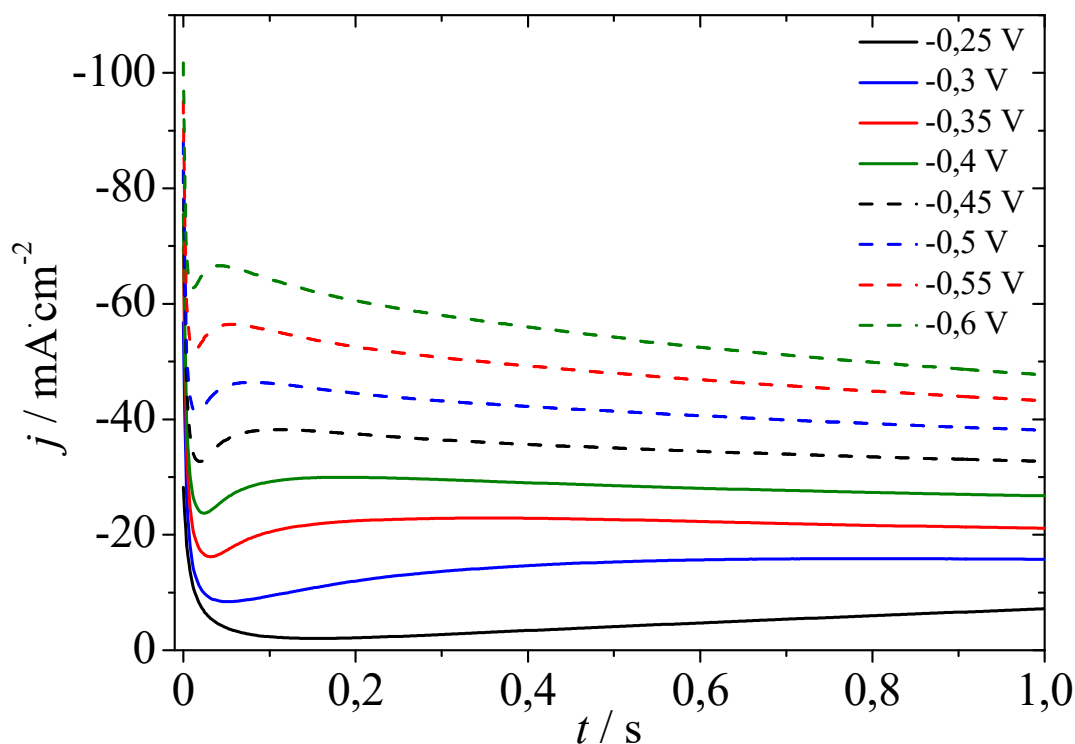


Abbildung 86: Stromdichte-Zeitdiagramme bei den Potentialsprüngen -0,25 V bis -0,6 Volt für je 1 s im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

In Abbildung 86 (z.B. Transient beim Abscheidpotential von -0,4 V) kann man sehr gut erkennen, dass zu Beginn aufgrund der Ladung der Doppelschicht der Strom am größten ist und dann stark abfällt. Durch Keimbildung und Wachstum der Metallcluster steigt der Strom anschließend wieder an, sobald die Nukleationskeime beginnen zusammenzuwachsen, wird ein Maximum durchlaufen und geht dann in einen diffusionskontrollierten Strom über (Cottrell-Verhalten). Bei zu niedrigen Überspannungen (z.B. -0,25 V) ist die Reaktion womöglich nicht diffusionskontrolliert, bei zu hohen Überspannungen kann die Keimbildung nicht mehr zeitlich aufgelöst werden.

Abbildung 87 zeigt das Cottrell-Diagramm beim Abscheidpotential -0,6 Volt. Der lineare Datenfit des Bereiches zwischen 1 Sekunde und 15 Sekunden besitzt mit 97,8 % einen hohen Korrelationskoeffizienten. Mithilfe der Cottrell-Gleichung (1. 18) wurde aus der Steigung der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies berechnet. Er beträgt $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Werte von *Benmayza et al.* welche mittels Chronocoulometrie für die gleiche elektroaktive Spezies im EtMgCl-(Et₂AlCl)₂/THF-Elektrolyten für die Konzentrationen 0,4 M und 0,2 M bestimmt worden sind, fallen niedriger aus und entsprechen $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Zum Vergleich liegt der Diffusionskoeffizient für Li⁺ im 1 M LiPF₆-Elektrolyten in der gleichen Größenordnung und beträgt $1-3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [105].

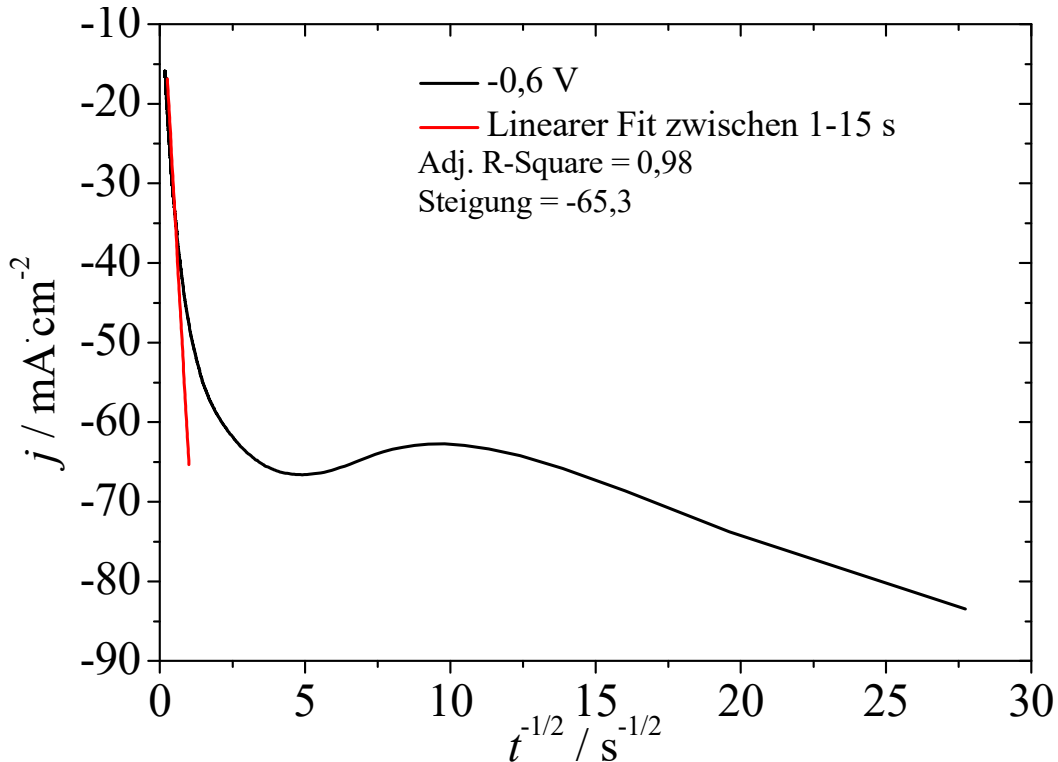


Abbildung 87: Cottrell-Diagramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten bei einem Potentialsprung auf -0,6 Volt für 30 s mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Daten wurden im Bereich 1 s bis 15 s mit Verlauf der Geraden durch den Nullpunkt gefittet.

In Abbildung 88 sind die Scharifker-Hills-Diagramme für 3-D-Wachstum (links) und 2-D-Wachstum (rechts) für verschiedene Abscheidopotentiale dargestellt. Die experimentellen Werte weichen sehr stark von den theoretischen Werten ab. Die Abscheidung von Magnesium aus dem APC-Elektrolyten basiert also weder auf unmittelbarer noch fortschreitender Keimbildung. Diese könnte auf die sehr komplexen Gleichgewichte im Elektrolyten zurückgeführt werden. Die gleichen Ergebnisse wurden von *Liu et al.* für die Magnesiumabscheidung im Elektrolyten 0,2 M 5:1 EtMgCl-[(Et)₄N][N(SO₂CF₃)₂]/THF gefunden [106].

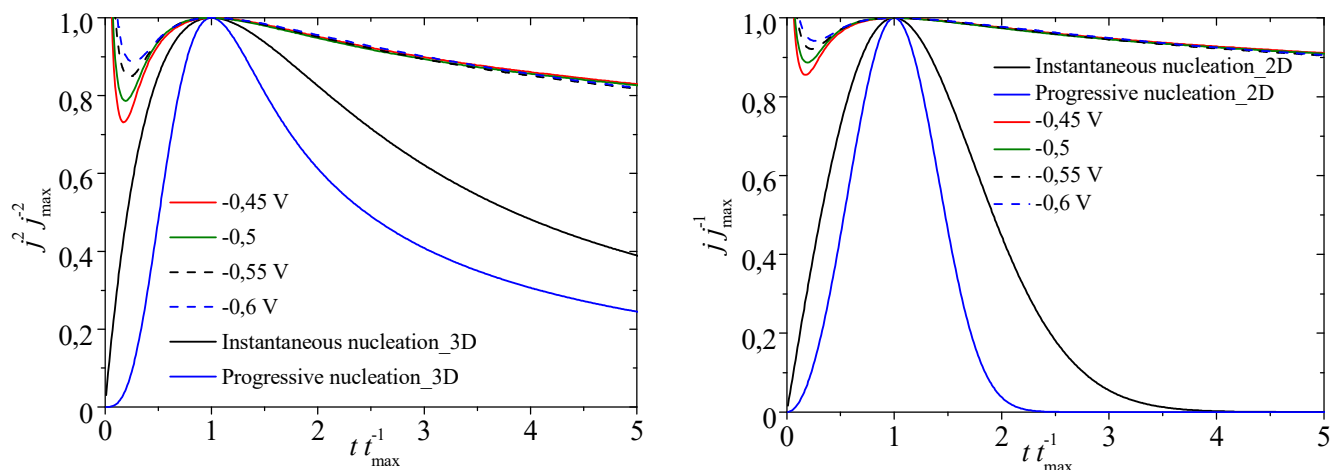


Abbildung 88: Scharifker-Hills-Diagramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten für 3-D-Wachstum (links) und 2-D-Wachstum (rechts) bei den Potentialsprüngen -0,45 V bis -0,6 V mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Rotierende Platinscheibenelektrode

Es wurde versucht, mithilfe der rotierenden Scheibenelektrode den Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies zu bestimmen. In Abbildung 89 sind die Voltammogramme bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten dargestellt. Es konnten keine Grenzströme beobachtet werden.

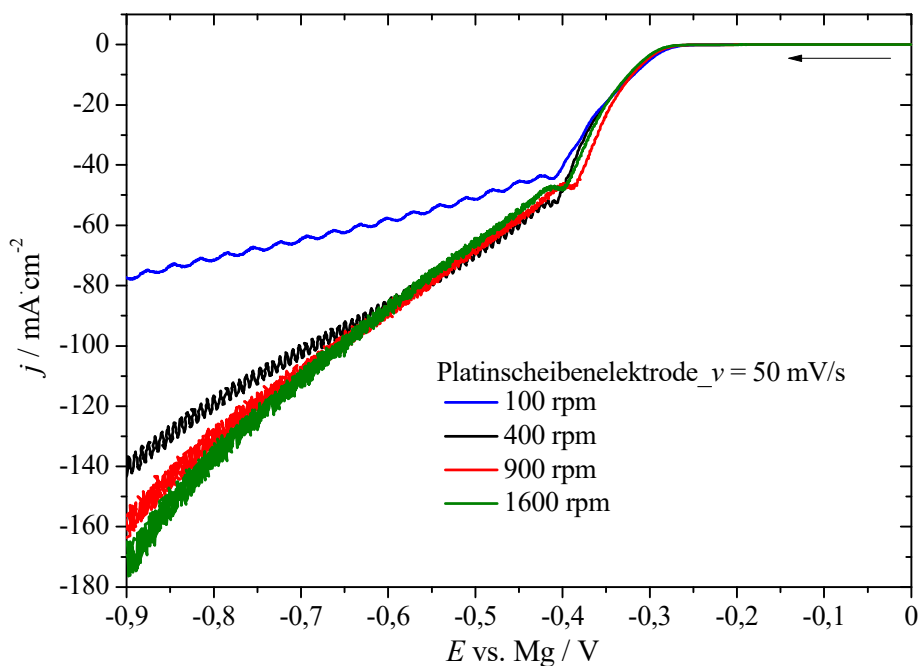


Abbildung 89: Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend bei 0 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung bei 100, 400, 900 und 1600 Umdrehungen pro Minute (rpm) mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,2 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Gold-Scheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 90 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Gold bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,15 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,08 V, die Keimbildungs-Überspannung 70 mV und die anodische Stabilität beträgt 2,9 V. Ab ungefähr -0,5 Volt ist der Strom scheinbar diffusionskontrolliert. Wird das Potential am Umkehrpotential von -1,2 V wieder positiver, verringert sich unmittelbar der Strom. Ab -0,08 Volt wird Magnesium im Rückscan aufgelöst.

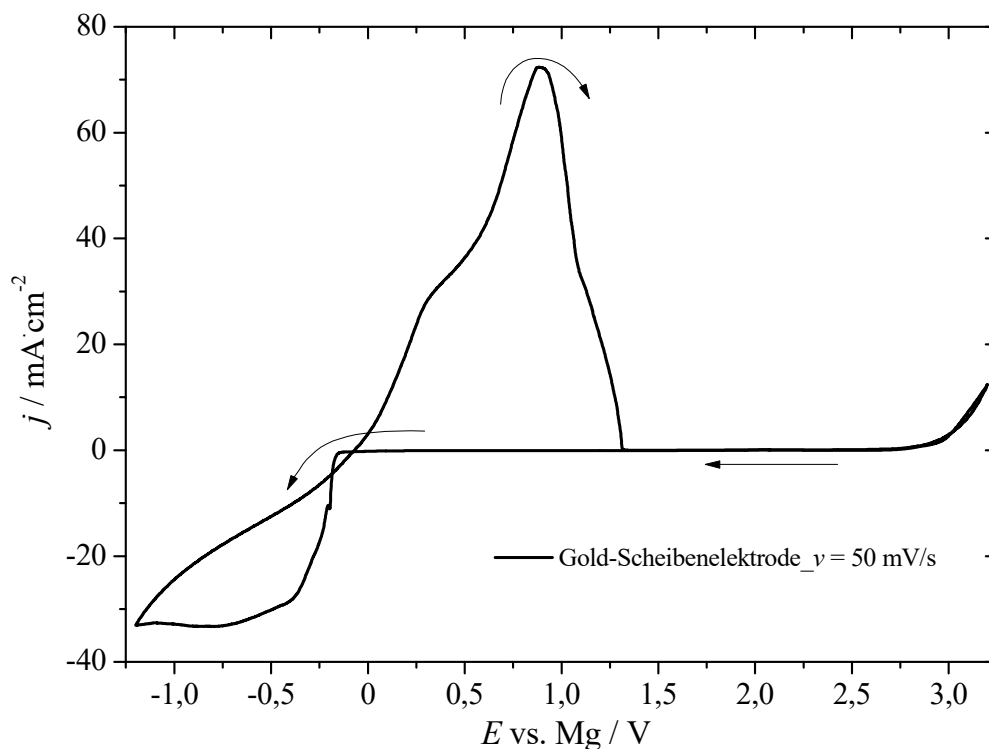


Abbildung 90: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,910 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Chronoamperometrie

In Abbildung 91 sind die Transienten der Abscheidepotentiale im Bereich -0,2 V bis -0,55 Volt bis 30 Sekunden dargestellt. Abbildung 92 zeigt den Bereich bis 1 Sekunde.

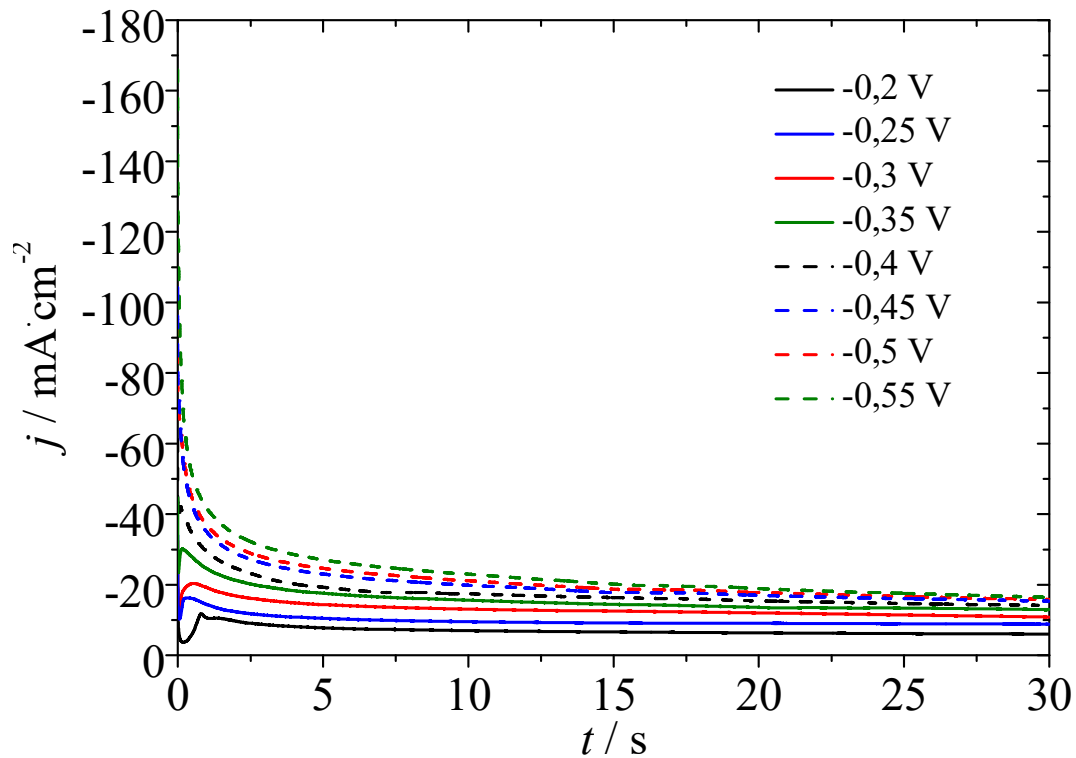


Abbildung 91: Stromdichte-Zeitdiagramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten bei den Potentialsprüngen -0,2 V bis -0,55 Volt für je 30 s mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

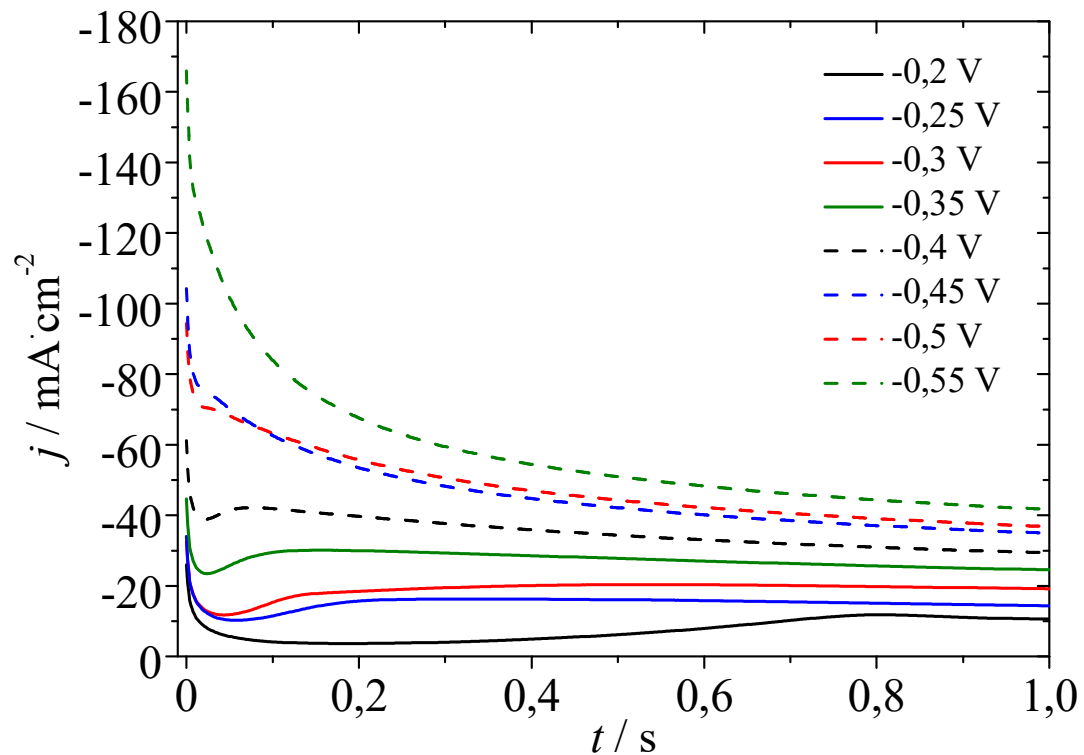


Abbildung 92: Stromdichte-Zeitdiagramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten bei den Potentialsprüngen -0,20 V bis -0,55 Volt für je 1 s mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Die Transienten haben einen ähnlichen Verlauf wie auf Platin. Bei dem Abscheidepotential von -0,55 Volt wurde wieder ein Cottrell-Diagramm erstellt (Abbildung 93). Der

Korrelationskoeffizient im Bereich 1 Sekunde bis 15 Sekunden ist mit 96,5 % ebenfalls relativ gut. Es konnte ein Diffusionskoeffizient in der Höhe von $1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit dem zuvor auf Platin bestimmten Wert in der Höhe von $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ überein.

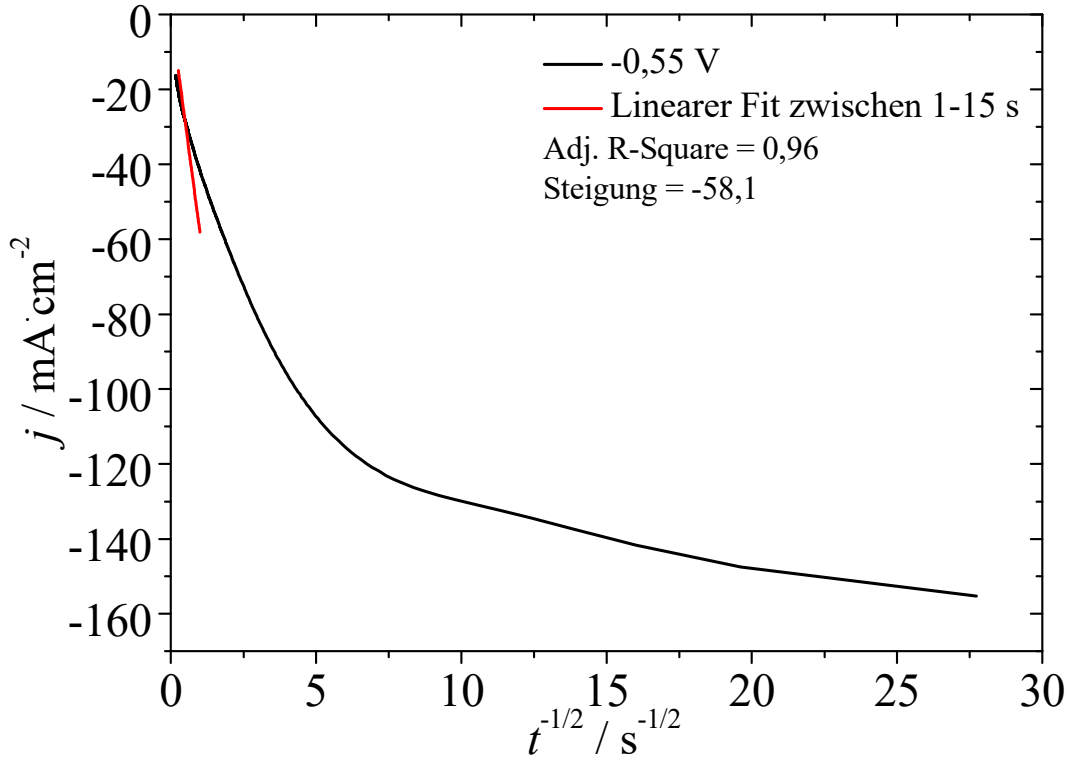


Abbildung 93: Cottrell-Diagramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten bei einem Potentialsprung auf $-0,55 \text{ Volt}$ für 30 s mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Daten wurden im Bereich 1 s bis 15 s mit Verlauf der Geraden durch den Nullpunkt gefittet.

Die Scharifker-Hills-Diagramme für 2-D und 3-D-Wachstum zeigen wie zuvor auf Platin, dass die Magnesiumabscheidung weder durch fortschreitende noch durch unmittelbare Keimbildung beschrieben werden kann (Abbildung 94).

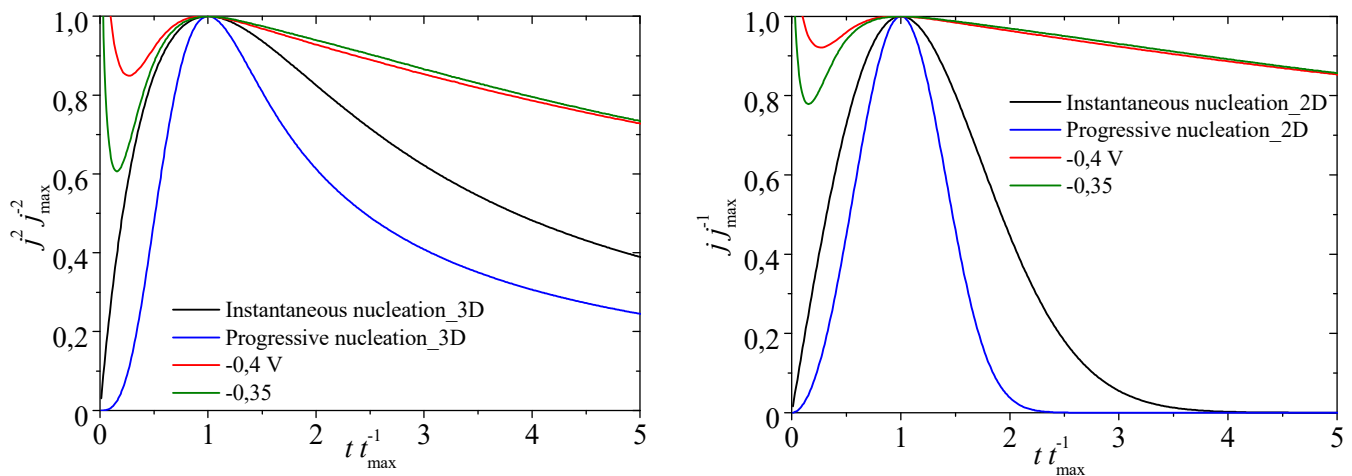


Abbildung 94: Scharifker-Hills-Diagramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten für 3-D-Wachstum (links) und 2-D-Wachstum (rechts) bei den Potentialsprüngen $-0,45 \text{ V}$ bis $-0,6 \text{ V}$ mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 95 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Glaskohlenstoff bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,26 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,07 V, die Keimbildungs-Überspannung 190 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,0 V. Im Gegensatz zu Gold und Platin fällt der Strom bei Glaskohlenstoff nach der Auflösung nicht auf null ab, sondern pendelt sich auf ein Plateau von ungefähr 0,3 mA/cm² bis zur anodischen Stabilitätsgrenze ein. Aus diesem Grund wurden mehrere Cyclen hintereinander durchgeführt (Abbildung 96). Bei jedem darauffolgenden Cyclus erhöht sich die Überspannung leicht, sodass auch der anodische Strom permanent abnimmt. Auf Glaskohlenstoff kommt es also zu einer Passivierung der Oberfläche durch die Zersetzungsprodukte außerhalb des Stabilitätsfensters.

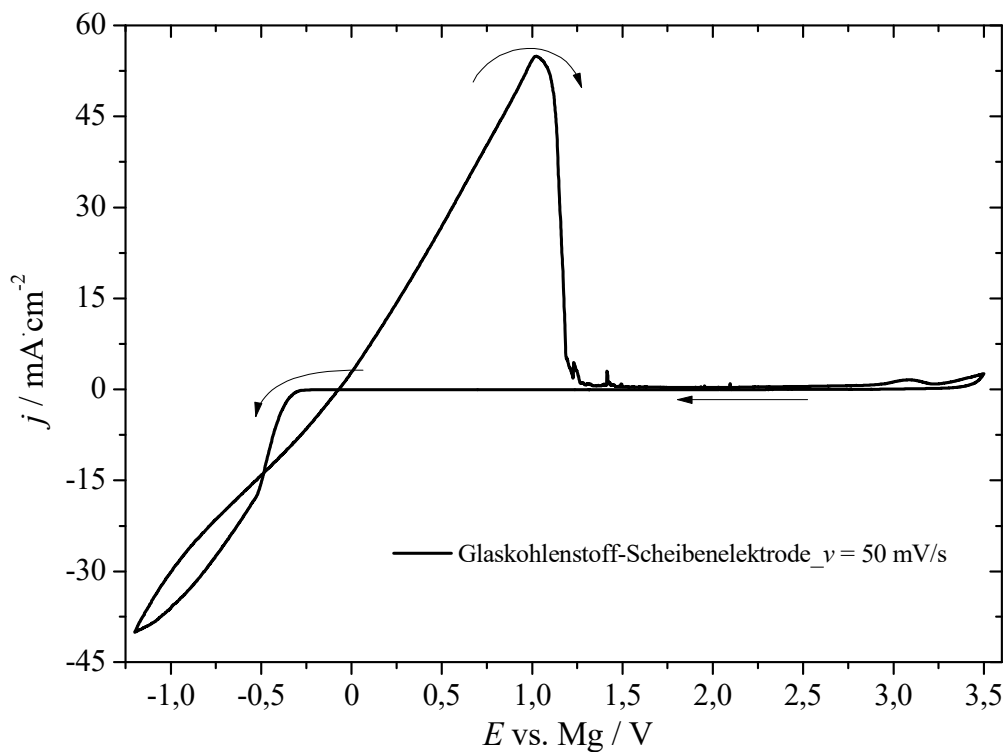


Abbildung 95: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,349 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit i_{Ru} -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

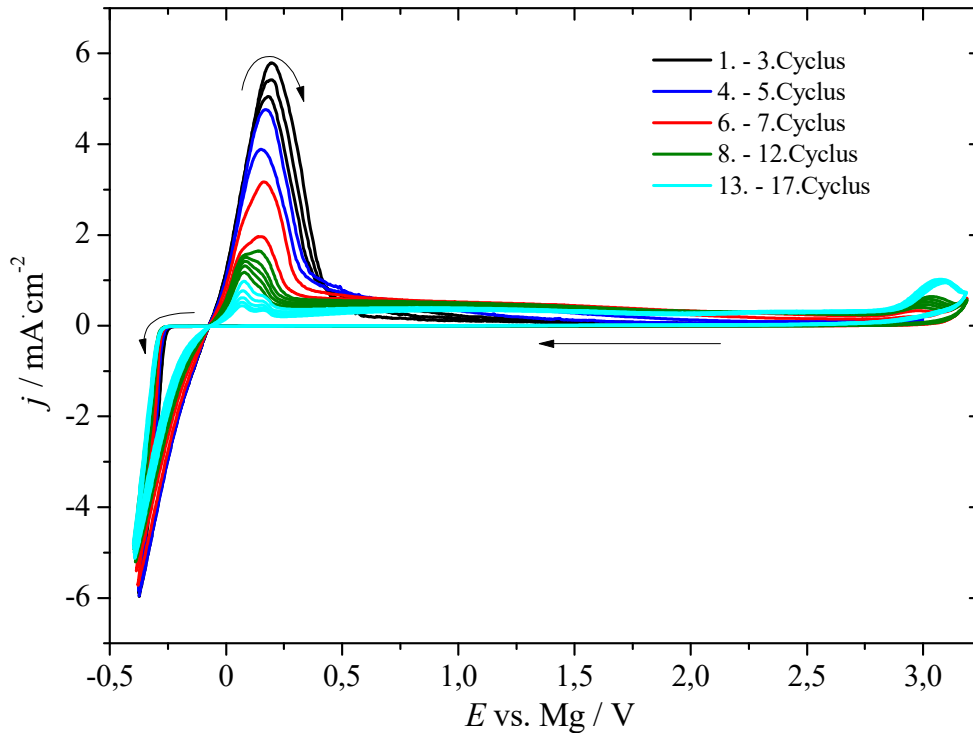


Abbildung 96: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,949 Volt bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung im mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Graphitfolien-Elektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 97 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Graphitfolie bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,26 V gegen Magnesium wobei schon vorher ein Reduktionsstrom beobachtet werden kann. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,16 V, die Keimbildungs-Überspannung 100 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,1 V. Wie auf Glaskohlenstoff fällt auch hier der Strom nach dem Auflöseseak nicht auf null ab.

Abbildung 98 zeigt die cyclischen Voltammogramme der Graphitfolie in einer Swagelok®-Zelle als Stromableitermaterial. Die Graphitfolie kann im Bereich zwischen 1,0 V und 2,7 Volt als elektrochemisch stabil angesehen werden.

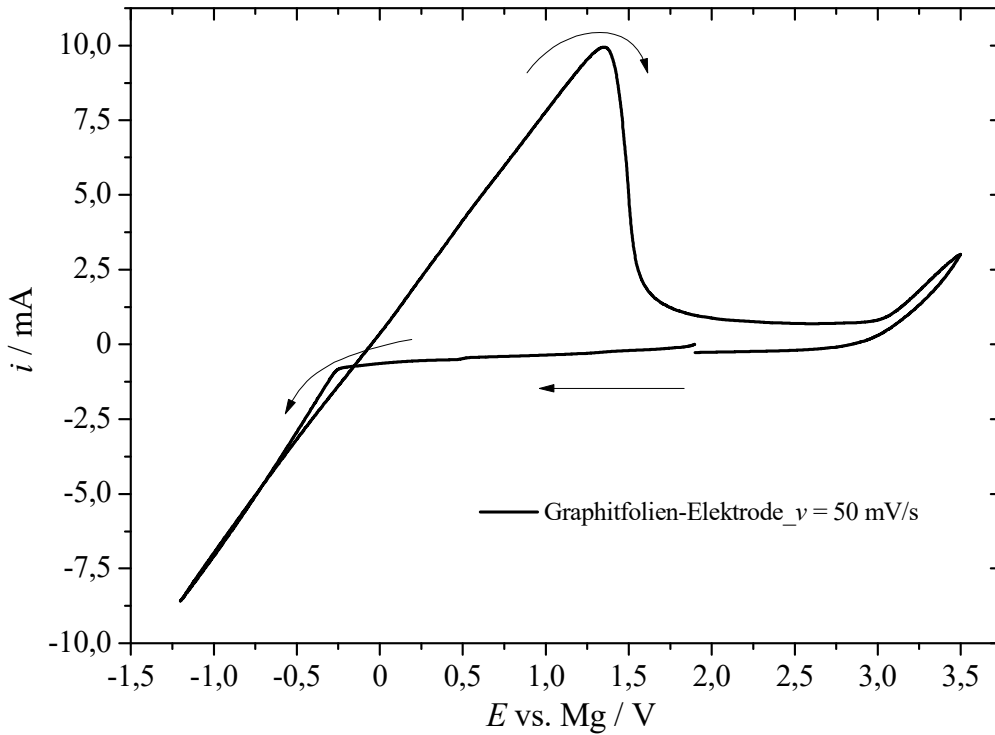


Abbildung 97: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,865 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Graphitfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

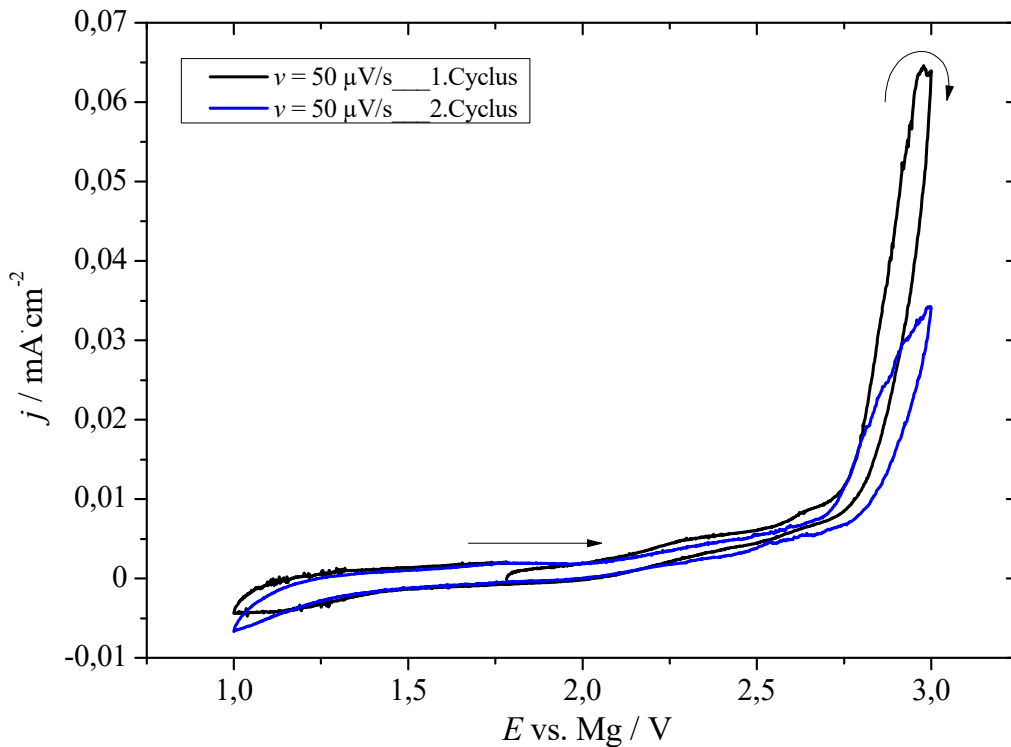


Abbildung 98: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,789 Volt bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 μ V/s in positiver Richtung. Arbeitselektrode: Graphitfolie ($A = 1,13 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium.

Nickelfolien-Elektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 99 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Nickel bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,17 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,06 V, die Keimbildungs-Überspannung 110 mV und die anodische Stabilität beträgt ungefähr 2,4 V. Abbildung 100 zeigt die cyclischen Voltammogramme der Nickelfolie in einer Swagelok®-Zelle als Stromableitermaterial. Die Nickelfolie wird im ersten Cyclus ab einem Potential von ungefähr 2,1 V oxidiert. Im 2. Cyclus können bei den Potentialen 1,24 V und 1,93 V ein Reduktionsstrom bzw. ein Oxidationsstrom beobachtet werden. Dabei muss es sich um die Reduktion und Oxidation einer elektrochemisch aktiven Spezies handeln, welche durch die Oxidation der Nickelfolie entstanden ist.

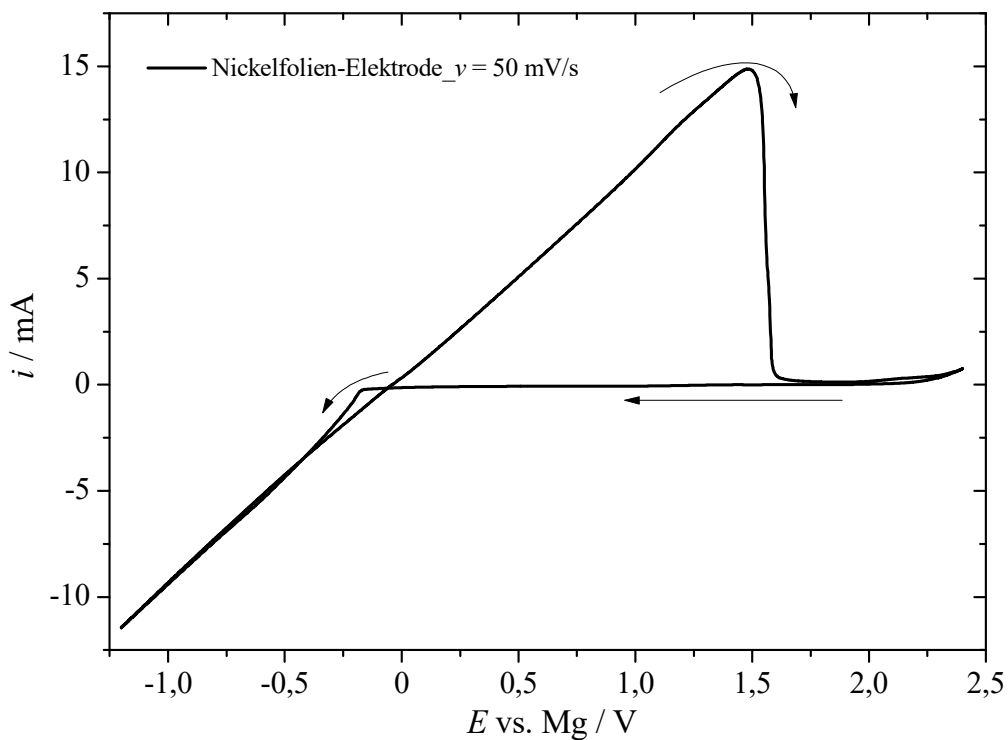


Abbildung 99: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,461 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Nickelfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

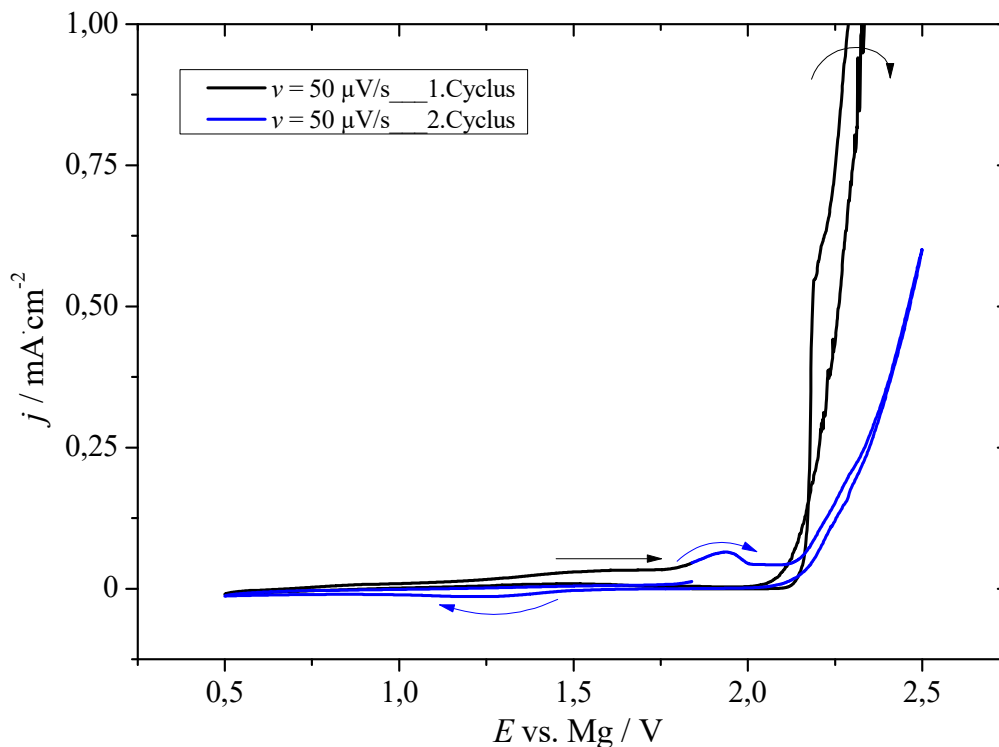


Abbildung 100: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,839 Volt bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 $\mu\text{V/s}$ in positiver Richtung. Arbeitselektrode: Nickelfolie ($A = 1,13 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium.

Kupferfolien-Elektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 101 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Kupfer bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,27 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,19 V, die Keimbildungs-Überspannung 80 mV und die anodische Stabilität beträgt 2,1 V. Abbildung 102 zeigt die cyclischen Voltammogramme der Kupferfolie in einer Swagelok®-Zelle als Stromableitmaterial. Die Kupferfolie wird im ersten Cyclus ab einem Potential von ungefähr 1,9 V oxidiert. Im 2. Cyclus können bei den Peakpotentialen 1,09 V und 1,74 V ein ausgeprägter Reduktionsstrom bzw. ein Oxidationsstrom beobachtet werden. Dabei muss es sich um die Reduktion und Oxidation einer elektrochemisch aktiven Spezies handeln, welche durch die Oxidation der Kupferfolie entstanden ist.

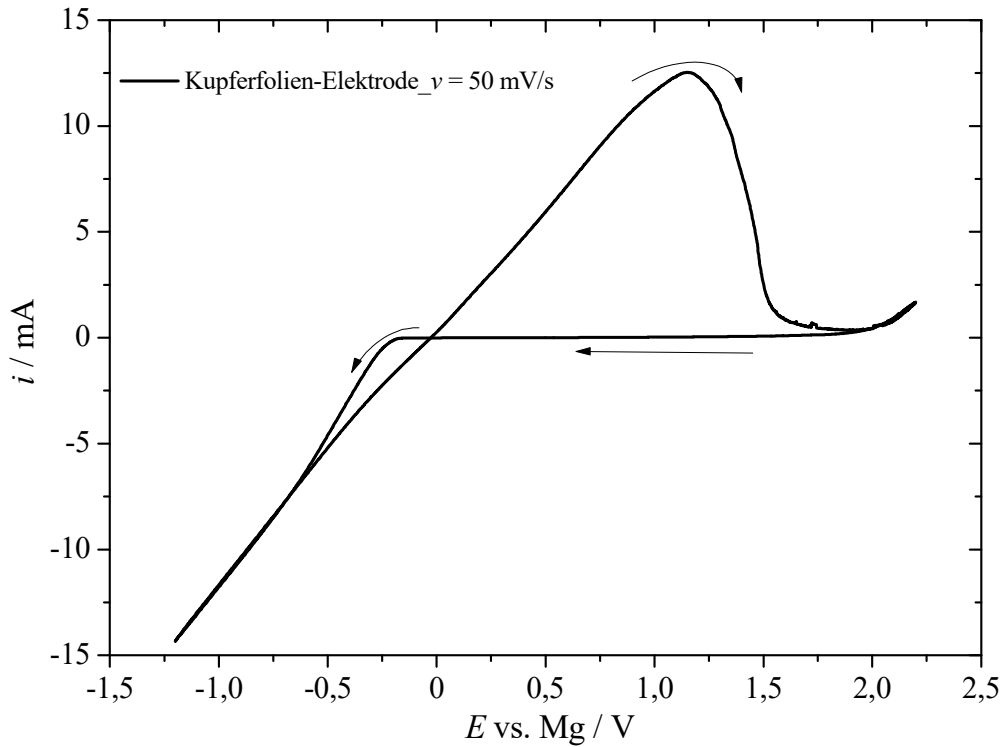


Abbildung 101: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,628 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Kupferfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

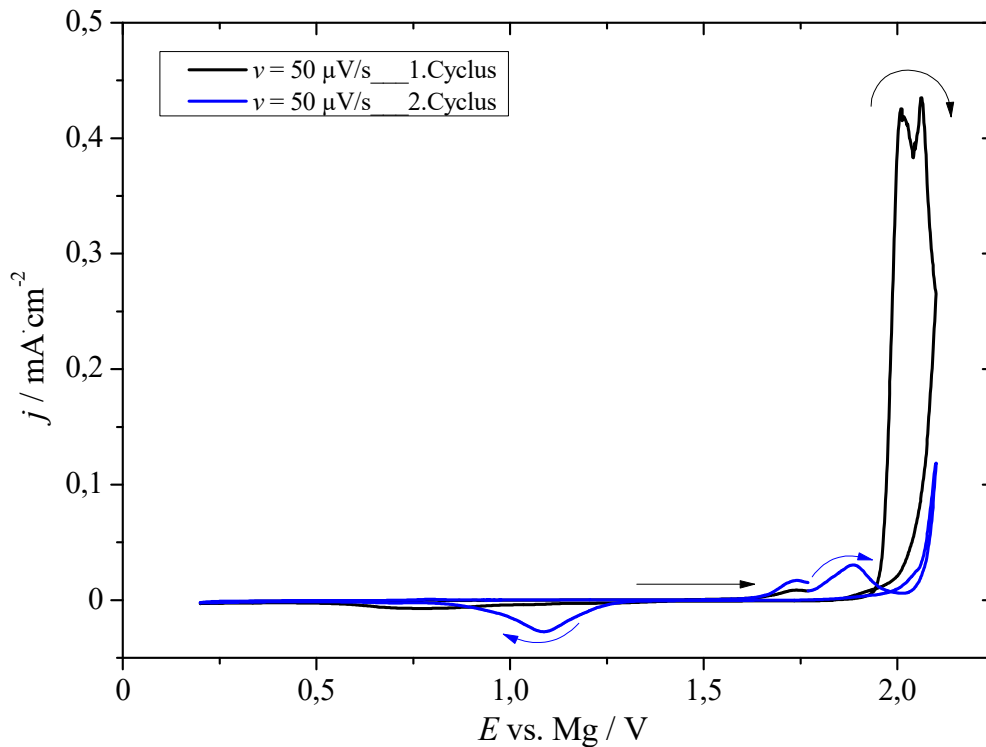


Abbildung 102: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,769 Volt bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 $\mu\text{V/s}$ in positiver Richtung. Arbeitselektrode: Kupferfolie ($A = 1,13 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium.

Ti-6Al-4V-Blechelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 103 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Ti-6Al-4V bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Titanlegierung enthält als Legierungselemente 6 % Aluminium und 4 % Vanadium und wird unter anderem wegen seiner mechanischen Festigkeit, geringen Dichte und überragenden Korrosionsbeständigkeit in der Medizin als Implantat oder im Luftfahrzeugbau (Gasturbinen) sowie in der chemischen Industrie (Reaktorkessel) eingesetzt [107]. Die Mg-Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,19 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,08 V, die Keimbildungs-Überspannung 110 mV und die anodische Stabilität beträgt aufgrund der Hysterese ungefähr 2,0 V (vgl. Abschnitt 3.3.3.4).

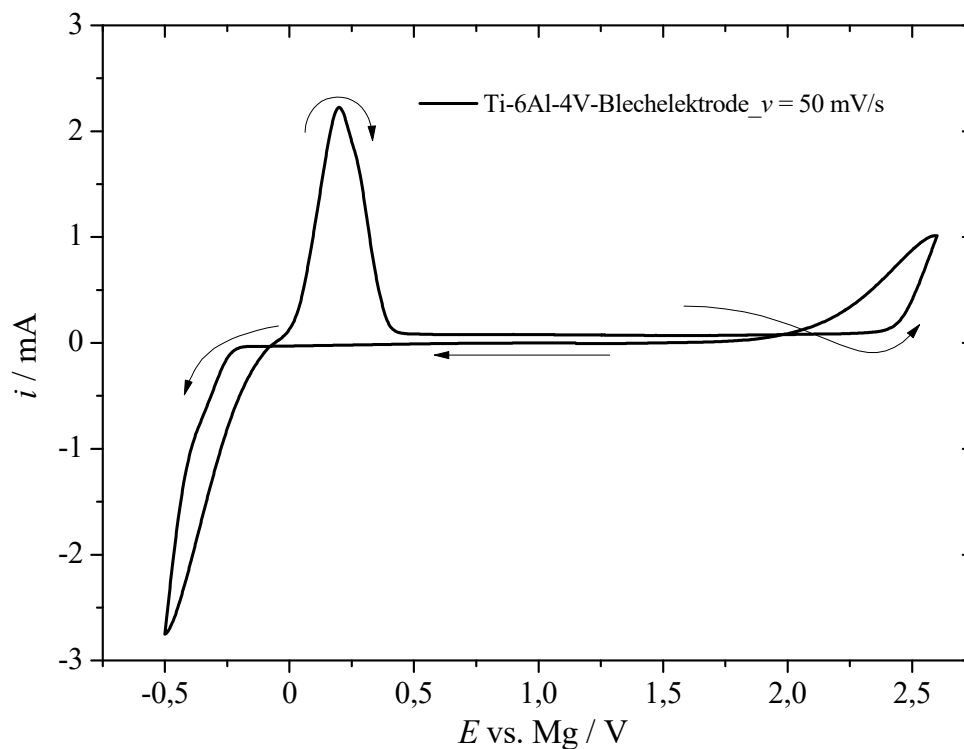


Abbildung 103: Cyclisches Voltammogramm des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,477 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Ti-6Al-4V. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Nicrofer-Blechelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 104 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Nicrofer bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Bei der hoch korrosionsbeständigen Legierung Nicrofer® 3220 H handelt es sich um eine Legierung von Eisen mit 30 % Nickel und 20 % Chrom. Aufgrund der guten Zugfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit bei höheren Temperaturen wird diese Legierung im Hochtemperatur-Reaktorbau, Motorenbau und in der chemischen Industrie (Wasserstofferzeugung,

Synthesegasherstellung) verwendet [108]. Die Mg-Abscheidung beginnt bei einem Potential von $-0,24\text{ V}$ gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt $-0,04\text{ V}$, die Keimbildungs-Überspannung 200 mV und die anodische Stabilität beträgt aufgrund der Hysterese $1,5\text{ V}$.

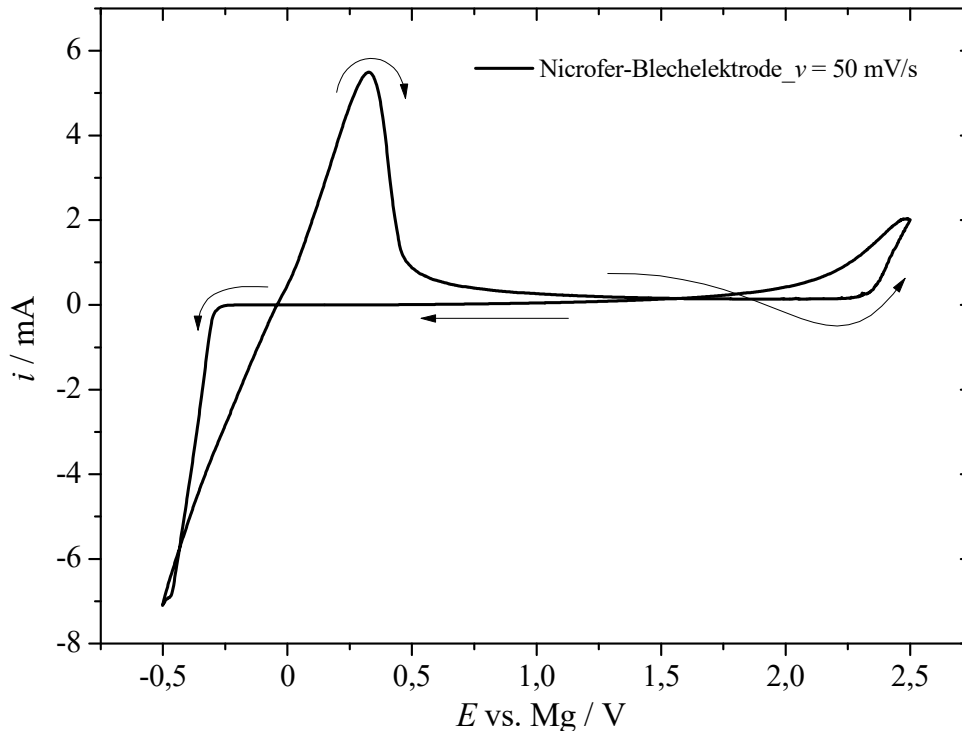


Abbildung 104: Cyclisches Voltammogramm des $0,25\text{ M APC/THF}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential $1,100\text{ V}$ bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung Arbeitselektrode: Nicrofer. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Vollzelle

Abbildung 105 zeigt cyclische Voltammogramme des $0,4\text{ M APC}$ -Elektrolyten in Kombination mit der Chevrel-Phase in einer Swagelok[®]-Zelle. Im ersten Cyclus können zwei breite kathodische Peaks im Bereich von $1,3\text{ V}$ - $1,1\text{ V}$ und $0,95\text{ V}$ - $0,5\text{ V}$ beobachtet werden. Im Rückscan kann im Bereich von $0,95\text{ V}$ - $1,5\text{ V}$ die Auslagerung der Magnesiumionen beobachtet werden. Im zweiten Cyclus können im Bereich von $1,3\text{ V}$ - $0,9\text{ V}$ und $0,85\text{ V}$ - $0,5\text{ V}$ wieder die beiden kathodischen Peaks beobachtet werden, gefolgt vom bereits erwähnten breiten Peak im Rückscan. Der eingesetzte Elektrolyt ermöglicht die Einlagerung und Auslagerung der Magnesiumionen und ist daher mit der Chevrel-Phase kompatibel. Im Rückscan kann aufgrund des *trapping effects* nur ein Peak beobachtet werden (vgl. Abschnitt 3.1.1). Weitere Cyclen waren aufgrund des niedrigen Siedepunkts und des hohen Dampfdrucks des Ethers nicht möglich, da das THF verdunstet und der Separator austrocknet. Das gleiche Verhalten konnte *Aurbach et al.* in Knopfzellen feststellen [109].

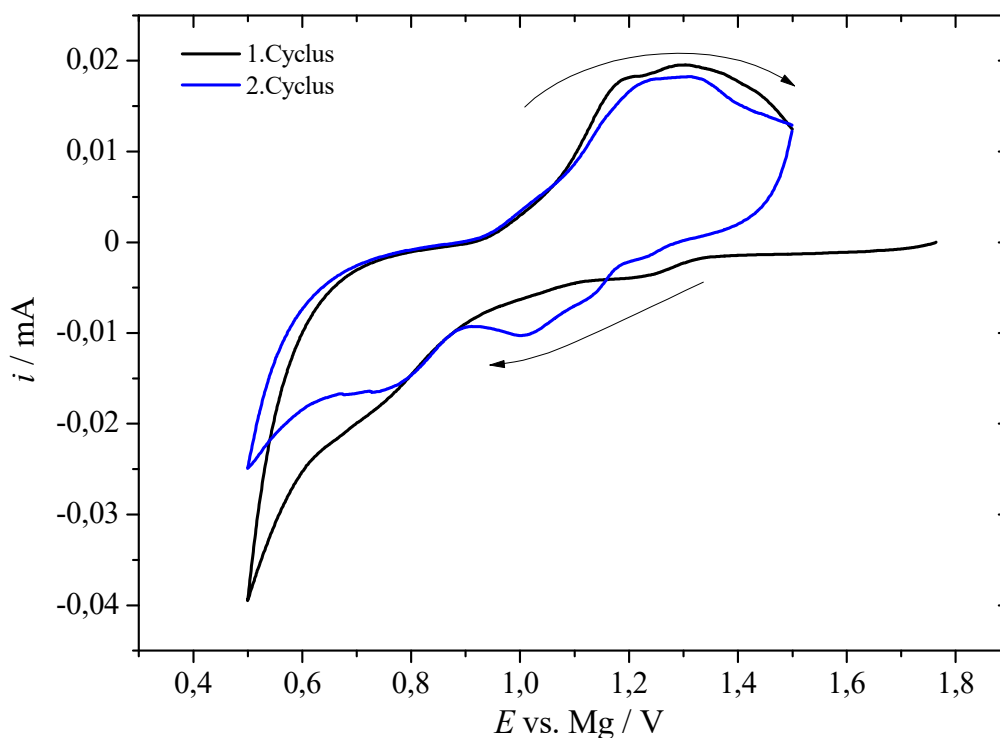


Abbildung 105: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,763 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 25 $\mu\text{V/s}$ in negativer Richtung in einer Swagelok[®]-Zelle mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Anode und Referenzelektrode.

5.1.2 Strukturanalyse

5.1.2.1 Ramanspektroskopie

In Abbildung 106 ist das Ramanspektrum des APC-Elektrolyten dargestellt. Die einzelnen Banden sind in Tabelle 15 angeführt und konnten mithilfe der Literatur identifiziert werden. Die Bande bei der Wellenzahl 634 cm^{-1} kann der Ph-Mg-Schwingung zugeordnet werden. Bei den Banden im Bereich 621 cm^{-1} - 678 cm^{-1} handelt es sich um das Wackeln des Phenylrings in Kombination mit der C-Al-Streckschwingung [110,111]. Bei der Wellenzahl 180 cm^{-1} handelt es sich um die Cl-Al-Cl-Deformationsschwingung des Anions $[\text{AlCl}_4]^-$ [112]. Die Bande bei 217 cm^{-1} entspricht der symmetrischen Mg-Cl-Streckschwingung [113].

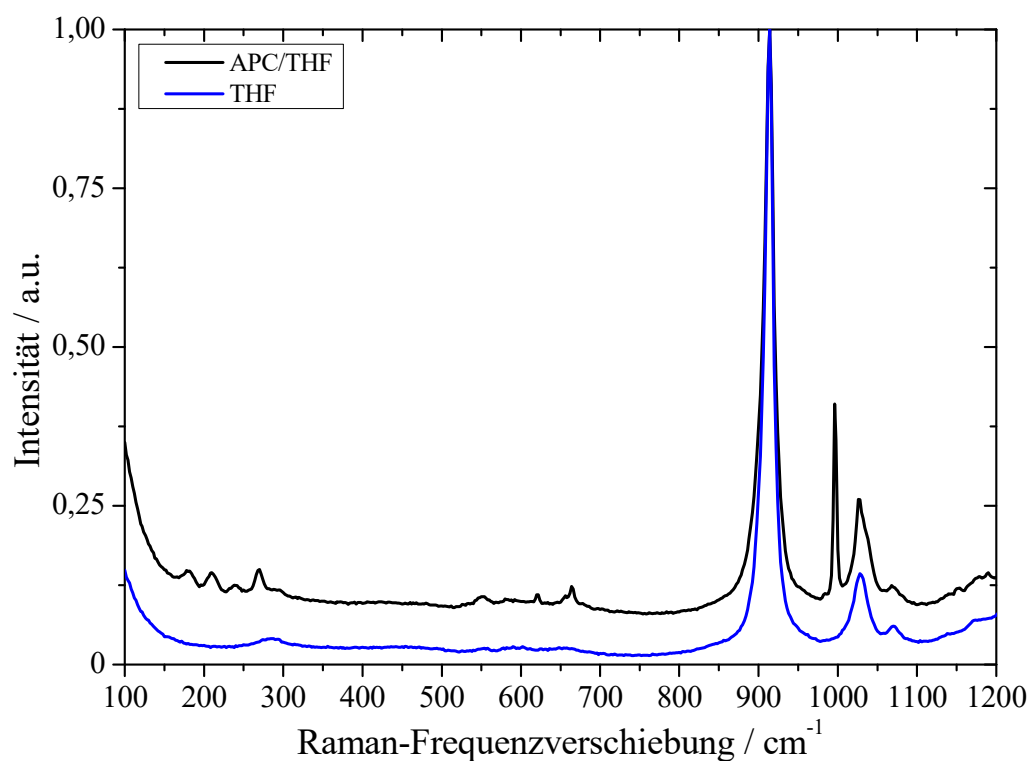


Abbildung 106: Ramanspektren des APC-Elektrolyten in THF im Vergleich zum reinen Lösungsmittel THF.

Tabelle 15: Zuordnung der Raman-Banden des APC-Elektrolyten.

Spezies	Wellenzahlen / cm^{-1}	
	M-Ph	M-Cl
$\text{PhMgCl} \cdot n\text{THF}$	634	
$[\text{PhAlCl}_3]^- / [\text{PhAlCl}_2 \cdot \text{THF}]$	296, 621, 678, 984, 997, 1027, 1152	
$[\text{Ph}_2\text{AlCl}_2]^- / [\text{Ph}_2\text{AlCl} \cdot \text{THF}]$	270, 621, 665, 984, 997, 1027, 1152	
$[\text{Ph}_3\text{AlCl}]^- / [\text{Ph}_3\text{Al} \cdot \text{THF}]$	210, 621, 656, 984, 997, 1027, 1152	
$[\text{Ph}_4\text{Al}]^-$	196, 621, 646, 984, 997, 1027, 1152	
$[\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{THF}]$		210
$[\text{Mg}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{THF}]^+$		240
$[\text{AlCl}_4]^-$		180

5.1.2.2 ^{27}Al -NMR

In Abbildung 107 sind die ^{27}Al -NMR-Spektren des APC-Elektrolyten bei verschiedenen Verhältnissen von PhMgCl zu AlCl_3 dargestellt. Dabei entspricht (d) dem Verhältnis 2:1 [20].

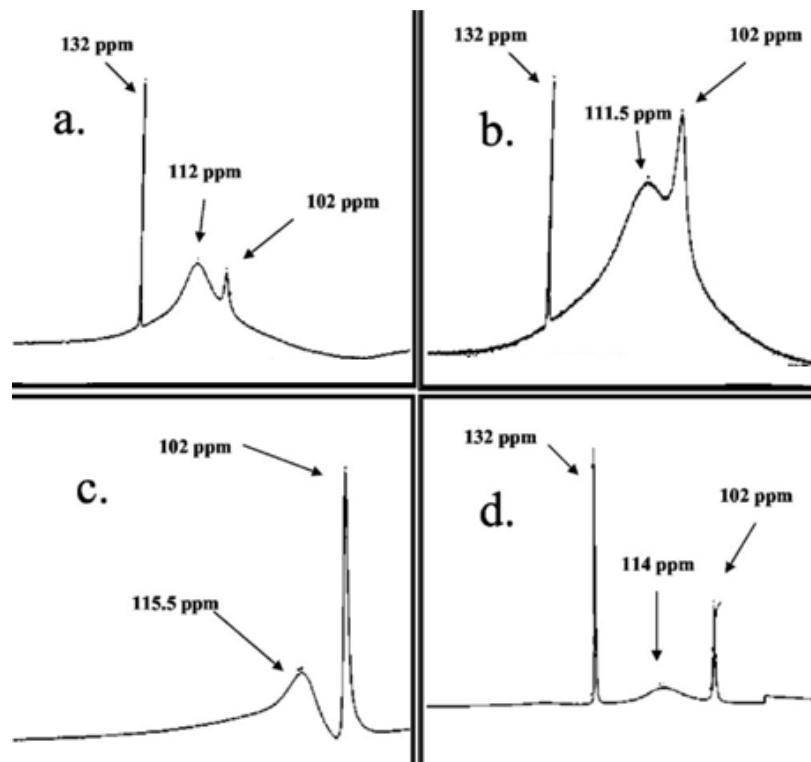


Abbildung 107: ^{27}Al -NMR-Spektren der APC-Elektrolyte mit folgenden Verhältnissen von $\text{PhMgCl}:\text{AlCl}_3$: (a) 4:3, (b) 1:1, (c) 3:2 und (d) 2:1. Übernommen aus [20].

Tabelle 16: Zusammenfassung der in der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie gefundenen Aluminiumverbindungen inklusive ihrer chemischen Verschiebungen. Übernommen aus [20].

Spezies	Chemische Verschiebung ^{27}Al / ppm
$[\text{Ph}_4\text{Al}]^-$	132
$[\text{Ph}_3\text{AlCl}]^- / \text{Ph}_3\text{Al}$	115
$[\text{Ph}_2\text{AlCl}_2]^- / \text{Ph}_2\text{AlCl}$	112
$[\text{PhAlCl}_3]^- / \text{PhAlCl}_2$	91
$\text{Al}_2\text{Cl}_6 / [\text{AlCl}_4]^-^{\text{a}}$	102 / 102,4 ^a
AlCl_3	62

^a[114].

5.1.2.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Abbildung 108 zeigt die Molekülstruktur des auskristallisierten APC-Elektrolyten. Als Kation wird der Komplex $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{TTHF}]^+$ erhalten. Als Anion liegt der Aluminiumkomplex $[\text{Ph}_n\text{AlCl}_{4-n}]^-$ ($n = 1-4$) vor, wobei ein komplexes Gleichgewicht zwischen Chloridliganden und Phenylliganden am Aluminium herrscht. Der vorwiegende Komplex ist $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{TTHF}]^+ [\text{Ph}_2\text{AlCl}_2]^-$ [104].

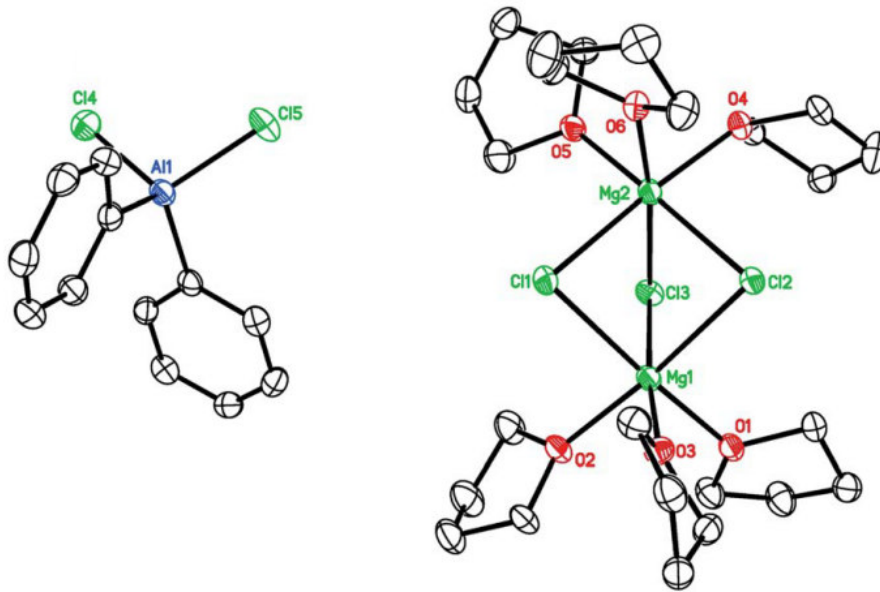
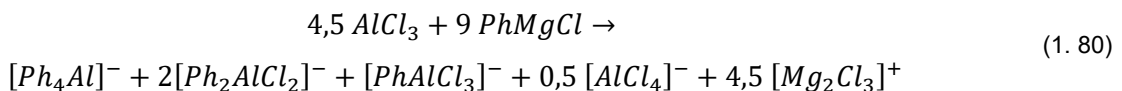


Abbildung 108: Molekülstruktur der aus dem APC-Elektrolyten auskristallisierten Spezies $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+[\text{Ph}_2\text{AlCl}_2]^-$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übernommen aus [92].

5.1.2.4 Reaktionsgleichung und Strukturaufklärung

In Gleichung (1. 80) ist die vollständige Reaktion beschrieben. Bei der Reaktion findet eine gänzliche Transmetallierung statt. Die organischen Liganden werden vollständig auf das Aluminium übertragen, welches eine Koordinationsnummer von vier bevorzugt. Am sechsfach koordiniertem Magnesium befinden sich überwiegend Chloridliganden. Das Lösungsmittel THF koordiniert ebenfalls an die Metallatome um die Koordinationsnummer von sechs bei Magnesium und vier bei Aluminium zu ermöglichen.



Die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie und der Ramanspektroskopie bestätigen das komplexe Gemisch der Reaktion. Im APC-Elektrolyten liegt ein komplexes Gleichgewicht zwischen MgCl_2 , den Kationen MgCl^+ und $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$ sowie zwischen den Anionen $[\text{Ph}_n\text{AlCl}_{4-n}]^-$ ($n = 0\text{-}4$) vor [111].

5.2 MACC-Elektrolyte

5.2.1 Elektrochemie

5.2.1.1 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyt

Konditionierung

Abbildung 109 zeigt die cyclischen Voltammogramme der Konditionierung des 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyten bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. In den ersten 10 Cyclen kann ab einem Potential von ungefähr 1,5 V ein steiler Stromanstieg

beobachtet werden. Im 10. Cyclus liegt das Peakpotential bei 0,66 Volt. Im Potentialbereich charakteristisch für die Magnesiumabscheidung kann kein Abscheidepeak beobachtet werden. Im Rückscan beginnt ab ungefähr 1,2 Volt ein anodischer Strom zu fließen mit einem Peak bei 1,9 Volt. Dabei handelt es sich wie beim APC-Elektrolyten um die elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Aluminium. *Barile et al.* konnte mithilfe der REM-EDX zeigen, dass im unkonditionierten oder nur teilweise konditionierten Elektrolyten in der abgeschiedenen Schicht neben Magnesium auch Aluminium und Chlor vorhanden sind [21]. Ab dem 80. Cyclus kann ab einem Potential von -0,2 Volt die Abscheidung von Magnesium mit einem Peakpotential von -0,48 Volt beobachtet werden. Der Peakstrom verringert sich bis zum 530. Cyclus um die Hälfte. Es kann bis dahin noch kein anodischer Peak, charakteristisch für die Auflösung von Magnesium, beobachtet werden.

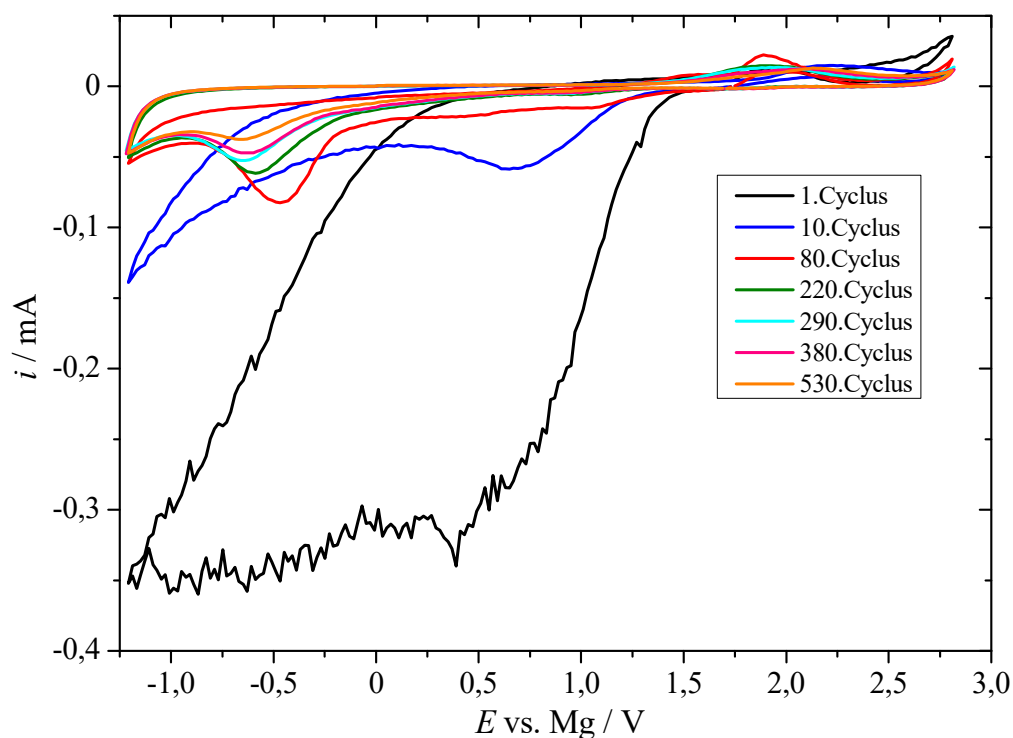


Abbildung 109: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,750 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 5 mV/s in negativer Richtung im 30 mM MACC/DME-Elektrolyten. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 30 ml. Dargestellt sind die ersten 530 Cyclen.

Um den Einfluss von v auf die Konditionierung des Elektrolyten zu untersuchen, wurden die 30 ml Elektrolyt geteilt und bei den beiden Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 5 mV/s und 50 mV/s unabhängig voneinander untersucht. Abbildung 110 zeigt daher die nächsten 150 Cyclen der Konditionierung des Elektrolyten bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s und Abbildung 111 die nächsten 1000 Cyclen bei 50 mV/s. Gegen Ende kann bei beiden Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ein kathodischer Strom beginnend beim

Potential $-0,7\text{ V}$ für die Magnesiumabscheidung und ein anodischer Strom mit einem Peakpotential von $0,01\text{ V}$ bzw. $0,2\text{ Volt}$ für die Auflösung von Magnesium beobachtet werden.

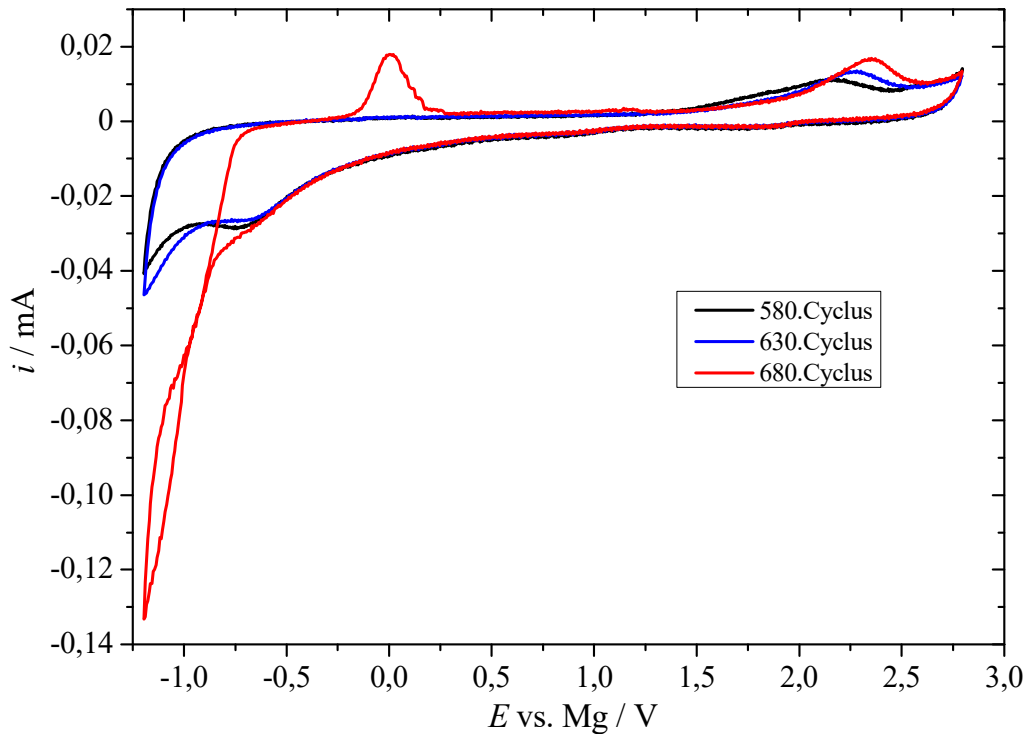


Abbildung 110: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential $1,642\text{ V}$ bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 5 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6\text{ cm}^2$). Gegenelektrode: $2x$ Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 15 ml . Dargestellt sind die Cyclen 531 - 680.

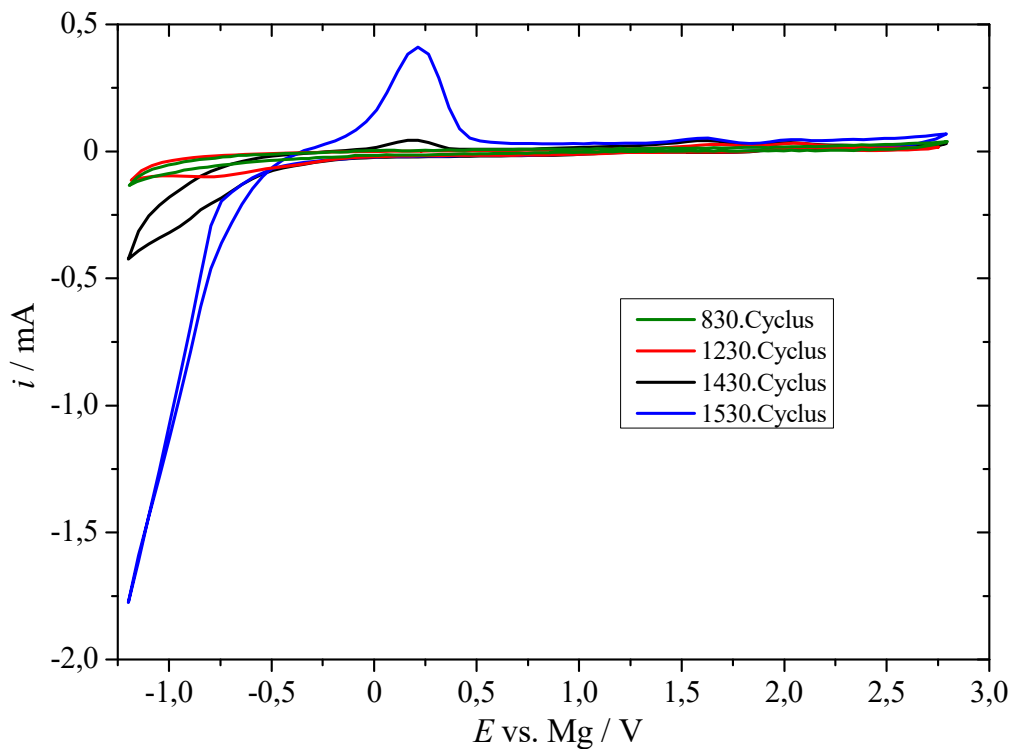


Abbildung 111: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential $1,720\text{ V}$ bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6\text{ cm}^2$). Gegenelektrode: $2x$ Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 15 ml . Dargestellt sind die Cyclen 531 - 1530.

In den Abbildungen 112 und 113 sind die letzten Cyclen der Konditionierung des Elektrolyten dargestellt. Es kann nun eine charakteristische Magnesiumabscheidung beginnend bei einem Potential von -0,12 Volt beobachtet werden. Das Gleichgewichtspotential für den Elektrolyten konditioniert mit $v = 5 \text{ mV/s}$ beträgt -0,02 Volt und für den mit $v = 50 \text{ mV/s}$ beträgt -0,06 Volt. Des Weiteren sind die kathodischen (-10,9 mA@5 mV/s bzw. -11,7 mA@50 mV/s) und anodischen (9,3 mA@5 mV/s bzw. 12,0 mA@50 mV/s) Ströme am Ende vergleichbar groß. Berechnet man nun die Zeit für die Konditionierung ab dem 531.Cyclus, so wurden bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 5 \text{ mV/s}$ rund 86 h, bei $v = 50 \text{ mV/s}$ nur 53 h zur Konditionierung benötigt.

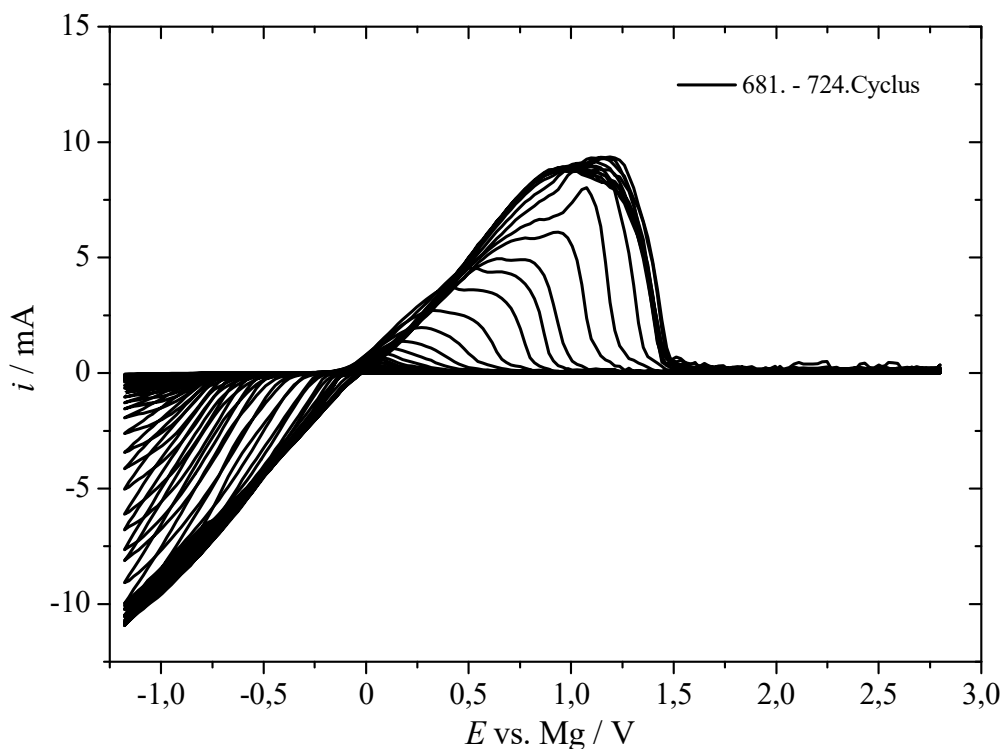


Abbildung 112: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 0,569 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 5 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 15 ml. Dargestellt sind die Cyclen 681 - 724.

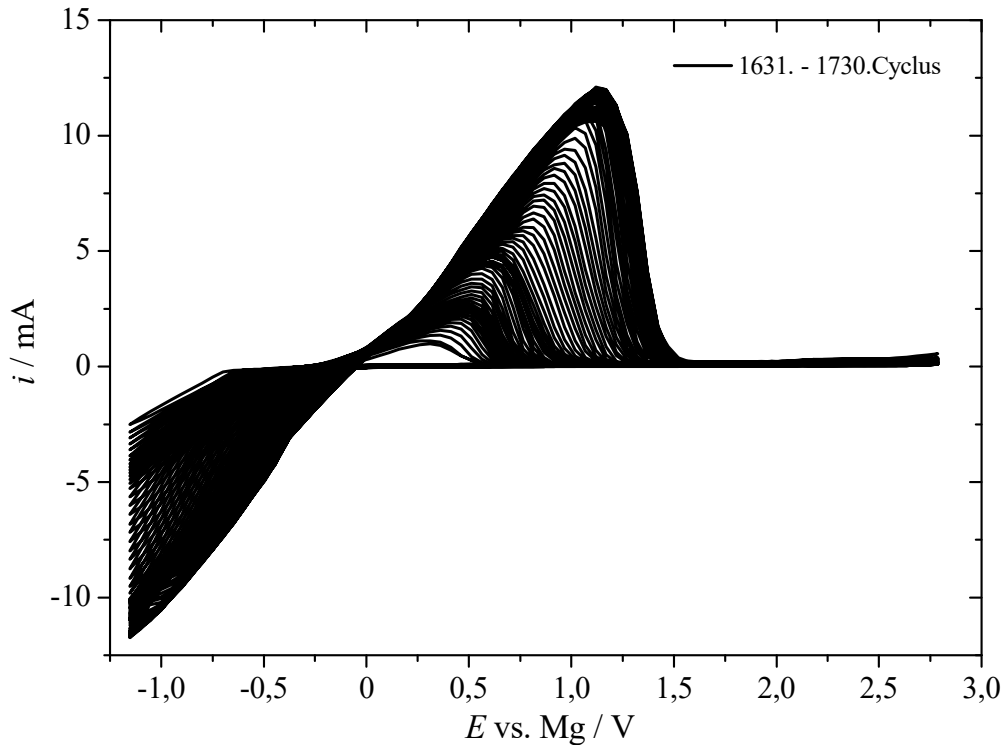


Abbildung 113: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,642 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 15 ml. Dargestellt sind die Cyclen 1631 - 1730.

Platinscheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 114 zeigt die cyclischen Voltammogramme der beiden konditionierten Ansätze des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,22 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,14 V, die Keimbildungs-Überspannung 80 mV und die anodische Stabilität beträgt ungefähr 3,7 V. Die Oxidationsstabilität ist etwas niedriger als der Wert aus den HOMO-LUMO-Berechnungen in der Höhe von 4,5 V für das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion. Neben der Magnesiumabscheidung kann auch wieder die Abscheidung und Auflösung von Aluminium bei den Potentialen 0,66 V bzw. 1,34 V beobachtet werden.

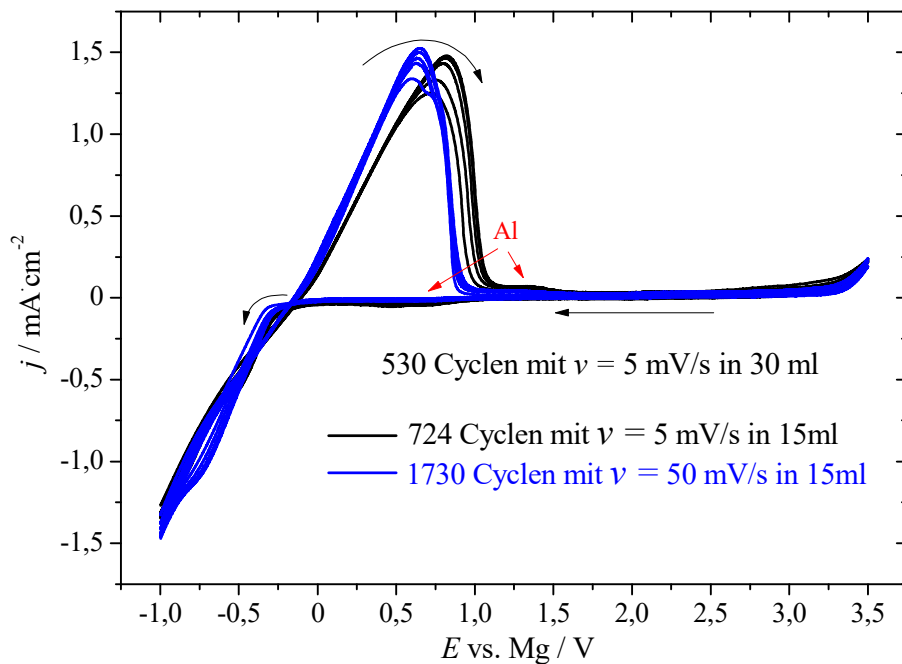


Abbildung 114: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 2,109 V (schwarz) und 2,001 V (blau) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

In Abbildung 115 sind die cyclischen Voltammogramme bei unterschiedlichen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten dargestellt. Das Abscheidpotential verschiebt sich mit steigender v zu leicht negativeren Potentialen, das Gleichgewichtspotential bleibt gleich.

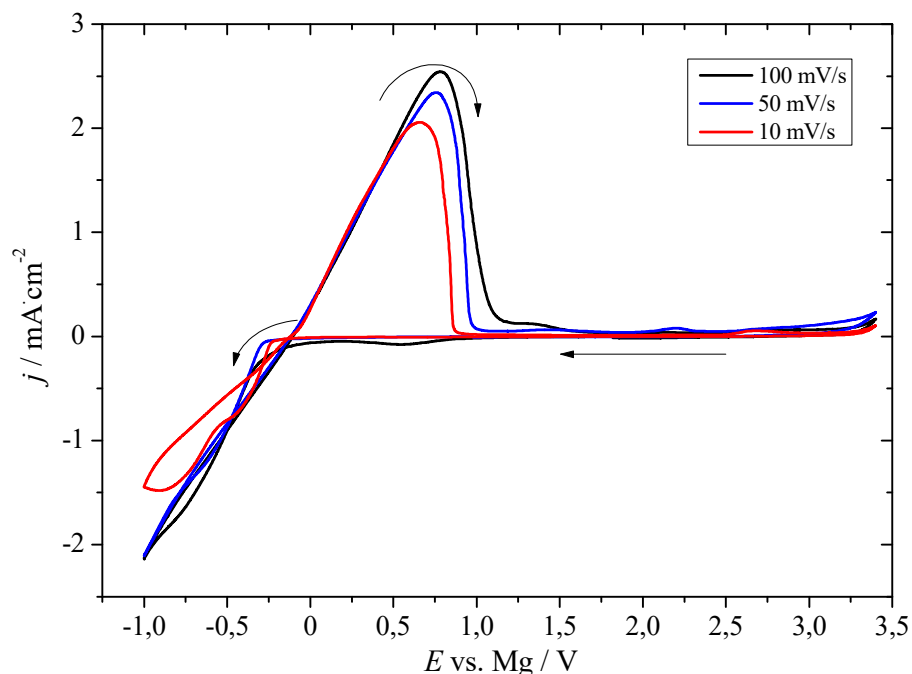


Abbildung 115: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,851 V bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 10 (rot), 50 (blau) und 100 mV/s (schwarz) in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 116 zeigt 20 Cyclen des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten. Die coulombsche Effizienz beträgt etwa 91 % und stimmt mit dem Literaturwert von *Barile et al.* in der Höhe von

92 % sehr gut überein. Die relativ niedrige Stromausbeute kann auch hier wieder der Aluminiumabscheidung zugeschrieben werden.

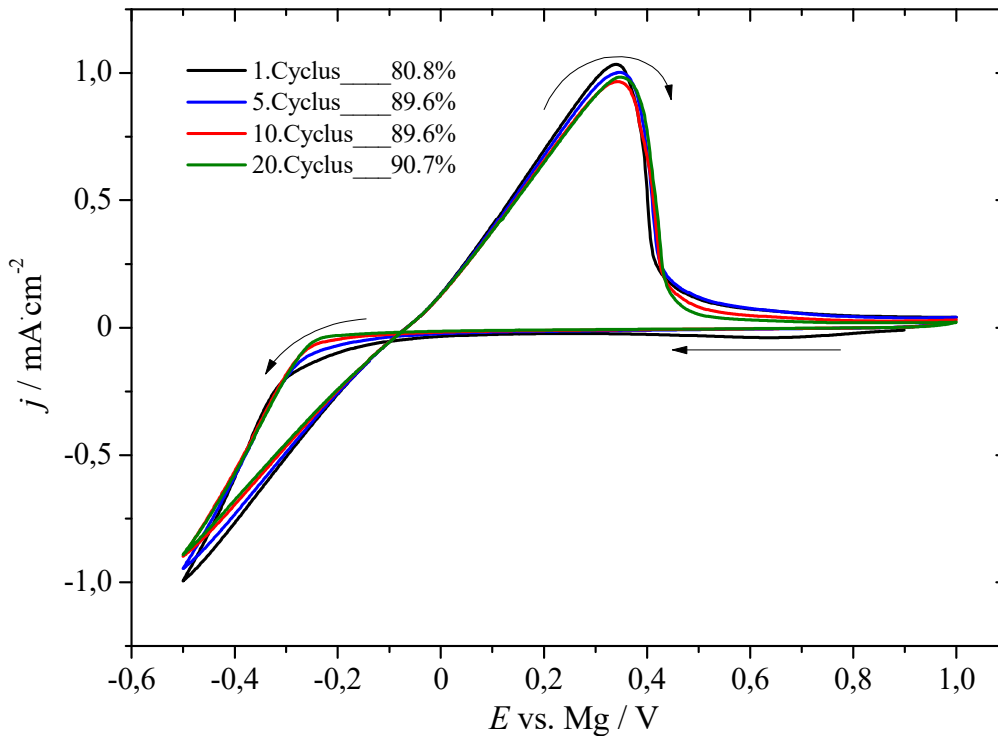


Abbildung 116: Cyclische Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,890 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

Chronoamperometrie

In Abbildung 117 sind die Transienten des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten mit Abscheidopotentialen im Bereich -0,7 V bis -1,5 Volt bis 30 Sekunden dargestellt. Das Cottrell-Diagramm beim Abscheidopotential von 1,5 V ist in Abbildung 118 dargestellt. Der lineare Datenfit des Bereiches zwischen 5 Sekunden und 20 Sekunden besitzt mit 99,2 % einen sehr hohen Korrelationskoeffizienten. Mithilfe der Cottrell-Gleichung (1. 18) wurde aus der Steigung der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies berechnet. Er beträgt $3,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

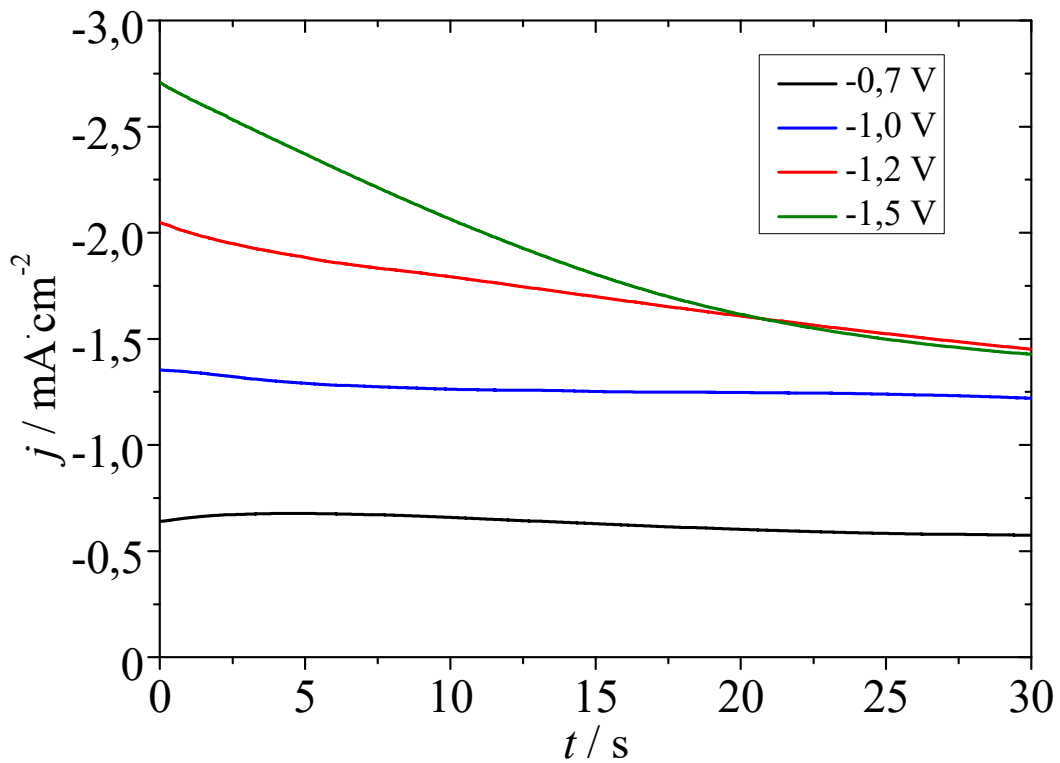


Abbildung 117: Stromdichte-Zeitdiagramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten bei den Potentialsprüngen -0,7 V bis -1,5 Volt für je 30 s. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,2 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

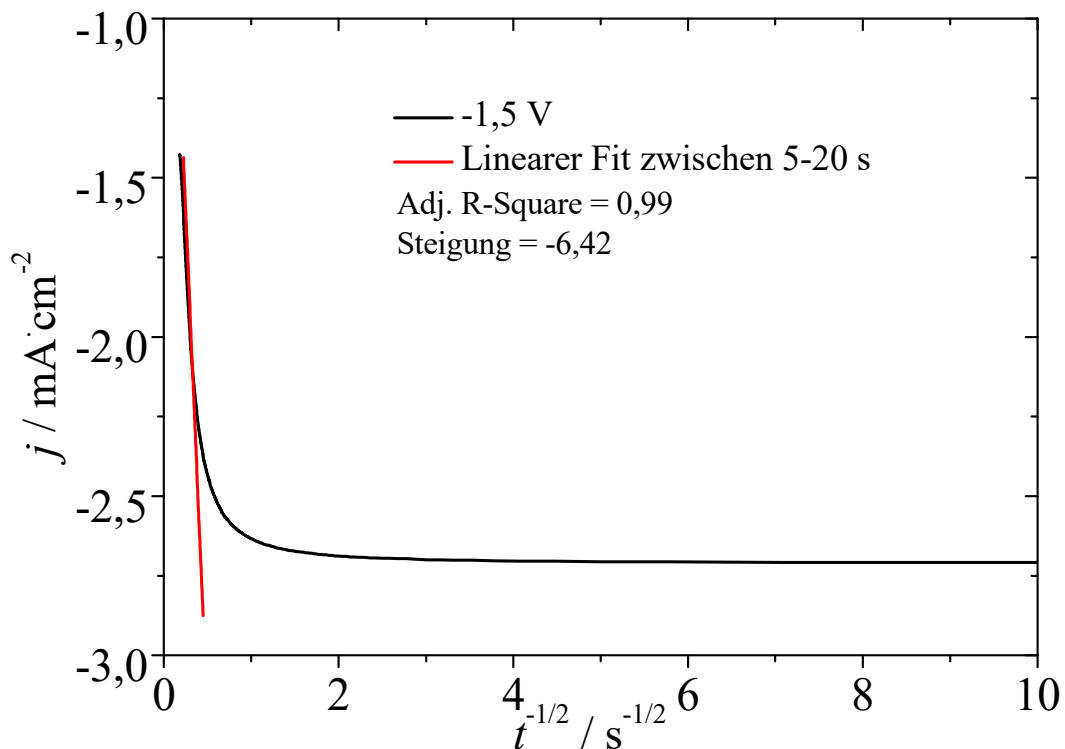


Abbildung 118: Cottrell-Diagramm des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten bei einem Potentialsprung auf -1,5 Volt für 30 s. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,2 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Daten wurden im Bereich 5 s bis 20 s mit Verlauf der Geraden durch den Nullpunkt gefittet.

Rotierende Platinscheibenelektrode

Es wurden Voltammogramme mit der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommen, um den Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies zu bestimmen. In Abbildung 119 sind die Voltammogramme bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten dargestellt. Es konnten keine Grenzströme beobachtet werden.

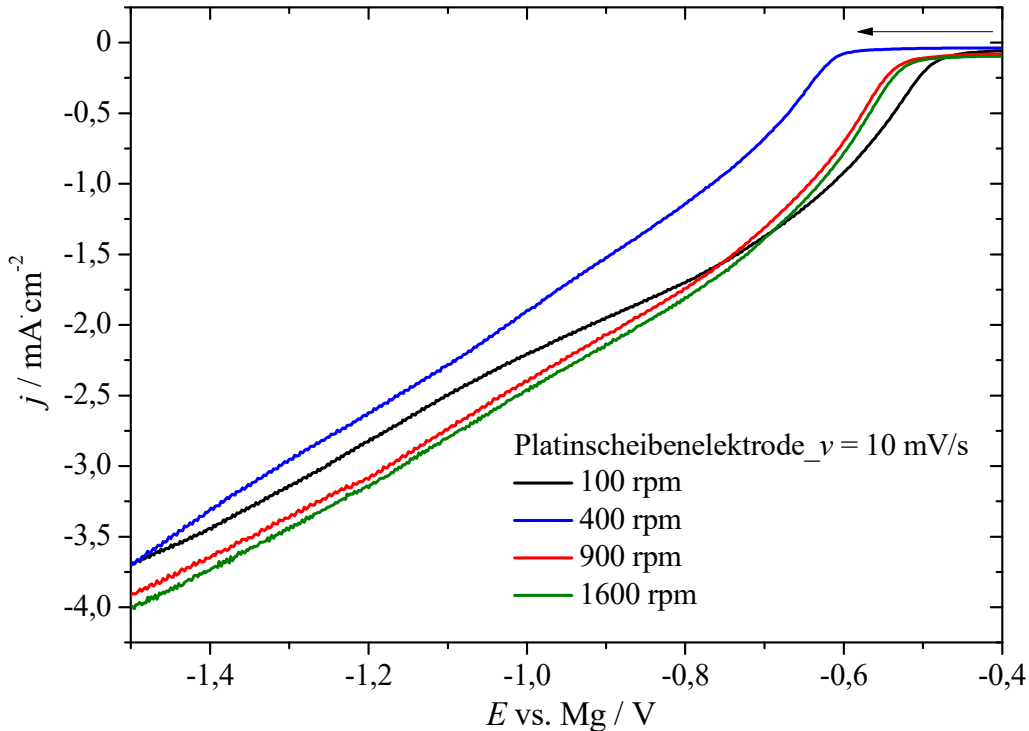


Abbildung 119: Voltammogramme des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten beginnend bei -0,4 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 10 mV/s in negativer Richtung bei 100, 400, 900 und 1600 rpm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,2 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

5.2.1.2 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyt und 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyt

Konditionierung

Wie aus Abbildung 120 hervorgeht, konnte aus dem frisch angesetzten 1:1 MACC-Elektrolyten in DME kein und in Diglyme nur mit hoher Überspannung Magnesium abgeschieden und aufgelöst werden. Beide Elektrolyte wurden daher bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s konditioniert. Nach ungefähr 300 Cyclen konnte eine reversible Magnesiumabscheidung und Auflösung beobachtet werden (Abbildung 121 und Abbildung 122). Das Gleichgewichtspotential für den Elektrolyten in DME beträgt -0,09 Volt und für den Elektrolyten in Diglyme -0,16 Volt. Die kathodischen (-87 mA für MACC/DME bzw. -25 mA MACC/Diglyme) und anodischen (95 mA MACC/DME bzw. 22 mA MACC/Diglyme) Ströme unterscheiden sich um den Faktor vier zwischen den beiden verwendeten Lösungsmitteln.

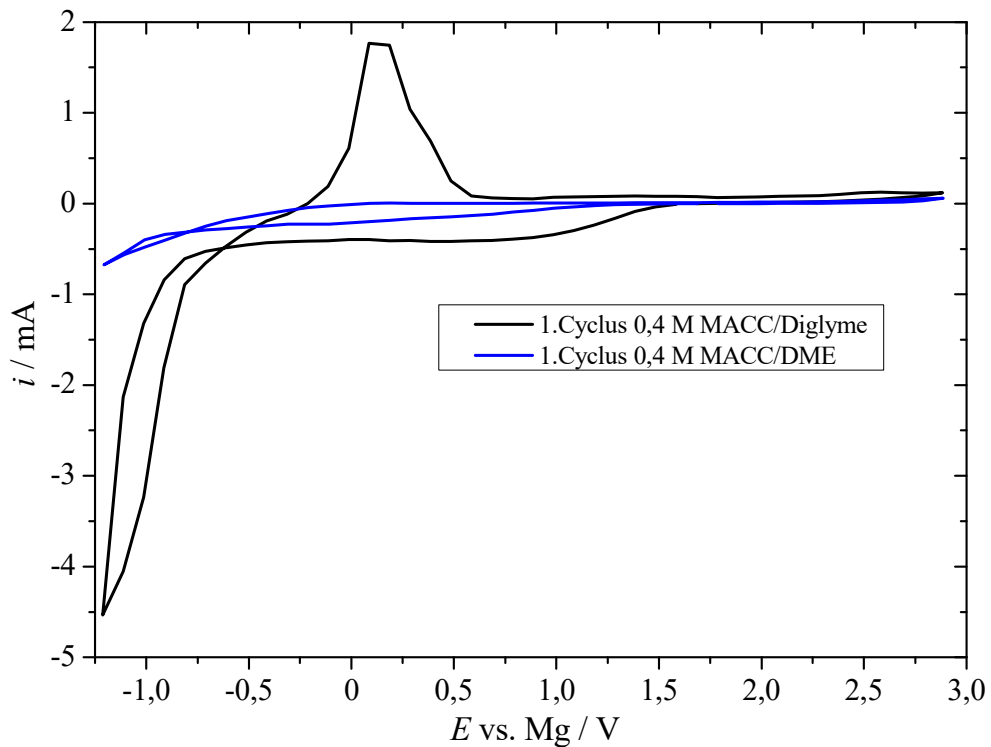


Abbildung 120: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten (blau) und des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten (schwarz) beginnend bei den Ruhepotentialen 1,790 V und 1,685 bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 30 ml. Dargestellt ist jeweils der 1.Cyclus.

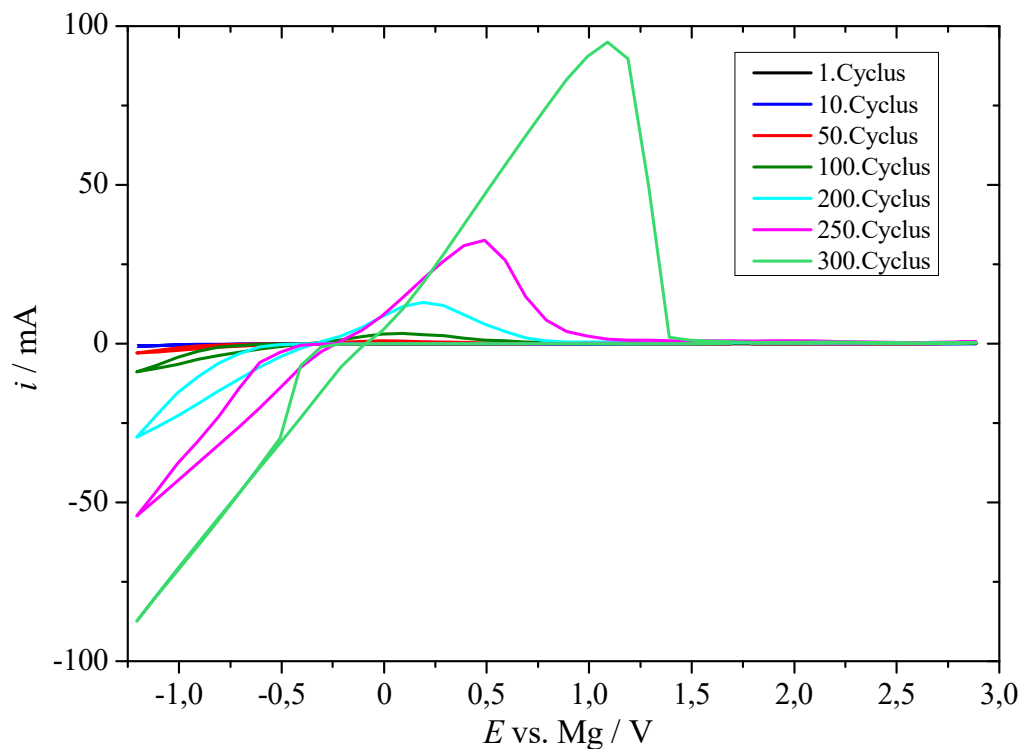


Abbildung 121: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,790 V bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 30 ml. Dargestellt sind 300 Cyclen.

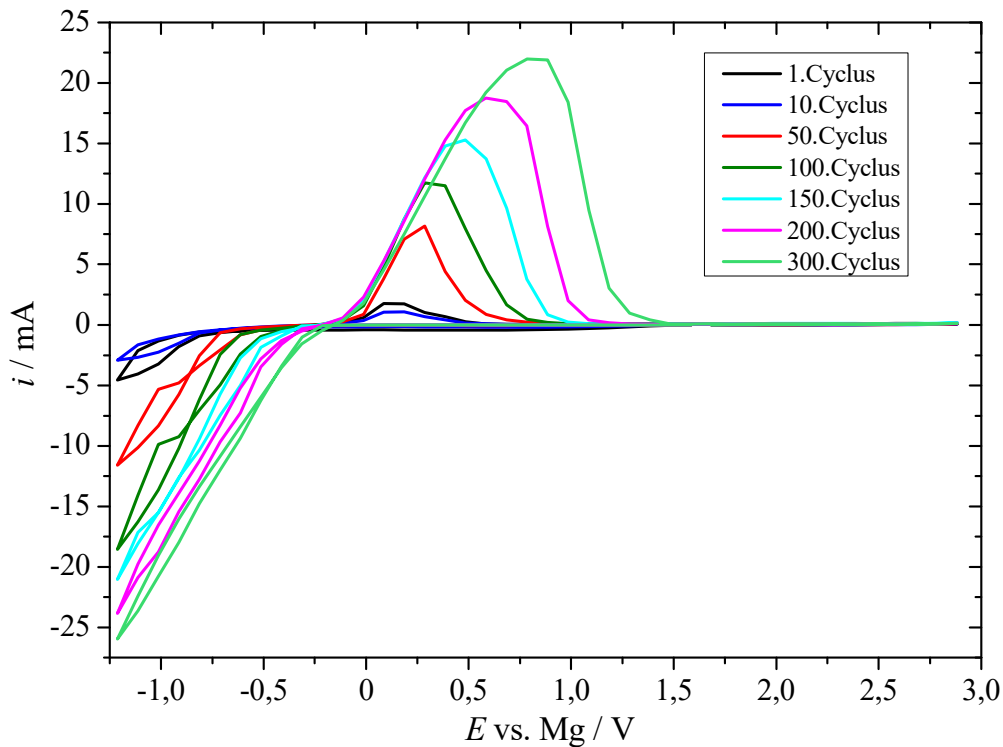


Abbildung 122: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,685 V bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 30 ml. Dargestellt sind 300 Cyclen.

Platinscheibenelektrode

Abbildung 123 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,41 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,18 V, die Keimbildungs-Überspannung 230 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,6 V. Im anodischen Scan können nach dem Peak für die Oxidation und Auflösung des Magnesiums bei 0,48 V zwei weitere Peaks bei 0,97 V und 1,3 V beobachtet werden. Der positivere Peak kann wieder der Aluminiumauflösung zugeordnet werden. In Abbildung 124 wurde nur der Potentialbereich der Aluminiumabscheidung von 0,5 V bis 2,2 V untersucht. Die Peaks für die Abscheidung und für die Auflösung liegen bei 0,6 V bzw. 1,3 V und entsprechen daher genau dem Peak bei positiverem Potential in Abbildung 123. Der mittlere Peak kann durch eine lokale Übersättigung der Lösung erklärt werden. Die Löslichkeit von Magnesium hängt von der Verfügbarkeit von Liganden ab, welche für die Bildung des Komplexes nötig sind. Es kann daher zu einer Verarmung der Liganden kommen, was sich durch einen temporären Abfall des Stroms und dadurch zur Entstehung eines zu positiveren Potentialen verschobenen anodischen Peaks äußert [115]. Wird der kathodische Scan nur bis -0,5 Volt durchgeführt, so kann, wie aus Abbildung 127 ersichtlich, kein zusätzlicher anodischer Peak außer der Aluminiumauflösung beobachtet werden.

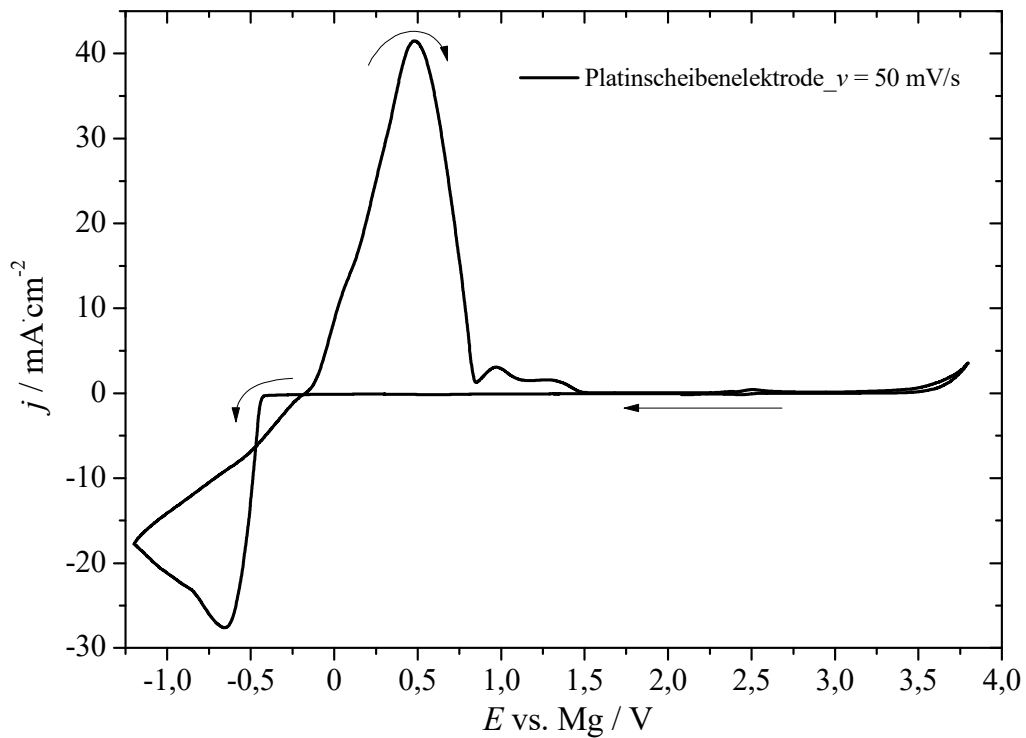


Abbildung 123: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,091 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

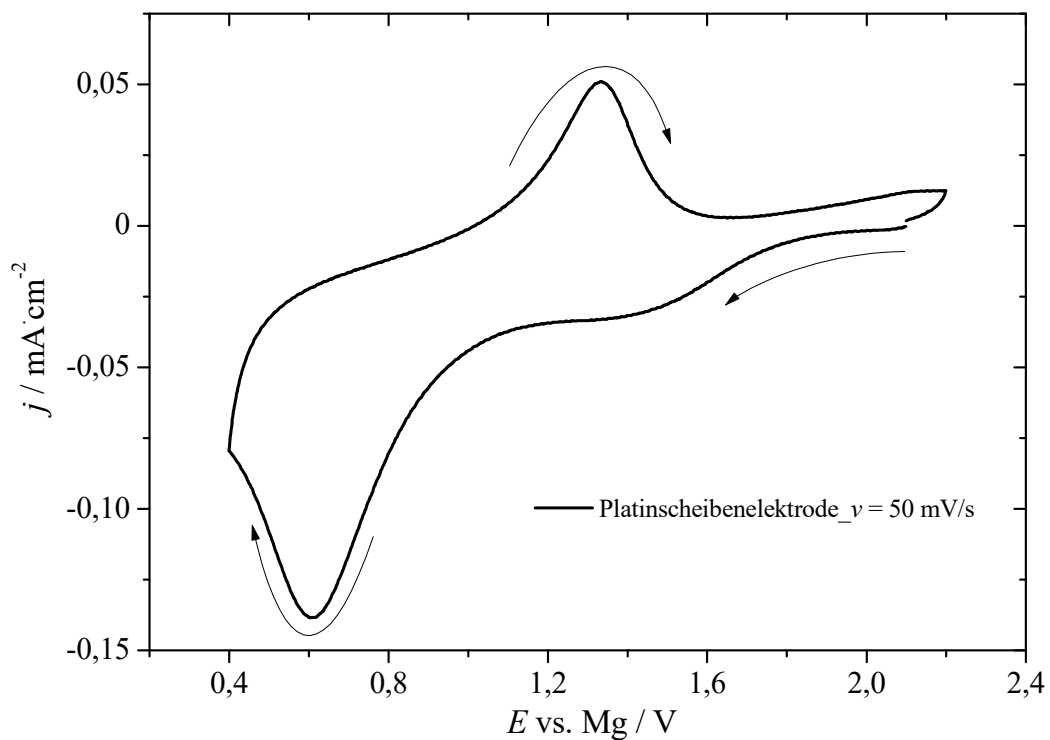


Abbildung 124: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,097 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 125 zeigt fünf aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme in einem Potentialbereich, welcher die anodische Stabilität überschreitet. Im ersten Cyclus kann eine etwas größere Überspannung beobachtet werden. Die Voltammogramme sind ansonsten

identisch, was darauf schließen lässt, dass keine Zersetzungsprodukte an der Oberfläche gebildet werden.

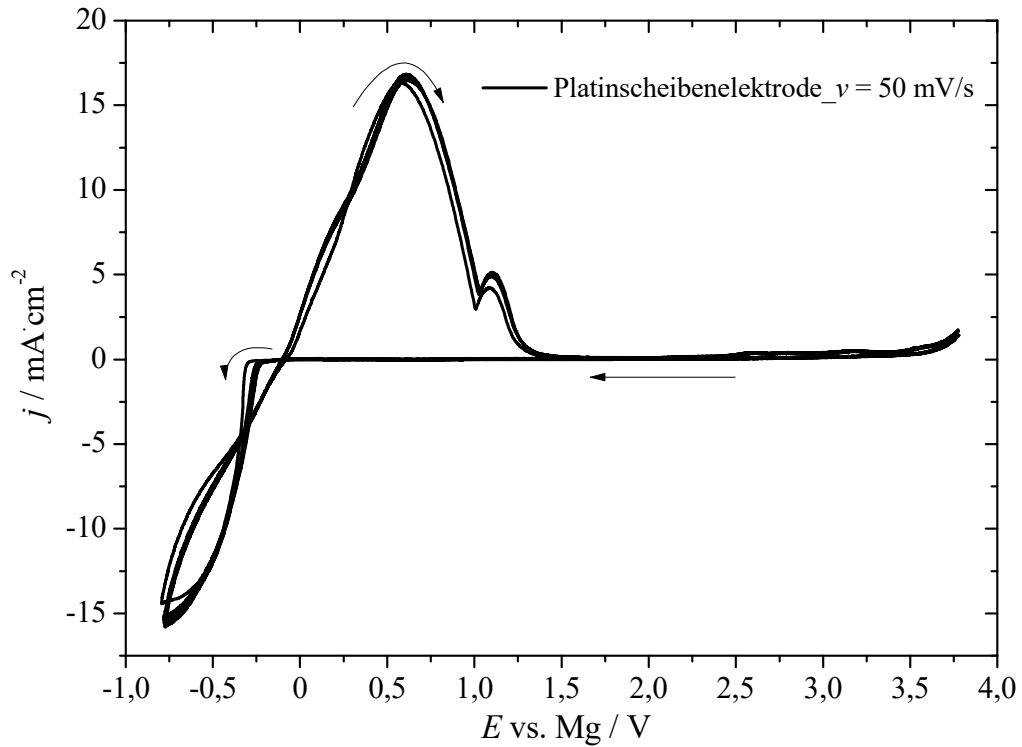


Abbildung 125: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,802 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt sind fünf aufeinanderfolgende Cyclen.

In Abbildung 126 sind die cyclischen Voltammogramme bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten mit dem internen Standard Ferrocen dargestellt. Die Peakpotentialdifferenz ist kleiner 70 mV und das Formalpotential ist unabhängig von v und beträgt 2,46 V vs. Mg (Tabelle 17). Das Redoxpaar $\text{Fc}^{+/0}$ ist somit reversibel und das Formalpotential kann als zweites Referenzpotential in diesem Elektrolyten verwendet werden.

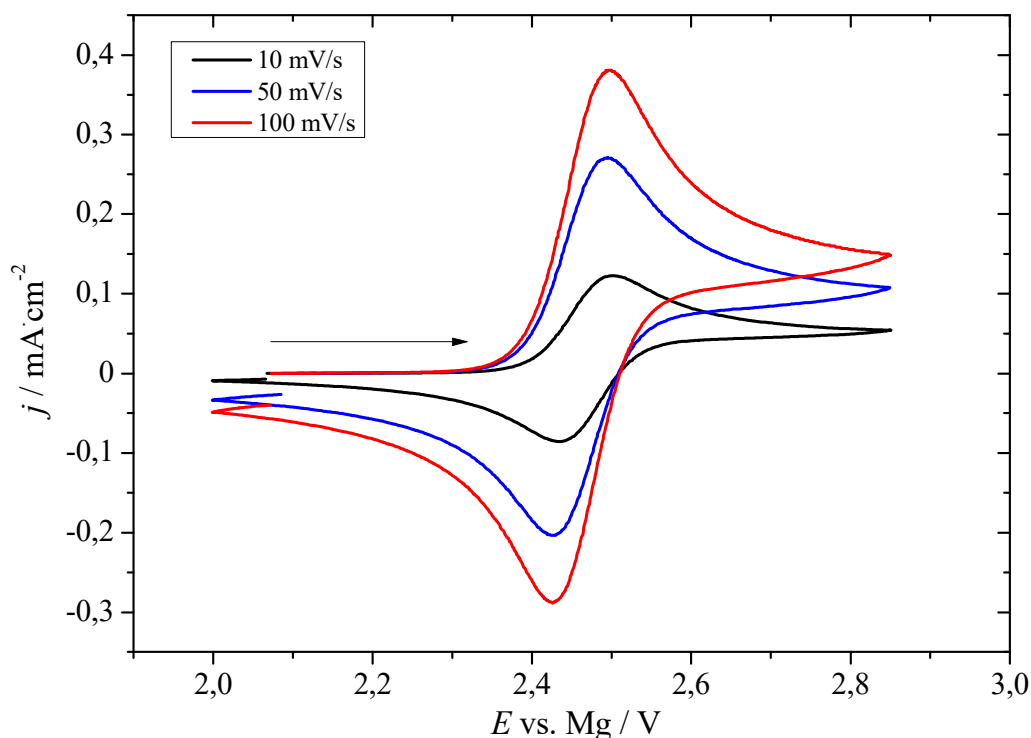


Abbildung 126: Cyclische Voltammogramme von 1 mM Ferrocen im 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 2,050 V (blau) 2,067V (schwarz) und 2,072 V (rot) bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 10, 50 und 100 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Tabelle 17: Berechnung des Formalpotentials und der Peakpotentialdifferenz von Ferrocen.

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$E_{p,a} / \text{V}$	$E_{p,c} / \text{V}$	E^0 / V	$\Delta E_p / \text{mV}$
10	2,499	2,439	2,469	60
50	2,495	2,430	2,463	65
100	2,494	2,427	2,461	67

Abbildung 127 zeigt zwanzig aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten. Die coulombsche Effizienz beträgt etwa 87 %. Die relativ niedrige Stromausbeute kann auch hier wieder der Aluminiumabscheidung zugeordnet werden. In der Literatur wurden zum Vergleich für den 0,4 M 1:1 $\text{MgCl}_2\text{-AlEtCl}_2$ /Diglyme-Elektrolyten ein Wert von 81 % [76] und für den 0,14 M 1:1,22 $\text{MgCl}_2/\text{AlCl}_3$ /Diglyme-Elektrolyten ein Wert von 85 % [116] gefunden.

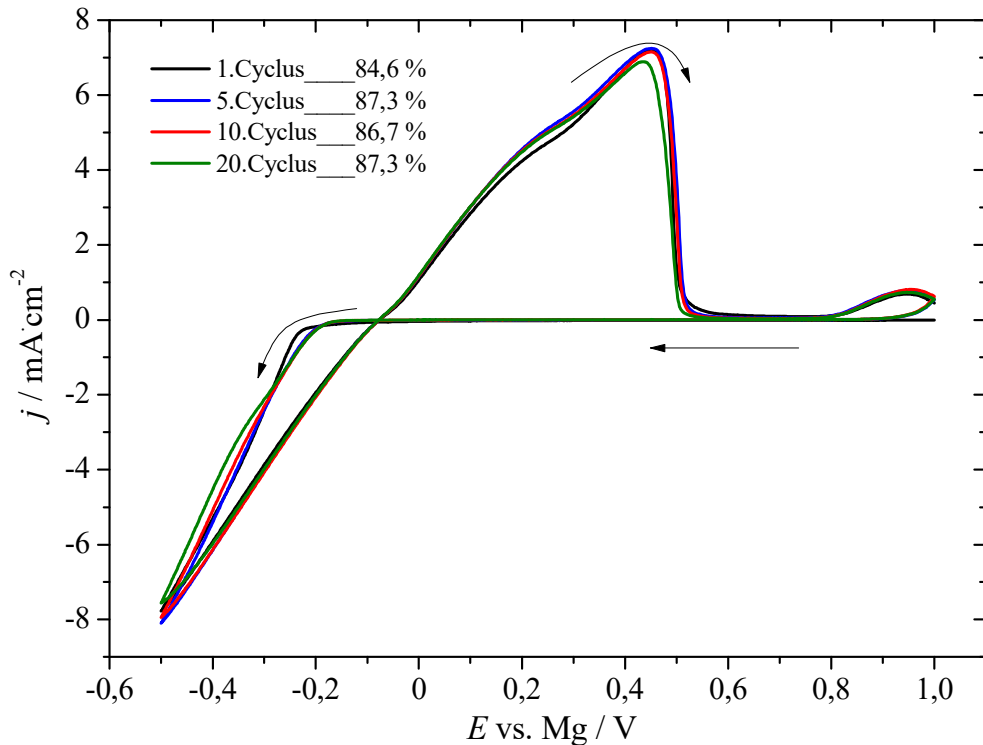


Abbildung 127: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,602 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

Abbildung 128 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 100 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,28 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,13 V, die Überspannung 150 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,5 V. Im anodischen Scan kann nach dem Oxidationspeak für die Magnesiumauflösung bei 0,45 V ein weiterer Peak im Anschluss beobachtet werden. Dieser Peak entspricht ebenfalls der Magnesiumauflösung und kommt durch die lokale Übersättigung der Lösung zustande. Wird der kathodische Scan nur bis -0,5 Volt durchgeführt so kann, wie aus Abbildung 131 ersichtlich, kein zusätzlicher anodischer Peak beobachtet werden. Beim anodischen Peak bei rund 2,5 Volt handelt es sich um den internen Standard Ferrocen, welcher bereits zugegeben wurde. Zum Vergleich kann dieser anodische Strom im cyclischen Voltammogramm ohne Ferrocen (Abbildung 129) nicht beobachtet werden.

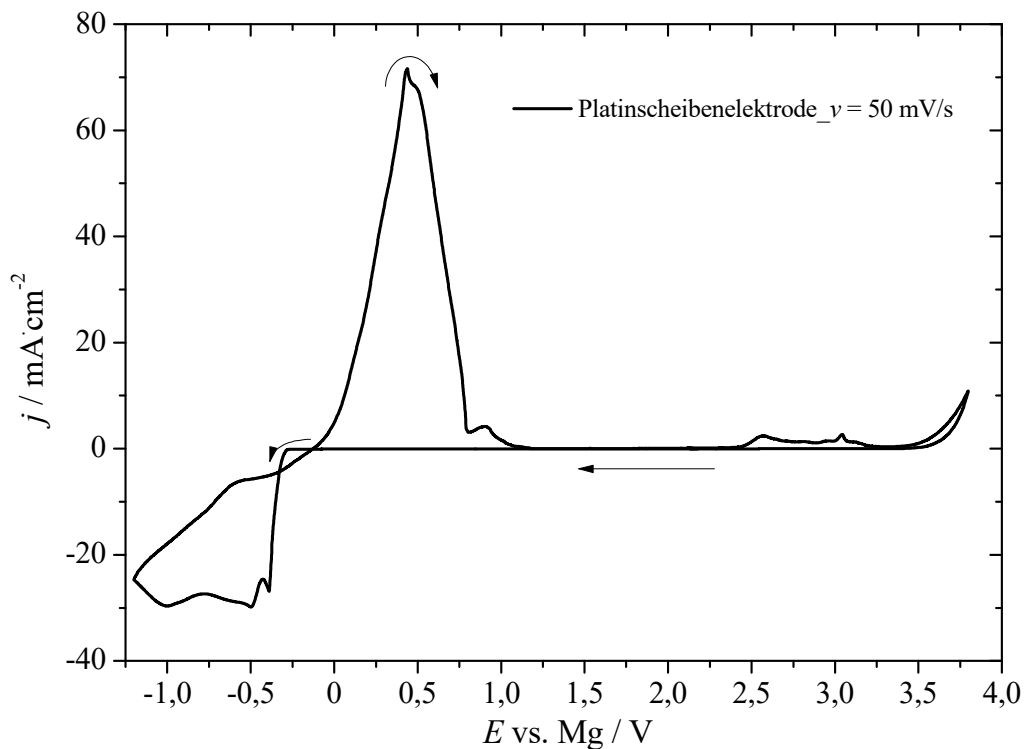


Abbildung 128: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,135 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 100 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 129 zeigt fünf aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme in einem Potentialbereich, welcher die anodische Stabilität überschreitet. Im ersten Cyclus kann eine etwas größere Überspannung beobachtet werden. Die Voltammogramme sind ansonsten identisch, was darauf schließen lässt, dass keine Zersetzungsprodukte an der Elektrodenoberfläche gebildet werden.

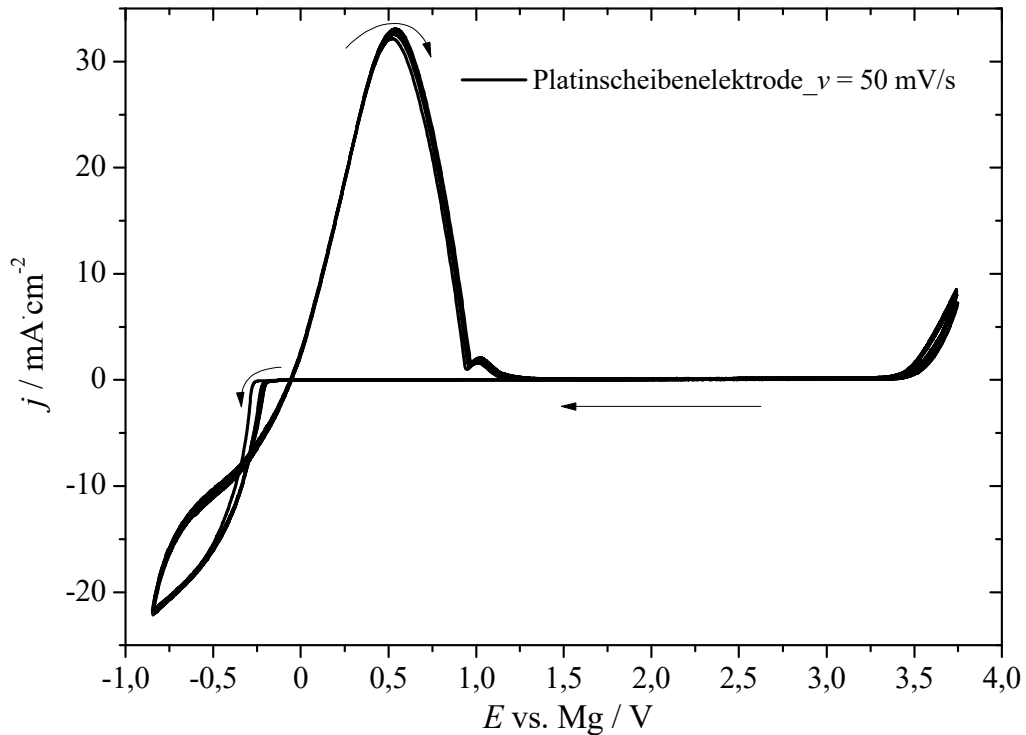


Abbildung 129: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,852 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 100 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt sind fünf aufeinanderfolgende Cyclen.

In Abbildung 130 sind die cyclischen Voltammogramme bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten mit dem internen Standard Ferrocen dargestellt. Die Peakpotentialdifferenz ist kleiner 70 mV, das Formalpotential ist unabhängig von v und beträgt 2,5 V vs. Mg (Tabelle 18). Das Redoxpaar $\text{Fc}^{+/0}$ ist somit reversibel und das Formalpotential kann als zweites Referenzpotential in diesem Elektrolyten verwendet werden.

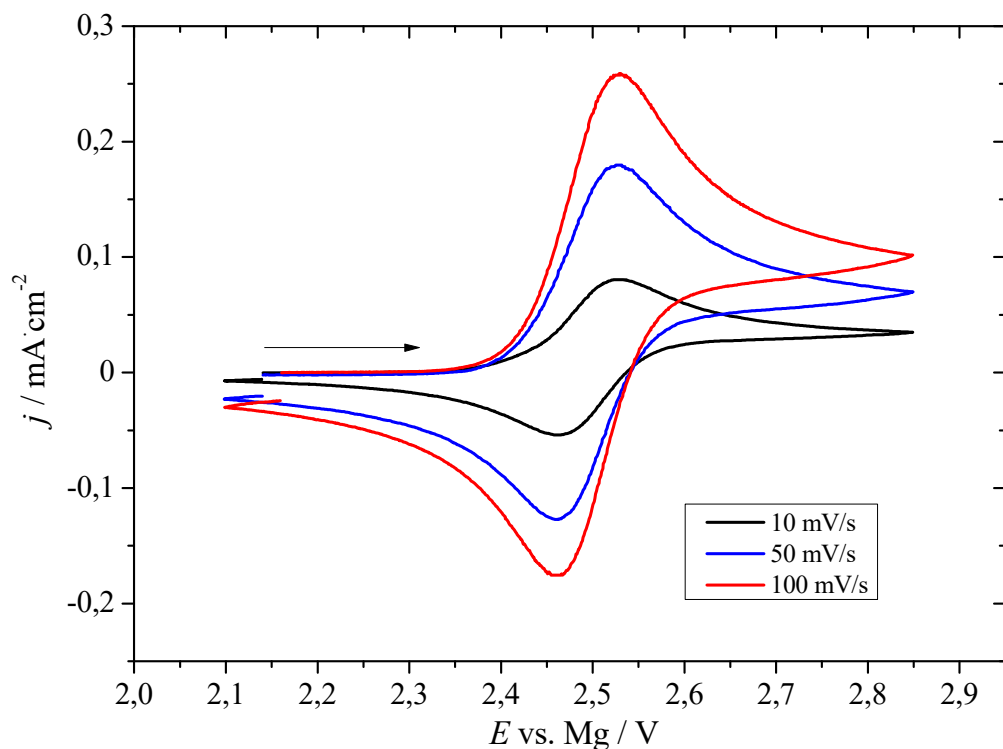


Abbildung 130: Cyclische Voltammogramme von 1 mM Ferrocen im 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 2,050 V (blau) 2,067V (schwarz) und 2,072 V (rot) bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 10, 50 und 100 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 100 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Tabelle 18: Berechnung des Formalpotentials und der Peakpotentialdifferenz von Ferrocen.

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$E_{p,a} / \text{V}$	$E_{p,c} / \text{V}$	E^0 / V	$\Delta E_p / \text{mV}$
10	2,529	2,468	2,499	61
50	2,528	2,464	2,496	64
100	2,529	2,468	2,499	61

Abbildung 131 zeigt zwanzig aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten. Die coulombsche Effizienz beträgt etwa 97 %. Die im Vergleich zum Diglyme-Elektrolyten viel höhere Stromausbeute kann durch die kaum vorhandene Co-Abscheidung von Aluminium erklärt werden. In der Literatur wurden für den 0,4 M 1:1 MgCl_2 - AlEtCl_2 /DME-Elektrolyten ein Wert von 95 % [76] und für den 0,49 M 1,45:1 MgCl_2 / AlCl_3 /DME-Elektrolyten ein Wert von 92 % [116] gefunden.

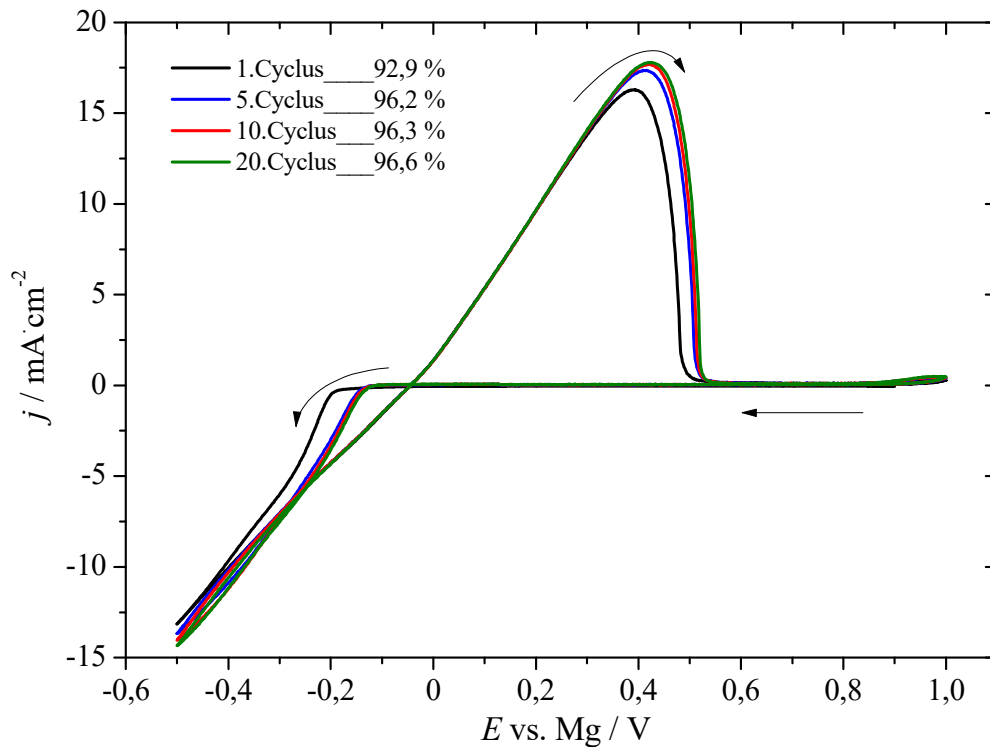


Abbildung 131: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,603 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

Gold-Scheibenelektrode

Die Abbildungen 132 und 133 zeigen die cyclischen Voltammogramme des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten und des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten auf Gold bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm bzw. 100 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei Potentialen von -0,43 V (Diglyme) und -0,25 V (DME) gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,19 V (Diglyme)/-0,11 V (DME), die Keimbildungs-Überspannung 240 mV (Diglyme)/140 mV (DME) und die anodische Stabilität beträgt für beide 3,1 V.

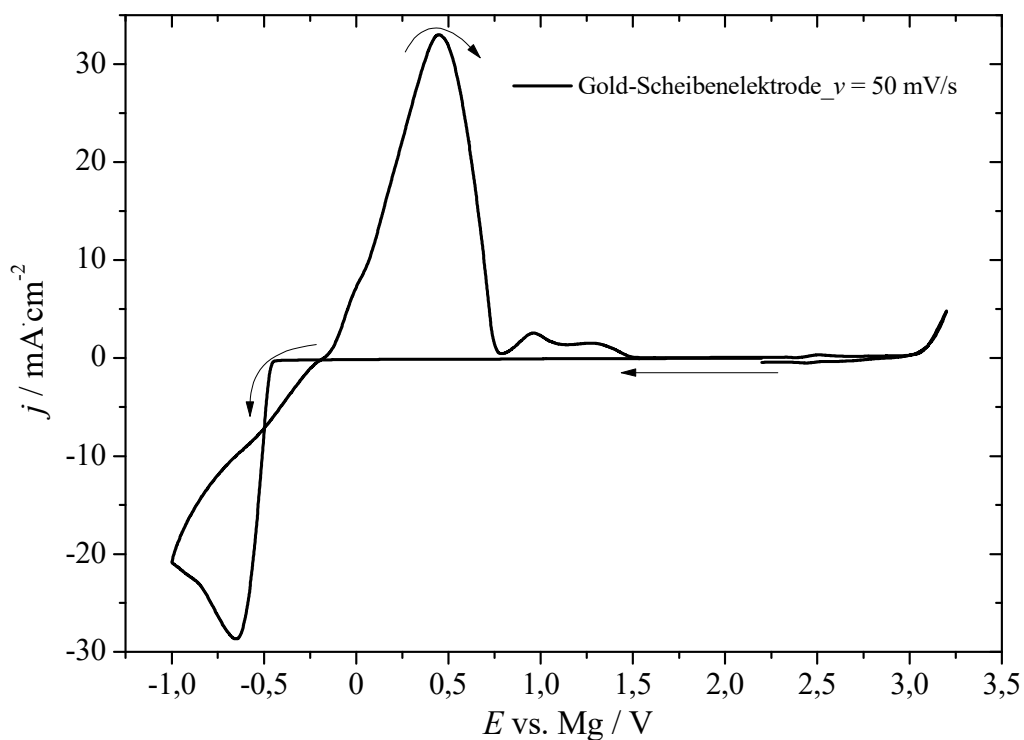


Abbildung 132: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,201 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

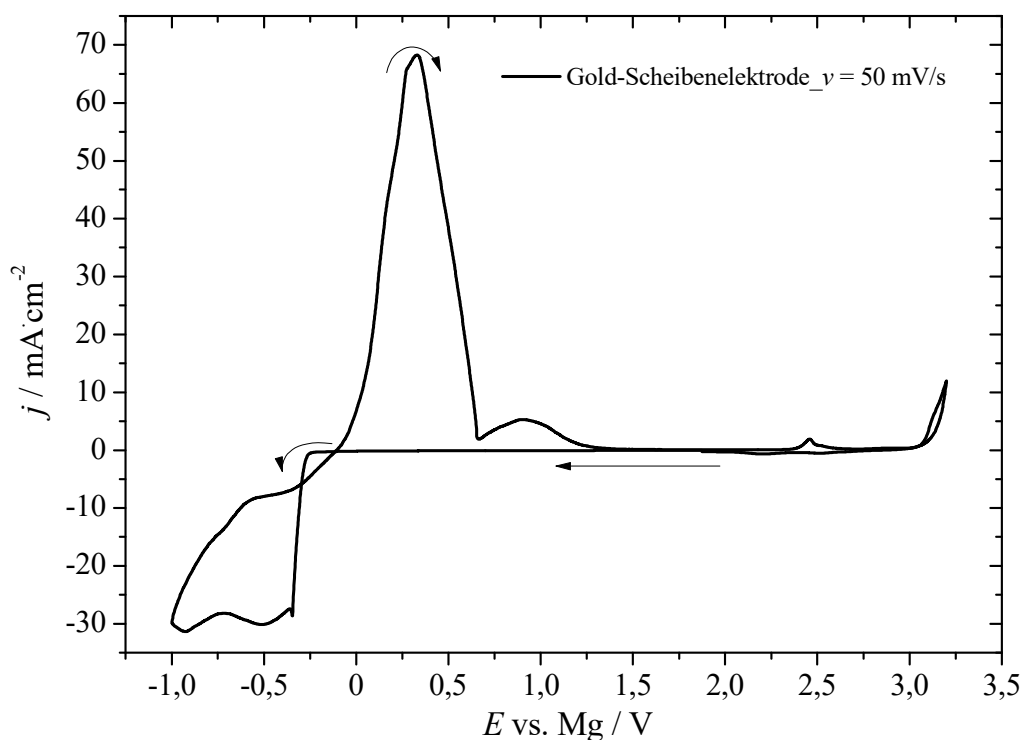


Abbildung 133: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,135 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 100 Ohm. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode

Die Abbildungen 134 und 135 zeigen die cyclischen Voltammogramme des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten und des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten auf Glaskohlenstoff bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm bzw. 100 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei Potentialen von -0,42 V (Diglyme) und -0,24 V (DME) gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,17 V (Diglyme)/-0,09 V (DME), die Keimbildungs-Überspannung 250 mV (Diglyme)/150 mV (DME) und die anodische Stabilität beträgt 3,8 V (Diglyme)/3,7 V (DME).

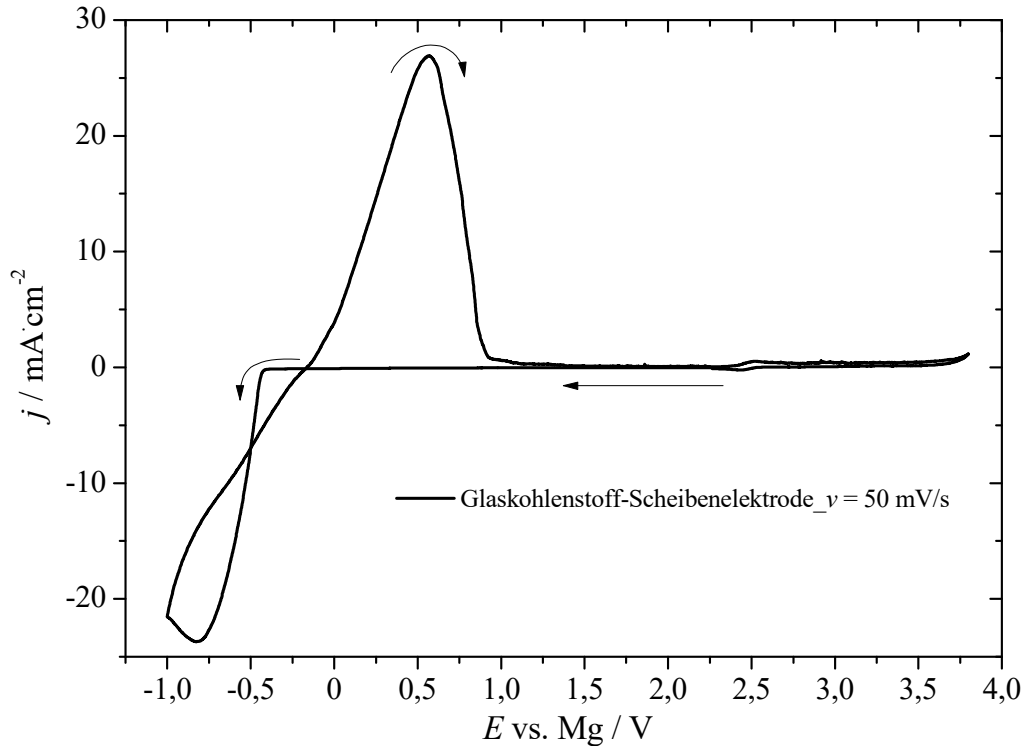


Abbildung 134: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,265 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

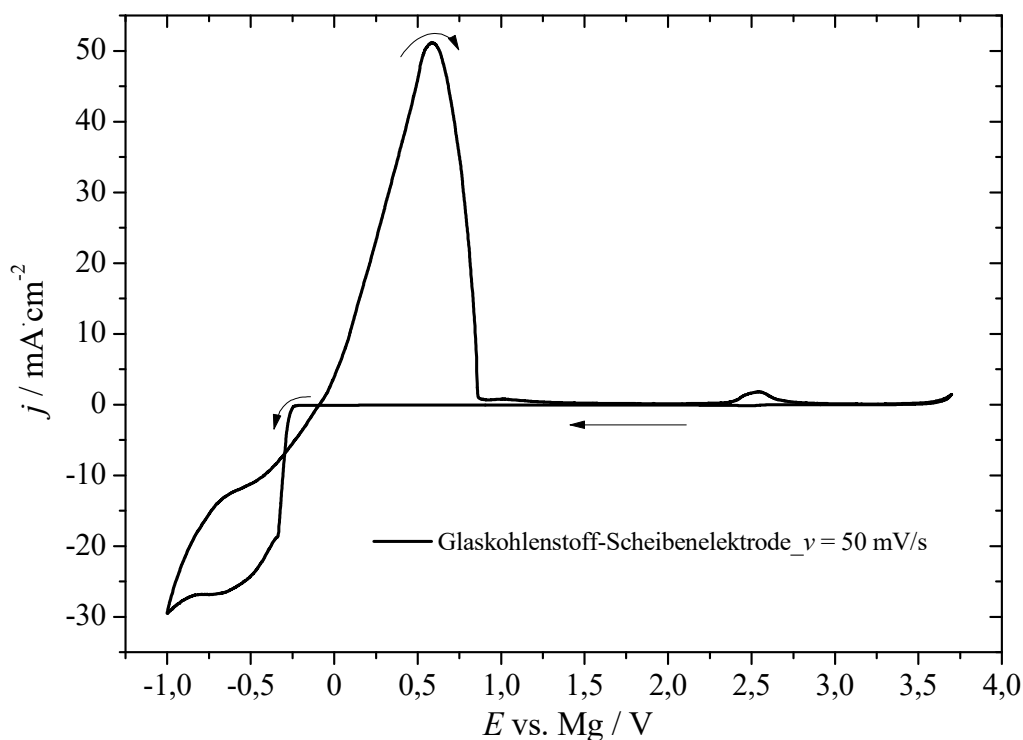


Abbildung 135: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,190 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 100 Ohm. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Graphitfolien-Elektrode

Die Abbildungen 136 und 137 zeigen die cyclischen Voltammogramme des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten und des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten auf Graphitfolie bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Bei beiden Elektrolyten kann schon zu Beginn der cyclischen Voltammogramme ein kathodischer Strom beobachtet werden. Der charakteristische steile Anstieg für die elektrochemische Metallabscheidung beginnt jedoch für beide Elektrolyte erst ab einem Potential von ungefähr -0,25 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,04 V (Diglyme)/-0,08 V (DME), die Keimbildungs-Überspannung 210 mV (Diglyme)/170 mV (DME). Wie auch beim APC-Elektrolyten fällt der Strom nach dem anodischen Peak nicht auf null ab, sondern pendelt sich auf einen Strom von über 1 mA ein. Als anodische Stabilitätsgrenze wurde daher der Beginn des Stromanstiegs ausgehend vom Plateau verwendet. Die Potentiale betragen 3,4 V (Diglyme)/3,3 V (DME).

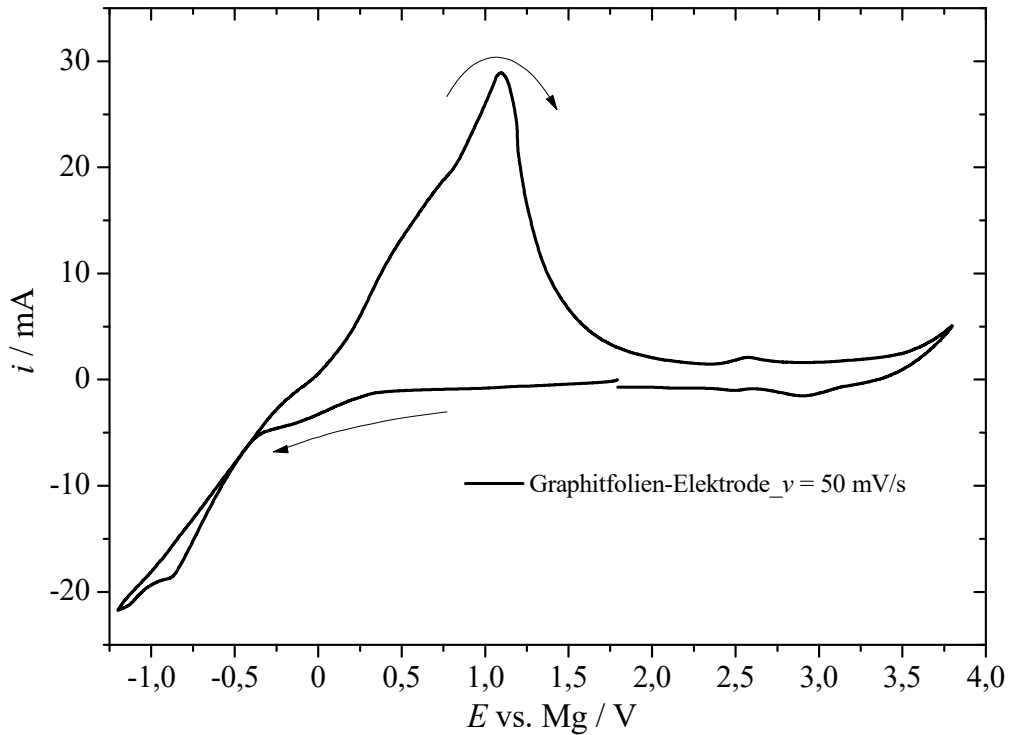


Abbildung 136: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,795 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Graphitfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

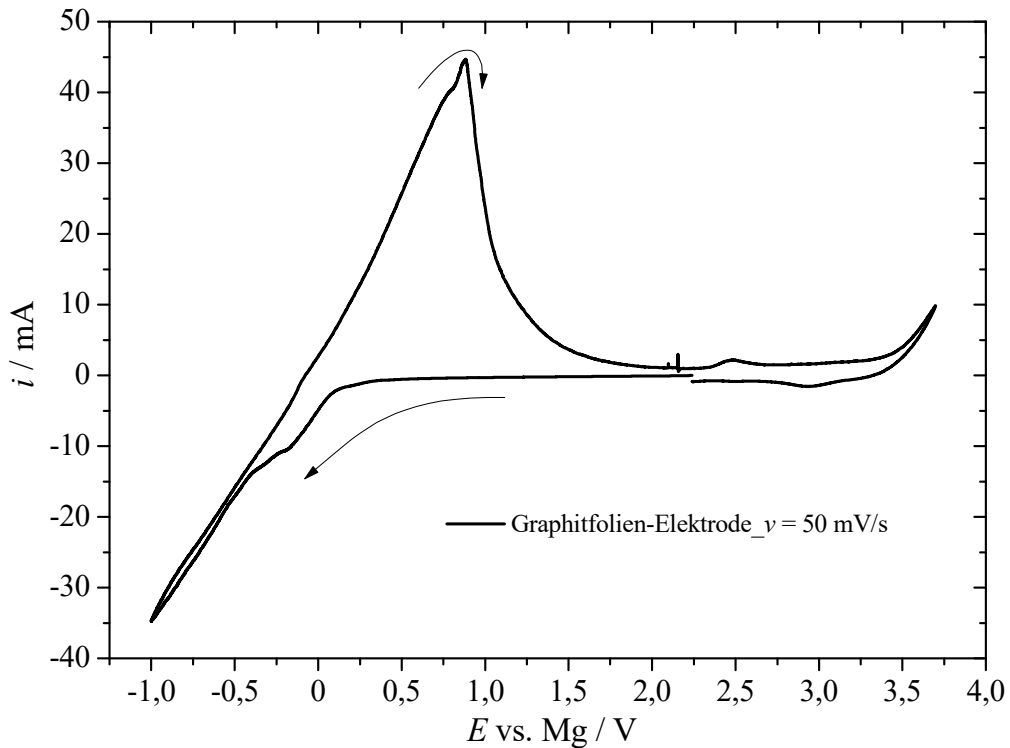


Abbildung 137: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,236 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Graphitfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Nickelfolien-Elektrode

Die Abbildungen 138 und 139 zeigen die cyclischen Voltammogramme des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten und des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten auf Nickel bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,42 V (Diglyme)/-0,35 V (DME) gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,07 V (Diglyme)/-0,07 V (DME), die Keimbildungs-Überspannung 350 mV (Diglyme)/280 mV (DME) und die anodische Stabilität beträgt 2,5 V (Diglyme)/2,4 V (DME).

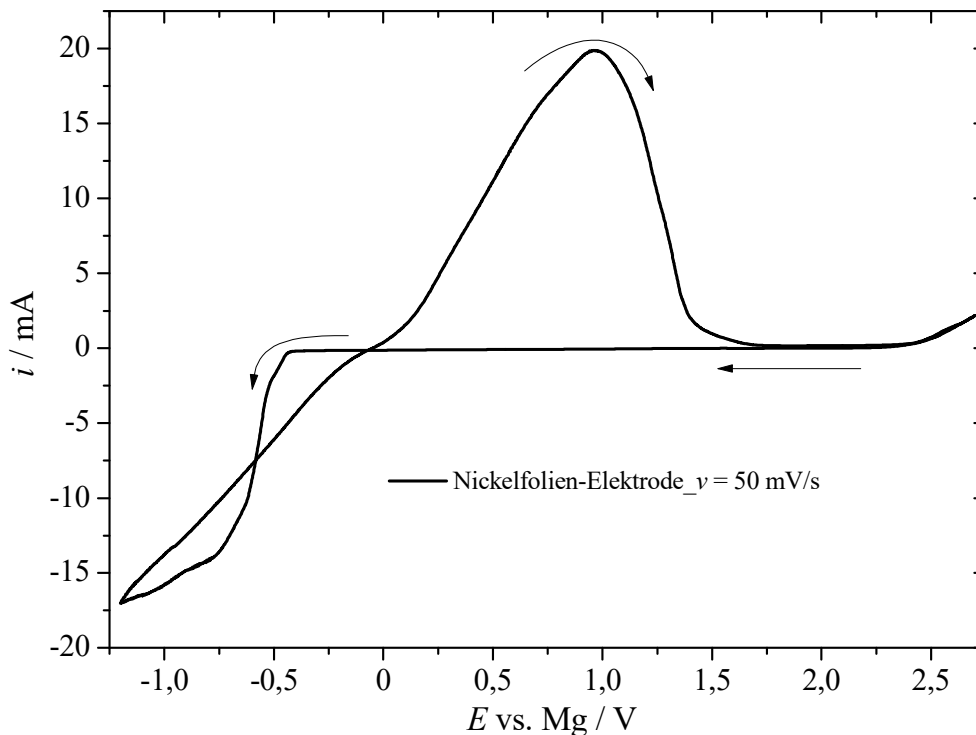


Abbildung 138: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,068 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Nickelfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

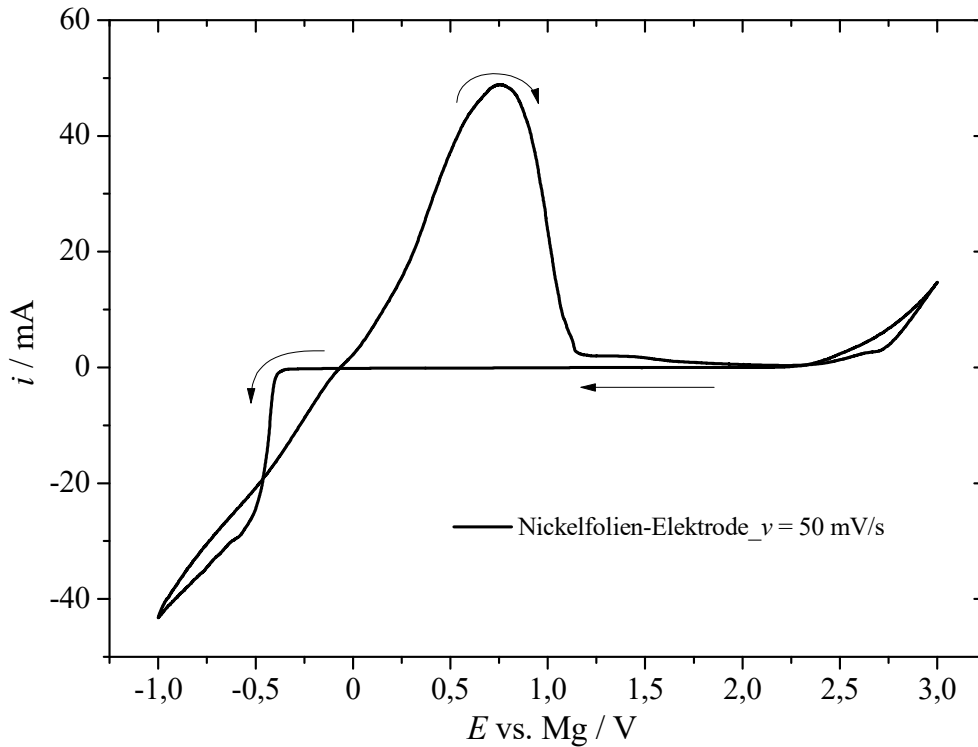


Abbildung 139: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,690 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Nickelfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Kupferfolien-Elektrode

Die Abbildungen 140 und 141 zeigen die cyclischen Voltammogramme des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten und des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten auf Kupfer bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei beiden Elektrolyten ab einem Potential von -0,36 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,06 V (Diglyme)/-0,08 V (DME), die Keimbildungs-Überspannung 300 mV (Diglyme)/280 mV (DME) und die anodische Stabilität beträgt 2,1 V (Diglyme)/2,0 V (DME). Wie auch beim APC-Elektrolyten kann auch in den beiden MACC-Elektrolyten nach der Oxidation der Kupferfolie ein kathodischer Peak bei 1,9 V beobachtet werden.

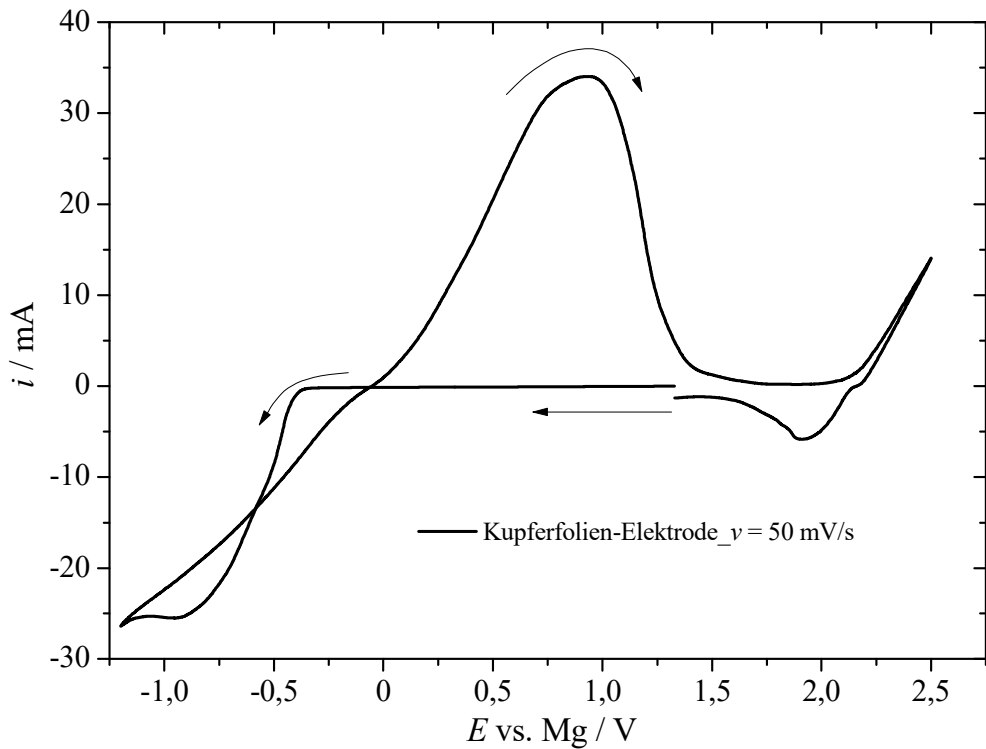


Abbildung 140: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,791 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Kupferfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

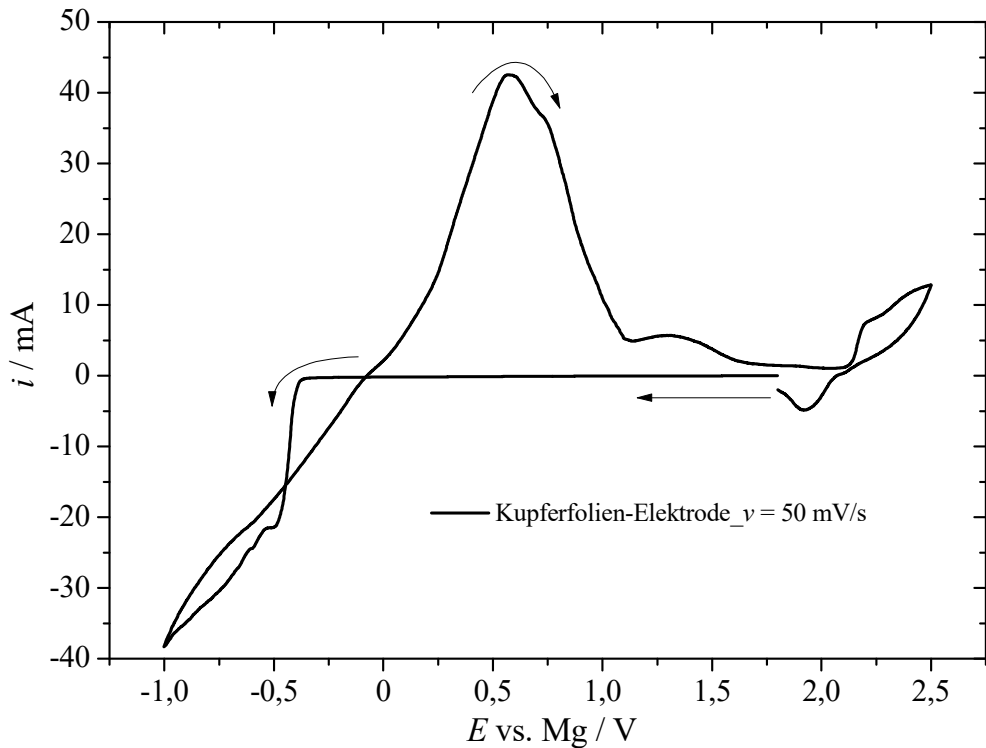


Abbildung 141: Cyclisches Voltammogramm des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,794 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Kupferfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Vollzelle

In Abbildung 142 sind die ersten beiden cyclischen Voltammogramme des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten in Kombination mit der Chevrel-Phase in einer Swagelok®-Zelle dargestellt. Im ersten Cyclus kann ein breiter kathodischer Peak bei einem Potential von 0,9 V-0,5 V beobachtet werden. Im Rückscan können zwei Peaks im Bereich 0,7 V-0,9 V bzw. 0,95 V-1,3 V beobachtet werden. Im zweiten Cyclus können dann zwei breitere kathodische Peaks im Bereich von 1,25 V-0,8 V und 0,75 V-0,50 V beobachtet werden gefolgt von den beiden anodischen Peaks im Bereich von 0,8 V-1,0 V und 1,0 V-1,4 V. Der eingesetzte Elektrolyt ermöglicht die Einlagerung und Auslagerung der Magnesiumionen und ist daher mit der Chevrel-Phase kompatibel.

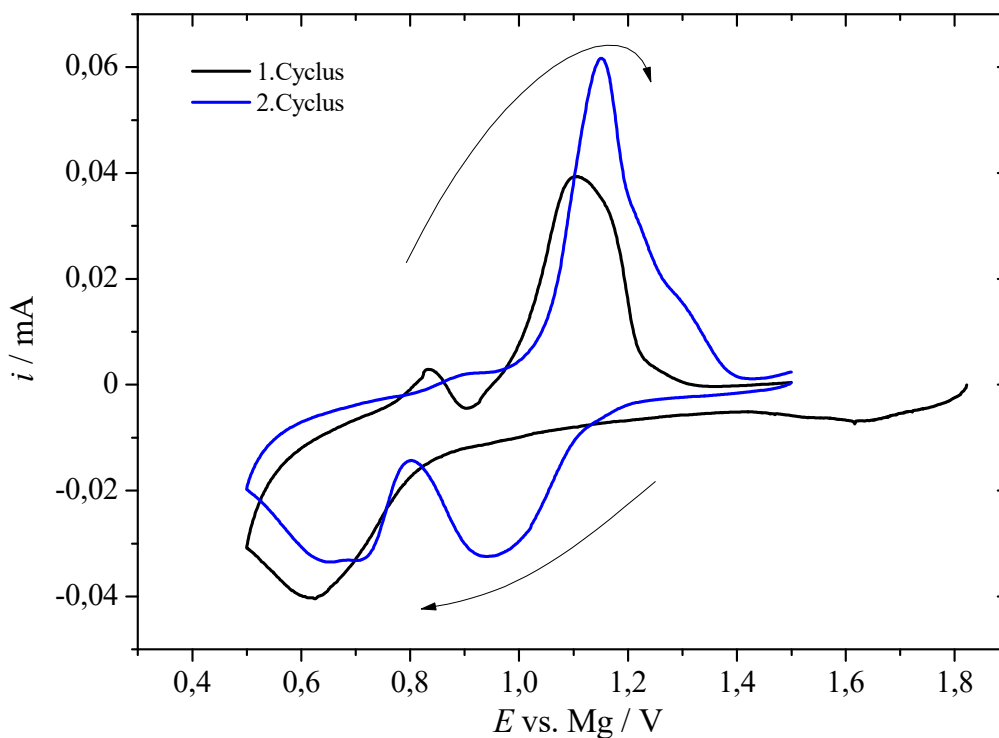


Abbildung 142: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,820 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 25 $\mu\text{V/s}$ in negativer Richtung in einer Swagelok®-Zelle mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Anode und Referenzelektrode.

In Abbildung 143 sind die ersten beiden cyclischen Voltammogramme des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten in Kombination mit der Chevrel-Phase in einer Swagelok®-Zelle dargestellt. In den beiden Cyclen kann wieder ein breiter kathodischer Peak beobachtet werden. Im Rückscan können jeweils zwei anodische Peaks bei 0,82 V bzw. 1,08 V beobachtet werden. Auch dieser Elektrolyt ermöglicht die Einlagerung und Auslagerung der Magnesiumionen in das Material Mo_6S_8 .

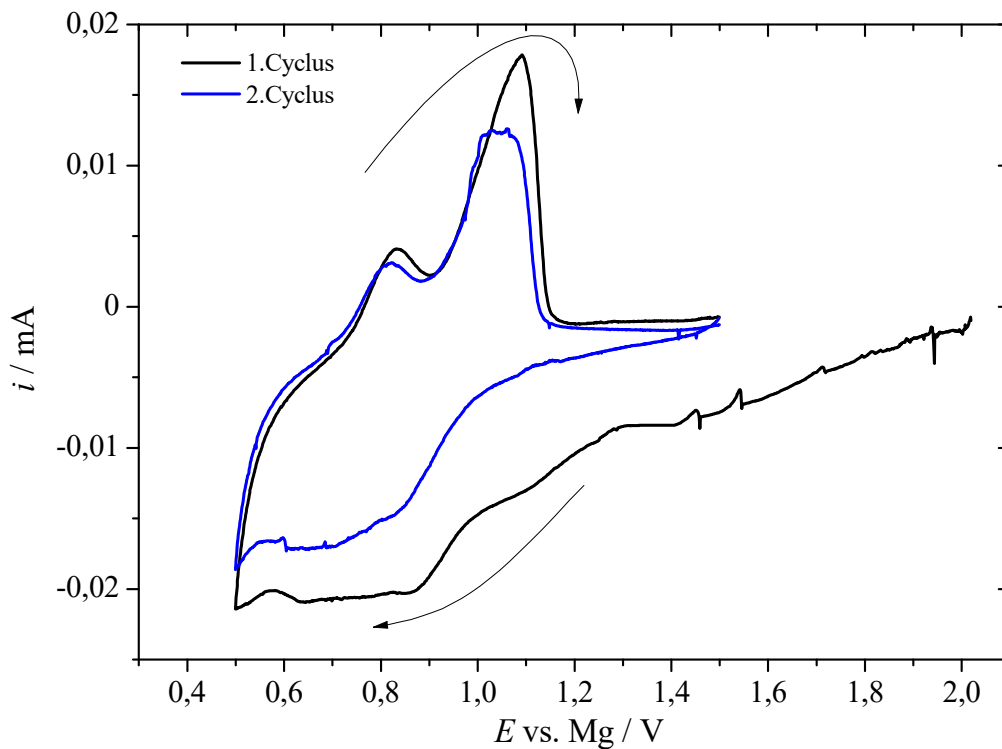


Abbildung 143: Cyclische Voltammogramme des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,019 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 25 $\mu\text{V/s}$ in negativer Richtung in einer Swagelok[®]-Zelle mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Anode und Referenzelektrode.

5.2.2 Strukturanalyse

5.2.2.1 Ramanspektroskopie

Abbildung 144 zeigt die Ramanspektren von DME sowie die Spektren des konditionierten und unkonditionierten 1:2 MACC/DME-Elektrolyten. Es können keine zusätzlichen Banden außer die vom Lösungsmittel beobachtet werden. Es wird angenommen, dass die Konzentration der Elektrolyte zu gering ist.

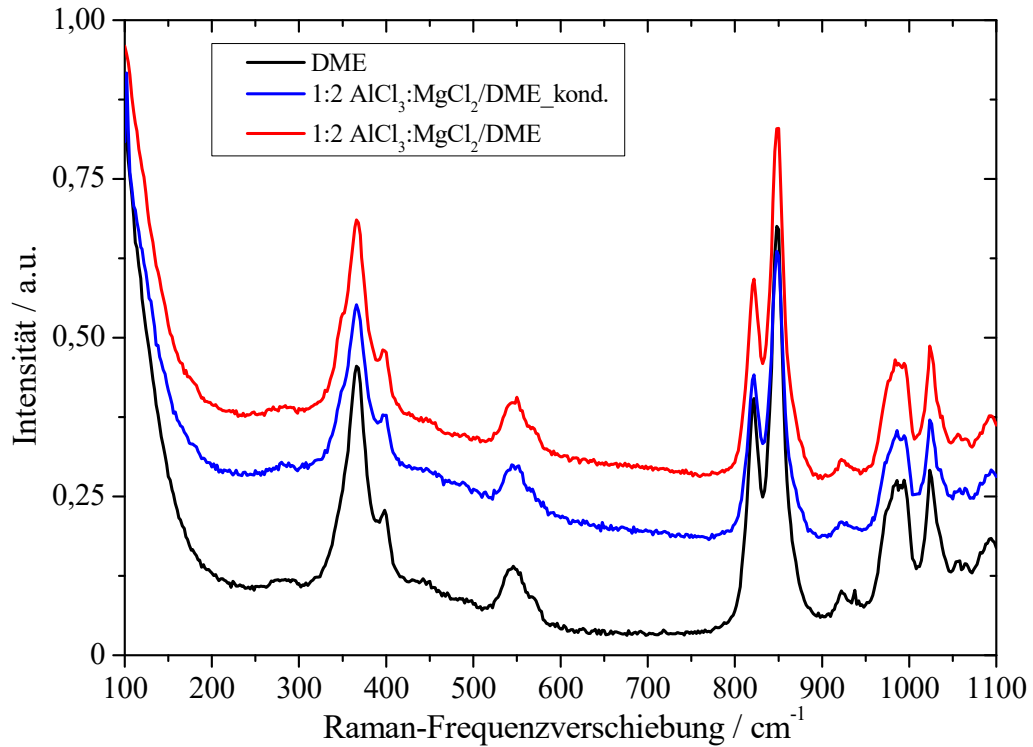


Abbildung 144: Ramanspektren des konditionierten und unkonditionierten 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel DME.

In den Abbildungen 145 und 146 sind die Ramanspektren der 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyt und der 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyt dargestellt. Es können sowohl im unkonditionierten Elektrolyten als auch im konditionierten Elektrolyten die zusätzlichen Banden bei 118 cm⁻¹, 180 cm⁻¹ und 348 cm⁻¹ detektiert werden. Im DME-Elektrolyten kann eine zusätzliche Bande bei 878 cm⁻¹ beobachtet werden. Anzumerken ist weiters, dass die Spektren der beiden unkonditionierten Elektrolyte von einem starken Fluoreszenzhintergrund überlagert sind. Dies könnte ein Hinweis auf Verunreinigungen im Elektrolyten sein, welche durch den Konditionierungsprozess beseitigt werden.

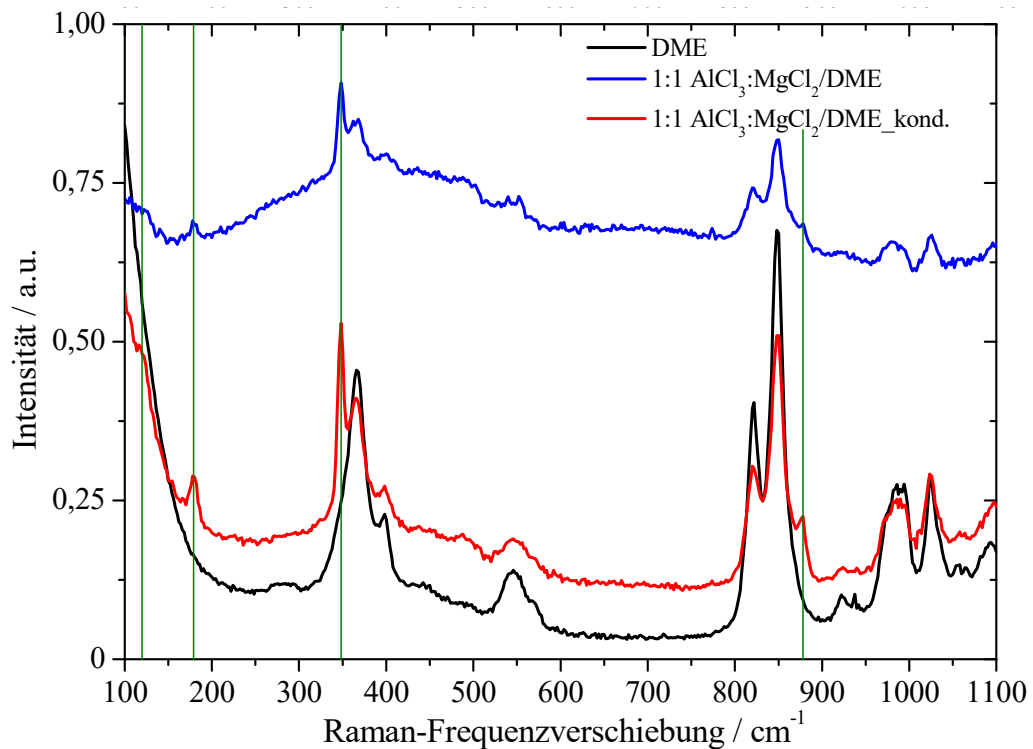


Abbildung 145: Ramanspektren des konditionierten und unkonditionierten 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel DME.

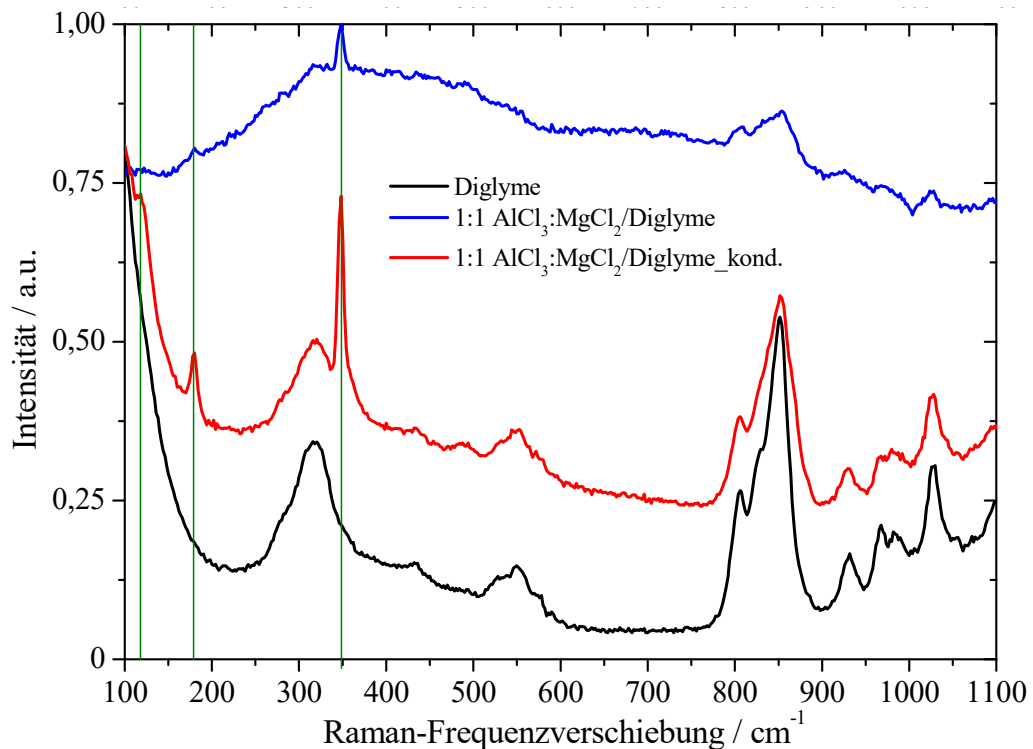


Abbildung 146: Ramanspektrum des konditionierten und unkonditionierten 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel Diglyme.

Tabelle 19 zeigt die identifizierten Spezies anhand der Banden in den Ramanspektren. Die Banden bei 118 cm^{-1} , 180 cm^{-1} und 348 cm^{-1} können eindeutig der anionischen Spezies $[\text{AlCl}_4]^-$ zugeordnet werden. Bei den Wellenzahlen 118 cm^{-1} und 180 cm^{-1} handelt es sich um die Cl-Al-Cl-Deformationsschwingungen. Bei 348 cm^{-1} um die symmetrische Streckschwingung

[112]. Bei der Bande im 0,4 M DME-Elektrolyten bei 878 cm^{-1} handelt es sich um $[\text{MgCl}_2\text{-DME}]$ [113].

Tabelle 19: Zuordnung der Raman-Banden der MACC-Elektrolyte.

Spezies	30 mM 1:2 MACC/DME	0,4 M 1:1 MACC/DME	0,4 M 1:1 MACC/Diglyme
	Wellenzahlen / cm^{-1}		
$[\text{AlCl}_4]^-$	-	118, 180, 348	118, 180, 348
$[\text{MgCl}_2\text{-DME}]$	-	878	-

5.2.2.2 ^{27}Al -NMR-Spektroskopie der MACC-Elektrolyte

In den Abbildungen 147 bis 149 sind die ^{27}Al -NMR-Spektren der nicht konditionierten sowie der konditionierten Elektrolyte 30 mM 1:2 MACC/DME, 0,4 M 1:1 MACC/DME und 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme dargestellt. Das Signal bei 0 ppm entspricht der externen Referenz $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Alle Spektren zeigen nur ein scharfes Signal im Bereich der chemischen Verschiebung zwischen 103,6 ppm und 103,8 ppm. Dabei handelt es sich um die Spezies $[\text{AlCl}_4]^-$.

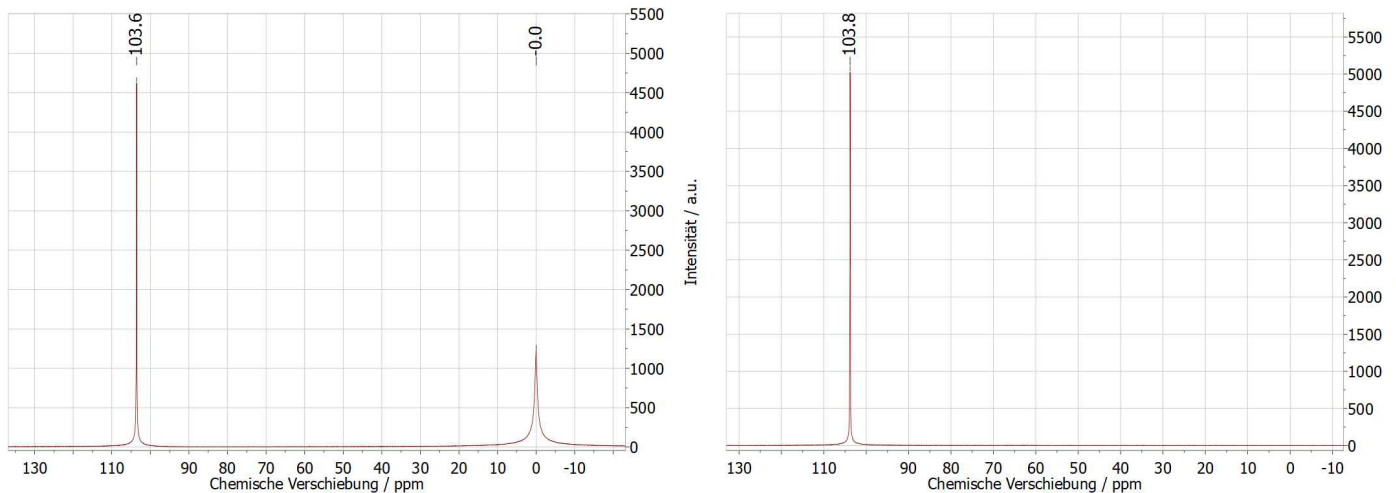


Abbildung 147: ^{27}Al -NMR-Spektrum des 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyten mit externer Referenz $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (links). ^{27}Al -NMR-Spektrum des konditionierten 30 mM 1:2 MACC/DME-Elektrolyten (rechts).

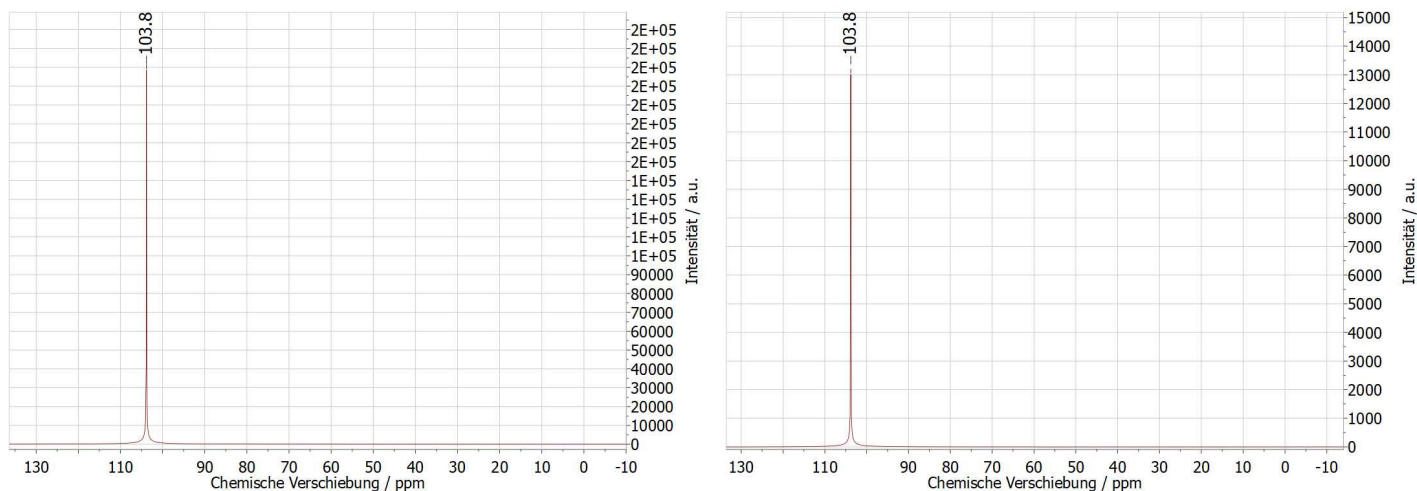


Abbildung 148: ^{27}Al -NMR-Spektrum des 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten (links). ^{27}Al -NMR-Spektrum des konditionierten 0,4 M 1:1 MACC/DME-Elektrolyten (rechts).

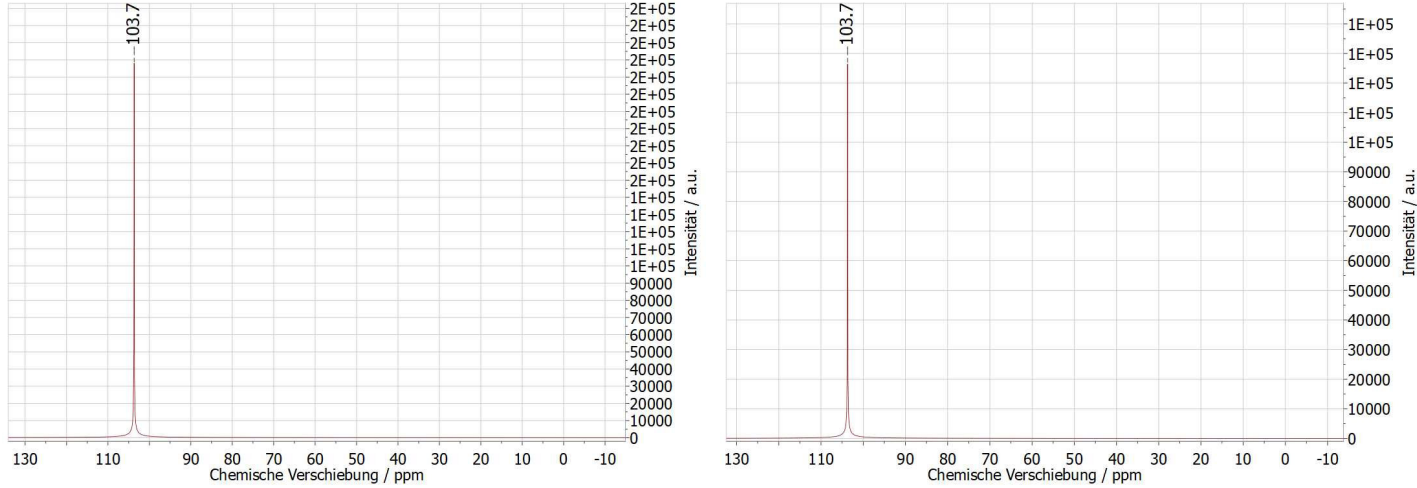


Abbildung 149: ^{27}Al -NMR-Spektrum des 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten (links). ^{27}Al -NMR-Spektrum des konditionierten 0,4 M 1:1 MACC/Diglyme-Elektrolyten (rechts).

5.2.2.3 ICP-OES

Tabelle 20 zeigt die molaren Verhältnisse von Magnesium zu Aluminium aus der ICP-OES-Analyse. Das Verhältnis von Al zu Mg des unkonditionierten 1:2 30 mM MACC/DME verändert sich durch das Konditionieren von 1:1,98 auf 1:1,82. Die Verhältnisse der 1:1 0,4 M MACC-Elektrolyte verändern sich durch das Konditionieren in DME von 1:1,01 auf 1:1,09 und in Diglyme von 1:0,91 auf 1:0,87. Im Verhältnis nimmt Magnesium also geringfügig im 30 mM MACC/DME-Elektrolyten und im 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten ab und im 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten zu. Ein bestimmtes Verhältnis von Al zu Mg von 1:2,6 wie von *Barile et al.* gefunden wurde, konnte nicht beobachtet werden obwohl die coulombschen Effizienzen der beiden Elektrolyte mit 91 % und 92 % [21] vergleichbar sind. Da kein bestimmtes Verhältnis erreicht wird, werden bei der Konditionierung vermutlich vor allem Verunreinigungen beseitigt.

Tabelle 20: Molare Verhältnisse von Mg zu Al der MACC-Elektrolyte.

Elektrolyt	Verhältnis Al:Mg	Soll
1:2 30 mM MACC/DME nicht konditioniert	1:1,98±0,10	1:2
1:2 30 mM MACC/DME konditioniert	1:1,82±0,08	1:2
1:1 0,4 M MACC/DME nicht konditioniert	1:1,01±0,04	1:1
1:1 0,4 M MACC/DME konditioniert	1:1,09±0,04	1:1
1:1 0,4 M MACC/Diglyme nicht konditioniert	1:0,91±0,03	1:1
1:1 0,4 M MACC/Diglyme konditioniert	1:0,87±0,04	1:1

5.2.2.4 Einkristallröntgenstrukturen

Abbildung 150 zeigt die auskristallisierte Spezies $[\text{MgCl}_2\text{Diglyme}]_2$ aus dem 0,4 M 1:1 AlCl_3 - MgCl_2 -Elektrolyten in Diglyme. Zum Vergleich konnte *Cheng et al.* aus dem Elektrolyten mit einem molaren Verhältnis von 1:1 $\text{MgCl}_2:\text{AlCl}_3$ in DME den Komplex $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{DME})_4]^{2+}([\text{AlCl}_4]^-)_2$ identifizieren [76].

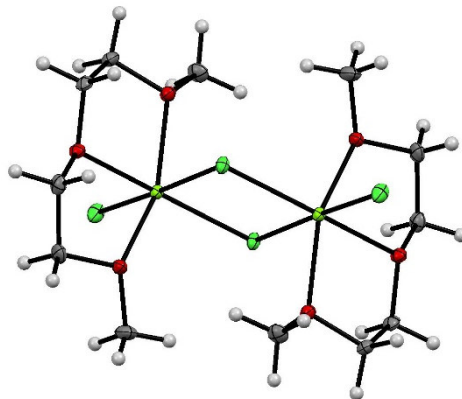


Abbildung 150: Molekülstruktur der aus dem 0,4 M 1:1 $\text{AlCl}_3:\text{MgCl}_2$ -Elektrolyten in Diglyme auskristallisierten Spezies $[\text{MgCl}_2\text{Diglyme}]_2$. (Hellgrün: Mg; Grün: Cl; Rot: O; Dunkelgrau: C; Hellgrau: H). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.2.2.5 Reaktionsgleichung und Strukturaufklärung

In den Ramanspektren wurden Banden für die beiden Spezies $[\text{AlCl}_4]^-$ und $[\text{MgCl}_2\text{DME}]$ gefunden. In den ^{27}Al -NMR-Spektren konnte ebenfalls in jedem Elektrolyten Signale für das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion vorgefunden werden. Die Reaktionsgleichung für die Reaktion der 1:1 MACC-Elektrolyte kann daher in DME als Lösungsmittel wie in (1. 81) geschrieben werden, was auch der Kristallstruktur entspricht. Da die beiden Elektrolyte ein ähnliches elektrochemisches Verhalten zeigen und in beiden das $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion gefunden wurde, findet mit großer Wahrscheinlichkeit auch die gleiche Reaktion in Diglyme statt.



Die Verbindungen $[\text{MgCl}_2\text{DME}]$ und $[\text{MgCl}_2\text{Diglyme}]_2$ weisen auf unreaktierte Reste von Magnesiumchlorid hin.

5.3 HMDS-Elektrolyte

5.3.1 Elektrochemie

5.3.1.1 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt

Wie schon bei den MACC-Elektrolyten konnte aus dem frisch angesetzten 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten keine Magnesiumabscheidung beobachtet werden. In Abbildung 151 sind eine Auswahl an Kurven der 466 cyclischen Voltammogramme des Konditionierungsprozesses bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s dargestellt. Ab ungefähr 150 Cyclen erscheinen die charakteristischen Peaks für die Abscheidung und Auflösung. Nach 466 Cyclen konnte eine reversible Magnesiumabscheidung und Auflösung beobachtet werden.

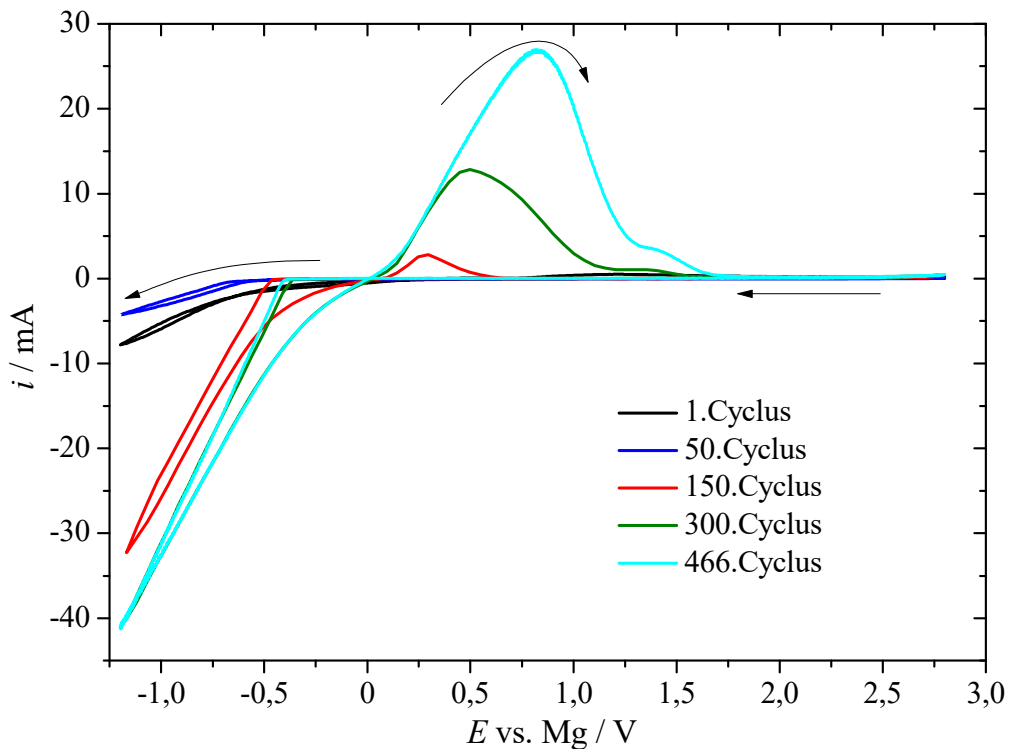


Abbildung 151: Cyclische Voltammogramme des 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,863 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 9 ml. Dargestellt sind die ersten 466 Cyclen.

Abbildung 152 zeigt cyclische Voltammogramme des konditionierten 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,52 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,10 V, die Keimbildungs-Überspannung 420 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,2 V. Im anodischen Scan können nach dem Oxidationspeak für die Magnesiumauflösung zwei weitere Peaks bei 0,97 V und 1,26 V beobachtet werden. Beide Peaks können durch eine lokale Übersättigung der Lösung erklärt werden, da im cyclischen Voltammogramm in Abbildung 153

beide Peaks aufgrund des weniger negativen kathodischen Scans abwesend sind. Im fünften Cyclus verringert sich das Abscheidungspotential auf $-0,44$ V, die Keimbildungs-Überspannung beträgt danach nur mehr 340 mV. Das anodische Limit verschiebt sich ebenfalls auf ungefähr 3,6 V und liegt somit etwas niedriger als die von *Zhao-Karger et al.* gefundene Oxidationsstabilität in der Höhe von 3,9 V [13]. Aus den HOMO-LUMO-Berechnungen für $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{6THF}]^+[\text{HMDS}_n\text{AlCl}_{4-n}]^-$ ($n = 1,2$) wurde eine anodische Stabilität von 3,4 V vs. Magnesium erhalten und steht ebenfalls im Einklang mit den experimentellen Werten.

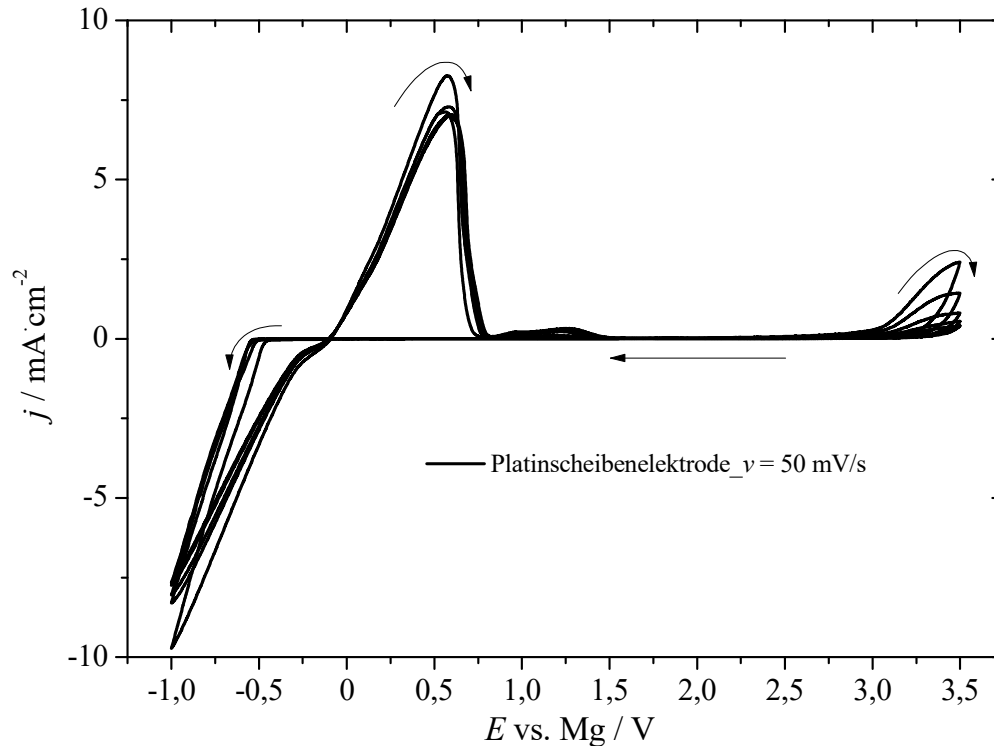


Abbildung 152: Cyclische Voltammogramme des 0,35 M 1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,550 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071$ cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt sind 5 Cyclen.

Abbildung 153 zeigt zwanzig aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme des konditionierten 0,35 M 1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten. Die coulombsche Effizienz beträgt etwa 42 %. Zum Vergleich konnte *Merrill et al.* ebenfalls nach elektrochemischer Konditionierung eine Stromausbeute von 30 % erreichen [117].

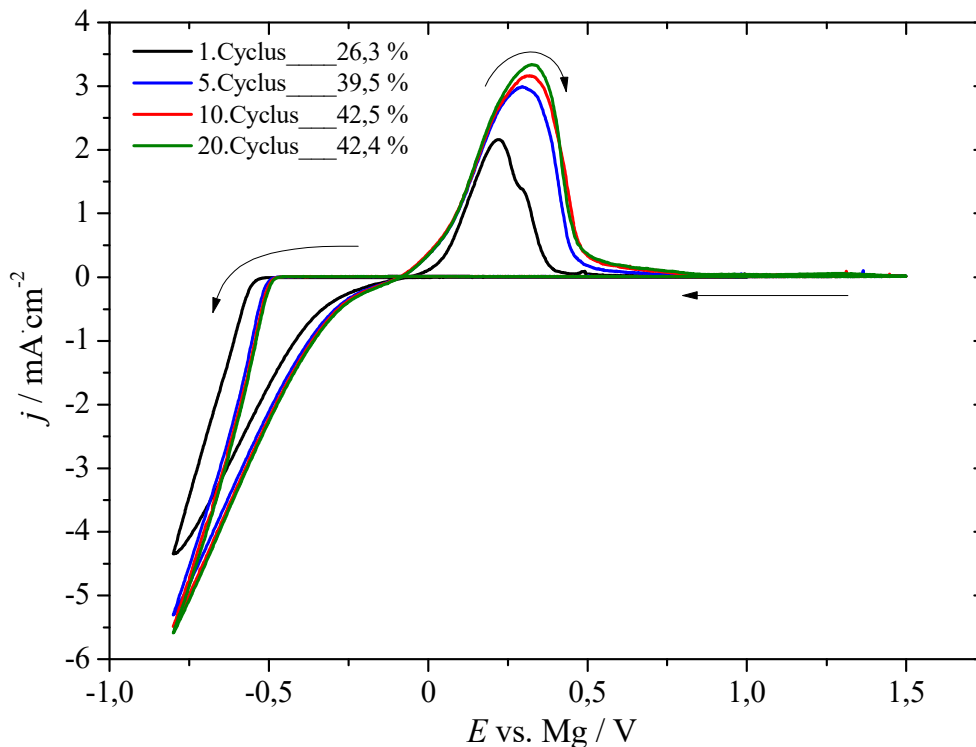


Abbildung 153: Cyclische Voltammogramme des 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,535 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin (A = 0,071 cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

5.3.1.2 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt

Abbildung 154 zeigt die cyclischen Voltammogramme des frisch angesetzten 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Im Gegensatz zum Elektrolyten ohne Magnesiumchlorid ist es ohne Konditionierung möglich, Magnesium im ersten Cyclus reversibel abzuscheiden und wieder aufzulösen. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,33 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,12 V, die Keimbildungs-Überspannung 210 mV und die anodische Stabilität beträgt etwa 3,5 V und ist somit wieder deutlich niedriger als der Wert von *Zhao-Karger et al.* in der Höhe von 3,9 V [14]. Der Strom fällt nach der Magnesiumauflösung nicht auf null ab, sondern verläuft auf einem Plateau von ungefähr 0,2 mA/cm². Ab einem Potential von 2,9 Volt steigt der anodische Strom zuerst leicht mit einem breiten Peak bei 3,2 V und dann steil an. In den darauffolgenden Cyclen wächst die Keimbildungs-Überspannung von ursprünglich -0,33 V auf -0,75 V an. Die Zersetzungsprodukte der anodischen Reaktion müssen daher die Elektrodenoberfläche zumindest teilweise blockieren und erhöhen so die Keimbildungs-Überspannung der Magnesiumabscheidung.

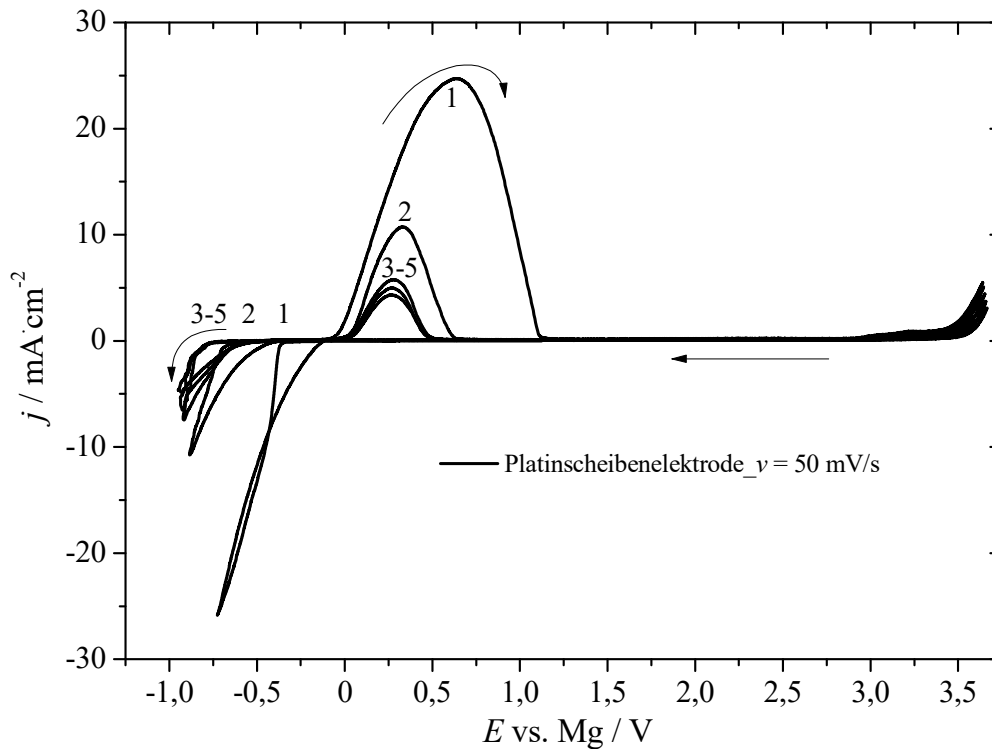


Abbildung 154: Cyclische Voltammogramme des 0,35 M 1:1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,125 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 150 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt sind 5 Cyclen.

Abbildung 155 zeigt zwanzig aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme des 0,35 M 1:1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten. Die Keimbildungs-Überspannung ist im ersten Cyclus mit 340 mV am höchsten, fällt dann auf 210 mV und bleibt schließlich in den weiteren Cyclen konstant. Wird das anodische Limit nicht überschritten, besitzt der Elektrolyt eine coulombsche Effizienz von 98 %.

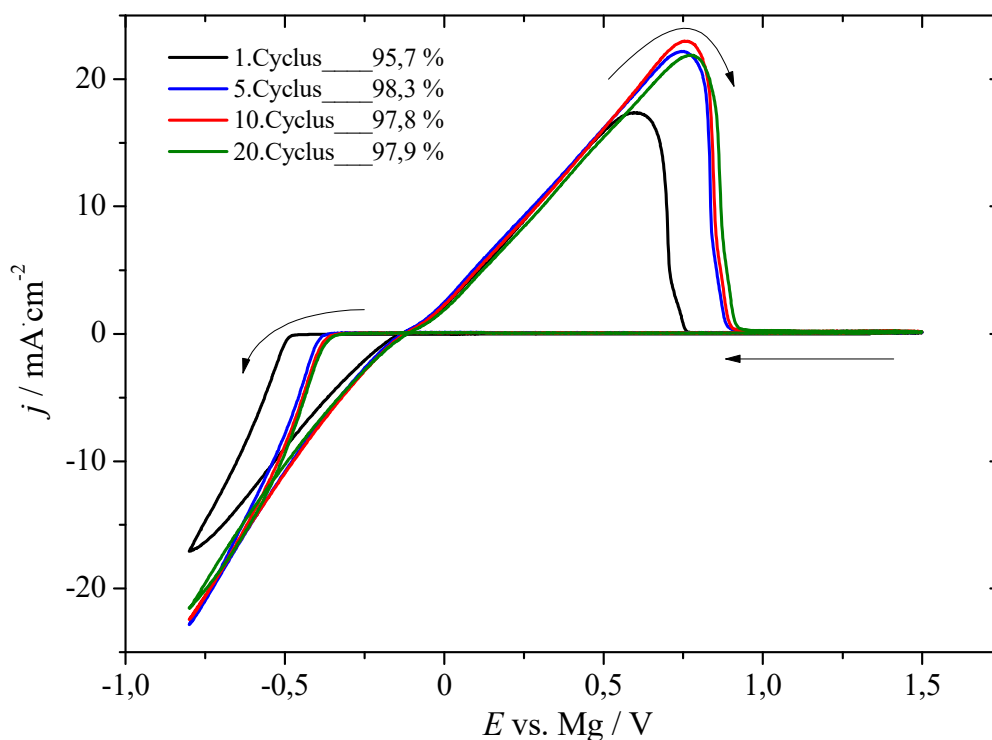


Abbildung 155: Cyclische Voltammogramme des 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,336 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin (A = 0,071 cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

5.3.1.3 0,25 M 1:4:6 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyt

Abbildung 156 zeigt die cyclischen Voltammogramme des frisch angesetzten 0,25 M 1:4:6 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Wie beim Elektrolyten mit dem Verhältnis der Salze 1:1:2 kann ohne Konditionierung Magnesium reversibel abgeschieden und wieder aufgelöst werden. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,41 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,08 V, die Keimbildungs-Überspannung 330 mV und die anodische Stabilität beträgt etwa 3,5 V. Der Strom fällt nach der Magnesiumauflösung auch hier nicht auf null ab, sondern verläuft auf einem Plateau von ungefähr 0,1 mA/cm². Ab einem Potential von 2,9 Volt steigt der anodische Strom zuerst leicht mit einem breiten Peak bei 3,2 V und dann steil an. In den darauffolgenden Cyclen wächst die Keimbildungs-Überspannung von ursprünglich 330 mV auf 390 mV an. Auch das Gleichgewichtspotential verschiebt sich leicht negativ von -0,08 V auf -0,15 V. Weiters erhöht sich die anodische Stabilität auf 3,8 V. Auch in diesem Elektrolyten entstehen Zersetzungsprodukte an der Elektrodenoberfläche, die diese zumindest teilweise blockieren.

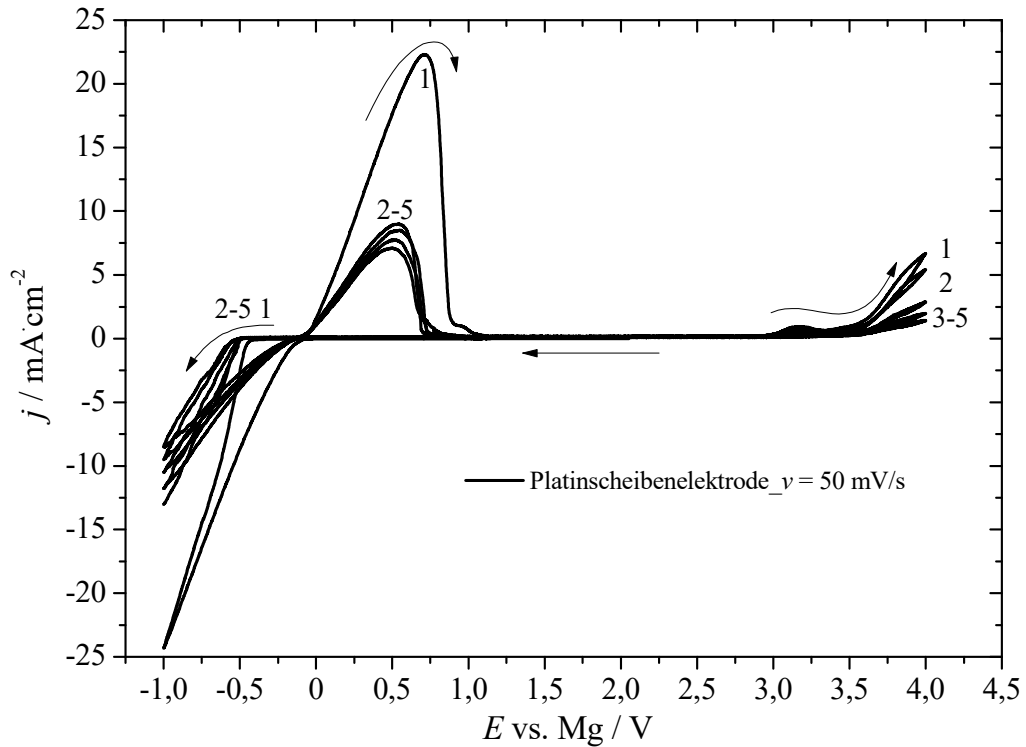


Abbildung 156: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:4:6 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 2,053 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt sind 5 Cyclen.

Abbildung 157 zeigt zwanzig aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:4:6 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten. Die Keimbildungs-Überspannung ist mit 320 mV im ersten Cyclus am höchsten, fällt im nächsten Cyclus auf 220 mV und bleibt dann konstant. Der Elektrolyt besitzt eine coulombsche Effizienz von 67 %.

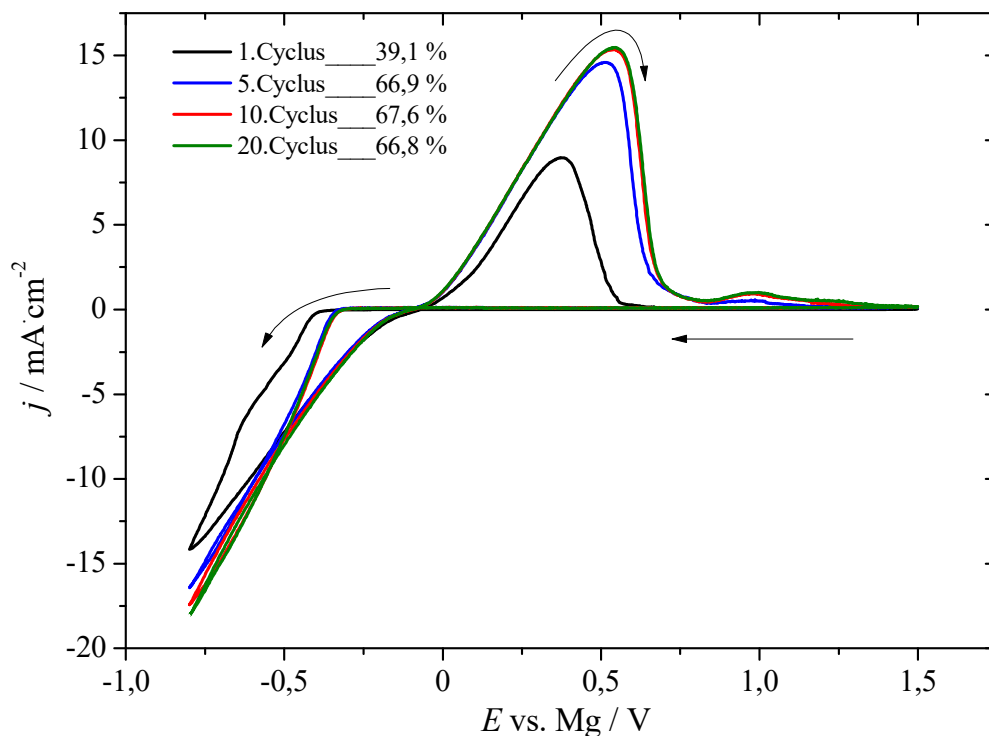


Abbildung 157: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:4:6 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,909 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

5.3.1.4 Vollzelle

In Abbildung 158 sind die ersten beiden cyclischen Voltammogramme des 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten in Kombination mit der Chevrel-Phase in einer Swagelok[®]-Zelle dargestellt. In den ersten beiden Cyclen können jeweils zwei kathodische Peaks in einem Potentialbereich von 1,3 V-1,0 V und ein breiterer bei 0,9-0,5 V beobachtet werden. Im Rückscan können zwei breite Peaks im Bereich von 0,8 V-1,05 V und 1,05 V-1,5 V beobachtet werden. Der eingesetzte Elektrolyt ermöglicht die Einlagerung und Auslagerung der Magnesiumionen und ist daher mit der Chevrel-Phase kompatibel.

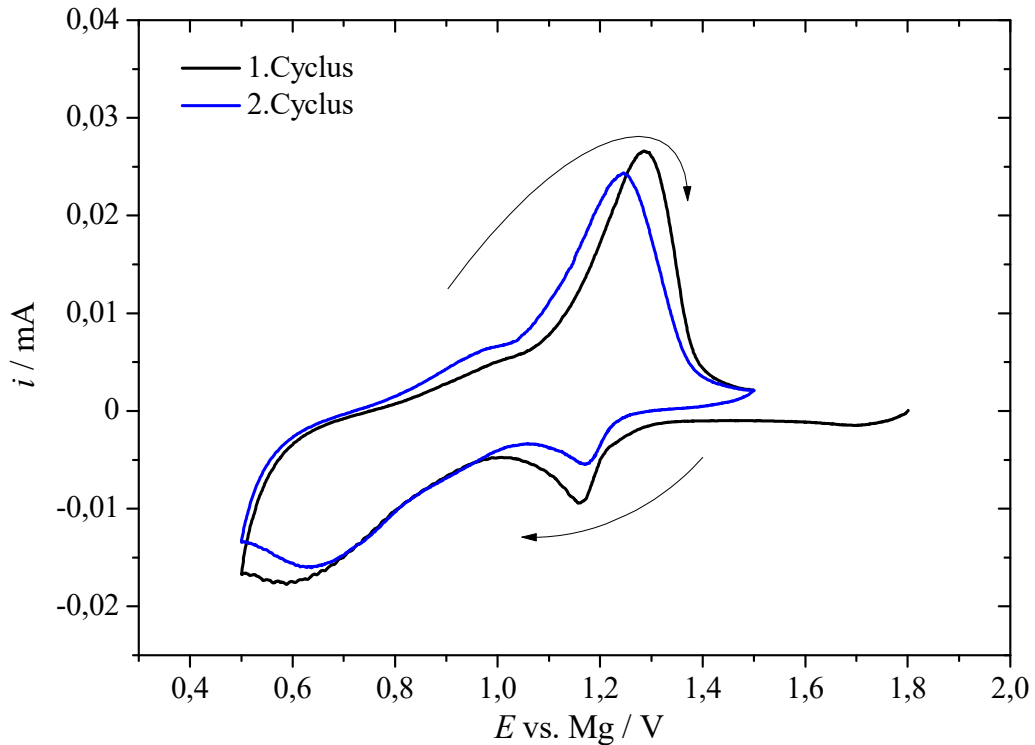


Abbildung 158: Cyclische Voltammogramme des 0,35 M 1:1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,800 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit $25 \mu\text{V/s}$ in negativer Richtung in einer Swagelok[®]-Zelle mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Anode und Referenzelektrode.

5.3.2 Strukturanalyse

5.3.2.1 Ramanspektroskopie

In den Abbildungen 159 bis 161 sind die Ramanspektren des unconditionierten und des konditionierten 0,35 M 1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten, des 0,35 M 1:1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten und des 1:4:6 0,25 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten dargestellt. Das Ramanspektrum von $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ in Diglyme ist in Anhang 10 abgebildet.

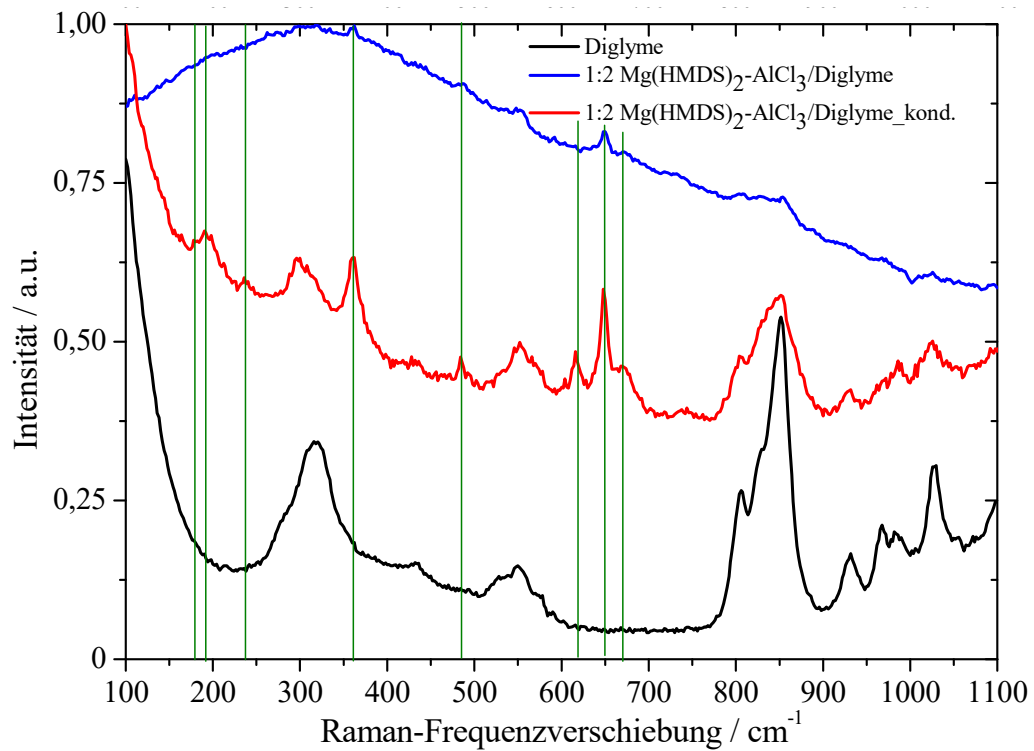


Abbildung 159: Ramanspektren des konditionierten und unkonditionierten 1:2 0,35 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel Diglyme.

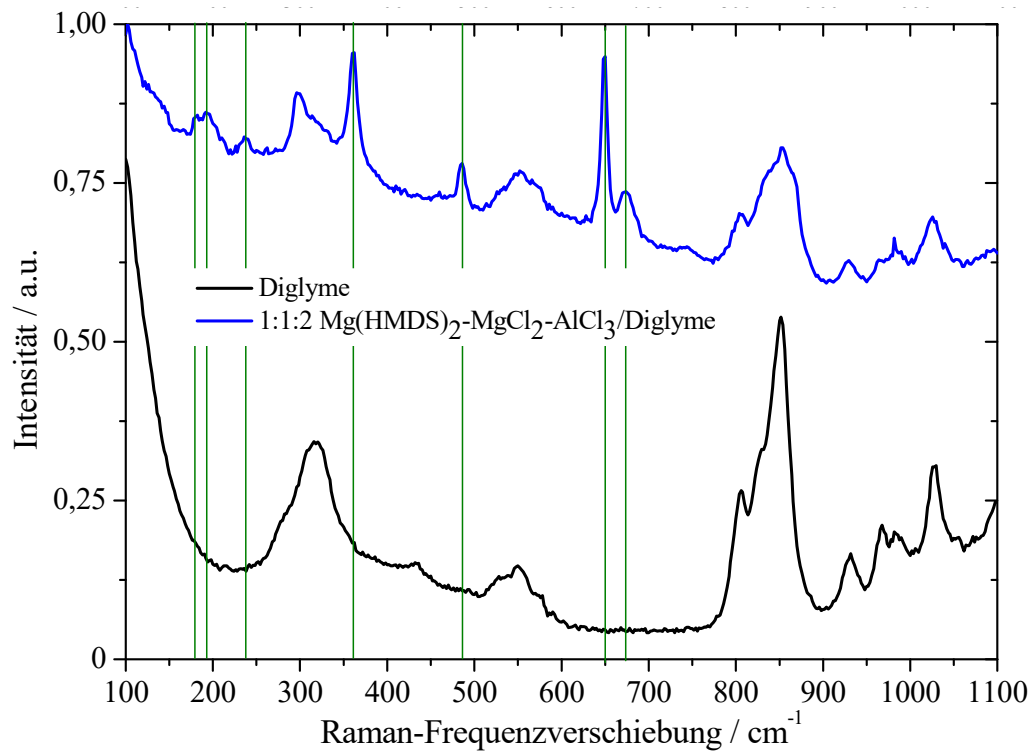


Abbildung 160: Ramanspektren des 1:1:2 0,35 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel Diglyme.

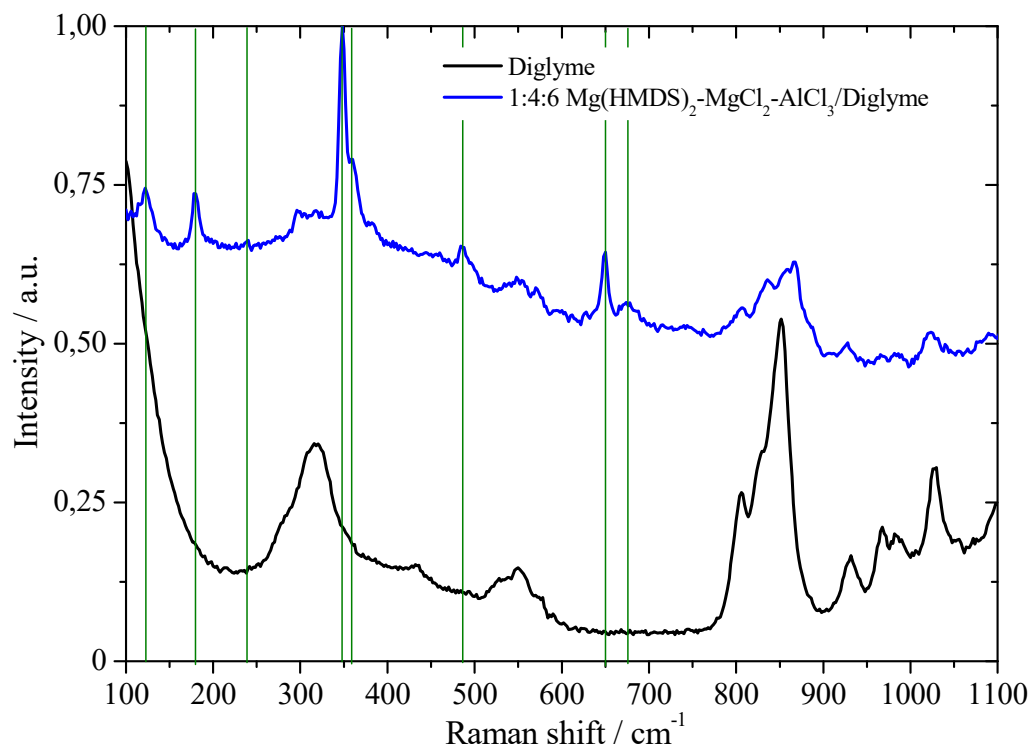


Abbildung 161: Ramanspektren des 1:4:6 0,25 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel Diglyme.

Tabelle 21 zeigt die identifizierten Spezies anhand der Banden in den Ramanspektren. Die Banden bei 122 cm^{-1} , 180 cm^{-1} und 348 cm^{-1} können eindeutig der anionischen Spezies $[\text{AlCl}_4]^-$ zugeordnet werden. Bei den Wellenzahlen 118 cm^{-1} und 180 cm^{-1} handelt es sich um die Cl-Al-Cl-Deformationsschwingungen. Bei 348 cm^{-1} um die symmetrische Streckschwingung [112]. Bei den Banden mit 648 cm^{-1} bzw. 649 cm^{-1} in den drei Elektrolyten handelt es sich um die Schwingung der Einheit Al-HMDS wie in AlHMDSCl_2 oder im Anion $[\text{Al}(\text{HMDS})\text{Cl}_3]^-$. Die Banden bei 615 cm^{-1} , 668 cm^{-1} , 672 cm^{-1} und 673 cm^{-1} können dem $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ -Salz zugeordnet werden. Dabei handelt es sich um die Banden der symmetrischen Si-C-Streckschwingung [117].

Tabelle 21: Zuordnung der Raman-Banden der HMDS-Elektrolyte.

Spezies	Mg(HMDS) ₂ / Diglyme	1:2 Mg(HMDS) ₂ - AlCl ₃ /Diglyme	1:1:2 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ - AlCl ₃ /Diglyme	1:4:6 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ - AlCl ₃ /Diglyme
	Wellenzahlen / cm ⁻¹			
[AlCl ₄] ⁻		180	180	122, 180, 348
N/A		362	362	360
N/A		484	485	486
Mg(HMDS) ₂	190, 371, 390, 615, 665	190, 615, 668	190, 672	673
[Mg ₂ Cl ₃] ⁺		235	235	237
[Al(HMDS)Cl ₃] ⁻ oder AlHMDSCl ₂		648	649	649

5.3.2.2 ²⁷Al-NMR-Spektroskopie

Abbildung 162 zeigt das ²⁷Al-NMR-Spektrum des nicht konditionierten 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten. Es kann ein scharfes Signal bei der chemischen Verschiebung von 103,7 ppm und ein etwas breiteres Signal bei 25,3 ppm beobachtet werden. Wie schon bei den MACC-Elektrolyten, handelt es sich bei ersteren ebenfalls um das [AlCl₄]⁻Anion. Das Signal ist jedoch von einem breiteren überlagert, das einer vierfach koordinierten Verbindung niedrigerer Symmetrie entspricht. Es muss sich daher um das [HMDSAICl₃]⁻Anion handeln. Der Bereich der chemischen Verschiebung des zweiten Signals entspricht einer oktaedrisch koordinierten Spezies. Dabei handelt es sich um [AlCl₂(Diglyme₂)]⁺ [118].

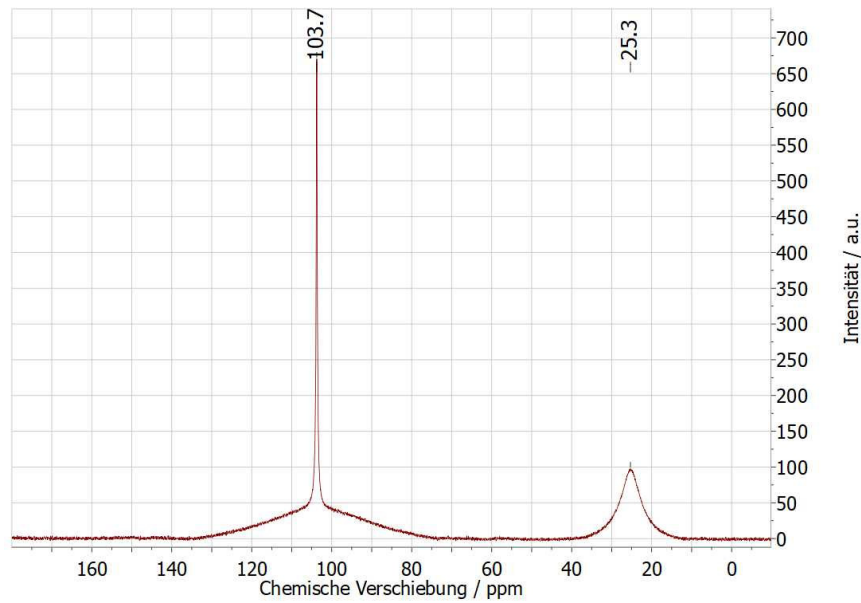


Abbildung 162: ^{27}Al -NMR-Spektrum des nicht konditionierten 0,35 M 1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten.

Nach dem Konditionieren (Abbildung 163) können drei Signale beobachtet werden. Das Signal bei 103 ppm entspricht wieder einer vierfach koordinierten Spezies mit geringer Symmetrie, also dem $[\text{HMDSAICl}_3]^-$ -Anion. Das Signal bei 59,4 ppm entspricht einer fünffach koordinierten Spezies wie $[\text{AlCl}_3(\text{Diglyme})]$ [118] oder $[\text{AlHMDSCl}_2(\text{Diglyme})]$. Beim Signal bei 8,7 ppm muss es sich wieder um eine sechsfach koordinierte Spezies mit relativ hoher Symmetrie handeln. So könnte es sich zum Beispiel um $[\text{Al}(\text{Diglyme})_3]^{3+}$ handeln.

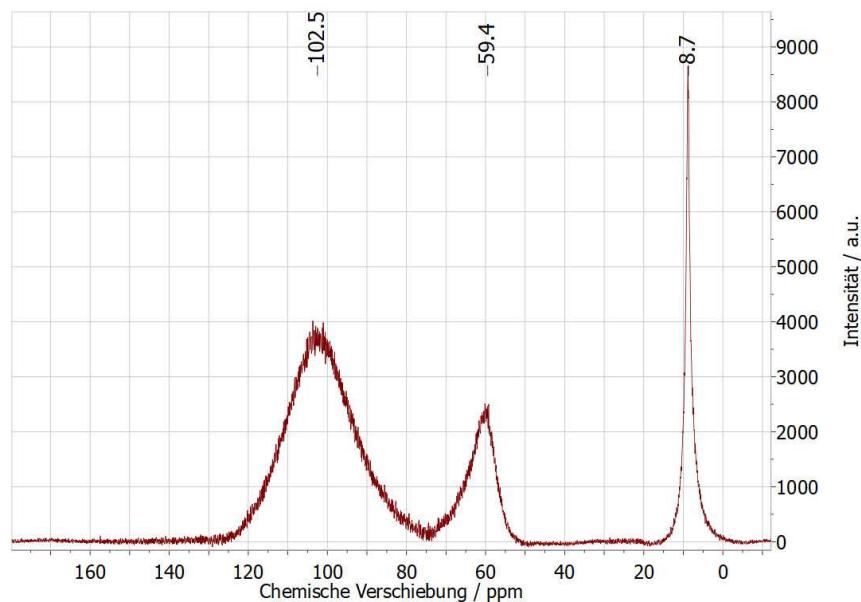


Abbildung 163: ^{27}Al -NMR-Spektrum des konditionierten 1:2 0,35 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten.

In den Spektren des 1:1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten (Abbildung 164) und des 1:4:6 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten (Abbildung 165) kann wieder nur ein Signal bei 103,7 ppm beobachtet werden. Da das Signal sehr scharf, aber breiter im Ansatz ist, handelt es sich wahrscheinlich wieder um die beiden Anionen $[\text{AlCl}_4]^-$ und $[\text{HMDSAICl}_3]^-$.

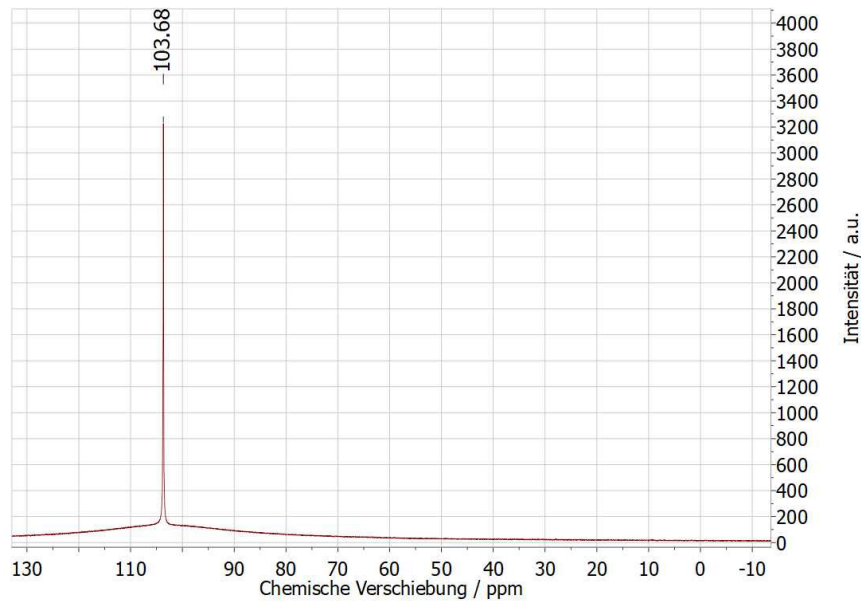


Abbildung 164: ^{27}Al -NMR-Spektrum des 1:1:2 0,35 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten.

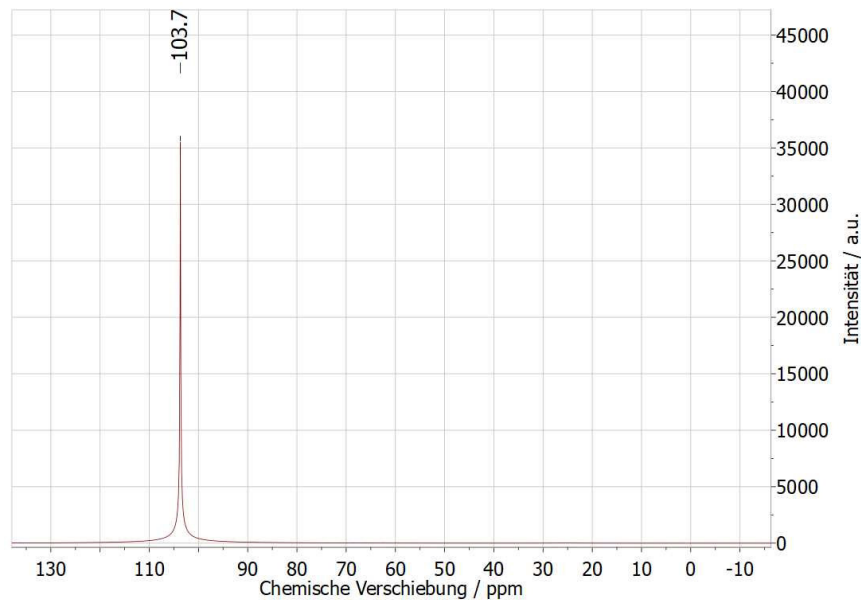


Abbildung 165: ^{27}Al -NMR-Spektrum des 1:4:6 0,25 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten.

5.3.2.3 ICP-OES

Tabelle 22 zeigt die molaren Verhältnisse von Magnesium zu Aluminium aus der ICP-OES-Analyse. Das Verhältnis von Mg zu Al des unkonditionierten 1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten verändert sich durch das Konditionieren von 1:2,03 auf 1:1,64. Im Verhältnis nimmt also Magnesium zu. Die Verhältnisse von Mg zu Al der anderen beiden Elektrolyte liegen mit 1:1,26 und 1:1,4 zwar etwas unter den Soll-Verhältnissen von 1:1 und 1:1,2, besitzen aber einen höheren Anteil an Magnesium zu Aluminium als der Elektrolyt ohne MgCl_2 .

Tabelle 22: Molare Verhältnisse von Mg zu Al der HMDS-Elektrolyte.

Elektrolyt	Verhältnis Mg:Al	Soll
1:2 Mg(HMDS) ₂ -AlCl ₃ /Diglyme nicht konditioniert	1:2,03±0,12	1:2
1:2 Mg(HMDS) ₂ -AlCl ₃ /Diglyme konditioniert	1:1,64±0,14	1:2
1:1:2 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ -AlCl ₃ /Diglyme	1:1,26±0,04	1:1
1:4:6 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ -AlCl ₃ /Diglyme	1:1,4±0,1	1:1,2

5.3.2.4 Einkristallröntgenstrukturen

Zhao-Karger *et al.* konnte aus Einkristallen aus dem 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/THF-Elektrolyten die Molekülstruktur in Abbildung 166 identifizieren. Als Kation wurde der Komplex [Mg₂(μ-Cl)₃·6THF]⁺ erhalten. Als Anion konnte der Aluminiumkomplex [HMDSAICl₃]⁻·THF gefunden werden [13].

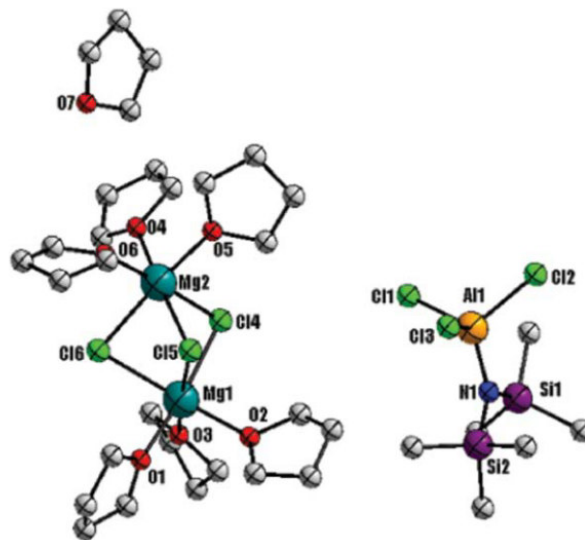


Abbildung 166: Molekülstruktur der aus dem 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/THF-Elektrolyten auskristallisierten Spezies [Mg₂(μ-Cl)₃·6THF]⁺[HMDSAICl₃]⁻·THF. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Übernommen aus [13].

Aus dem 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten konnte durch Auskristallisieren die neutrale Spezies [MgCl₂·Diglyme]₂ erhalten werden. (Abbildung 167 (links)). Zusätzlich konnte noch eine zweite neutrale Spezies beobachtet werden, in der zwei Aluminiumatome über die Sauerstoffatome zweier wahrscheinlich zersetzter Diglymemoleküle verbrückt sind, wobei das zweite Sauerstoffatom des Rests nochmals zum Aluminium koordiniert. Weiters befinden sich an jedem Aluminiumatom ein Chloridligand und ein HMDS-Ligand (Abbildung 167 (rechts)).

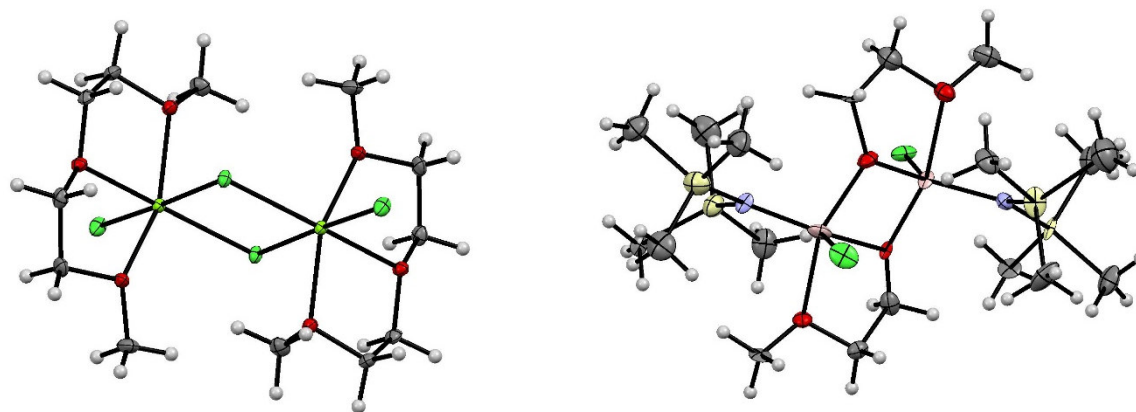
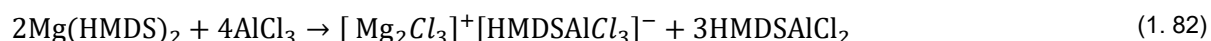


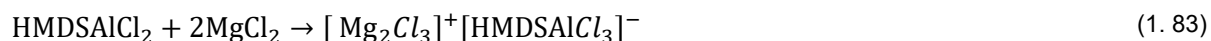
Abbildung 167: Molekülstruktur der aus dem 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten auskristallisierten Spezies [Mg₂Cl₃]²⁺ (links) und [Al₂(μ-(OCH₂CH₂OCH₃-1:2κO¹,1κO²))(μ-(OCH₂CH₂OCH₃-1:2κO¹,2κO²))-Cl₂-1κCl,2κCl-(HMDS)₂-1κHMDS, 2κHMDS] (rechts). (Hellgrün: Mg; Grün: Cl; Pink: Al Creme: Si; Lila: N Rot: O; Dunkelgrau: C; Hellgrau: H). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.3.2.5 Reaktionsgleichung und Strukturaufklärung

In THF läuft die Reaktion zwischen Magnesiumchlorid und Mg(HMDS)₂ wie in der Reaktionsgleichung (1. 82) beschrieben ab. Es entsteht im ersten Schritt der Komplex [Mg₂Cl₃]⁺[HMDSAICl₃]⁻ und als Nebenprodukt die neutrale Spezies HMDSAICl₂ [13].



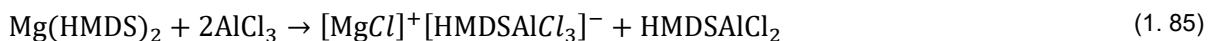
Dies konnte auch mithilfe der Einkristallstruktur bestätigt werden. Durch die Zugabe von Magnesiumchlorid im zweiten Schritt kann die neutrale Spezies ebenfalls in [Mg₂Cl₃]⁺[HMDSAICl₃]⁻ überführt werden (1. 83) [14].



Im 1:2 Elektrolyten in Diglyme konnten in der ²⁷Al-NMR-Spektroskopie die Anionen [AlCl₄]⁻ und [HMDSAICl₃]⁻ beobachtet werden. Weiters wurde das Kation [AlCl₂(Diglyme₂)]⁺ gefunden. Die Kombination von [AlCl₄]⁻ und [AlCl₂(Diglyme₂)]⁺ ist typisch in Diglyme. Die beiden Spezies entstehen aus der Gleichgewichtsreaktion mit AlCl₃ (1. 84). Die Reaktionsgleichung in (1. 82) kann durch das Anion im NMR-Spektrum bestätigt werden. Bei [AlCl₄]⁻ und [AlCl₂(Diglyme₂)]⁺ handelt es sich um unreaktiertes Aluminiumchlorid.



Weiters konnten im 1:1:2-Elektrolyten die Spezies [AlCl₃(Diglyme)] und/oder [AlHMDS₂Cl₂(Diglyme)] und [Al(Diglyme)₃]³⁺ identifiziert werden. Die Ramanspektroskopie bestätigt ebenfalls das Vorhandensein von [AlCl₄]⁻, [Mg₂Cl₃]⁺ und [Al(HMDS)Cl₃]⁻ oder AlHMDS₂Cl₂. Merrill *et al.* konnte mithilfe der Massenspektrometrie zusätzlich die beiden Kationen [MgCl(Diglyme)]⁺ und [Mg₂Cl₃(Diglyme)]⁺ identifizieren und daraus auf die Reaktionsgleichung in (1. 85) schließen [117]. Durch die gefundenen Spezies kann auch die Reaktionsgleichung (1. 83) bestätigt werden. Die Reaktionen verlaufen in Diglyme gleich wie in THF.



Aus dem 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂:AlCl₃-Elektrolyten in Diglyme konnten die beiden Kristallstrukturen für [(MgCl₂Diglyme)₂] und [Al₂(μ-(OCH₂CH₂OCH₃-1:2κO¹,1κO²))(μ-(OCH₂CH₂OCH₃-1:2κO¹,2κO²))-Cl₂-1κCl,2κCl-(HMDS)₂-1κHMDS, 2κHMDS] gefunden werden. Erstere muss aus dem Gleichgewicht zwischen [MgCl]⁺ und [Mg₂Cl₃]⁺ stammen. Die zweite Verbindung scheint bei der Zersetzung des Ethers zu entstehen. Dies würde die geringe coulombsche Effizienz des 1:2-Elektrolyten erklären. Bei der Zugabe von Magnesiumchlorid wird die Konzentration der Verbindung HMDSAICl₂ in der Lösung gesenkt und die Chloridkonzentration erhöht. Dadurch steigt die Reversibilität auf über 90 % an. Bei einer höheren Konzentration an AlCl₃ fällt die Reversibilität wieder ab.

5.4 Borat-Elektrolyte

5.4.1 Elektrochemie

5.4.1.1 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgBr/Butyl-Diglyme

Konditionierung

Abbildung 168 zeigt die cyclischen Voltammogramme des 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgBr/Butyl-Diglyme-Elektrolyten. Es konnte keine Magnesiumabscheidung beobachtet werden. Es wurde daher versucht, den Elektrolyten bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s zu konditionieren. In Abbildung 169 sind die 91 cyclischen Voltammogramme des Konditionierungsprozesses dargestellt. Es wurde keine Magnesiumabscheidung beobachtet. Die kathodischen und anodischen Ströme der Elektrolytzersetzung nehmen ab, da aufgrund der Zersetzungsprodukte die Oberfläche zunehmend passiviert wird.

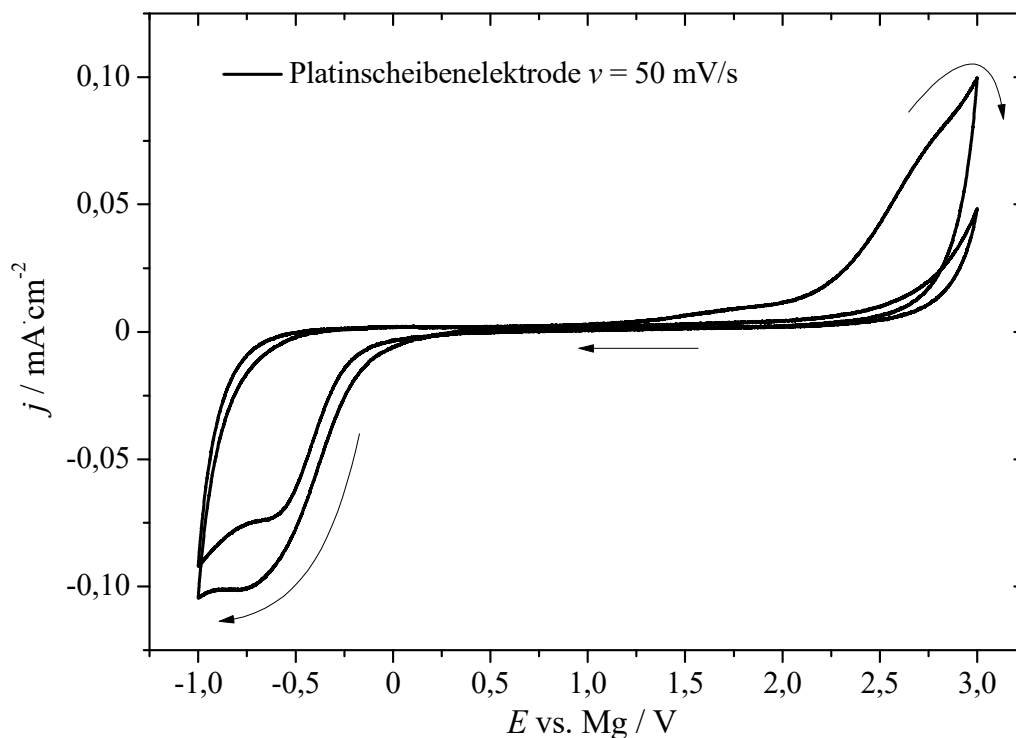


Abbildung 168: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgBr/Butyl-Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential von 0,744 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

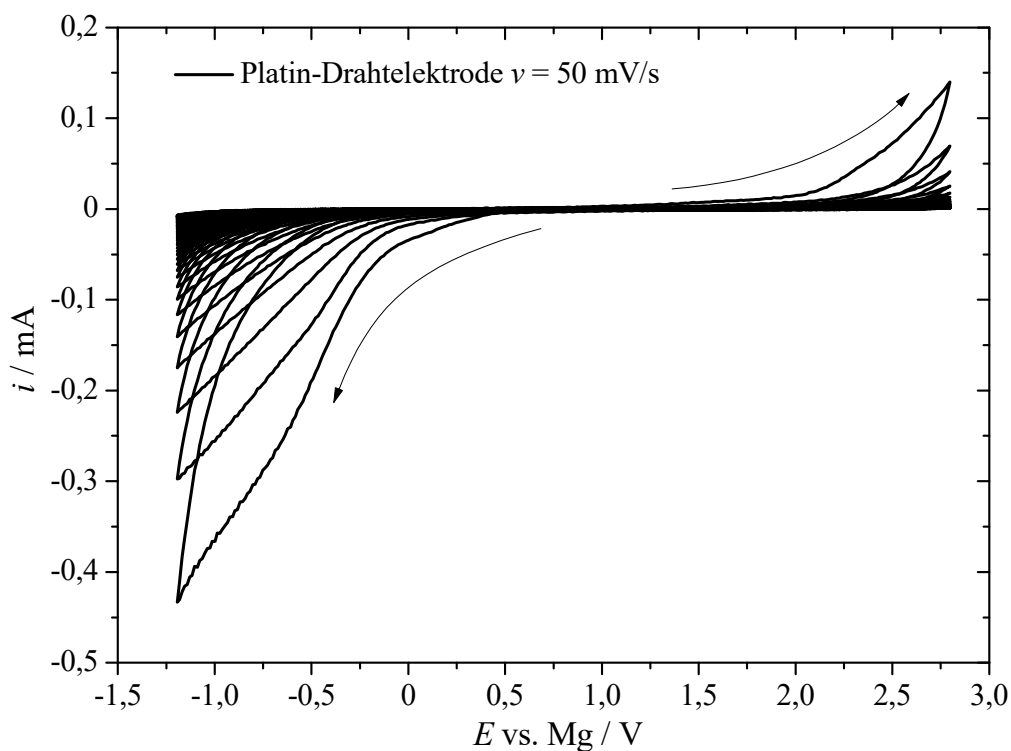


Abbildung 169: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgBr/Butyl-Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential von 0,912 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 12 ml. Dargestellt sind 91 Cyclen.

5.4.1.2 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃:PhMgCl/THF

Platinscheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 170 zeigt die cyclischen Voltammogramme des 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,45 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,16 V, die Keimbildungs-Überspannung 290 mV und die anodische Stabilität beträgt per Definition 3,0 V. Jedoch fällt der Strom der Magnesiumauflösung nicht auf null ab, sondern verläuft auf einem Plateau von ungefähr 0,1 mA/cm² bis er dann ab einem Potential von 2,0 Volt ansteigt. In den darauffolgenden Cyclen wächst die Keimbildungs-Überspannung bei der Abscheidung von ursprünglich 270 mV auf 560 mV an. Die Zersetzungsprodukte der anodischen Reaktion müssen daher die Elektrodenoberfläche zumindest teilweise blockieren und erhöhen so die Überspannung der Magnesiumabscheidung.

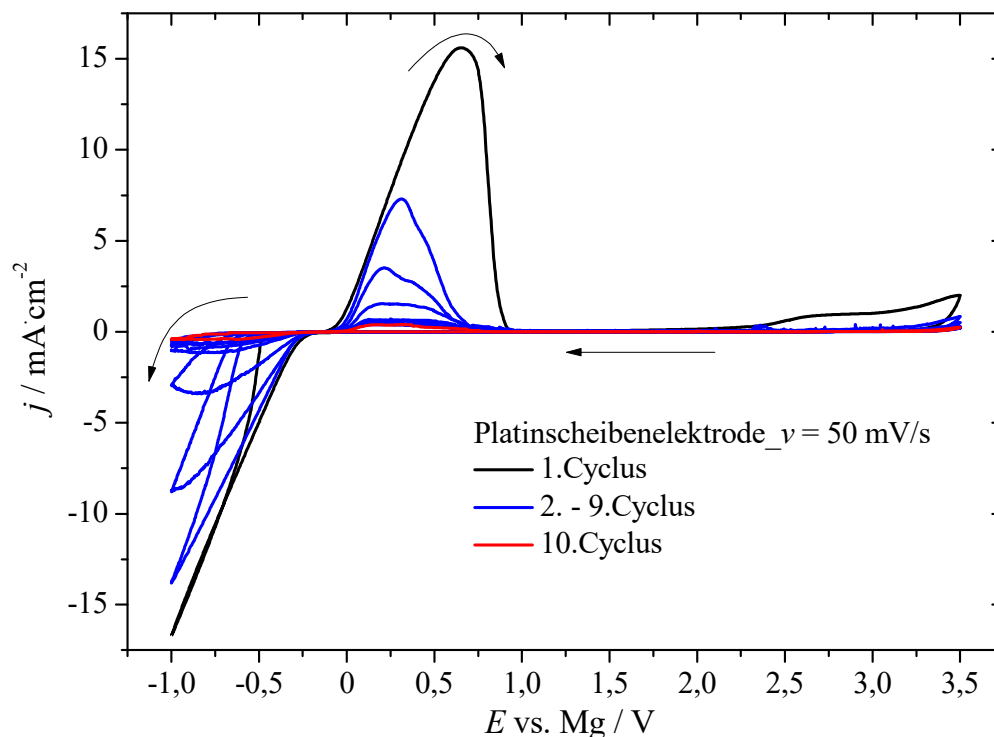


Abbildung 170: Cyclische Voltammogramme des 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential von 1,046 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin (A = 0,071 cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 171 zeigt zwanzig aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten. In den cyclischen Voltammogrammen wird die anodische Stabilitätsgrenze nicht überschritten, dennoch fällt die coulombsche Effizienz von 80 % auf 56 % nach zwanzig Cyclen ab. Mithilfe der ¹¹B-NMR-Spektroskopie wird später gezeigt, dass durch eine Salzmetathesereaktion ein Gemisch der Anionen

$[(C_6F_5)_{4-n}BPh_n]^-$ ($n = 1-4$) ähnlich wie im APC-Elektrolyten vorliegt. Aus den HOMO-LUMO-Berechnungen geht hervor, dass sowohl reduktiv (-1,7 V vs. Mg) als auch oxidativ (2,6 V vs. Mg) das $[BPh_4]^-$ -Anion die geringste Stabilität besitzt. Im anodischen Bereich stimmen die thermodynamischen Berechnungen relativ gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Im kathodischen Bereich wird das Anion schon bei deutlich weniger negativen Potentialen reduziert, was die relativ niedrige Stromausbeute widerspiegelt. Eine weitere Möglichkeit ist die irreversible Reaktion des frisch abgeschiedenen Magnesiums mit dem Elektrolyten, da nur die anodische Ladung abnimmt.

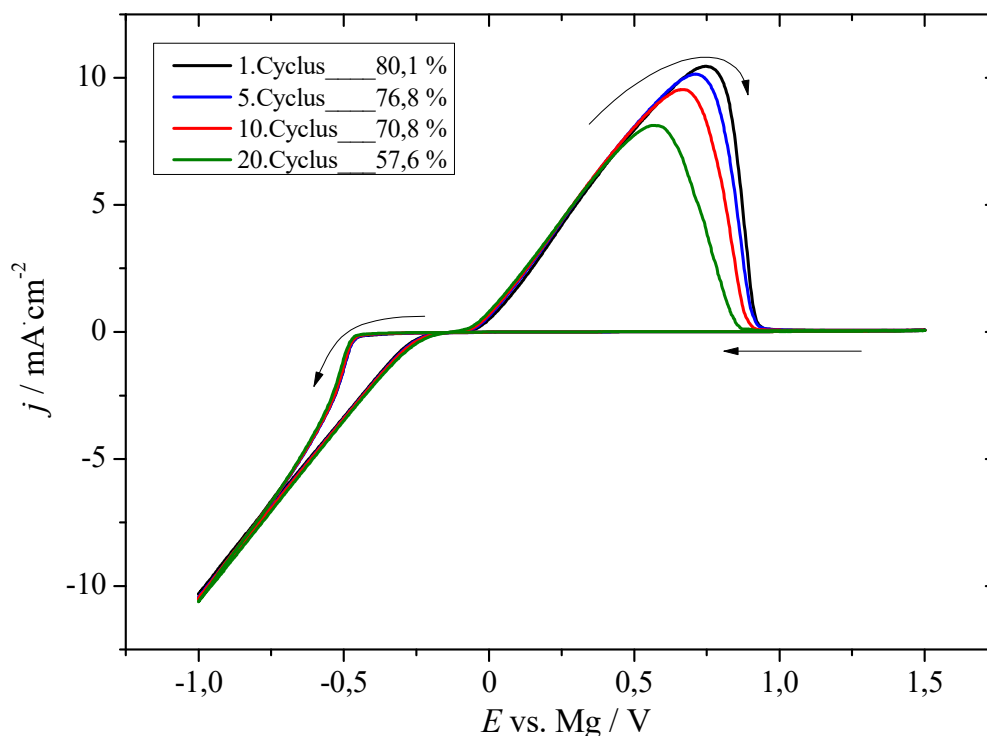


Abbildung 171: Cyclische Voltammogramme des 1:2 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,046 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 172 zeigt zwanzig Cyclen des 0,25 M 1:2 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten auf Glaskohlenstoff bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Im Gegensatz zu Platin findet hier die Zersetzung des Elektrolyten sehr viel schneller statt, sodass im 20. Cyclus fast keine Magnesiumabscheidung aufgrund der Passivierung der Oberfläche stattfindet.

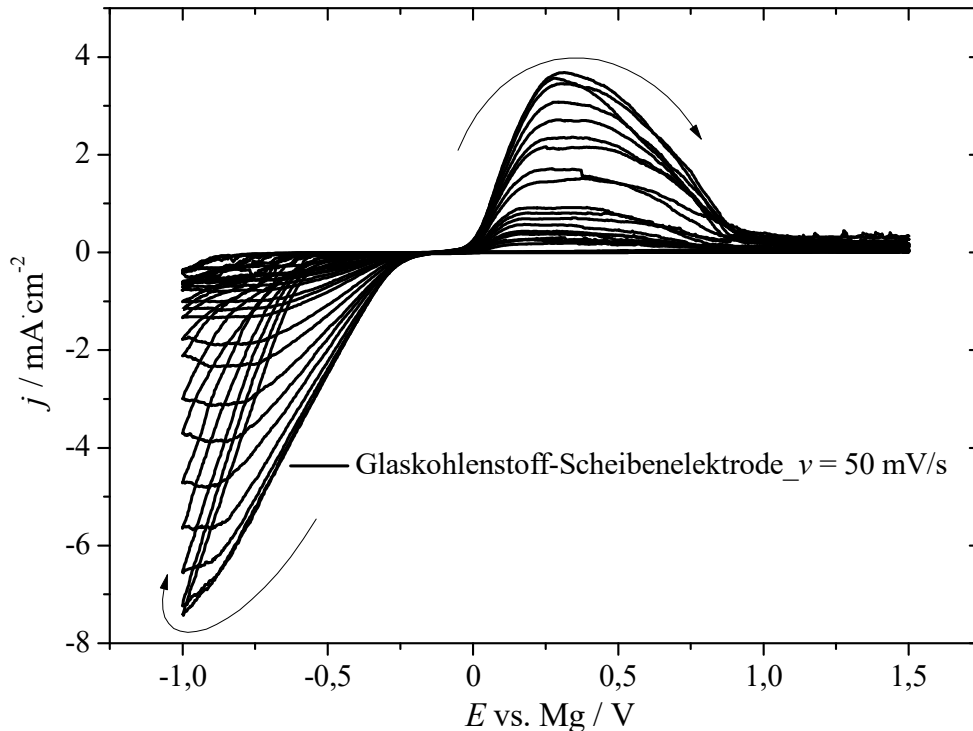


Abbildung 172: Cyclische Voltammogramme des 1:2 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential von 1,042 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

5.4.1.3 0,25 M 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyt

Platinscheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 173 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,25 M 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,55 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,20 V, die Keimbildungs-Überspannung 350 mV und die anodische Stabilität beträgt 2,5 V. Die Oxidationsstabilität stimmt sehr gut mit dem thermodynamischen Wert aus der HOMO-LUMO-Berechnung in der Höhe von 2,6 V vs. Mg für das $[BPh_4]^-$ -Anion überein. Der Strom fällt nach der Magnesiumauflösung nicht auf null ab, sondern verläuft auf einem Plateau von ungefähr 0,15 mA/cm². Dies deutet auf eine Passivierung des abgeschiedenen Magnesiums hin.

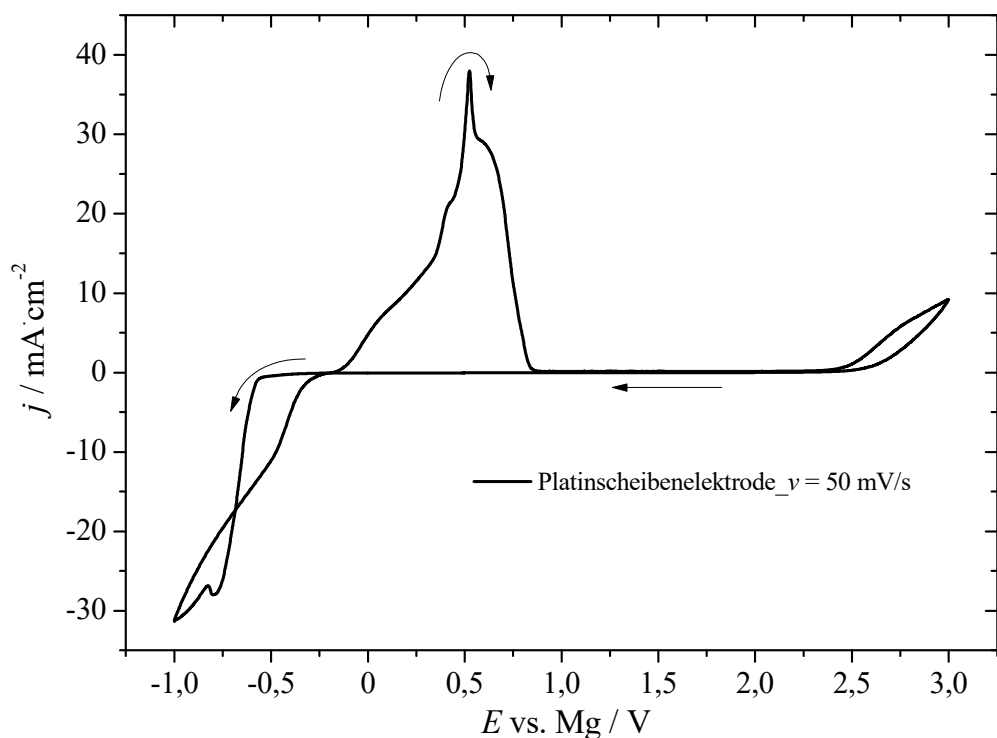


Abbildung 173: Cyclisches Voltammogramm des 0,25 M 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,111 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 174 zeigt die cyclischen Voltammogramme des 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten. Die Multicyclen zeigen wieder deutlich, dass die entstehenden Zersetzungsprodukte die Elektrodenfläche teilweise passivieren. Dadurch erhöht sich auch die Keimbildungs-Überspannung für die Abscheidung. Vergleicht man die cyclischen Voltammogramme von Abbildung 170 mit denen von Abbildung 174, so kann man beobachten, dass je positiver das anodische Umkehrpotential ist, desto stärker wird die Elektrode passiviert bzw. desto schneller steigt die Keimbildungs-Überspannung.

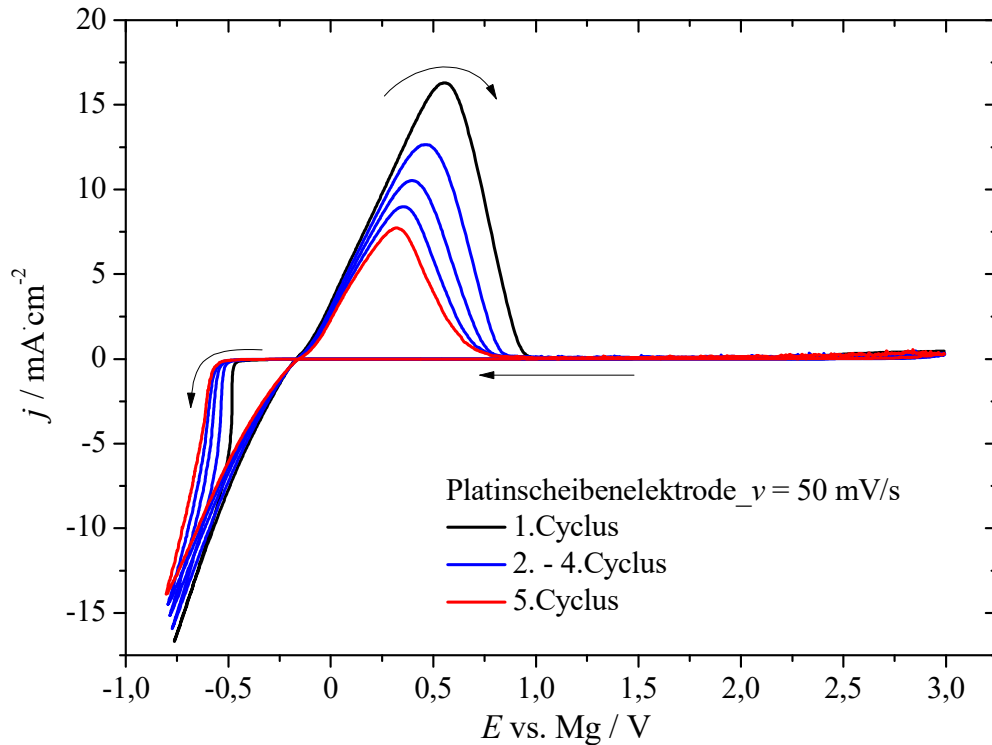


Abbildung 174: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 0,770 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 175 zeigt zwanzig Cyclen des 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten. In den cyclischen Voltammogrammen wird das anodische Limit nicht überschritten. Anders als beim 1:2-Elektrolyten zuvor, steigt die coulombsche Effizienz von 80 % auf 84 % nach zwanzig Cyclen an. Dies kann dadurch erklärt werden, dass hier das kathodische Umschaltpotential um ungefähr 200 mV positiver als zuvor gewählt wurde und dadurch keine zusätzliche Reduktion des Anions stattfindet.

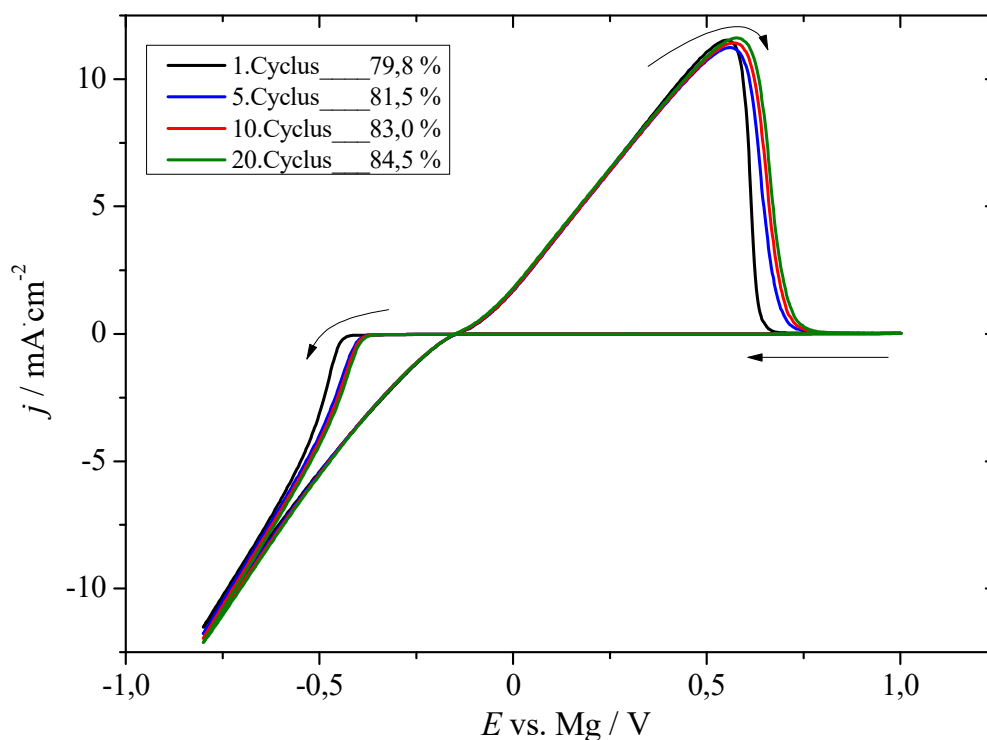


Abbildung 175: Cyclische Voltammogramme des 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,109 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin (A = 0,071 cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20.

Gold-Scheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 176 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten auf Gold bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,53 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,09 V, die Keimbildungs-Überspannung 440 mV und die anodische Stabilität beträgt 2,4 V. Der Strom fällt nach der Magnesiumauflösung nicht auf null ab, sondern verläuft auf einem Plateau von ungefähr 0,2 mA/cm² was wieder auf eine Passivierung des Magnesiums hinweist. Ab einem Potential von 2,0 Volt steigt der Strom zuerst leicht und beim anodischen Limit steil ansteigt.

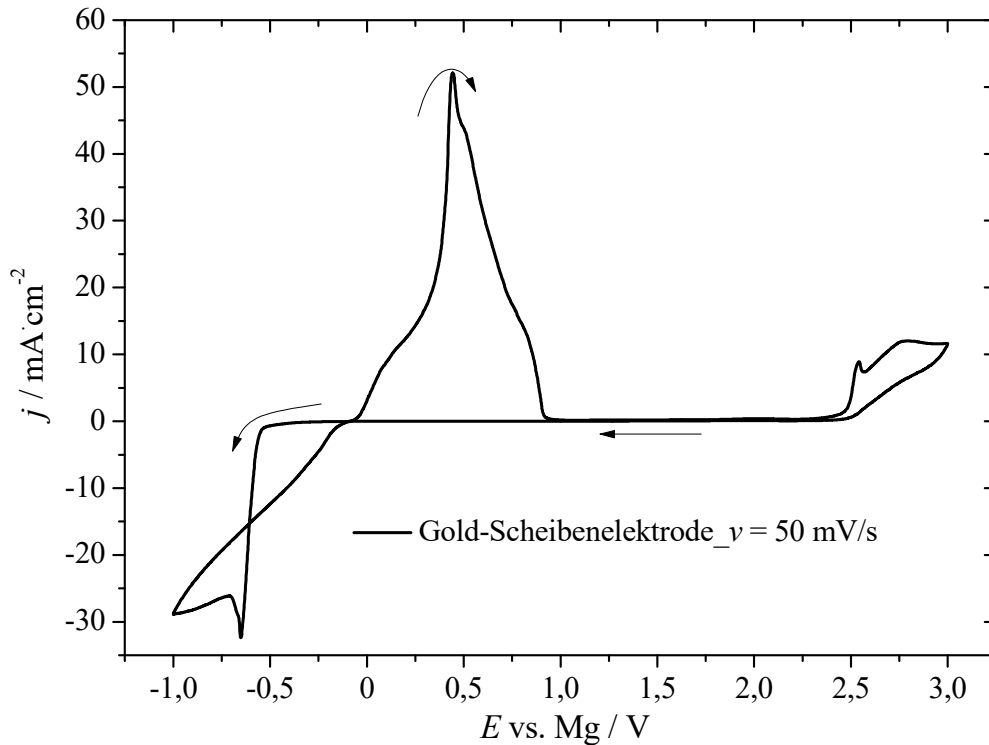


Abbildung 176: Cyclisches Voltammogramm des 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,012 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 177 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,25 M 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten auf Glaskohlenstoff bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einer Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls von 200 Ohm. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,35 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,19 V, die Keimbildungs-Überspannung 160 mV und die anodische Stabilität beträgt 2,4 V. Der Strom fällt nach der Magnesiumauflösung nicht auf null ab, sondern verläuft auf einem Plateau von ungefähr 0,35 mA/cm² bis zur anodischen Stabilitätsgrenze was wieder auf eine Passivierung des Magnesiums hindeutet. Wie schon beim Elektrolyten mit dem Verhältnis 1 $B(C_6F_5)_3$:2 PhMgCl zu beobachten war, werden auch hier die Zersetzungsreaktionen durch die Glaskohlenstoffoberfläche begünstigt.

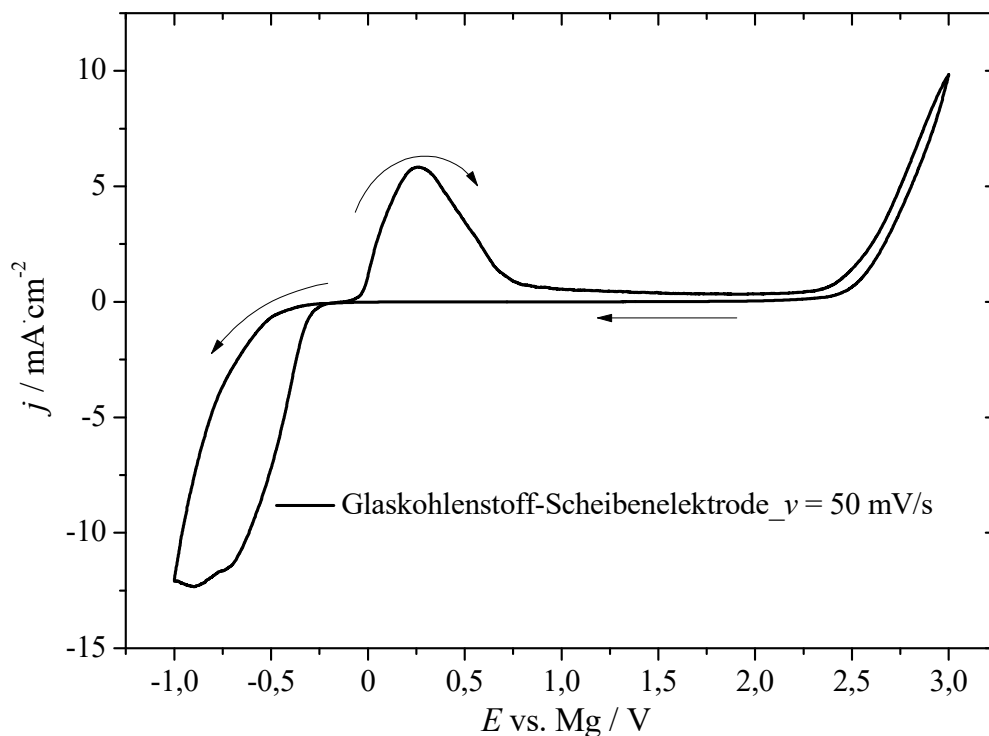


Abbildung 177: Cyclisches Voltammogramm des 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 0,720 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit iR_u -Korrektur von 200 Ohm. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Graphitfolien-Elektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 178 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten auf Graphitfolie bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Es kann schon vor dem eigentlichen Beginn der Magnesiumabscheidung ($E > 0 \text{ V vs. Mg}$) ein kathodischer Strom beobachtet werden. Als Gleichgewichtspotential wurde daher der Beginn der Magnesiumauflösung gewählt, also -0,14 V. Das Abscheidopotential liegt bei ungefähr -0,4 V und daraus ergibt sich eine Keimbildungs-Überspannung von 260 mV. Da der Strom nach der Auflösung über 1 mA/cm² liegt und danach gleich ansteigt, wurde als anodisches Limit ein Potential von 1,6 V bestimmt.

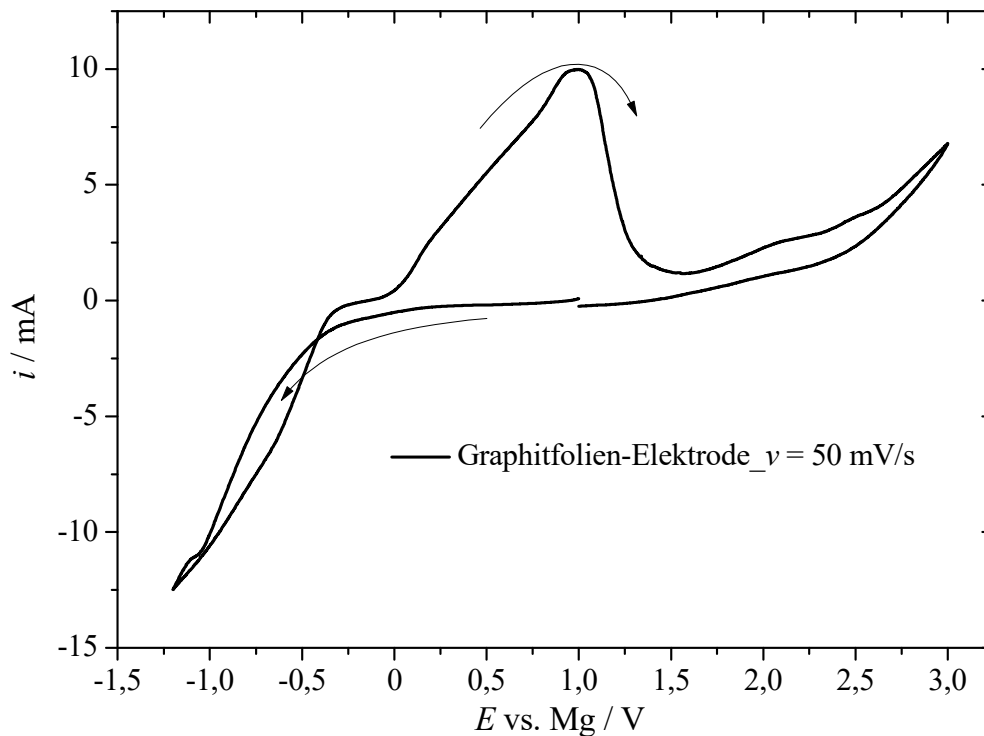


Abbildung 178: Cyclisches Voltammogramm des 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgC/THF}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,002 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Graphitfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Nickelfolien-Elektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 179 zeigt das cyclische Voltammogramm des 0,25 M 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten auf Nickel bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von -0,58 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,18 V, die Keimbildungs-Überspannung 400 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,3 V.

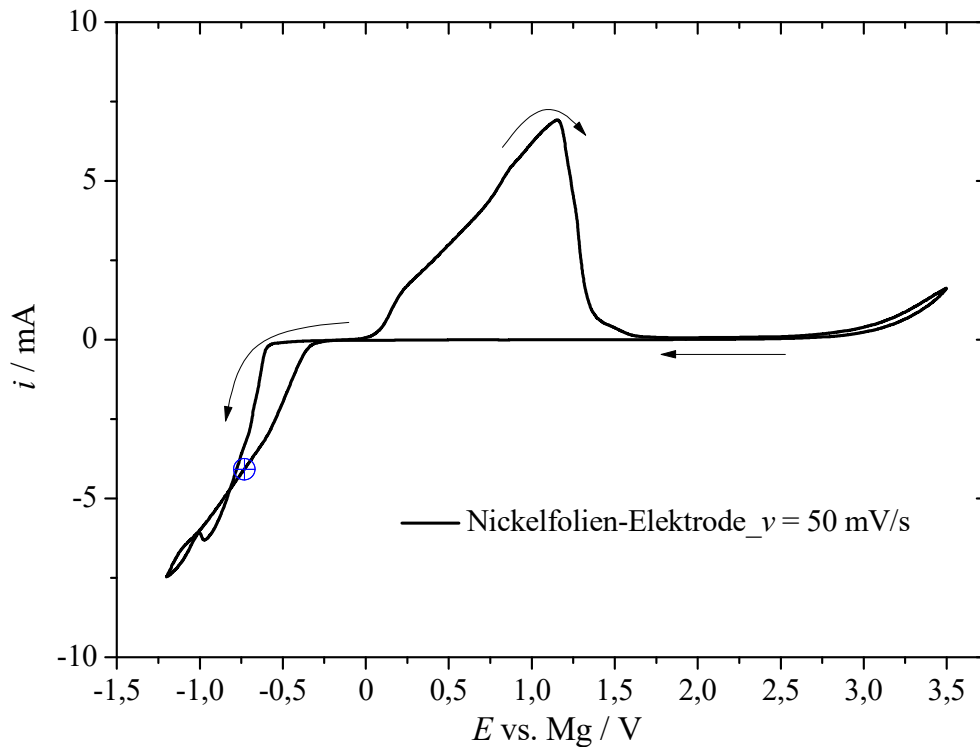


Abbildung 179: Cyclisches Voltammogramm des 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgC/THF}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential $0,993 \text{ V}$ bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Nickelfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Kupferfolien-Elektrode

Cyclische Voltammetrie

Abbildung 180 zeigt das cyclische Voltammogramm des $0,25 \text{ M}$ 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten auf Kupfer bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s . Die Abscheidung beginnt bei einem Potential von $-0,48 \text{ V}$ gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt $-0,15 \text{ V}$, die Keimbildungs-Überspannung 330 mV . Der Strom fällt nach der Magnesiumauflösung nicht auf null ab, sondern nur allmählich bis zu einem Wert von $0,15 \text{ mA/cm}^2$ und steigt dann bei der anodischen Stabilitätsgrenze von $2,0 \text{ V}$ stark an was wieder auf die Passivierung des abgeschiedenen Magnesiums hinweist.

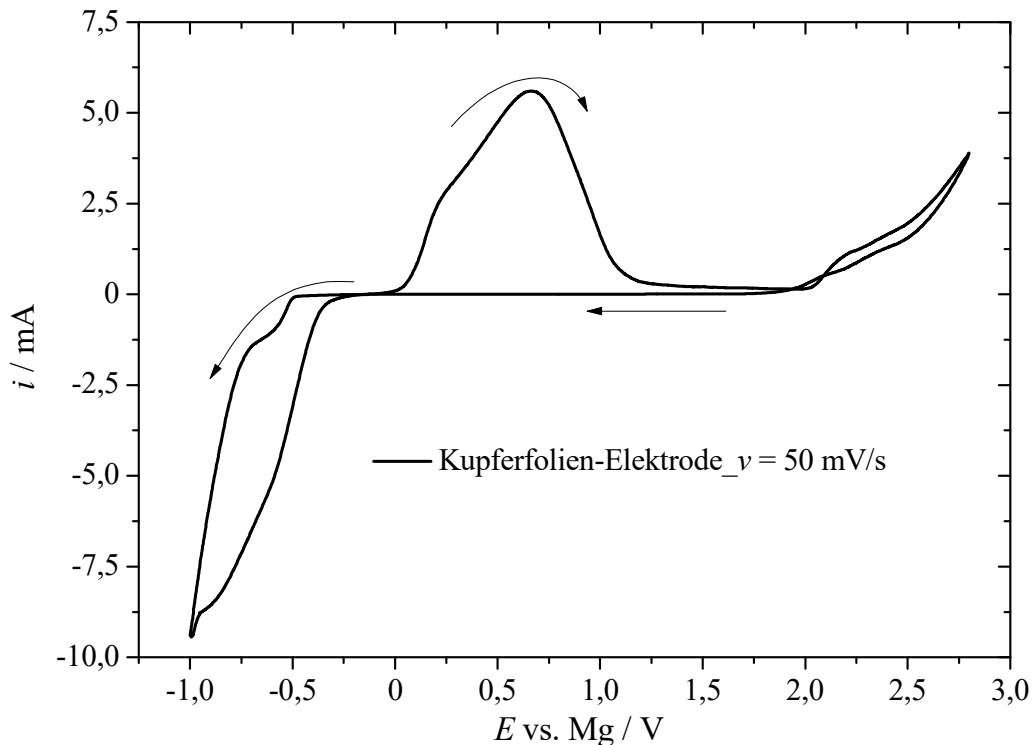


Abbildung 180: Cyclisches Voltammogramm des 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgC/THF-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,162 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Kupferfolie. Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

5.4.1.4 Vollzelle

Abbildung 181 zeigt den jeweils ersten Cyclis des 0,25 M 1:3 $B(C_6F_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyten in Kombination mit der Chevrel-Phase in einer Swagelok[®]-Zelle. Im kathodischen Scan konnte keine Einlagerung von Magnesium beobachtet werden. Im anodischen Scan steigt der Strom kontinuierlich an und erreicht einen Peak bei 1,3 V bzw. 1,45 V. Mit den beiden Zellen waren keine weiteren Cyclen mehr möglich. Weiters lag das Ruhepotential für die Elektrolyte APC/THF, MACC/DME, MACC/Diglyme und HMDS/Diglyme bei ungefähr 1,8 V gegen Magnesium. Bei den beiden Zellen mit dem Boratelektrolyten hingegen nur bei ungefähr 0,8 V. Der Elektrolyt weist also in Kombination mit dem Kathodenmaterial eine sehr viel geringere anodische Stabilität auf und ist daher mit der Chevrel-Phase nicht kompatibel. Der Grund könnte die Komposit-Kathode sein, welche zu einem Massenanteil von 12 % aus Leitruss besteht. Vergleicht man die cyclischen Voltammogramme des Boratelektrolyten auf Graphitfolie, erkennt man, dass die elektrochemische Stabilität auf diesen Materialien bedeutend schlechter ist.

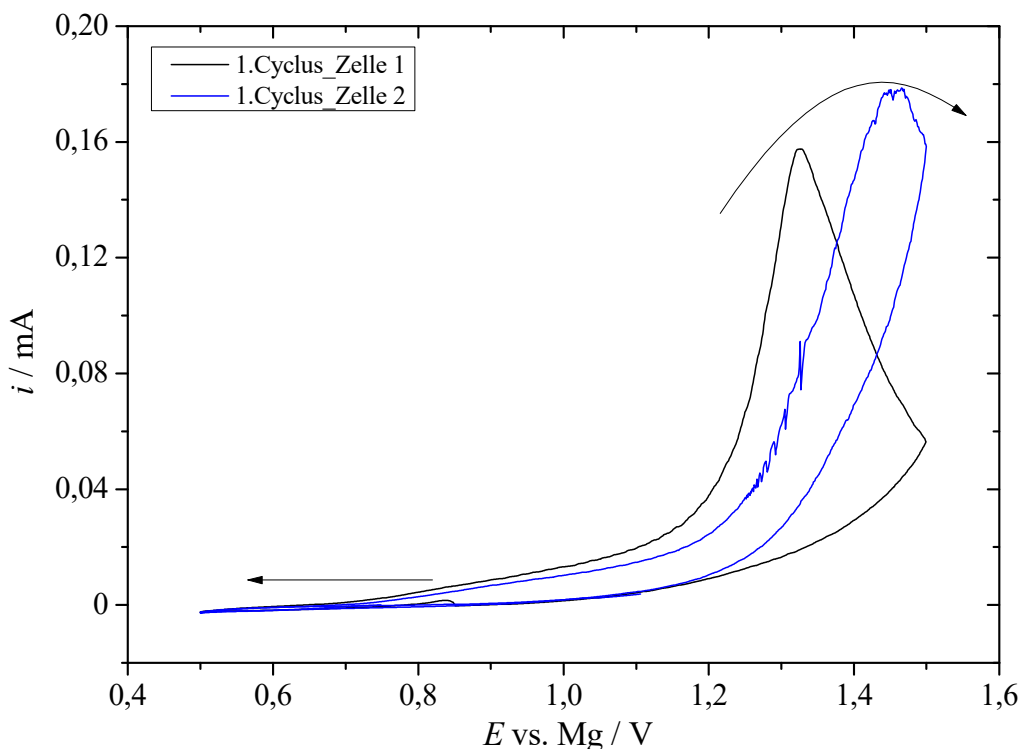
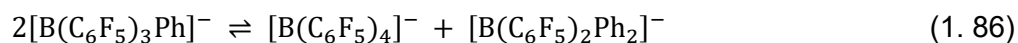


Abbildung 181: Cyclische Voltammogramme des 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgC/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 0,850 V (schwarz) und 0,748 V (blau) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 25 μ V/s in negativer Richtung in einer Swagelok[®]-Zelle mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Anode und Referenzelektrode.

5.4.2 Strukturanalyse

5.4.2.1 ¹¹B-NMR-Spektroskopie

Abbildung 182 zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum des 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 0 ppm entspricht der externen Referenz BF₃·OEt₂/CDCl₃. Im Spektrum sind zwei weitere Signale bei -6,7 ppm und bei -12,9 ppm sichtbar. Aufgrund der chemischen Verschiebung müsste es sich um vierfach koordinierte Borat-Spezies handeln. Bei einer Salzmetathesereaktion würden wie in den beiden Reaktionsgleichungen (1. 86) und (1. 87) die Liganden am Bor ihre Plätze tauschen. In der Literatur sind die chemischen Verschiebungen der folgenden Anionen bekannt: $\delta^{11}\text{B}([\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-) = -16,7 \text{ ppm}$ [80], $\delta^{11}\text{B}([\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ph}]^-) = -7,6 \text{ ppm}$ [119] und $\delta^{11}\text{B}([\text{BPh}_4]^-) = -6,5 \text{ ppm}$ [120].



Aufgrund des scharfen Signals bei -6,7 ppm müsste es sich hier also um das Anion [BPh₄]⁻ handeln. Beim Signal bei -12,9 ppm müsste es sich um ein Anion mit der chemischen Formel [(C₆F₅)_{4-n}BPh_n]⁻ (n = 2,3) handeln.

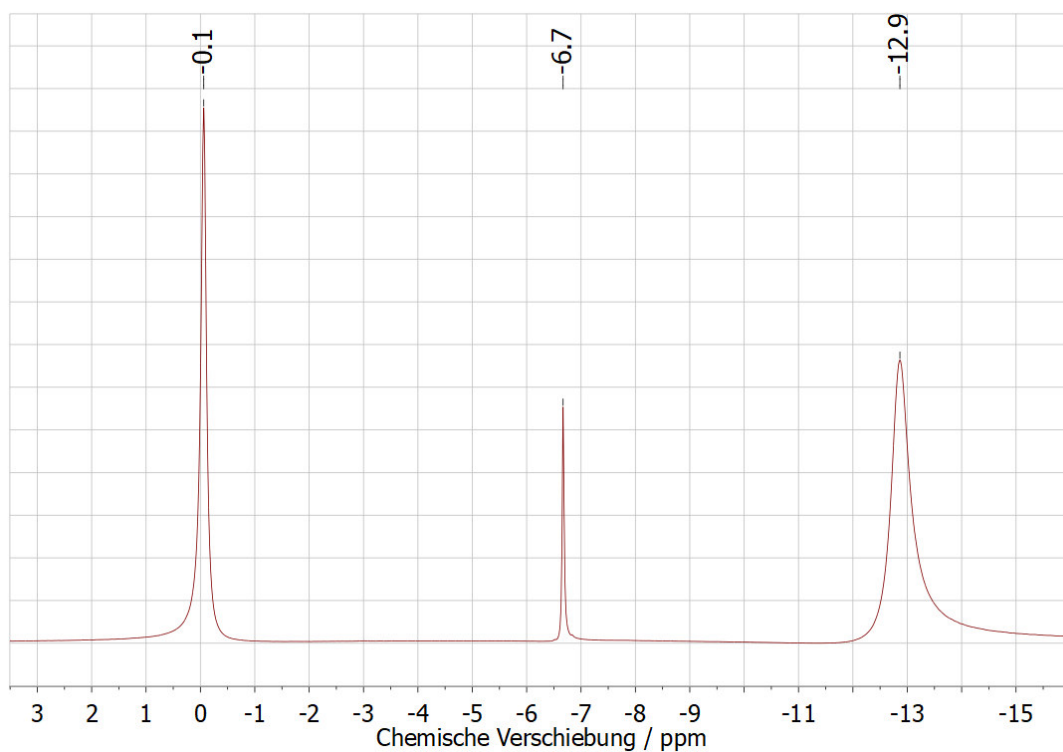


Abbildung 182: ^{11}B -NMR-Spektrum des 0,25 M 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten mit externer Referenz $\text{BF}_3\text{OEt}_2/\text{CDCl}_3$.

Im 0,25 M 1:2 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten können die gleichen Signale bei -6,7 ppm und -12,8 ppm beobachtet werden.

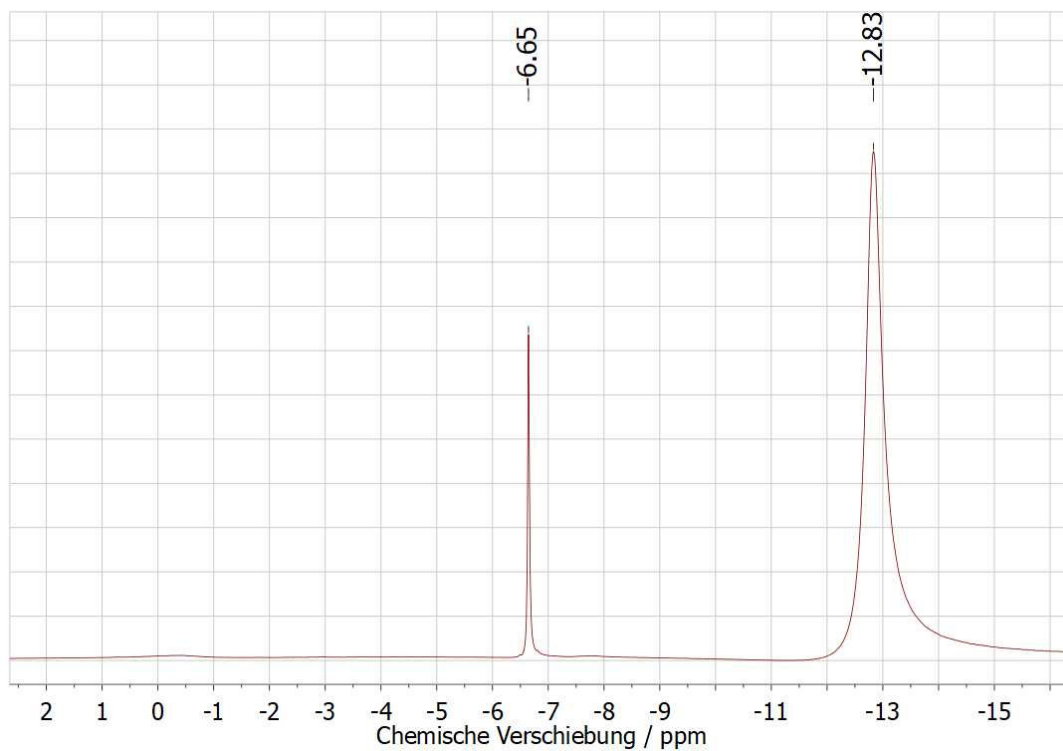


Abbildung 183: ^{11}B -NMR-Spektrum des 0,25 M 1:2 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten.

In Abbildung 184 ist das Spektrum des Elektrolyten in Butyl-Diglyme dargestellt. Im Spektrum können wieder die beiden Signale bei -6,6 ppm und -13,0 ppm und ein zusätzliches

bei -2,8 ppm beobachtet werden. Der Bereich der chemischen Verschiebung deutet auf eine vierfach koordinierte Spezies hin.

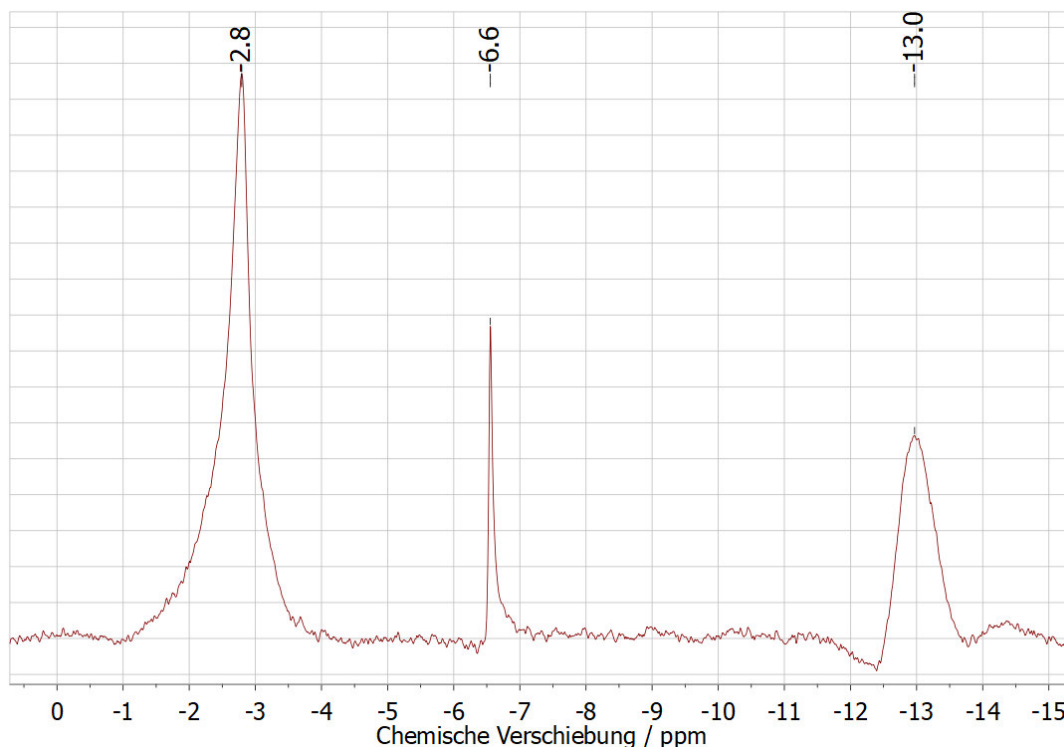


Abbildung 184: ^{11}B -NMR-Spektrum des 0,25 M 1:2 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgBr/Butyl-Diglyme}$ -Elektrolyten.

5.4.2.2 Einkristallstrukturen

In Abbildung 185 ist die Molekülstruktur der aus dem 0,25 M 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-PhMgCl/THF}$ -Elektrolyten auskristallisierten Spezies abgebildet. Es wurden die Komplexe $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{ THF}]^+$ mit dem Anion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ph}]^-\cdot\text{THF}$ identifiziert. Die Kristallstruktur stimmt mit jener überein, die von *Muldoon et al.* veröffentlicht wurde [7]. Wie bei der Reaktion im APC-Elektrolyten, wird der Phenylrest auf die Lewis-Säure übertragen und es entsteht dabei das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ph}]^-$ -Anion. Die Chloridionen verbleiben am Magnesium und bilden den kationischen Komplex $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{ THF}]^+$.

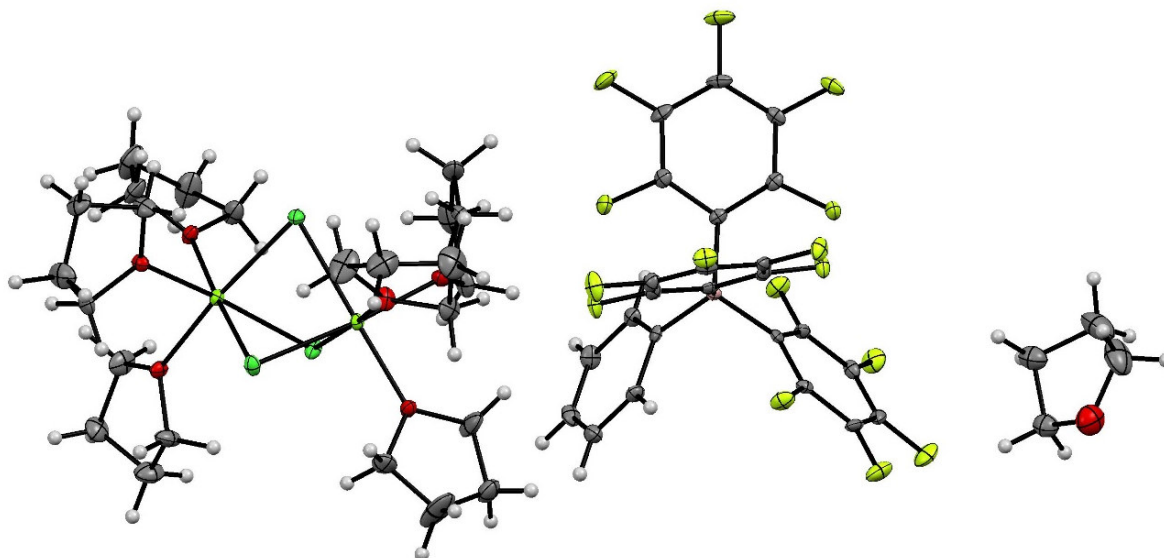


Abbildung 185: Molekülstruktur der aus dem 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten auskristallisierten Spezies [Mg₂(μ-Cl)₃·6 THF]⁺[B(C₆F₅)₃Ph]⁻·THF. (Hellgrün: Mg; Grün: Cl; Rot: O; Dunkelgrau: C; Hellgrau: H; Gelb: F; Rosa: B). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abbildung 186 zeigt die Molekülstruktur der aus dem 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten auskristallisierten Spezies [Mg₂(μ-(OB(Ph₃))₂))·4 THF]. Alle fluorierten Phenylringe wurden am Bor vollständig gegen unfluorierte ausgetauscht. Des Weiteren sind die beiden Magnesiumatome über je ein Sauerstoffatom, welches am Bor hängt, verbunden. An jedem Magnesiumatom befinden sich noch je zwei THF-Moleküle. Wie es scheint, wirkt sich das Molverhältnis zwischen dem Boran B(C₆F₅)₃ und dem PhMgCl-Grignard deutlich auf die auskristallisierende Spezies aus. So werden bei einer höheren Borankonzentration die Liganden am Bor durch die unfluorierten Phenylringe vom Grignard ausgetauscht. Der Sauerstoff am Boratom könnte auf die Zersetzung von THF hindeuten. Im Elektrolyten mit dem Verhältnis 1:3 wurden klare Kristalle beobachtet. Im 1:2-Elektrolyten dagegen runde, weiße (schneeballartige) Kristalle.

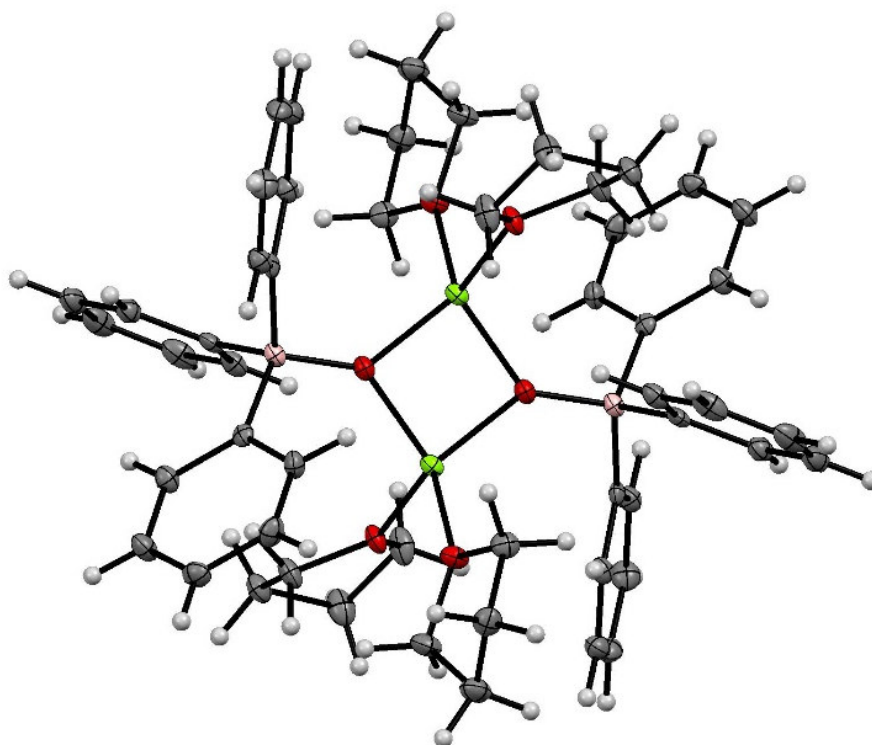
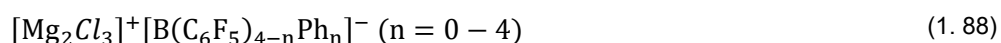


Abbildung 186: Molekülstruktur der aus dem 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten auskristallisierten Spezies [Mg₂(μ-(OB(Ph₃)))₂·4THF]. (Hellgrün: Mg; Rot: O; Dunkelgrau: C; Hellgrau: H; Rosa: B). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.4.2.3 Reaktionsgleichung und Strukturaufklärung

Aus der Ramanspektroskopie konnten aufgrund des starken Fluoreszenzuntergrunds keine zusätzlichen Informationen erhalten werden (Anhang 11). Aufgrund der Einkristallstruktur und der NMR-Spektroskopie kann auf ähnliche Produkte wie beim APC-Elektrolyten geschlossen werden (1. 88).



5.5 MgTFSI-Elektrolyte

5.5.1 Elektrochemie

5.5.1.1 0,3 M Mg(TFSI)₂/DME/Diglyme-Elektrolyt

In Abbildung 187 sind vier von fünfzig Cyclen der Konditionierung des 0,3 M Mg(TFSI)₂/DME/Diglyme-Elektrolyten bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s dargestellt. Die Magnesiumabscheidung beginnt ab einem Potential von -0,75 V und die Auflösung ab ungefähr 1,5 V. Das gleiche Verhalten konnte *Shterenberg et al.* in den Elektrolyten 0,5 M Mg(TFSI)₂/DME und 0,5 M Mg(TFSI)₂/Diglyme beobachten [22].

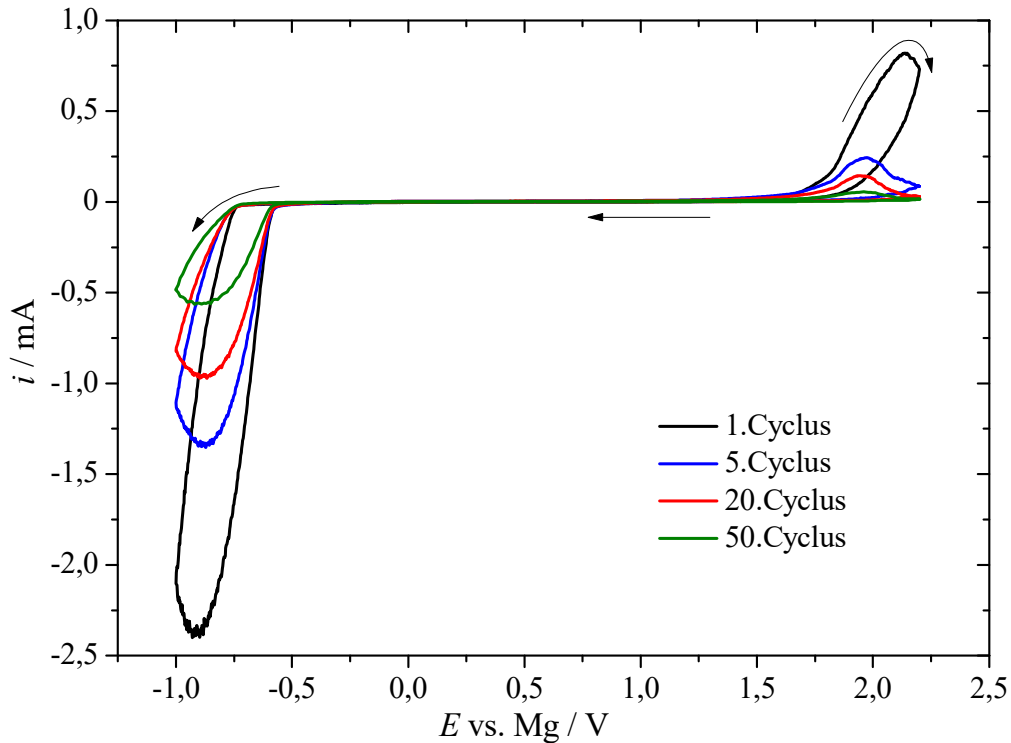


Abbildung 187: Cyclische Voltammogramme des 0,3 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,650 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 10 ml. Dargestellt sind die ersten 50 Cyclen.

5.5.1.2 0,25 M 1:2 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2/\text{DME}/\text{Diglyme}$ -Elektrolyt

In Abbildung 188 sind sechs von siebzig Cyclen der Konditionierung des 0,25 M 1:2 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2/\text{DME}/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s dargestellt. Zu Beginn kann keine Magnesiumabscheidung beobachtet werden. Ab dem 51.Cyclus erscheinen die charakteristischen Peaks für die Abscheidung und Auflösung. Nach weiteren zwanzig Cyclen wurde der konditionierte Elektrolyt über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag konnte wie vor der Konditionierung kein Magnesium abgeschieden bzw. aufgelöst werden (Abbildung 189). Erst nach ungefähr vierzig Cyclen konnte wieder ein Abscheidungs- und ein Auflösepeak beobachtet werden. Nach weiteren dreißig Cyclen wurde ein Maximum durchlaufen, danach nahmen die Ströme wieder ab. Im Gegensatz dazu wurde von *Shterenberg et al.* im gleichen Elektrolyten, jedoch mit DME als Lösungsmittel, nach nur 15 Cyclen eine anhaltende Konditionierung des Elektrolyten erreicht [22].

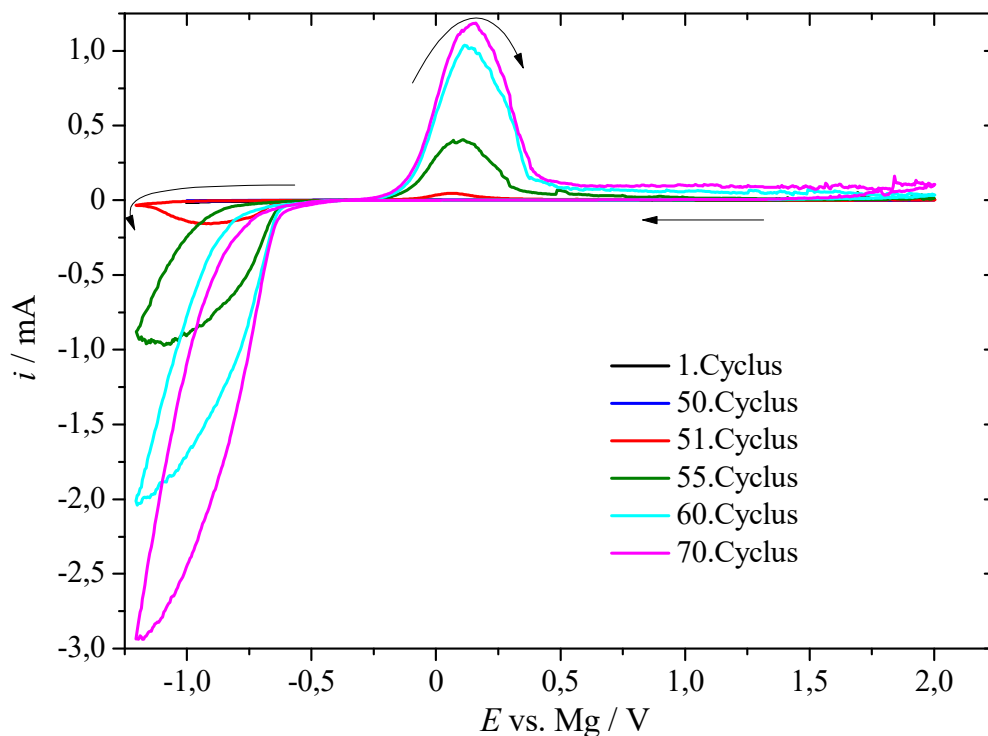


Abbildung 188: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 870 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 10 ml. Dargestellt sind die ersten 70 Cyclen.

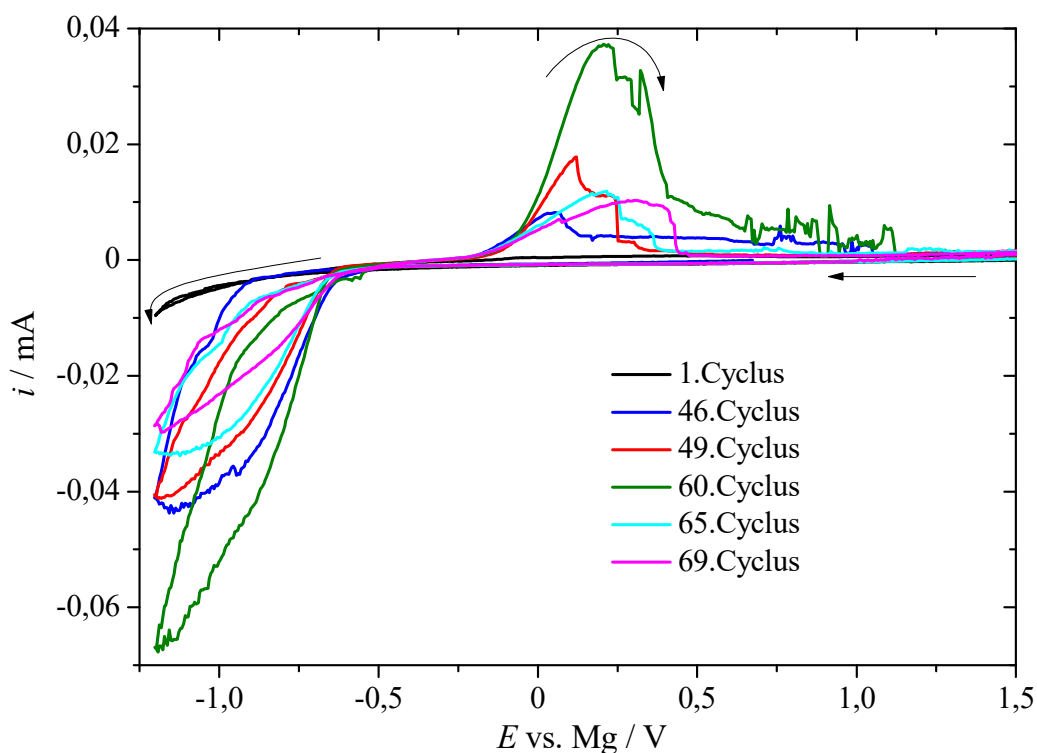


Abbildung 189: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,170 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin ($A \approx 6 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Magnesium. Referenzelektrode: Magnesium. Elektrolytvolumen: 10 ml. Dargestellt sind die ersten 69 Cyclen des konditionierten Elektrolyten nach dem Stehenlassen über Nacht.

5.5.1.3 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyt

Konditionierung

Aus dem frisch angesetzten 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂-Elektrolyten kann keine Magnesiumabscheidung beobachtet werden. In Abbildung 190 sind vier von 36 cyclischen Voltammogrammen des Konditionierungsprozesses bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s dargestellt. Ab dem 14. Cyclus können die charakteristischen Peaks für die Magnesiumabscheidung und Auflösung beobachtet werden. Festzuhalten ist, dass für die Konditionierung eine Platinelektrode mit $A = 0,071 \text{ cm}^2$ anstelle der Platin-Drahtelektrode mit $A \approx 6 \text{ cm}^2$ und den beiden Magnesiumgegenelektroden ausreichend war.

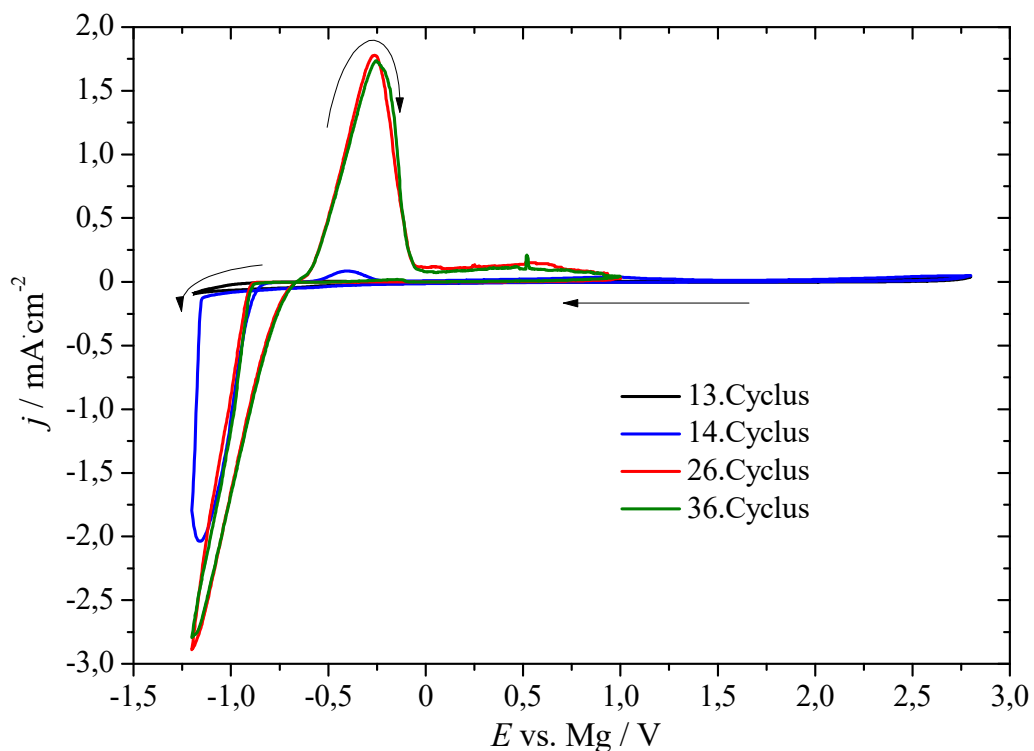


Abbildung 190: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,350 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt sind die ersten 36 Cyclen.

Cyclische Voltammetrie

Platinscheibenelektrode

Abbildung 191 zeigt cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten auf Platin bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s mit einem anodischen Limit bei 2,8 V und in Abbildung 192 mit einem anodischen Limit bei 3,9 V. In Abbildung 191 zeigt sich im ersten Cyclus die größte Keimbildungs-Überspannung in der Höhe von 540 mV. Ab dem 2. Cyclus beginnt die Magnesiumabscheidung beim Potential von -0,4 V. Das Gleichgewichtspotential

beträgt $-0,20$ V und die Keimbildungs-Überspannung 200 mV. Das anodische Limit wird im cyclischen Voltammogramm in Abbildung 192 erreicht und beträgt $3,6$ V. Es stimmt mit dem Wert von *Sa et al.* in der Höhe von $3,5$ V sehr gut überein [95]. Nach dem eigentlichen Oxidationspeak der Magnesiumauflösung schließt sich ein zweiter, sehr breiter anodischer Peak an, welcher sich bis zu einem Potential von $2,0$ V- $2,5$ V erstreckt. Dabei könnte es sich einerseits wieder um die Übersättigung des Elektrolyten im Bereich der Elektrodenoberfläche handeln oder andererseits könnte diese Verschiebung zu höheren Potentialen durch die Passivierung des abgeschiedenen Magnesiums zustande kommen.

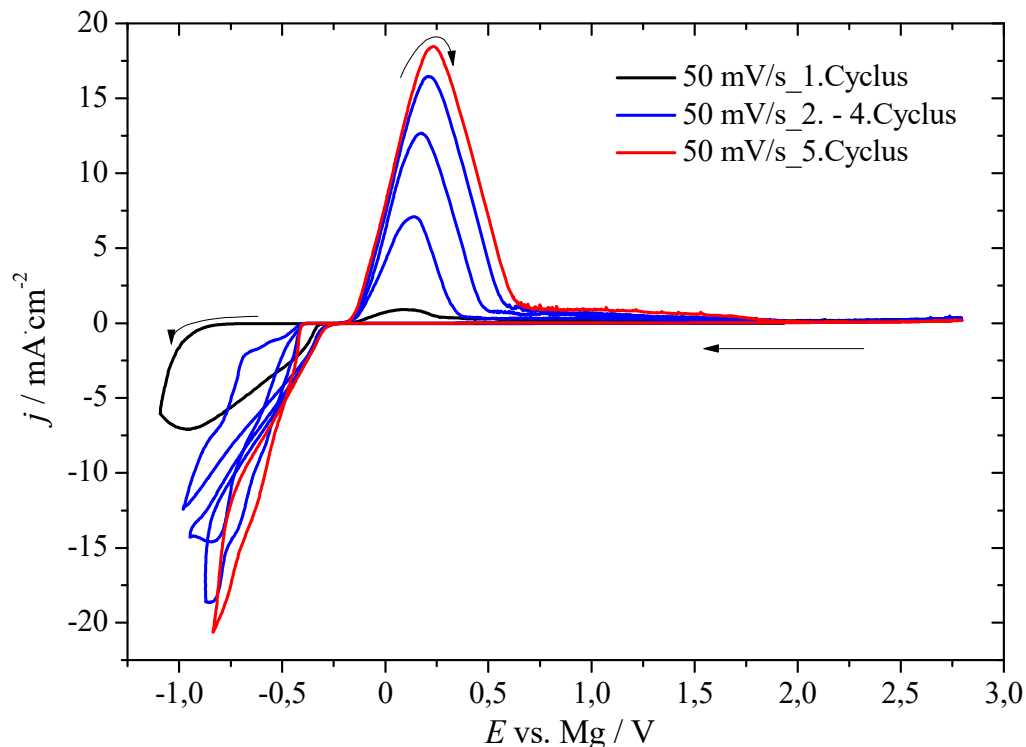


Abbildung 191: Cyclische Voltammogramme des $0,5$ M $2:1$ $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2/\text{Diglyme}$ -Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential $1,937$ V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 250 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071$ cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Wird das anodische Limit wie in Abbildung 192 überschritten, so kann im Rückscan bei ungefähr $2,65$ V ein neuer kathodischer Peak ab dem zweiten Cyclus beobachtet werden. Der Peakstrom korreliert mit der Höhe des Stroms bei der Elektrolytzersetzung. Weiters verschiebt sich das Abscheidopotential von $-0,45$ V auf $-0,64$ V und die Keimbildungs-Überspannung nimmt daher um ungefähr 200 mV auf 400 mV zu. Dies weist wieder auf eine Passivierung der Oberfläche durch Zersetzungsprodukte hin.

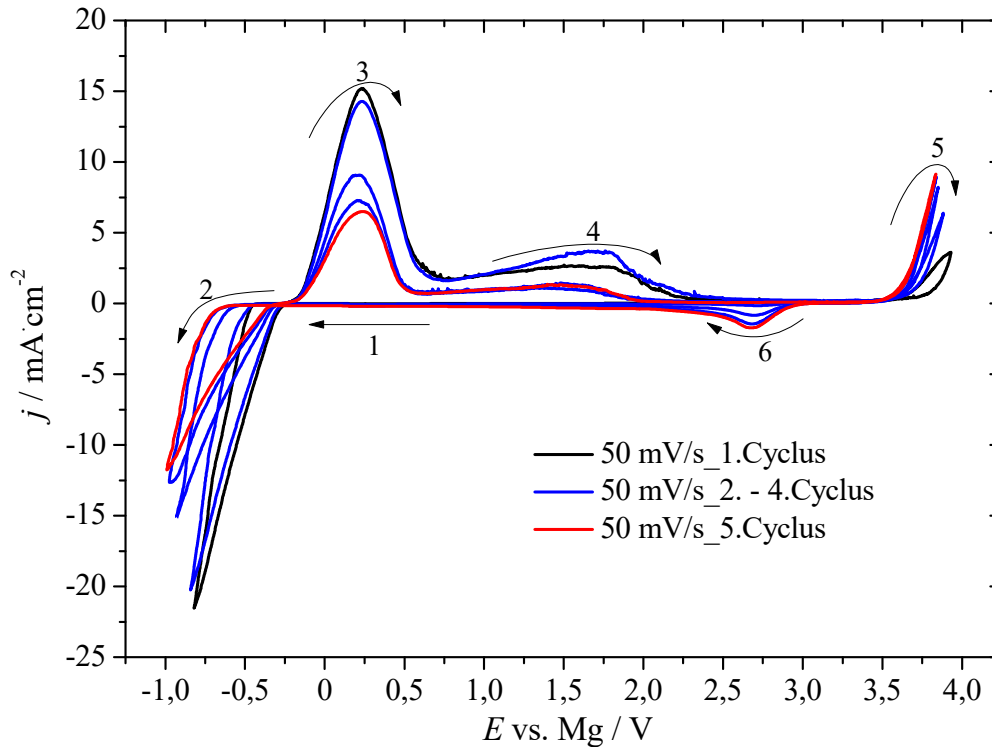


Abbildung 192: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Startpotential 0,150 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 250 Ohm. Arbeitselektrode: Platin ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Pfeile mit den entsprechenden Nummern geben den Strom-/Spannungsverlauf wieder.

Abbildung 193 zeigt vier von zwanzig Cyclen des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten. Die Keimbildungs-Überspannung ist im ersten Cyclen mit 290 mV am größten und verringert sich nach zwanzig Cyclen auf 50 mV. Es können zwei Auflösepeaks beobachtet werden, wobei der zweite Peak nach einer vorübergehenden Passivierung erscheint. Die coulombsche Effizienz beträgt nach zwanzig Cyclen 60 %. Der Wert von *Sa et al.* in der Höhe von 93 % konnte nicht reproduziert werden. Die relativ niedrige Stromausbeute kann durch zwei Reaktionen erklärt werden. Durch die Reduktion von Magnesium und seinem sehr niedrigen Redoxpotential entstehen hochreaktive Oberflächen, welche mit den Komponenten im Elektrolyten reagieren können. Die zweite Reaktion könnte die direkte Reduktion des TFSI⁻-Anions bei sehr negativen Potentialen sein [113].

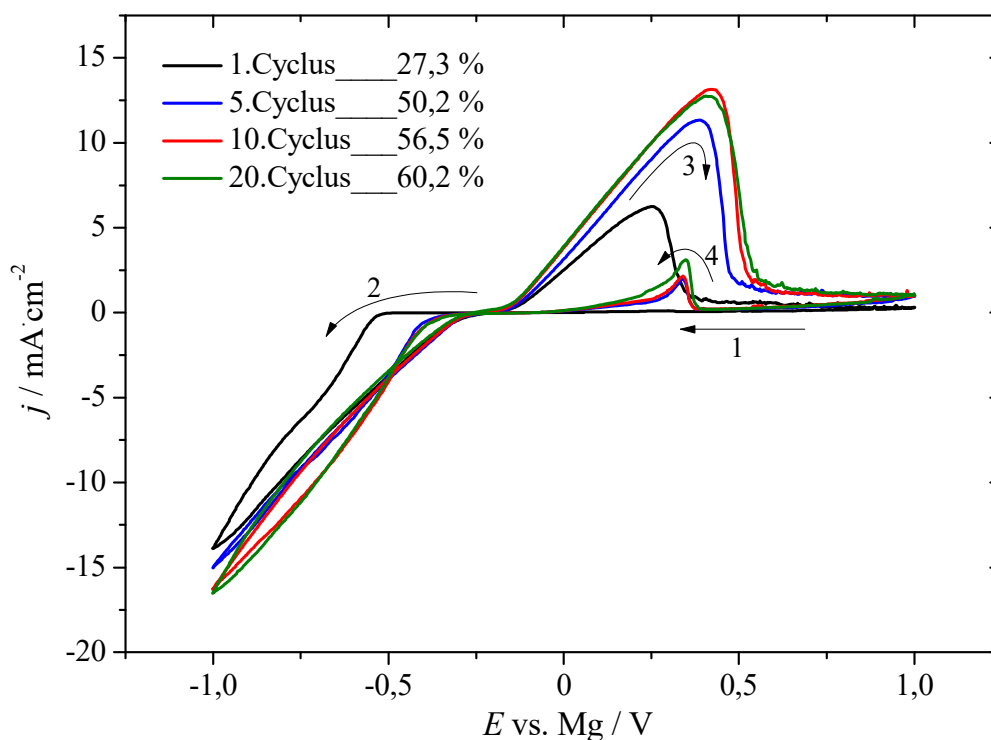


Abbildung 193: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Startpotential 0,060 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Platin (A = 0,071 cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20. Die Pfeile mit den entsprechenden Nummern geben den Strom-/Spannungsverlauf wieder.

Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode

Abbildung 194 zeigt die cyclischen Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten auf Glaskohlenstoff bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Wie zuvor zeigt der erste Cyclus die größte Keimbildungs-Überspannung. Dies deutet darauf hin, dass die Elektrodenoberfläche zwischen den Cyclen immer wieder geringfügig passiviert wird. Ab dem 2.Cyclus startet die Abscheidung beim Potential von -0,47 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,27 V, die Keimbildungs-Überspannung 200 mV und die anodische Stabilität beträgt 3,8 V. Es können wieder zwei Auflösepeaks beobachtet werden, wobei die Peakströme annähernd gleich groß sind. Im Gegensatz zu Platin kann auf Glaskohlenstoff im darauffolgenden Scan nach Erreichen des anodischen Limits kein zusätzlicher kathodischer Peak beobachtet werden.

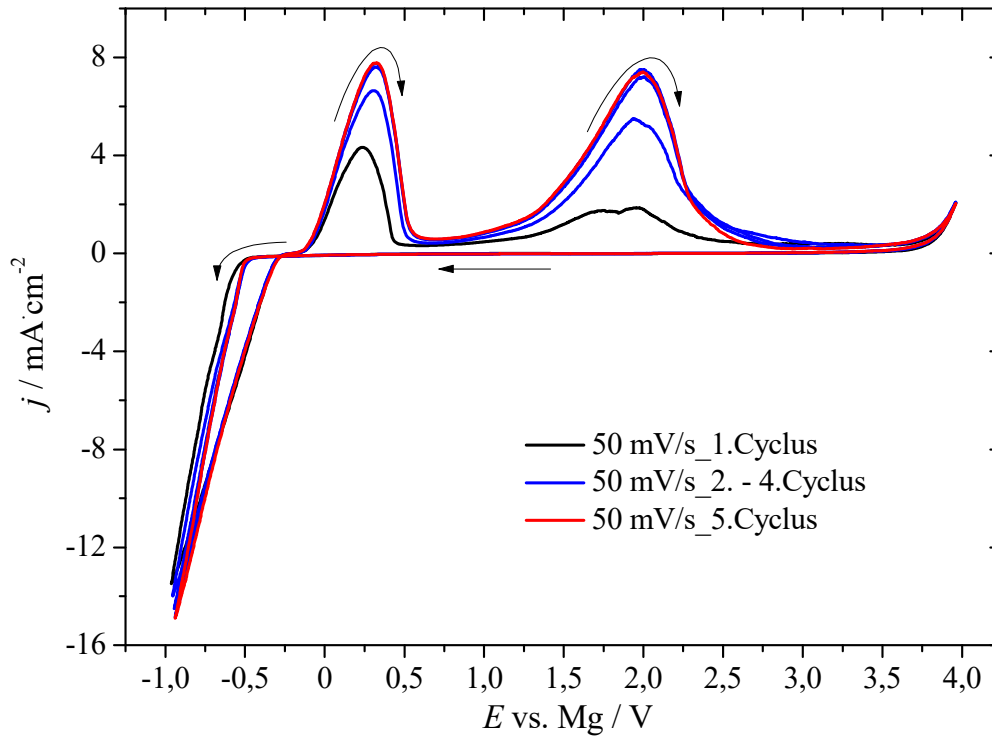


Abbildung 194: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,420 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 300 Ohm. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 195 zeigt vier von zwanzig Cyclen des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten. Die Keimbildungs-Überspannung ist im ersten Cyclus mit 310 mV wieder am größten. Wie zuvor kann nach einer vorübergehenden Passivierung ein zweiter Auflösepeak beobachtet werden. Die coulombsche Effizienz beträgt 58 %.

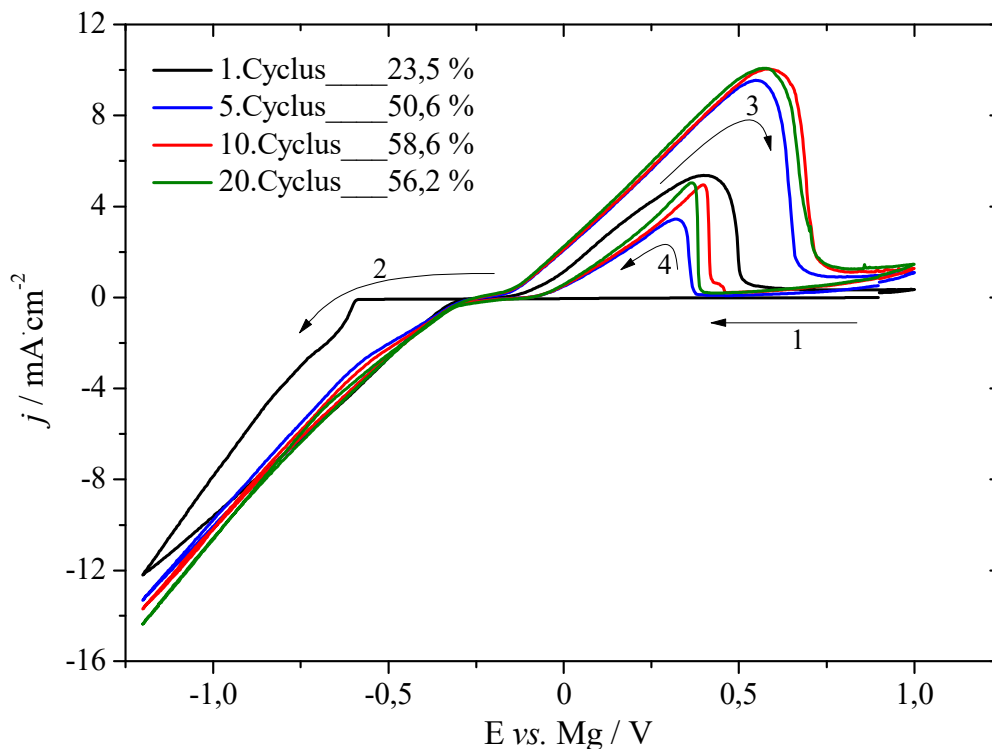


Abbildung 195: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,960 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20. Die Pfeile mit den entsprechenden Nummern geben den Strom-/Spannungsverlauf wieder.

Gold-Scheibenelektrode

Abbildung 196 zeigt aufeinanderfolgende cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten auf Gold bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Wie zuvor auf Glaskohlenstoff (Abbildung 194) und Platin (Abbildung 191) besitzt der erste Cyclus die größte Keimbildungs-Überspannung. Ab dem vierten Cyclus startet die Abscheidung beim Potential von -0,41 V gegen Magnesium. Das Gleichgewichtspotential beträgt -0,23 V, die Keimbildungs-Überspannung 180 mV. Die anodische Stabilität wird durch die Oxidation der Goldelektrode auf ungefähr 2,8 V begrenzt. Nach dem eigentlichen Oxidationspeak der Magnesiumauflösung schließt sich, wie zuvor auf Platin, ein zweiter, sehr breiter anodischer Peak an, welcher sich bis zu einem Potential von 2,0 V erstreckt.

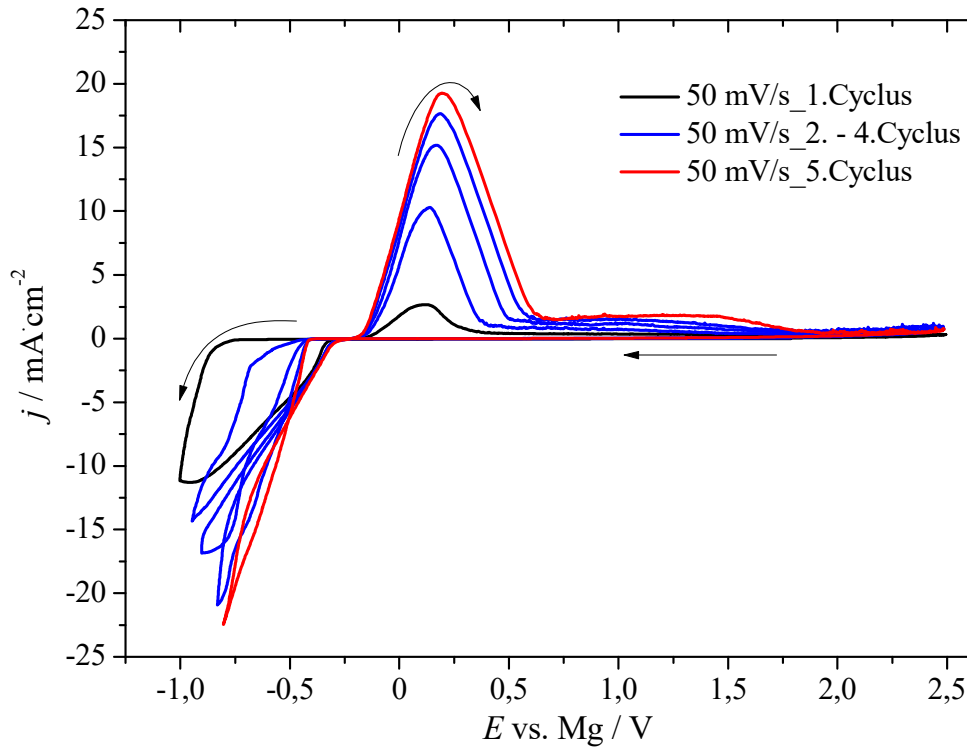


Abbildung 196: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,790 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung mit nachträglicher iR_u -Korrektur von 250 Ohm.. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium.

Abbildung 197 zeigt zwanzig Cyclen des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten. Die Keimbildungs-Überspannung ist im ersten Cyclus mit 310 mV am größten und mit Platin (290 mV, Abbildung 193) und Glaskohlenstoff (310 mV, Abbildung 195) vergleichbar. Es können wieder zwei Auflösepeaks beobachtet werden, wobei der zweite Peak nach einer vorübergehenden Passivierung erscheint. Die coulombsche Effizienz beträgt nach zwanzig Cyclen 65 % und ist daher wieder ähnlich groß wie auf Platin mit 60 % und Glaskohlenstoff mit 58 %.

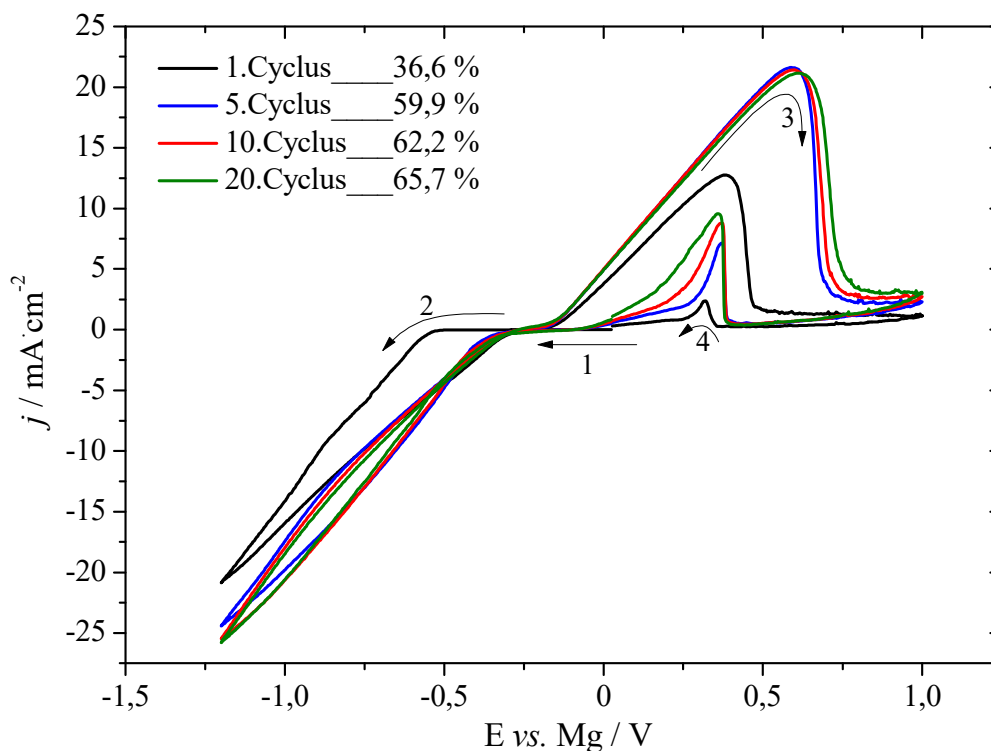


Abbildung 197: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Startpotential 0,027 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Gold (A = 0,071 cm²). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Legende beinhaltet die coulombschen Effizienzen der Cyclen 1, 5, 10 und 20. Die Pfeile mit den entsprechenden Nummern geben den Strom-/Spannungsverlauf an.

Abbildung 198 zeigt die cyclischen Voltammogramme auf Gold im Bereich +/-0,8 V bei den beiden Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 10 und 200 mV/s. Im cyclischen Voltammogramm mit $v = 10$ mV/s können nach der Abscheidung von Magnesium wieder zwei Peaks beobachtet werden. Der erste bei einem Potential von 0,215 V entspricht dem eigentlichen Auflösepeak von Magnesium (Nummer 3 im CV). Nach einer vorübergehenden Passivierung erscheint bei 0,367 V ein weiterer Peak (Nummer 4 im CV). Bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s kann nur ein Auflösepeak für Magnesium bei einem Potential von 0,332 V beobachtet werden. Die erste mögliche Erklärung ist, dass durch die bei $v = 10$ mV/s 30 Mal höhere verbrauchte Ladung es zu einer vorübergehenden Sättigung der Lösung im Bereich der Elektrodenoberfläche kommt. Es könnte aber auch sein, dass durch die längere Dauer des Experiments das frisch abgeschiedene und hochreaktive Magnesium durch die irreversible Reaktion mit dem Elektrolyten stärker passiviert.

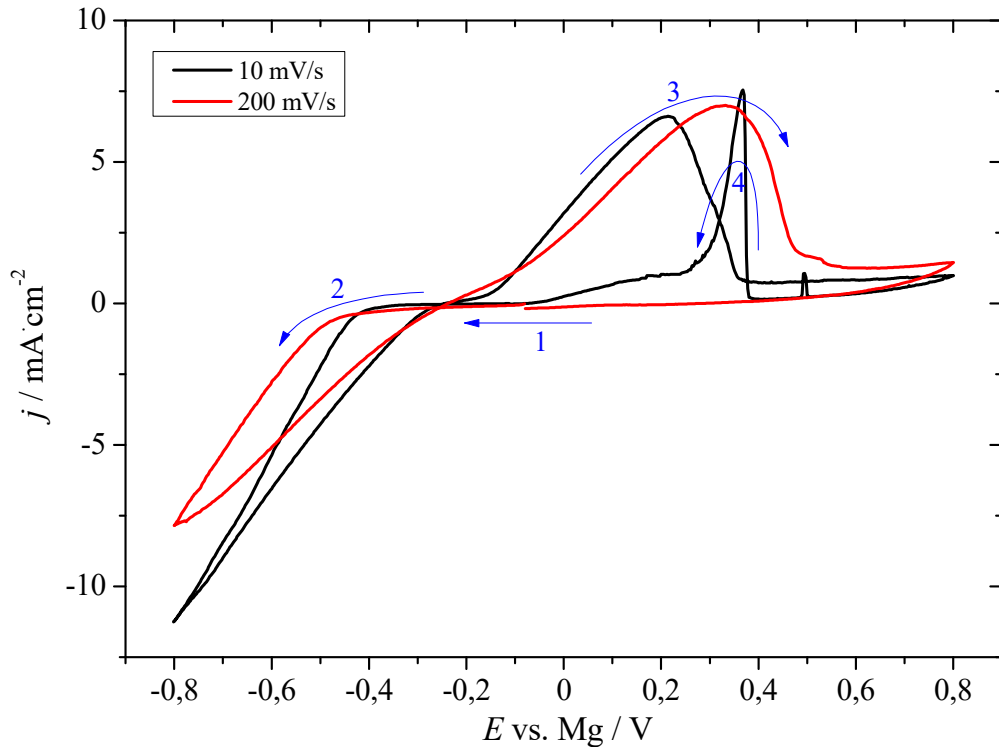


Abbildung 198: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend bei den Startpotentialen -0,110 V (schwarz) und -0,080 V (rot) bei den Spannungsvorschubgeschwindigkeiten 10 mV/s (schwarz) und 200 mV/s (rot) in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Gold ($A = 0,071 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: Pt-Netz. Referenzelektrode: Magnesium. Die Pfeile mit den entsprechenden Nummern geben den Strom-/Spannungsverlauf an.

5.5.1.4 Vollzelle

In Abbildung 199 sind die ersten drei cyclischen Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten in Kombination mit der Chevrel-Phase in einer Swagelok[®]-Zelle dargestellt. Es kann im ersten kathodischen Scan bei 1,9 V ein scharfer Peak beobachtet werden. Im Bereich 1,3-1,0 V und 0,9-0,5 V können zwei sehr breite Peaks für die Einlagerung beobachtet werden. Im anodischen Scan können ebenfalls zwei breite Peaks im Bereich von 0,9 V-1,15 V und 1,15 V-1,4 V für die Auslagerung beobachtet werden. Im Gegensatz zu den anderen Elektrolyten sind die Peakströme etwas niedriger, was auf eine langsamere Kinetik hindeutet. Der Elektrolyt ist daher nur bedingt mit der Chevrel-Phase kompatibel. *Sa et al.* konnte ebenfalls nur eine maximale Kapazität von 1,5 mAh/g erreichen. Im gleichen Elektrolyten mit THF als Lösungsmittel konnte jedoch eine reversible Kapazität von ungefähr 60 mAh/g ($\approx 50 \%$ der theoretischen Kapazität von 122 mAh/g) erreicht werden [95].

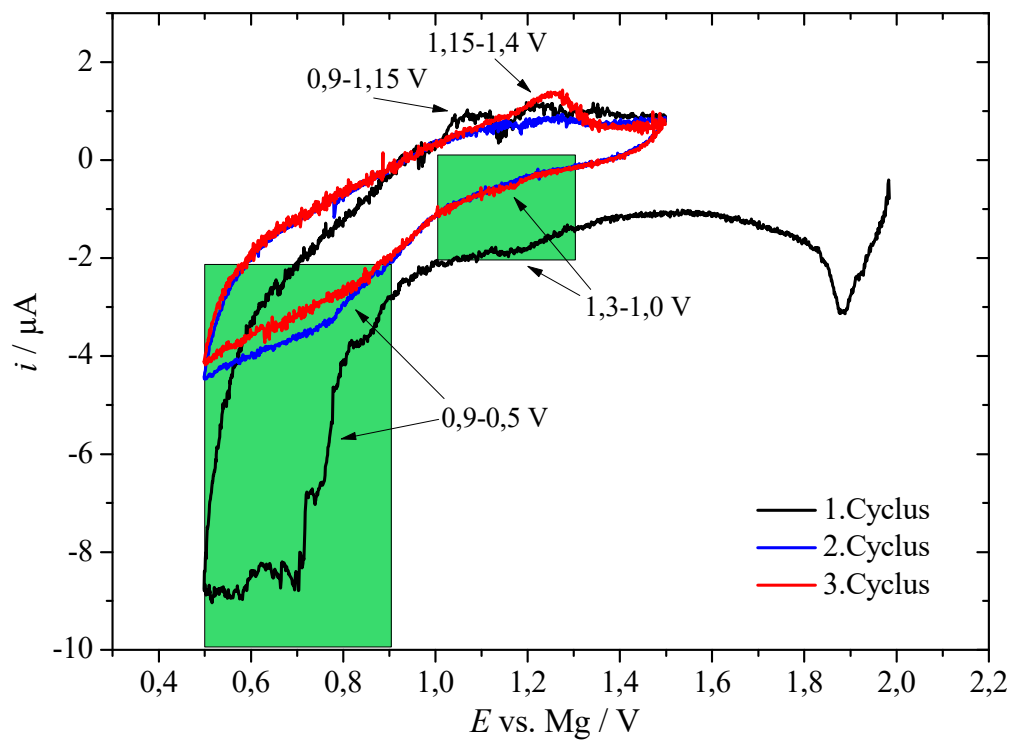


Abbildung 199: Cyclische Voltammogramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten beginnend beim Ruhepotential 1,982 V bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 25 μ V/s in negativer Richtung in einer Swagelok®-Zelle mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Anode und Referenzelektrode.

5.5.2 Strukturanalyse

5.5.2.1 Ramanspektroskopie

In den Abbildungen 200-202 sind die Ramanspektren der Elektrolyte 0,3 M Mg(TFSI)₂/DME/Diglyme, 0,25 M 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME/Diglyme und 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme dargestellt.

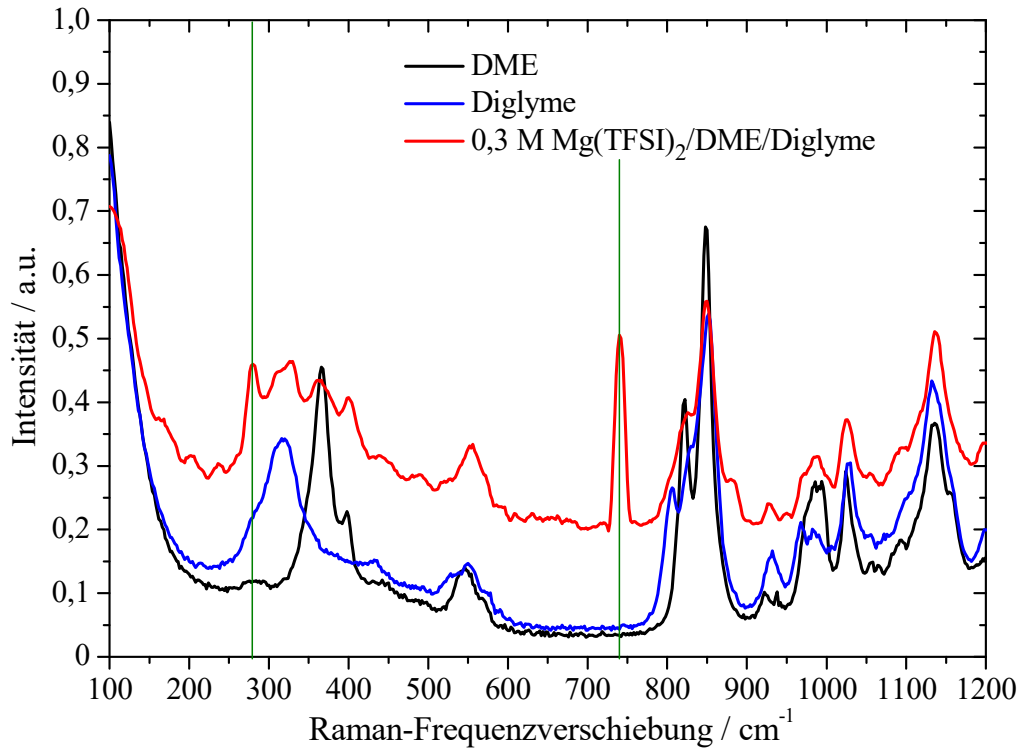


Abbildung 200: Ramanspektren des 0,3 M Mg(TFSI)₂/DME/Diglyme-Elektrolyten im Vergleich zu den reinen Lösungsmitteln DME und Diglyme.

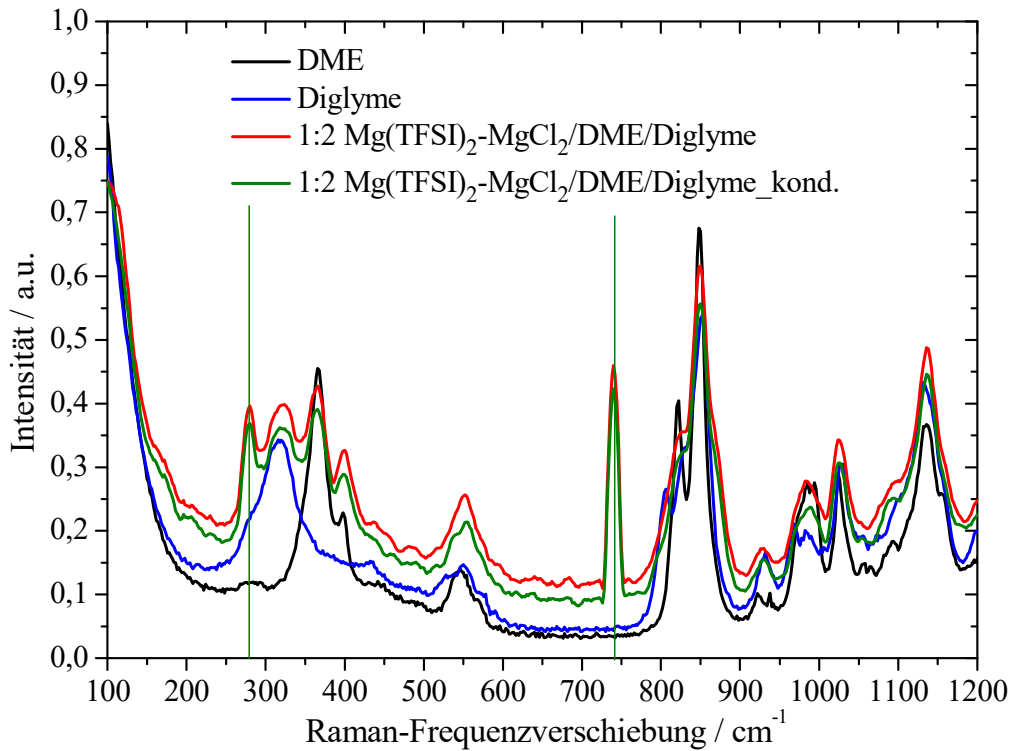


Abbildung 201: Ramanspektren des unconditionierten und konditionierten 0,25 M 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME/Diglyme-Elektrolyten im Vergleich zu den reinen Lösungsmitteln DME und Diglyme.

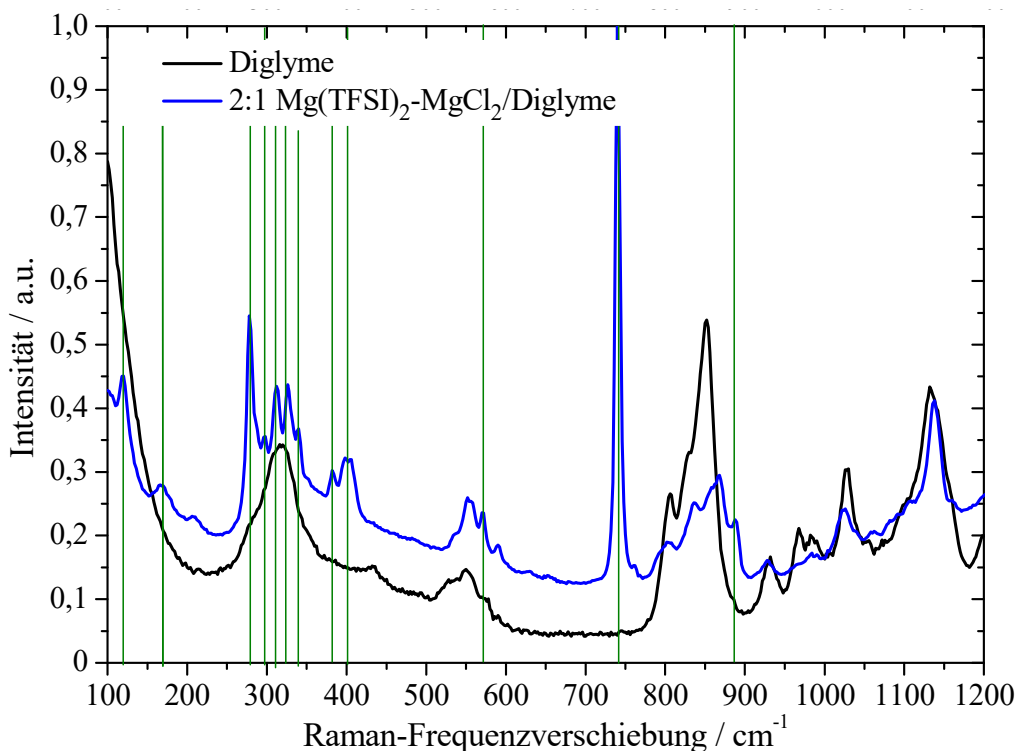


Abbildung 202: Ramanspektren des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel Diglyme.

Tabelle 21 beinhaltet die Ramanbanden der Elektrolyte sowie deren Zuordnung. Das TFSI⁻ Anion kann als einzige Spezies identifiziert werden. Bei den Banden bei 739 cm⁻¹/741 cm⁻¹ und 571 cm⁻¹ handelt es sich um die Streckschwingungen und bei den Banden bei 296 cm⁻¹ und 277 cm⁻¹/279 cm⁻¹ um die Schaukelschwingungen der C-F₃-Einheit. Bei den Banden bei 311 cm⁻¹ und 325 cm⁻¹ handelt es sich um die Schaukelschwingungen, bei der Bande bei 337 cm⁻¹ um die Torsionsschwingung und bei der Bande bei 403 cm⁻¹ um die Nickschwingung der S-O₂-Einheit [121,122].

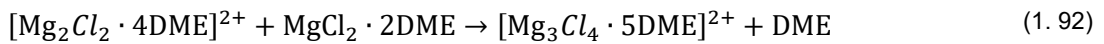
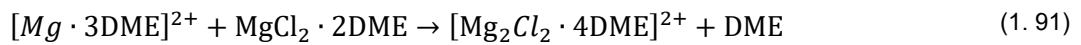
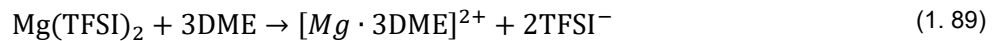
Tabelle 23: Zuordnung der Ramanbanden der MgTFSI-Elektrolyte.

Spezies	0,3 M	0,25 M 1:2 Mg(TFSI) ₂ -	0,5 M 2:1 Mg(TFSI) ₂ -
	Mg(TFSI) ₂ /DME/Diglyme	MgCl ₂ /DME/Diglyme	MgCl ₂ /Diglyme
Wellenzahl / cm ⁻¹			
N/A			118
N/A			169
N/A			383
TFSI ⁻ Anion ^a	279, 739	279, 741	277, 296, 311, 325, 337, 403, 571, 739
Lösungsmittel ^b			888

^a[121,122]. ^bIm Spektrum des Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME-Elektrolyten wird diese Bande der Wechselwirkung zwischen gelösten Kationen und DME zugeschrieben [113].

5.5.2.2 Reaktionsgleichung und Strukturaufklärung

MgCl₂ ist nahezu unlöslich in DME und Diglyme. Bei der Reaktion von MgCl₂ mit Mg(TFSI)₂ muss also das Mg(TFSI)₂-Salz zuerst in Lösung gehen. Die gelöste Spezies kann dann mit dem MgCl₂ reagieren und ermöglicht so die Bildung von Komplexen mit Mg-Cl-Bindung. In DME als Lösungsmittel wurden von *Salama et al.* bei den molaren Verhältnis von 1:1 und 1:2 von Mg(TFSI)₂:MgCl₂ die beiden Komplexe [Mg₂(μ-Cl)₂(DME)₄](TFSI)₂ und [Mg₃(μ-Cl)₄(DME)₅](TFSI)₂ gefunden und nachfolgende Reaktionen vorgeschlagen ((1. 89)-(1. 92) [123]. Der Komplex [Mg₂(μ-Cl)₂(DME)₄]²⁺ entspricht dabei dem gleichen Komplex wie im 1:1 MACC-Elektrolyten.



Da Diglyme gleich wie DME ein mehrzähliger Ligand ist, sollten ähnliche Spezies im Elektrolyten vorliegen. Die Ramanbande bei 888 cm⁻¹, welche die Wechselwirkung zwischen gelösten Kationen und dem Lösungsmittel anzeigt, konnte auch in Diglyme gefunden werden. Es könnten daher die Komplexe [Mg₂(μ-Cl)₂(Diglyme)₄](TFSI)₂ und [Mg₃(μ-Cl)₄(Diglyme)₅](TFSI)₂ im Elektrolyten vorliegen. Zu berücksichtigen ist noch, dass Diglyme im Vergleich zum zweizähligen DME ein dreizähliger Ligand und daher dreifach an die Zentralatome koordinieren kann.

5.6 Charakterisierung der Magnesiumschichten

Die potentiostatischen Abscheidungen bei den Potentialen -0,5 V und -1,0 V und die zugehörigen Diffraktogramme der abgeschiedenen Schichten sind in den Anhängen 12-21 abgebildet. Eine galvanostatische Abscheidung ist für Elektrolyte mit einer geringen Reduktionsstabilität wie dem Boratelektrolyten nicht sinnvoll, da bei kleinen Stromdichten (-0,5 mA/cm²) der Teilstrom der Elektrolytzersetzung dominiert oder die erforderliche Überspannung für die Magnesiumabscheidung nicht erreicht wird. Ein weiterer Vorteil der potentiostatischen Abscheidung ist, dass das Potential unabhängig von der Vergrößerung der Oberfläche während der Abscheidung konstant bleibt. Die Kompensation des R_u wurde für die beiden Elektrolytsysteme MgTFSI/Diglyme und MACC/Diglyme durchgeführt. Anzumerken ist hier, dass die Kompensation je nach Strombereich des Potentiostaten unterschiedlich begrenzt ist, sodass bei negativeren Abscheidepotentialen (entspricht höheren zu erwartenden Strömen) ein geringerer Widerstand kompensiert werden konnte.

5.6.1 REM/EDX

5.6.1.1 0,4 M APC/THF-Elektrolyt

In Abbildung 203 sind die REM-Aufnahmen der bei den Potentialen $-0,5\text{ V}$ und $-1,0\text{ V}$ abgeschiedenen Schichten mit 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Die Abscheidungen wurden ohne Korrektur des R_u durchgeführt. Die tatsächlichen Potentiale liegen daher etwas negativer. Bei 5000-facher Vergrößerung kann eine gleichmäßige Schicht aus regellos angeordneten prismatischen Körner beobachtet werden. Die gleiche Morphologie konnte auch bei den galvanostatischen Abscheidungen im Bereich $-0,5$ bis -2 mA/cm^2 vorgefunden werden (Anhang 22). Diese dendritfreie Morphologie konnte auch von *Mizrahi et al.* bei galvanostatisch mit einer Stromdichte von -2 mA/cm^2 abgeschiedenen Schichten beobachtet werden [20]. Im Vergleich dazu wurde hier beim Abscheidepotential von $-0,5\text{ V}$ ($-1,0\text{ V}$) eine Stromdichte von ungefähr -5 mA/cm^2 (-18 mA/cm^2) erreicht. Je negativer das Abscheidepotential bzw. je höher die Stromdichte, desto kleiner die Körner. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Gleichung (1. 12) die besagt, umso größer die Überspannung, desto kleiner wird die kritische Größe stabiler Cluster.

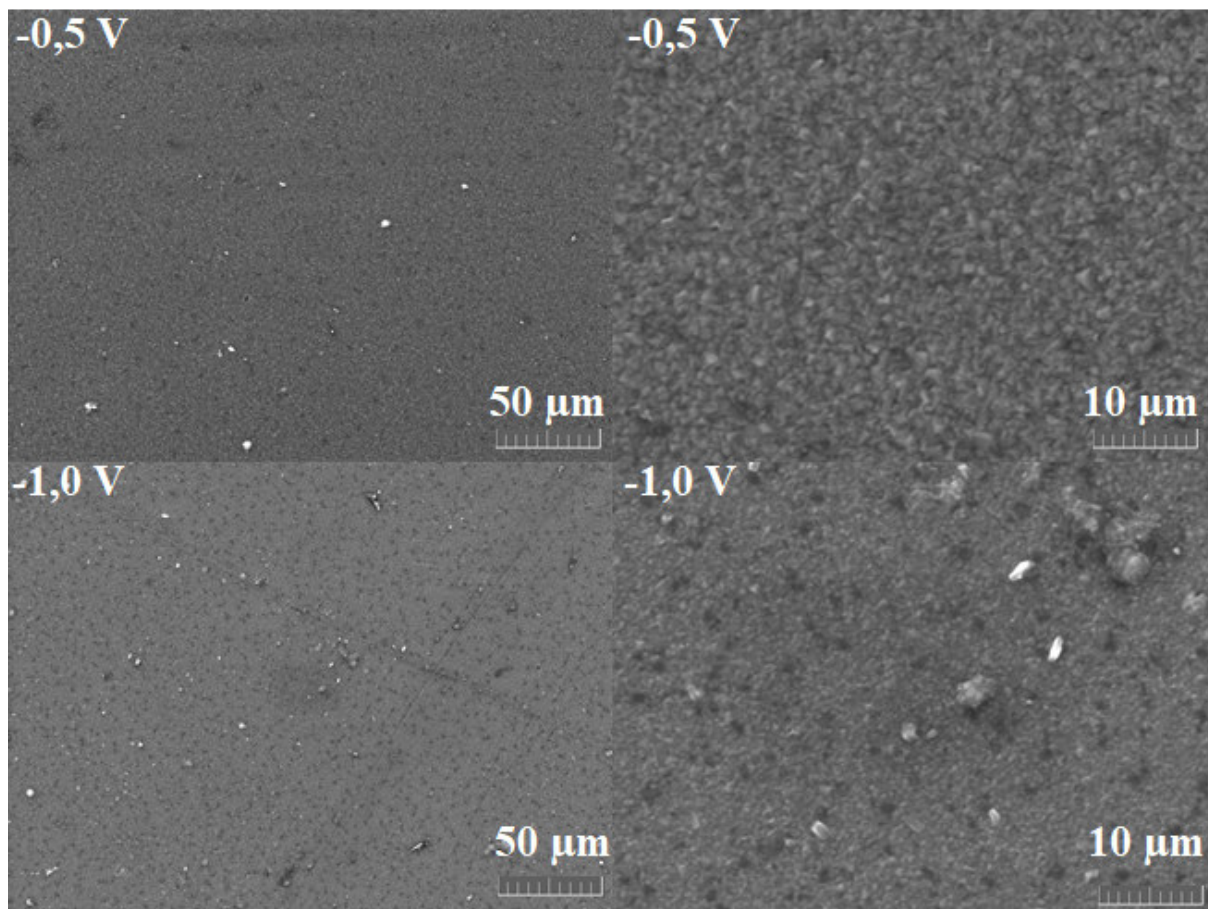


Abbildung 203: REM-Bilder der Magnesiumschichten auf Gold bei 1kx- und 5kx-facher Vergrößerung aus dem $0,4\text{ M APC/THF}$ -Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen $-0,5\text{ V}$ und $-1,0\text{ V}$.

Aus der EDX-Analyse geht hervor, dass die Schichten weitgehend aus Magnesium bestehen (Tabelle 24). Der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt kann auf Reaktionsprodukte mit dem

Elektrolyten oder die Reaktion der Magnesiumoberfläche mit atmosphärischen Bestandteilen wie H_2O , CO_2 und/oder O_2 zurückgeführt werden. Angetrockneter Elektrolyt kann ausgeschlossen werden, da sonst auch Chlor und/oder Aluminium zu finden wären.

Tabelle 24: Bereich der EDX-Analyse und Massenanteile der abgeschiedenen Magnesiumschichten.

Element	Massenanteil w_i / %	
	-0,5 V [#]	-1,0 V [#]
Mg	84,68	73,80
O	1,07	1,39
C	3,41	1,92

[#]Rest Si, Au von Glasobjektträger mit Goldschicht

5.6.1.2 0,25 M 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -PhMgCl/THF-Elektrolyt

In Abbildung 204 sind die REM-Aufnahmen der bei den Potentialen -0,5 V und -1,0 V abgeschiedenen Schichten bei 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Die Abscheidungen wurden ohne Korrektur des R_u durchgeführt. Die tatsächlichen Potentiale liegen daher etwas negativer. Bei dem Abscheidpotential von -0,5 Volt kann ein inselartiges Wachstum von halbkugelförmigen Körnern auf der Oberfläche beobachtet werden (typisch für 3D-Wachstum, Frank-van der Merwe-Modell). Bei negativeren Potentialen kann ein geschlossener Film bestehend aus den sphärischen Metallverbänden beobachtet werden. Die Schicht ist auch hier wieder dendritfrei.

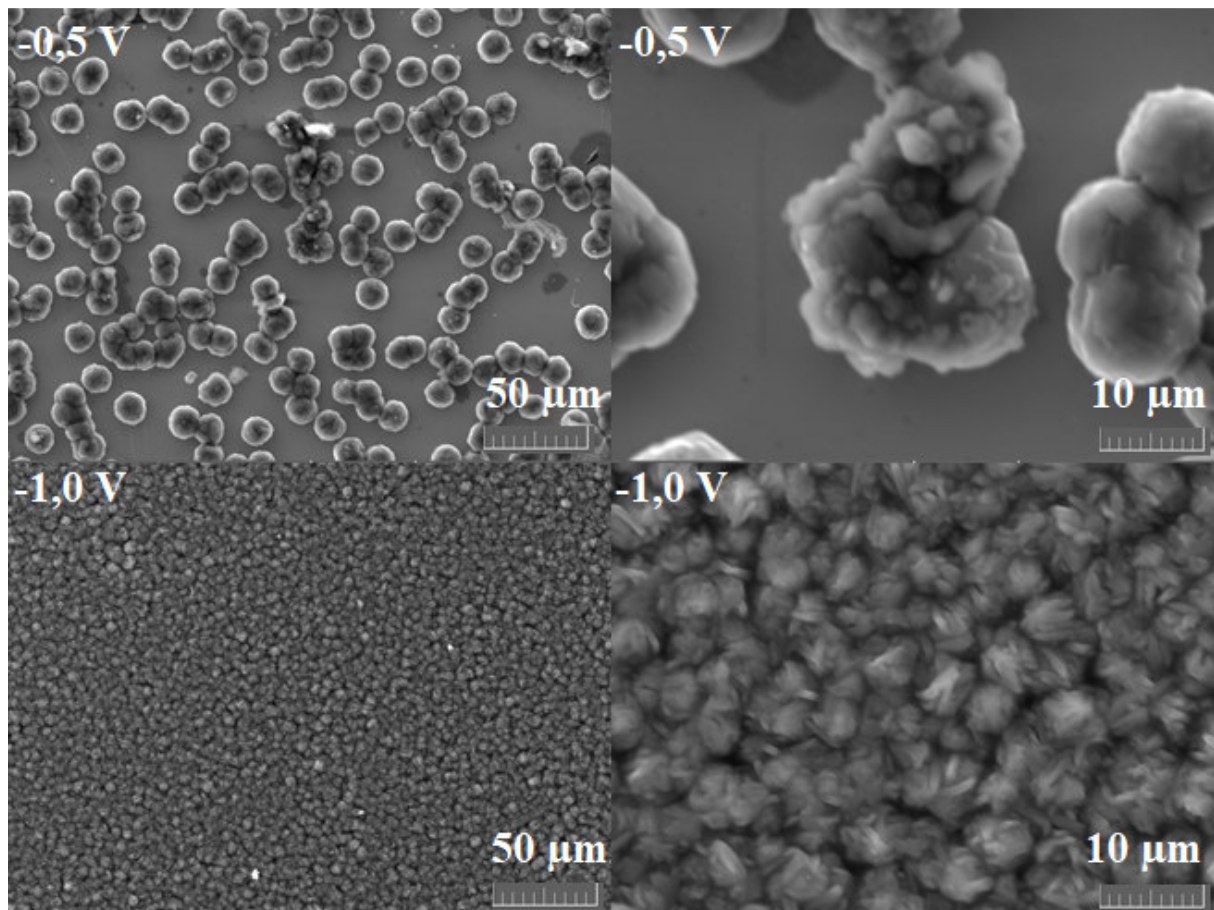
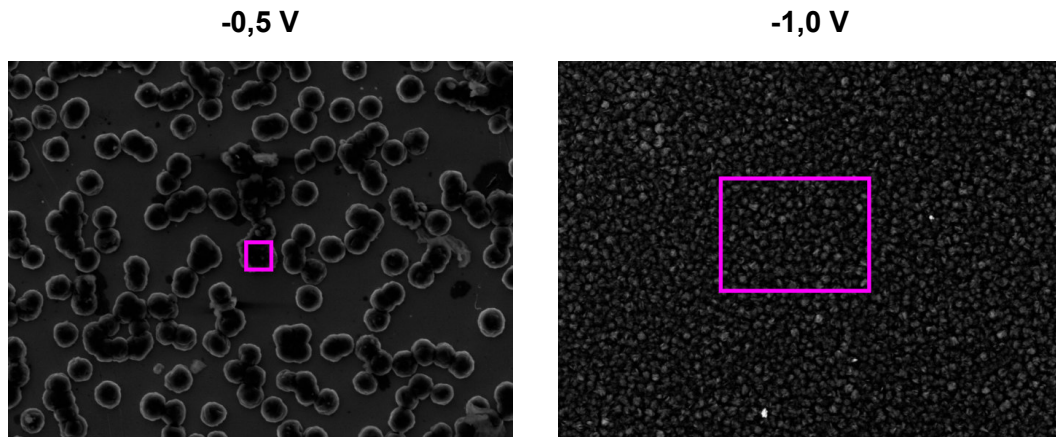


Abbildung 204: REM-Bilder der Magnesiumschichten auf Gold bei 1kx- und 5kx-facher Vergrößerung aus dem 0,25 M 1:3 Borat/THF-Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen -0,5 V und -1,0 V.

Aus der EDX-Analyse geht hervor, dass die halbkugelförmigen Körner bzw. die Schichten weitgehend aus Magnesium bestehen (Tabelle 25). Der Gehalt an Sauerstoff, Kohlenstoff, Chlor und Fluor kann auf Reaktionsprodukte mit dem Elektrolyten zurückgeführt werden, da die coulombsche Effizienz des Elektrolyten bei nur 84 % liegt. Der hohe Gehalt an Sauerstoff, Kohlenstoff und Chlor der Schicht bei -0,5 Volt im Vergleich zu -1,0 V kann dadurch erklärt werden, dass bei wenig negativen Potentialen die Elektrolytzersetzung im Verhältnis zur Magnesiumabscheidung signifikant ist.

Tabelle 25: Bereich der EDX-Analyse und Massenanteile der abgeschiedenen Magnesiumschichten.



Element	Massenanteil w_i / %	
	-0,5 V [#]	-1,0 V [#]
Mg	64,02	86,79
O	23,60	2,96
C	10,63	7,52
Cl	1,74	0,31
F	-	0,91

[#]Rest Au von Glasobjektträger mit Goldschicht

5.6.1.3 MACC-Elektrolyte

1:1 0,4 M MACC/DME-Elektrolyt

In Abbildung 205 sind die REM-Aufnahmen der beim Potential -0,5 V abgeschiedenen Schicht bei 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Die Abscheidungen wurden ohne Korrektur des R_u durchgeführt. Die tatsächlichen Potentiale liegen daher etwas negativer. Ähnlich wie beim APC-Elektrolyten kann auch hier wieder eine gleichmäßige und dendritfreie Oberfläche aus prismatischen Körnern beobachtet werden. Dieselbe Morphologie konnte auch von *He et al.* in galvanostatisch mit einer Stromdichte von -2 mA/cm^2 abgeschiedenen Schichten beobachtet werden [124]. Im Vergleich dazu wurde hier beim Abscheidpotential von -0,5 V (-1,0 V) eine Stromdichte von ungefähr -14 mA/cm^2 (-24 mA/cm^2) erreicht. Bei den hellen Strukturen handelt es sich entweder um Zersetzungsprodukte des Elektrolyten oder um den eingetrockneten Elektrolyten selbst, da die Konzentrationen an Sauerstoff (50 %) und Chlor (15 %) relativ hoch sind.

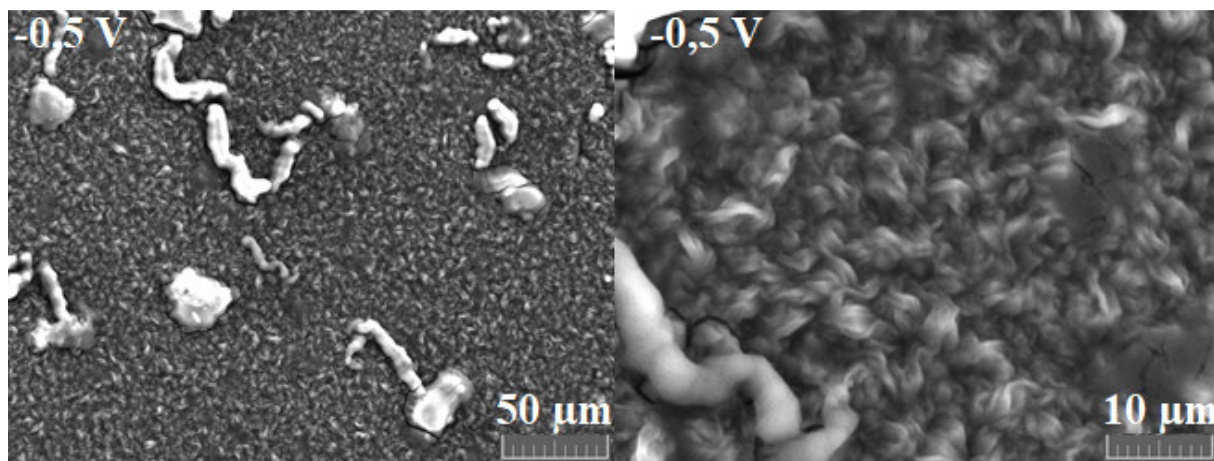
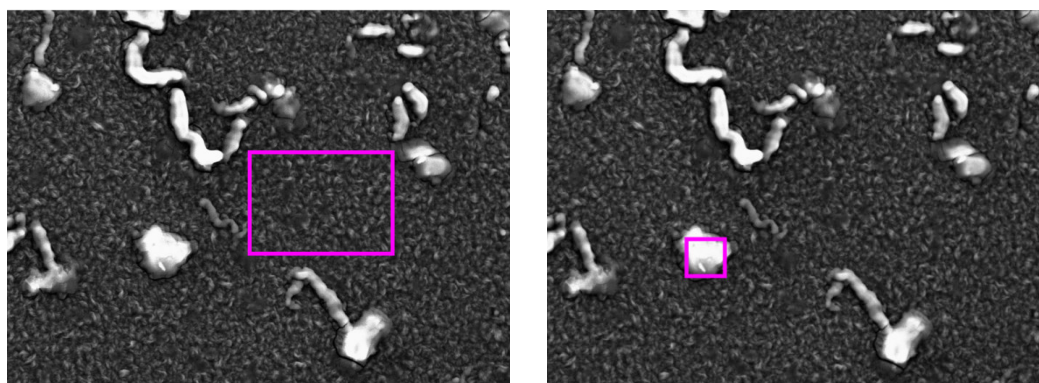


Abbildung 205: REM-Bilder der Magnesiumschichten auf Gold bei 1kx- und 5kx-facher Vergrößerung aus dem 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten beim Abscheidepotential -0,5 V.

In Tabelle 26 ist das Ergebnis der zugehörigen EDX-Analyse dargestellt. Die Schicht besteht auch hier weitgehend aus Magnesium. Die erhöhten Werte für Sauerstoff, Chlor, Kohlenstoff und Aluminium können auf Reaktionsprodukte des Elektrolyten oder auf eingetrockneten Elektrolyten zurückgeführt werden.

Tabelle 26: Bereich der EDX-Analyse und Massenanteile der abgeschiedenen Magnesiumschicht.

-0,5 V



Element	Massenanteil w_i / %	
	-0,5 V	-0,5 V (helle Struktur)
Mg	80,95	35,12
O	9,89	49,98
C	6,88	-
Cl	0,83	14,90
Al	1,45	-

1:1 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyt

In Abbildung 206 sind die REM-Aufnahmen der bei den Potentialen -0,5 V und -1,0 V abgeschiedenen Schichten bei 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Dabei wurde für die Abscheidung bei -0,5 V eine Kompensation von 400 Ohm und für das

Abscheidepotential $-1,0\text{ V}$ eine Kompensation von 200 Ohm vorgenommen. Anders als bei den zuvor beschriebenen Elektrolyten können hier keine einzelnen Körner beobachtet werden, sondern eine stark strukturierte Oberfläche. Beim Abscheidepotential von $-1,0\text{ Volt}$ scheint die Schicht auch leicht dendritisch zu sein.

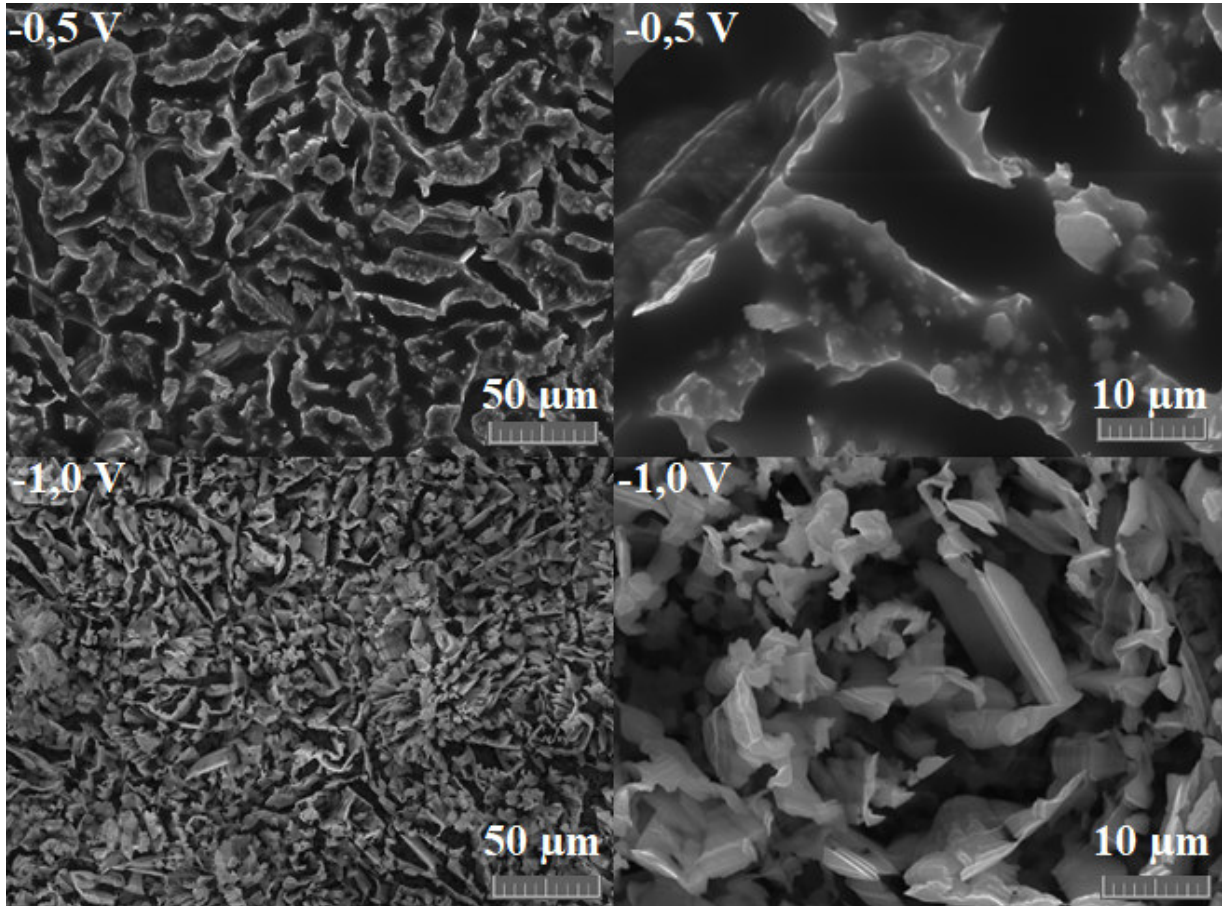
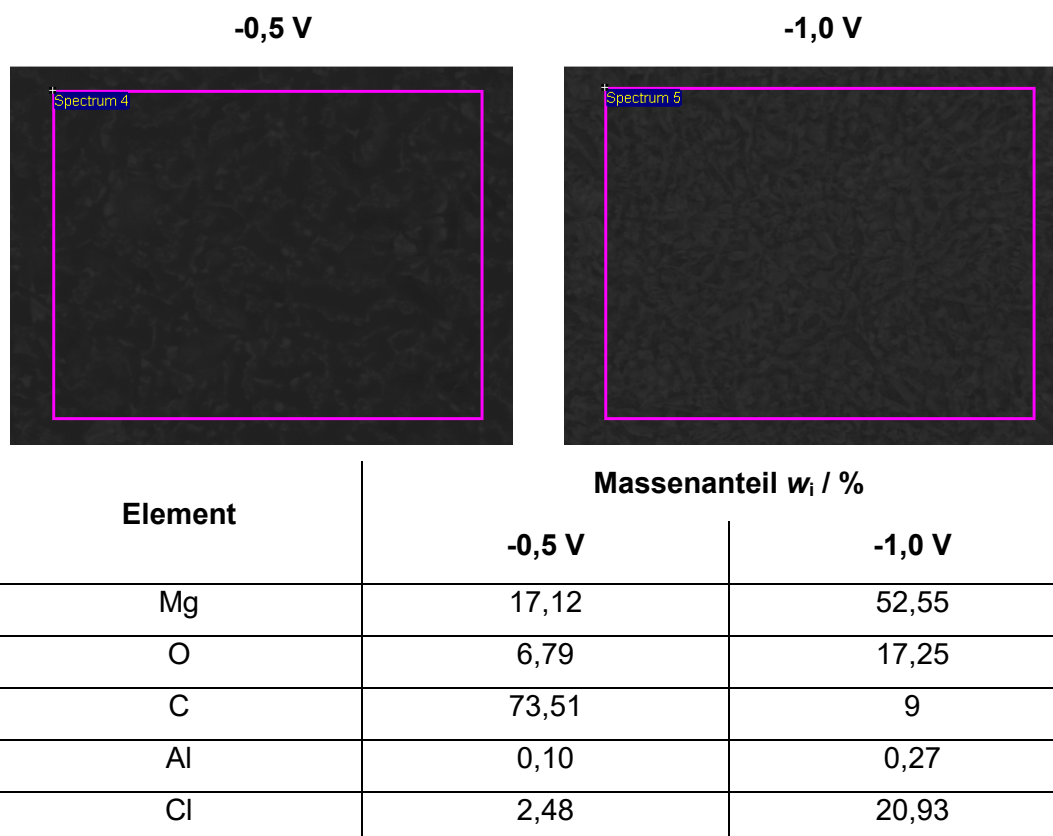


Abbildung 206: REM-Bilder der Magnesiumschichten auf Gold bei 1kx- und 5kx-facher Vergrößerung aus dem $0,4\text{ M MACC/Diglyme}$ -Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen $-0,5\text{ V}$ mit 400 Ohm und $-1,0\text{ V}$ mit $200\text{ Ohm } R_u$ -Kompensation.

In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der EDX-Analysen der beiden Abscheidungen dargestellt. Der erhöhte Gehalt an Sauerstoff, Kohlenstoff und Chlor lässt wieder auf eine vermehrte Elektrolytzersetzung schließen, da die coulombsche Effizienz dieses Elektrolyten ebenfalls bei nur 87% liegt. Der Massenanteil an Magnesium in der abgeschiedenen Schicht steigt wie auch beim Borat-Elektrolyten von 17% auf 52% , wenn das Abscheidepotential von $-0,5\text{ V}$ auf $-1,0\text{ V}$ geändert wird.

Tabelle 27: Bereich der EDX-Analyse und Massenanteile der abgeschiedenen Magnesiumschichten aus dem 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten mit R_u -Kompensation.



5.6.1.4 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂ Elektrolyt

In Abbildung 207 sind die REM-Aufnahmen der bei den Potentialen -0,5 V und -1,0 V abgeschiedenen Schichten bei 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Dabei wurde für die Abscheidung bei -0,5 V eine Kompensation von 200 Ohm und für das Abscheidpotential -1,0 V eine Kompensation von 20 Ohm vorgenommen. Ähnlich wie beim MACC/Diglyme-Elektrolyten kann eine stark strukturierte Oberfläche beobachtet werden. Bei beiden Abscheidpotentialen scheinen die Schichten dendritisch zu sein, wobei beim Abscheidpotential von -0,5 V die Struktur etwas feiner wirkt, was auch den stärkeren Anstieg des kathodischen Stroms aufgrund der größeren Oberfläche erklärt (Anhang 18). *Sa et al.* fand bei der galvanostatischen Abscheidung bei einer Stromdichte von -5 mA/cm^2 ebenfalls keine charakteristischen Körner, jedoch auch keine stark strukturierte sondern eine eher glatte Oberfläche [95]. Im Vergleich dazu wurde hier beim Abscheidpotential von -0,5 V (-1,0 V) eine Stromdichte von ungefähr -45 mA/cm^2 (-30 mA/cm^2) erreicht.

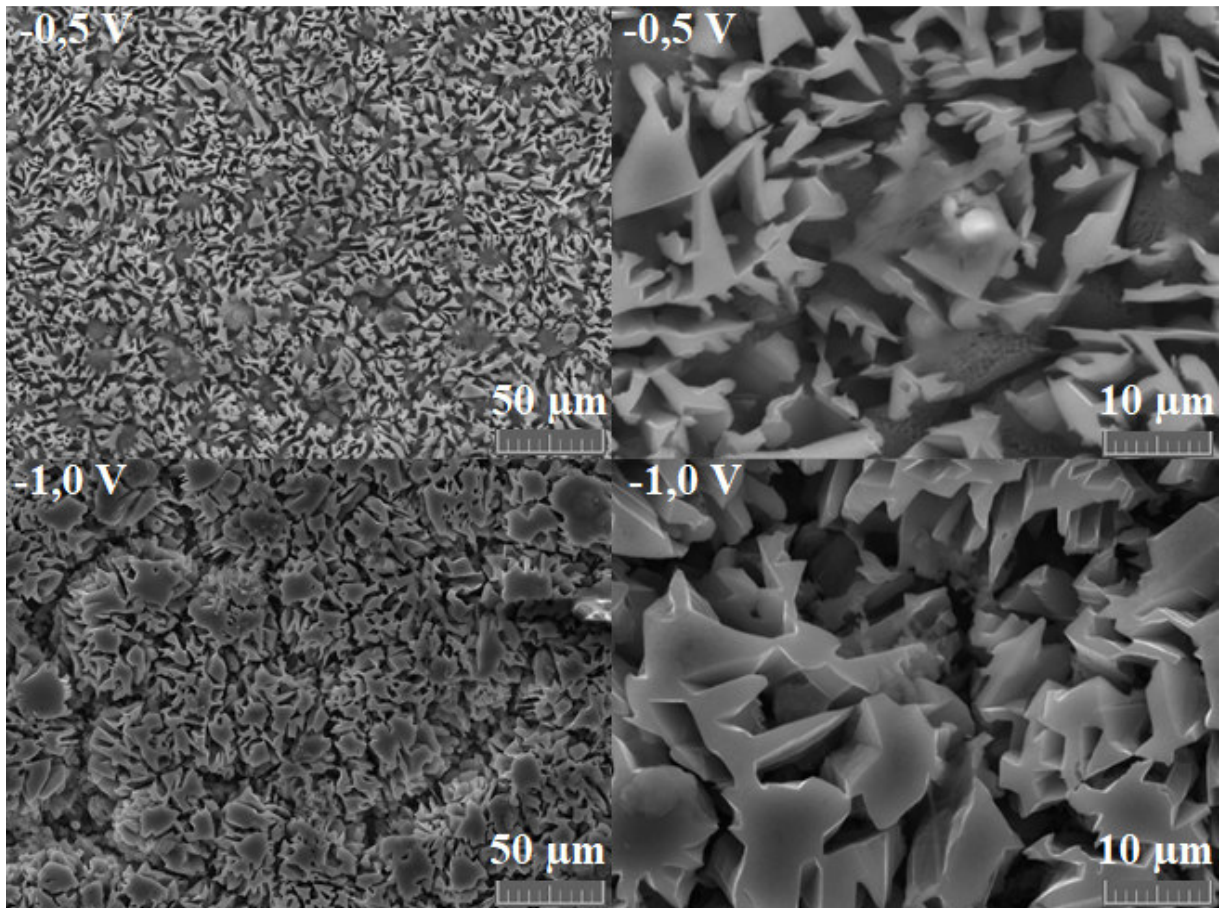



Abbildung 207: REM-Bilder der Magnesiumschichten auf Gold bei 1kx- und 5kx-facher Vergrößerung aus dem 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten bei den Abscheidopotentialen -0,5 V mit 200 Ohm und -1,0 V mit 20 Ohm R_u -Kompensation.


In Tabelle 28 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse der beiden Magnesiumschichten dargestellt. Der Massenanteil für Magnesium liegt bei beiden Abscheidopotentialen bei rund 70 %. Daneben können Sauerstoff, Kohlenstoff, Chlor, Fluor und Schwefel detektiert werden. Hierbei müsste es sich wieder um Reaktionsprodukte mit dem Elektrolyten handeln, da die coulombsche Effizienz des Elektrolyten bei nur 60 % liegt. Die Reduktion des TFSI-Anions findet zum Vergleich in nichtwässrigen LiTFSI-Elektrolyten bereits bei Potentialen <1 Volt gegen Lithium statt [22].

Tabelle 28: Bereich der EDX-Analyse und Massenanteile der abgeschiedenen Magnesiumschichten aus dem 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten mit R_u -Kompensation.

-0,5 V



-1,0 V







Element	Massenanteil w_i / %	
	-0,5 V	-1,0 V
Mg	69,42	70,93
O	17,61	15,27
C	8,26	5,78
Cl	4,27	6,80
S	0,25	0,41
F	-	0,80

5.6.2 Texturkoeffizient

Die berechneten Texturkoeffizienten für die Magnesiumschichten aus dem 0,4 M APC/THF-Elektrolyten, dem 0,25 M 1:3 Borat/THF-Elektrolyten, dem 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten und dem 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyten sind in Tabelle 29 aufgelistet. Bei der Schicht aus dem APC-Elektrolyten kann kaum eine bevorzugte Orientierung festgestellt werden. Bei Erhöhung des Abscheidungspotentials kann eine geringfügig bevorzugte Orientierung der (0001) Kristallebene beobachtet werden. Bei der Schicht aus dem Borat/THF-Elektrolyten ist die (10 $\bar{1}$ 0) Ebene bei beiden Potentialen bevorzugt. Beim höheren Potential wird zusätzlich die (11 $\bar{2}$ 0) Kristallebene bevorzugt. Die bevorzugte Orientierung dieser beiden Kristallebenen wurde auch von *Wetzel et al.* für Magnesiumschichten aus dem Elektrolytsystem 0,1 M:1,5 M Mg(BH₄)₂-LiBH₄/Diglyme bei den Abscheidepotentialen -500 mV und -200 mV beobachtet [59]. Für den MACC/DME-Elektrolyten kann eine bevorzugte Orientierung der beiden Kristallebenen (10 $\bar{1}$ 0) und (0001) beobachtet werden. Zusätzlich kann noch bei der Abscheidung bei -0,5 V eine Bevorzugung der (10 $\bar{1}$ 1) Kristallebene und bei der Abscheidung bei -1,0 V eine Bevorzugung der (11 $\bar{2}$ 0) Ebene beobachtet werden. Der Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyt zeigt ähnlich wie der APC/THF-Elektrolyt außer einer geringfügigen Bevorzugung der (0001) Kristallebene keine bevorzugte Orientierung.

Vergleicht man den APC/THF-Elektrolyten, den Borat/THF-Elektrolyten und den MACC/DME-Elektrolyten, so kann ein signifikanter Unterschied in der (0001) Ebene beobachtet werden. *Wetzel et al.* beobachtete weiters, dass sich die Textur mit der Anwesenheit von Chloridionen ändert, es wird die (0001) Ebene bevorzugt. Vergleicht man nun den Chloridgehalt der drei Elektrolyte, so stellt man den gleichen Effekt fest. Für den APC/THF-Elektrolyten und den MACC/DME-Elektrolyten ergibt sich jeweils eine Chloridkonzentration von 2 mol/l, der Borat/THF-Elektrolyten besitzt im Vergleich dazu eine niedrigere Chloridkonzentration in der Höhe von 0,75 mol/l.

Tabelle 29: Texturkoeffizienten der Magnesiumschichten bei den Abscheidepotentialen $E = -0,5$ V und $-1,0$ V.

Elektrolyt	E / V	Reflex / °2-Theta			
		32,2	34,4	36,6	57,4
		Kristallebene [#]			
		(10 $\bar{1}$ 0)	(0001)	(10 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 0)
					
0,4 M 1:2 APC/THF	-0,5	0,8	1,1	0,9	1
	-1,0	0,62	1,6	0,9	0,8
0,25 M 1:3 Borat/THF	-0,5	1,8	0,4	0,5	0,2
	-1,0	1,8	0,5	0,65	1,8
0,4 M 1:1 MACC/DME	-0,5	1,4	1,3	1,1	0,5
	-1,0	1,2	1,1	0,4	1,4
0,5 M 2:1 Mg(TFSI) ₂ - MgCl ₂ /Diglyme	-0,5	0,8	1,21	0,95	0,9
	-1,0	0,8	1,13	0,93	0,96

[#]Die grafische Darstellung der Kristallebenen wurde aus [59] übernommen.

5.7 Schlussfolgerung

Die gemessenen Leitfähigkeiten der Magnesiumelektrolyte liegen im Bereich 2-6 mS/cm und sind daher im Vergleich zu den 8-12 mS/cm (1 M LiPF₆/EC/DMC) in Lithiumionenbatterien nur geringfügig niedriger. Aufgrund der trotzdem relativ niedrigen Leitfähigkeit in den organischen Elektrolyten, muss bei den elektrochemischen Versuchen der *iR-drop* berücksichtigt werden, da der unkompenzierte Widerstand R_u in der Größenordnung von mehreren hundert Ohm liegen kann. Dabei ist die Kompensation während des Experiments zu bevorzugen, da so die Spannungsvorschubgeschwindigkeit konstant bleibt und das gewählte Umkehrpotential das tatsächliche Potential ist. Die einzige Veröffentlichung in der die Korrektur des *iR-drops* berücksichtigt worden ist, ist die Arbeit von *Connell et al.* [125]. Die Magnesiumreferenzelektrode ist ein grundlegender Teil im Messaufbau einer elektrochemischen Messzelle und sollte daher ebenfalls eine große Aufmerksamkeit bekommen. In der Literatur wird vorwiegend Magnesiummetall als Referenz verwendet, weil das Potential nicht mehr umgerechnet werden muss. Wie man in den Mikropolarisationstests sehen konnte, ist diese Vorgehensweise nicht immer gerechtfertigt. Die Oberfläche der Referenzelektrode kann durch atmosphärische Bestandteile oder durch die Aluminiumabscheidung modifiziert sein und so ein abweichendes oder driftendes Potential besitzen. Des Weiteren ist die Aktivität der Magnesiumionen im Elektrolyten in der Regel unbekannt. Wie bereits von *Gritzner et al.* vorgeschlagen, sollte daher beim Einsatz einer Quasireferenzelektrode immer ein interner Standard verwendet werden. Das Redoxpaar von Ferrocen eignet sich dabei ideal für Magnesiumelektrolyte da es sich reversibel verhält und das Formalpotential ($E^0(\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}) = 2,54 \text{ V vs. Mg}$ gemessen im APC/THF-Elektrolyten) nicht mit der Abscheidung von Magnesium zusammenfällt.

Durch die Konditionierung der MACC-Elektrolyte sowie des 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂ AlCl₃/Diglyme-Elektrolyten und der Mg(TFSI)₂-MgCl₂-Elektrolyte konnte das elektrochemische Verhalten verbessert werden. Für die positive Veränderung während des Cyclisierens der Elektrolyte werden in der Literatur mehrere Gründe genannt. Der erste betrifft das molare Verhältnis von Magnesium zu Aluminium. So konnte *Barile et al.* durch das Konditionieren des 30 mM MACC/DME-Elektrolyten ein Verhältnis von Al zu Mg von 1:2,6 erreichen, bei dem der Elektrolyt eine reversible Abscheidung und Auflösung mit einer coulombscher Effizienz von 92 % zeigte [21]. In dieser Arbeit konnte für die MACC-Elektrolyte kein bevorzugtes Verhältnis gefunden werden. Die coulombsche Effizienz lag trotzdem bei 91 %. Zudem müssen die Mg(TFSI)₂-MgCl₂-Elektrolyte ebenfalls konditioniert werden, obwohl das System grundlegend verschieden ist. Der zweite Punkt behandelt den Wassergehalt der Elektrolyte und die Anwesenheit von Chloridionen. So konnte *He et al.* zeigen, dass im System MgCl₂-AlCl₃/DME durch die Zugabe von Wasser die Stromausbeute abnimmt und die Keimbildungs-Überspannung zunimmt. Durch sukzessives Cyclisieren konnte das ursprüngliche

elektrochemische Verhalten wieder hergestellt werden [124]. Das gleiche Verhalten konnte von *Connell et al.* im System 0,2 M Mg(TFSI)₂ beobachtet werden. Nach der Abscheidung von Magnesium kommt es dabei zur Reaktion mit Restspuren von Wasser (≤ 3 ppm) im Elektrolyten. Es konnten mittels XPS MgO und Mg(OH)₂ auf der Oberfläche des abgeschiedenen Magnesiums nachgewiesen werden [125]. Die Anwesenheit von Chloridionen hingegen beeinflusst das elektrochemische Verhalten positiv, indem diese an der Oberfläche adsorbieren, und so die Ausbildung von passivierenden Filmen verhindern. Zudem wird der Einfluss von Restspuren von Wasser stark verringert [26,125]. So werden zur Konditionierung des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten viel weniger Cyclen als für den 30 mM MACC/DME-Elektrolyten benötigt. Die beiden HMDS-Elektrolyte mit dem Verhältnis 1:1:2 Mg(HMDS)₂:MgCl₂:AlCl₃ und 1:4:6 Mg(HMDS)₂:MgCl₂:AlCl₃ müssen überhaupt nicht konditioniert werden und bei den Mg(TFSI)₂-Elektrolyten führt die Zugabe von Chloridionen von einem quasireversiblen Verhalten zu einem reversiblen Verhalten. *Luo et al.* konnte weiters zeigen, dass durch die Zugabe von Magnesiumpulver (<45 μ m) zum MACC-Elektrolyten (LM = THF, DME, Diglyme) keine Konditionierung nötig ist [116]. Aus diesen Gründen wird angenommen, dass die Konditionierung der Elektrolyte auf der Beseitigung von Verunreinigungen wie Restspuren von Wasser beruht.

Alle hergestellten Elektrolyte außer den Borat-Elektrolyten besitzen auf den inerten Elektrodenmaterialien Platin und Glaskohlenstoff eine Oxidationsstabilität größer 3,0 Volt vs. Mg (Abbildung 208).

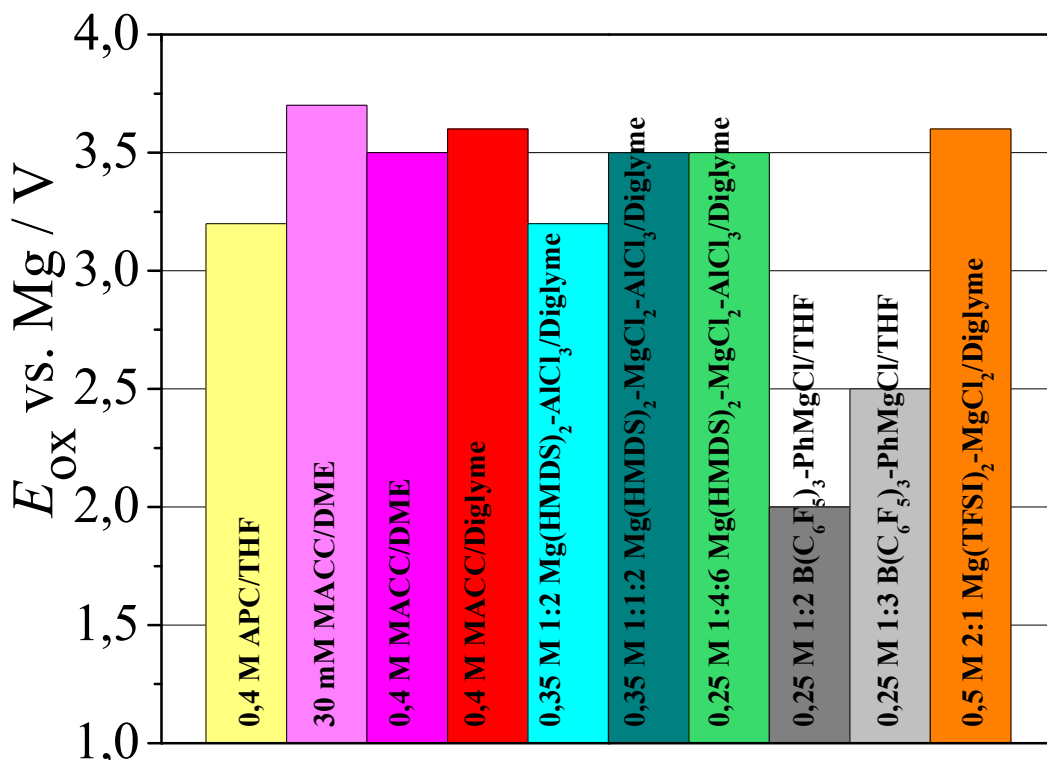


Abbildung 208: Vergleich der Oxidationsstabilitäten der hergestellten Mg-Elektrolyte auf Platin.

Die höchsten Stromausbeuten auf Platin besitzen die Elektrolyte 0,4 M 1:2 AlCl_3 -PhMgCl/THF mit 98 %, 0,4 M 1:1 AlCl_3 - MgCl_2 /DME mit 97 % und 0,35 M 1:1:2 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ - MgCl_2 - AlCl_3 /Diglyme mit ebenfalls 98 % (Abbildung 209).

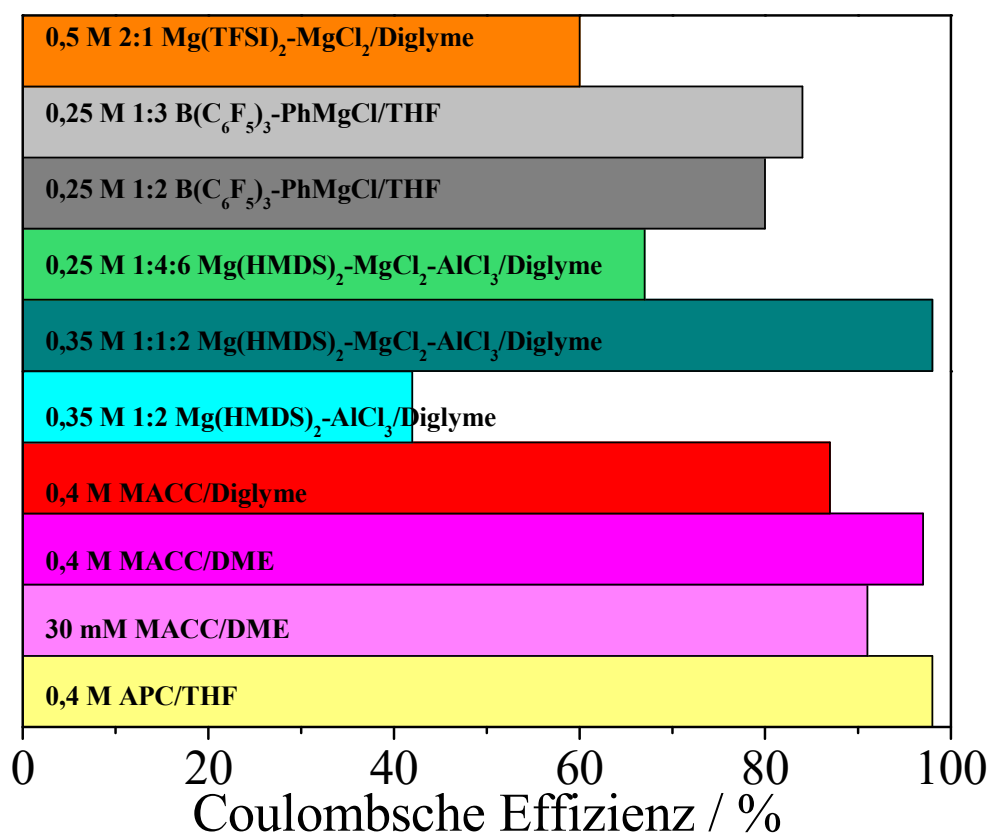


Abbildung 209: Vergleich der Stromausbeuten der hergestellten Mg-Elektrolyte auf Platin.

Da bei Magnesium anders als bei Lithium keine Schutzschicht (*solid electrolyte interphase*, SEI) auf der negativen Elektrode gebildet wird, welche die Zersetzung des Elektrolyten nach dem ersten Lade-/Entladecyclus dauerhaft verhindert, ist eine coulombsche Effizienz von 98 % jedoch unzureichend. Die Elektrolytzersetzung würde einerseits zur kontinuierlichen Verringerung des Elektrolytvolumens und andererseits zur Akkumulation von Zersetzungsprodukten an der Elektrodenoberfläche oder im Elektrolyten führen. Aufgrund der Lewis-säurekatalysierten Polymerisation und des relativ niedrigen Siedepunkts sind Elektrolyte basierend auf THF für Batterieanwendungen nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde versucht, das Grignardreagenz in einem anderen Lösungsmittel wie DME oder Diglyme herzustellen. Aufgrund der geringen Reaktivität von Chlorbenzol und des komplexen Grignard-Gleichgewichts konnte dieses nur mit Butyl-Diglyme als Lösungsmittel und Brombenzol synthetisiert werden. Der auf diese Weise hergestellte Elektrolyt mit dem Boran zeigte jedoch keine elektrochemische Reaktion. Beim MACC/DME-Elektrolyten konnte das Lösungsmittel erfolgreich gegen Diglyme ausgetauscht werden, wobei die coulombsche Effizienz von 97 % auf 87 % fiel. Durch den Austausch von THF gegen Diglyme im 1:4 $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ - MgCl_2 -Elektrolyten konnte nur eine Suspension erhalten werden. Durch die weitere Zugabe von sechs Äquivalenten Aluminiumchlorid wurde wieder eine klare Lösung erhalten.

Der Elektrolyt zeigte jedoch eine um 100 mV höhere Keimbildungs-Überspannung sowie eine geringere coulombsche Effizienz (67 % im Vergleich zu 98 %) als jener mit dem Verhältnis 1:1:2 Mg(HMDS)-MgCl₂-AlCl₃. Durch Erhöhung des Borangehalts beim Borat-Elektrolyten von 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl auf 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgCl konnte ebenfalls nur eine Verringerung des Potentialfensters auf Platin von 2,5 V auf 2,0 V beobachtet werden. Beim 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME-Elektrolyten wurde das Lösungsmittel durch das Gemisch DME/Diglyme ersetzt. Nach der Konditionierung jedoch trat über Nacht eine Alterung ein, sodass der Elektrolyt am nächsten Tag keine reversible Magnesiumabscheidung bzw. Auflösung mehr ermöglichte.

Mithilfe der Cottrell-Gleichung wurden die Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Magnesiumspezies im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten in der Höhe von $2,3 \times 10^{-6}$ cm²/s auf Platin und $1,8 \times 10^{-6}$ cm²/s auf Gold und im 30 mM 1:2 AlCl₃-MgCl₂/DME-Elektrolyten in der Höhe von $3,8 \times 10^{-6}$ cm²/s auf Platin bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten liegen in der gleichen Größenordnung wie jene von Lithiumionen im Bereich von $1-3 \times 10^{-6}$ cm²/s in 1 M LiPF₆/EC/DMC.

Aus den Vollzellenversuchen mit der Chevrel-Phase Mo₆S₈ als Kathodenmaterial konnte die Kompatibilität der Elektrolyte 0,4 M 1:2 AlCl₃-PhMgCl/THF, 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/DME, 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/Diglyme durch die vorhandenen Einlagerungs- und Auslagerungsreaktionen bestätigt werden. Der Elektrolyt 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme zeigte eine sehr langsame Kinetik bezüglich der Einlagerung und Auslagerung der Magnesiumionen und ist daher nur bedingt mit dem Kathodenmaterial kompatibel. Beim 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten konnte keine Einlagerungs- und Auslagerungsreaktion beobachtet werden sondern nur ein anodischer Strom, der auf die Zersetzung des Elektrolyten hindeutet. Dieses Verhalten ist ein wichtiger Punkt in Bezug auf Kompositelektroden aus Aktivmaterial, Leitrüß und Binder. So wird im Falle des Borat-Elektrolyten die anodische Stabilität von 2,5 V (Pt) auf 0,8 V auf der Kompositelektrode gesenkt. *Lipson et al.* untersuchte ebenfalls das Verhalten von gängigen Magnesiumelektrolyten mittels Kompositelektroden aus Leitrüß und PVDF auf Graphitfolie und Edelstahl und konnte zum Beispiel für den 0,4 M APC/THF-Elektrolyten eine Verringerung der anodischen Stabilität von 3,0 V auf Platin auf 2,4 V (Leitrüß auf Graphit) bzw. 2,1 V (Leitrüß auf Edelstahl) beobachten. Grundsätzlich zeigten alle untersuchten Elektrolyte auf der Kompositelektrode eine verminderte Oxidationsstabilität (Tabelle 30) [126].

Tabelle 30: Vergleich der anodischen Stabilitätsgrenzen verschiedener Magnesiumelektrolyte auf Platin und den Kompositelektroden Leitruß/Graphitfolie sowie Leitruß/Edelstahl. Übernommen aus [126].

Elektrolytssystem	Kompositelektrode/Elektrodenmaterial		
	Leitruß auf Graphitfolie	Leitruß auf Edelstahl	Platin
	<i>E vs. Mg / V</i>		
0,4 M APC/THF	2,4	2,1	3,0
0,5 M Mg(TFSI) ₂ /Diglyme	2,6	2,5	2,8
0,5 M 1:2 Mg(TFSI) ₂ -MgCl ₂ /DME	3,0	2,1	3,3
0,3 M 1:4 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ /THF	2,5	2,2	2,7
0,04 M 1:2 MgCl ₂ -AlCl ₃ /THF	2,9	2,1	3,0
0,5 M Mg(CB ₁₁ H ₁₂) ₂ /Tetraglyme	3,0	3,0	3,5

Wie zuvor bereits erwähnt wurde, wirkt sich eine hohe Chloridkonzentration positiv auf die Reversibilität der Magnesiumabscheidung und Magnesiumauflösung aus, verstärkt allerdings die Korrosion des Stromableiters. Aus diesem Grund wurden gängige Stromableitermaterialien wie Kupfer und Nickel aber auch die Materialien Nicrofer, Graphitfolie und Ti-6Al-4V elektrochemisch untersucht. In den chloridhaltigen Elektrolyten konnte jeweils eine ähnliche anodische Stabilität ermittelt werden und daher wird nachfolgend nur der APC/THF-Elektrolyt diskutiert. Die Graphitfolien-Elektrode besitzt eine anodische Stabilität bis 2,7 V bzw. 3,1 V vs. Mg bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ und $v = 50 \text{ mV/s}$. Ti-6Al-4V und Nicrofer besitzen aufgrund einer Passivschicht im ersten Scan eine erhöhte anodische Stabilität von 2,4 V bzw. 2,3 V vs. Mg. Sobald diese jedoch aufgebrochen ist, kann eine Hystereseschleife beobachtet werden und die Werte für E_{ox} fallen auf 2,0 V bzw. 1,5 V vs. Mg ab. Nickel besitzt eine anodische Stabilität von 2,1 V bzw. 2,4 V vs. Mg bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ und $v = 50 \text{ mV/s}$. Kupfer besitzt eine Oxidationsstabilität von 1,9 V bzw. 2,1 V vs. Mg bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ und $v = 50 \text{ mV/s}$ (Abbildung 210). Wird bei Kupfer und Nickel die Stabilitätsgrenze überschritten, so können in den darauffolgenden Cyclen jeweils ein Reduktionsstrom und ein Oxidationsstrom bei noch negativeren Potentialen beobachtet werden (1,24 V/1,93 V vs. Mg für Nickel und 1,09 V/1,74 V vs. Mg für Kupfer) (vgl. Abschnitt 5.1.1.1.)

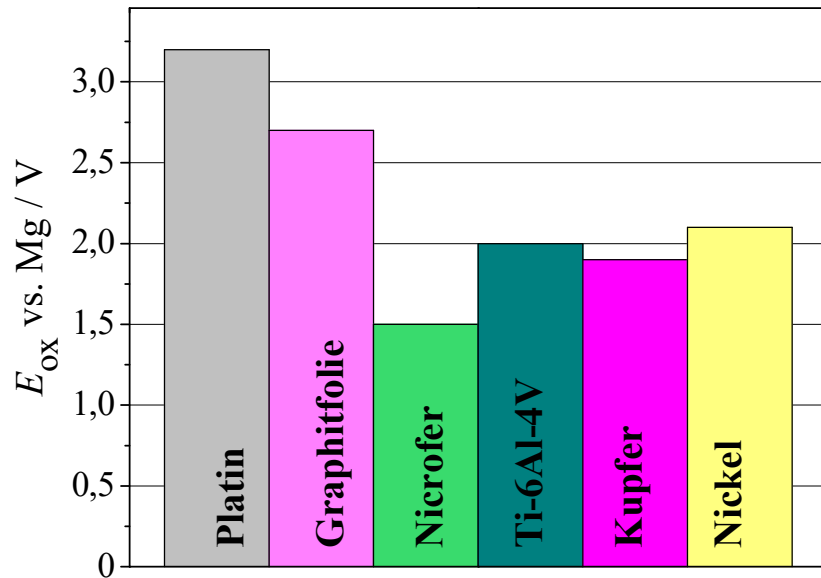


Abbildung 210: Vergleich der anodischen Stabilitäten der Elektrodenmaterialien im APC/THF-Elektrolyten.

In den Elektrolyten mit THF als Lösungsmittel konnte der kationische Komplex $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3\cdot 6\text{THF}]^+$ identifiziert werden. Im APC-Elektrolyten entsprechen die Gegenionen der Formel $[\text{Ph}_n\text{AlCl}_{4-n}]^-$ ($n = 0-4$) und im Borat-Elektrolyten könnte ein ähnliches Gemisch an Gegenionen entsprechend der Formel $[\text{Ph}_n\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_{4-n}]^-$ ($n = 0-4$) vorliegen. Im HMDS-Elektrolyten wurde ebenfalls der kationische Komplex $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3]^+$ identifiziert [13]. Als Gegenionen konnten die beiden Anionen $[\text{AlCl}_4]^-$ und $[\text{HMDSAICl}_3]^-$ nachgewiesen werden. Im MACC/DME-Elektrolyten konnte der kationische Komplex $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{DME})_4]^{2+}$ mit dem Anion $[\text{AlCl}_4]^-$ gefunden werden. Im $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2/\text{DME}$ -Elektrolyten konnten von *Salama et al.* die Komplexe $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{DME})_4](\text{TFSI})_2$ und $[\text{Mg}_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{DME})_5](\text{TFSI})_2$ identifiziert werden [123]. Da Diglyme wie DME ein mehrzähliger Ligand ist, und die gleiche Bande für die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den gelösten Magnesiumionen im Ramanspektrum detektiert wurde, könnten in Diglyme die gleichen Komplexe, nämlich $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Diglyme})_4](\text{TFSI})_2$ und $[\text{Mg}_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{Diglyme})_5](\text{TFSI})_2$ vorliegen.

Der Abscheidungsprozess von Magnesium aus dem APC/THF-Elektrolyten auf Gold und Platin basiert weder auf unmittelbarer noch auf fortschreitender Keimbildung im Scharifker-Hills-Modell, was auf die sehr komplexen Gleichgewichte im Elektrolyten und Adsorptionseffekte auf der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden kann. Aus den Elektrolyten mit den Lösungsmitteln THF und DME wurden bei der potentiostatischen Abscheidung auf Gold gleichmäßige Schichten mit prismatischen Körnern erhalten. Die abgeschiedenen Schichten zeigten eine leichte Textur, wobei bei höheren Chloridkonzentrationen tendenziell die (0001) Ebene bevorzugt wurde. Aus den Elektrolyten mit Diglyme als Lösungsmittel wurden dagegen stark strukturierte Oberflächen mit teils dendritischem Charakter beobachtet.

5.8 Charakterisierung der Magnesiumlegierungen

5.8.1 Metallurgische und metallografische Untersuchung

5.8.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Legierungen wurde mittels Funkenemissionsspektrometrie bestimmt. Diese Methode eignet sich auch sehr gut um metallische Verunreinigungen im Material zu untersuchen. Da mittels Funkenemissionsspektrometrie Gadolinium nicht zugänglich ist, wurden die beiden Hauptlegierungselemente ergänzend mittels ICP-OES bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 und Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 31: Chemische Zusammensetzung der Magnesiumlegierungen bestimmt durch ICP-OES.

Magnesiumlegierung	Konzentration der Elemente / mg g ⁻¹		
	Mg	Zn	Gd-
MgZn	10,2	0,165	-
MgGd	11,1	-	0,175
MgGdZn	10	0,106	0,103

Aus den bestimmten Konzentrationen ergeben sich nachfolgende Zusammensetzungen:

- MgZn_{1,59}
- MgGd_{1,55}
- MgGd_{1,01}Zn_{1,04}

Tabelle 32: Chemische Zusammensetzung der Magnesiumlegierungen bestimmt durch die Funkenemissionsspektrometrie.

Material	Massenanteile w _i der Elemente / %									
	Zn	Th	Al	Si	Mn	Ca	Fe	Ni	Y	Pr
MgZn	1,63	0,121	0,0623	0,0056	0,0030	0,0070	0,0039	0,0012	0,0089	<0,0015
MgGd	0,0086	0,177	0,0166	0,0130	0,0110	0,0062	0,0060	0,0088	0,0076	0,0592
MgGdZn	1,02	0,158	0,0256	0,0196	0,0119	0,0046	0,0056	0,0063	0,0078	0,0327

Die bestimmten Werte für Zink stimmen sehr gut überein. Beide Methoden liefern ein vergleichbares Ergebnis. Der Gehalt an Verunreinigungen ist grundsätzlich sehr klein in Relation zu den Legierungselementen und sollte daher einen vernachlässigbaren Einfluss auf das generelle Verhalten der Legierungen haben. Die drei Legierungen werden nachfolgend mit MgZn_{1,6}, MgGd_{1,6} und MgGd₁Zn₁ bezeichnet.

5.8.1.2 Gefügestruktur

In Abbildung 213 sind die Gefügestrukturen von reinem Magnesium (a), MgGd_{1,6} (b), MgZn_{1,6} (c) und MgGd₁Zn₁ (d) nach dem Ätzen bei einer 200-fachen Vergrößerung dargestellt. Die Zugabe von Gadolinium führt im Vergleich zum reinen Magnesium zu einer Kornfeinung. Durch das Legieren mit Zink wird ein dendritisches Gefüge erhalten. Die

Phasendiagramme der beiden Systeme Mg-Gd und Mg-Zn sind in den Abbildung 211 und 212 dargestellt.

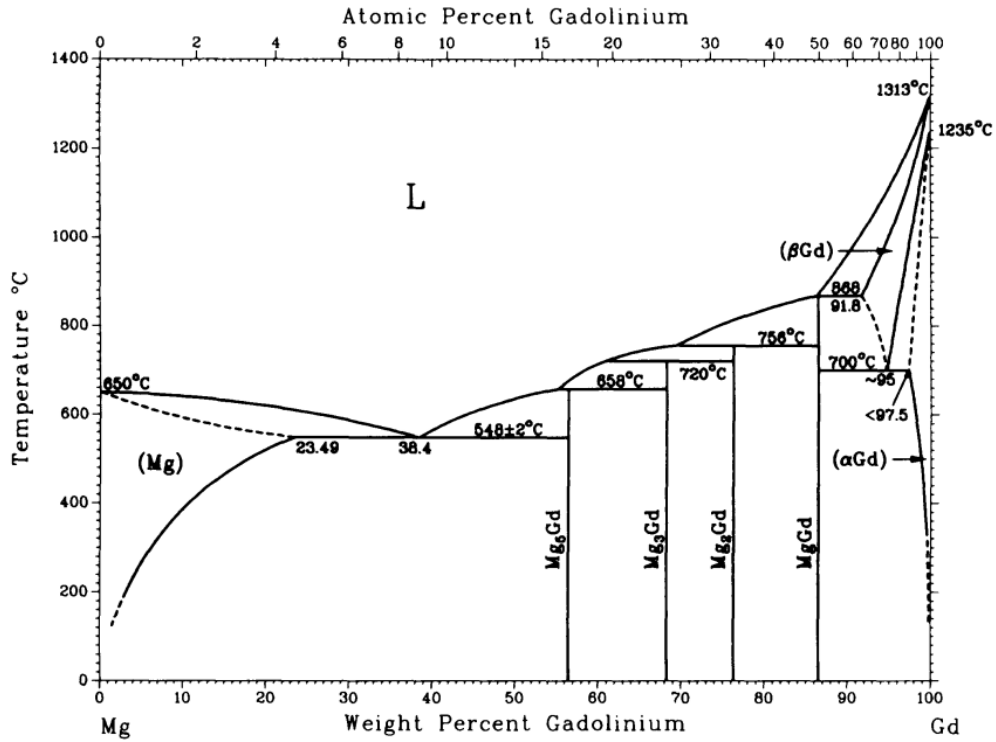


Abbildung 211: Phasendiagramm des Systems Mg-Gd. Übernommen aus [76].

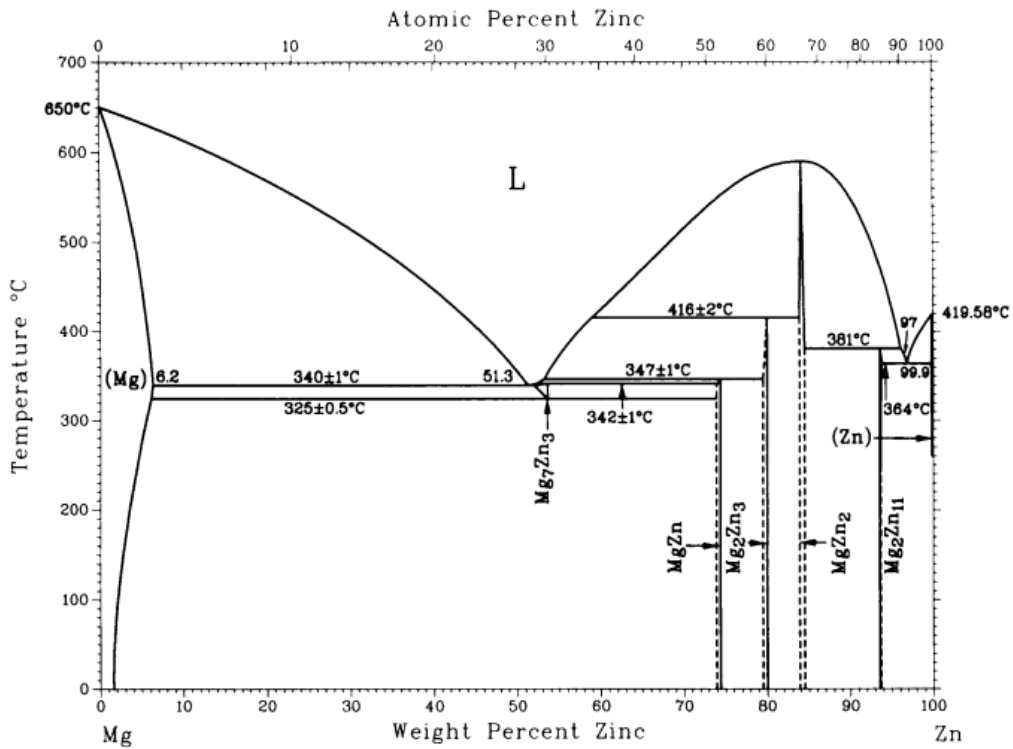


Abbildung 212: Phasendiagramm des Systems Mg-Zn. Übernommen aus [76].

Die beiden Legierungselemente bilden im eingesetzten Konzentrationsbereich grundsätzlich feste Lösungen mit Magnesium, wobei beim Überschreiten der Löslichkeit die beiden intermetallischen Phasen MgZn und Mg_5Gd gebildet werden können. Beide Legierungen weisen nach dem Ätzen mehr Korrosionslöcher als reines Magnesium auf. Werden beide Elemente eingesetzt, so kann man im Vergleich zur Legierung $\text{MgGd}_{1,6}$ eine weitere Kornfeinung erkennen, jedoch auch einen massiven Anstieg an Korrosionslöchern.

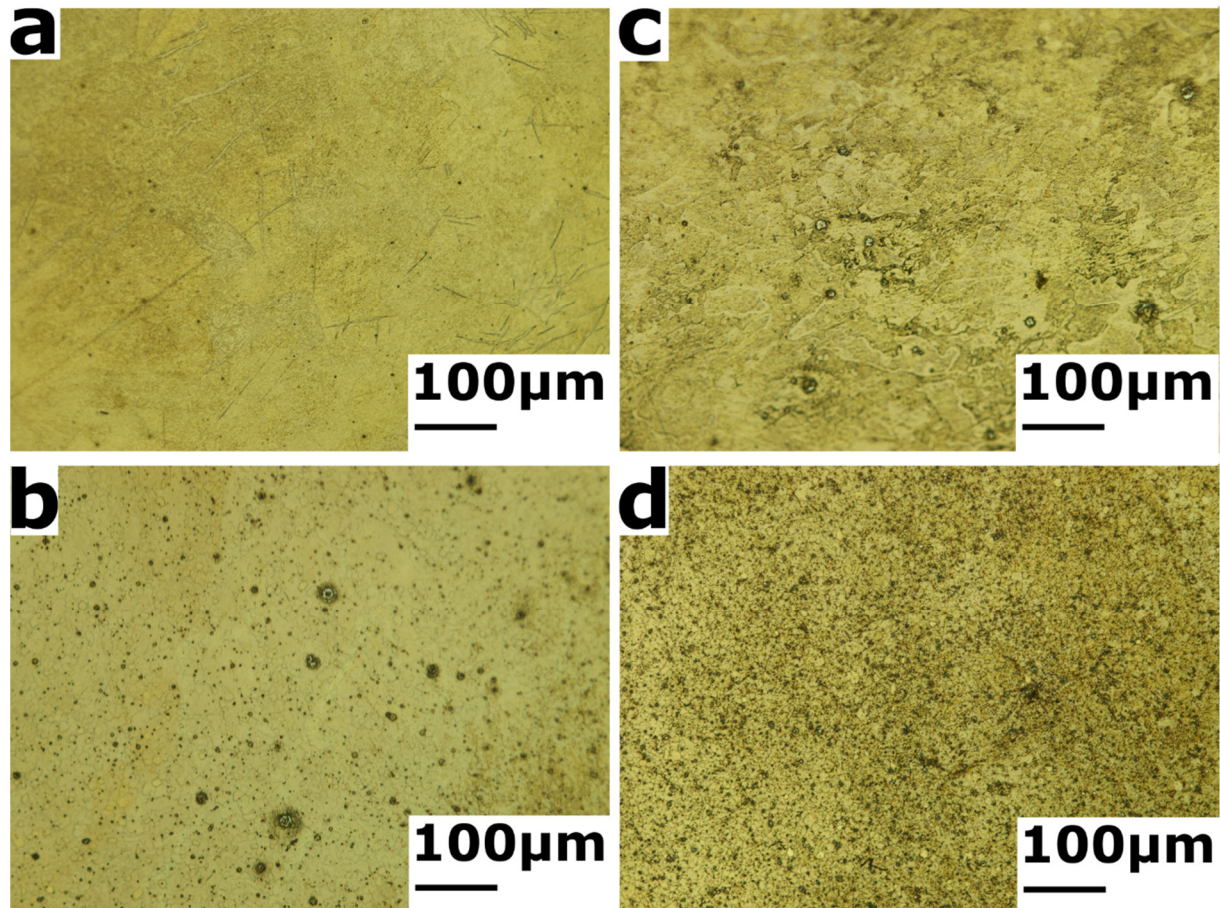


Abbildung 213: Gefügestruktur von (a) reinem Magnesium (LKR, 99,95 %), (b) $\text{MgGd}_{1,6}$, (c) $\text{MgZn}_{1,6}$ und (d) $\text{MgGd}_{1,6}\text{Zn}_1$ nach der Behandlung mit der Ätzlösung *acetic picral* bei 200-facher Vergrößerung.

5.8.1.3 Gitterkonstanten

Um Festzustellen, ob die Legierungselemente tatsächlich in das Magnesiumgitter eingebaut sind, wurden mithilfe der Röntgendiffraktometrie die Gitterparameter a und c aus den Diffraktogrammen der Legierungen bestimmt (Anhang 23). Magnesium besitzt ein hexagonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Gitterparameter a und c der hexagonalen Einheitszelle der Legierungen sind in Tabelle 33 dargestellt.

Tabelle 33: Gitterparameter a und c von reinem Magnesium und den Legierungen MgGd1,6, MgZn1,6 und MgGd1Zn1.

Material	Gitterkonstante a / Å	Gitterkonstante c / Å
Mg [65]	3,2092	5,2105
MgGd1,6	3,21177	5,21257
MgZn1,6	3,20755	5,20568
MgGd1Zn1	3,21036	5,21068

Wird Gadolinium als Legierungselement eingesetzt, so vergrößern sich beide Gitterkonstanten. Umgekehrt verkleinern sie sich, wenn Zink als Legierungselement verwendet wird. Betrachtet man die Atomradien der Elemente, welche 1.60 Å für Magnesium, 1.34 Å für Zink und 1.79 Å für Gadolinium betragen [101], so deuten die Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Gitterparameter auf den Einbau der Legierungselemente hin. In der ternären Legierung kann ebenfalls ein leichter Anstieg beobachtet werden aufgrund des größeren Einflusses auf die Gitterparameter von Gadolinium im Vergleich zu Zink. Der Einfluss der Legierungselemente wird umso besser sichtbar, wenn verschiedene Konzentrationen des jeweiligen Elements untersucht werden. So konnte *Correa* in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 1,86 % Zn eine Verkleinerung des Gitterparameters a von 3.2088 Å auf 3.2054 Å und des Gitterparameters c von 5.2111 Å auf 5.2049 Å beobachten [127]. Da in der Literatur solche Daten für Gadolinium nicht gefunden werden konnten, wurde für den Vergleich ein vom Radius und von der Löslichkeit ähnliches Lanthanoid, Dysprosium, verwendet (Abbildung 214).

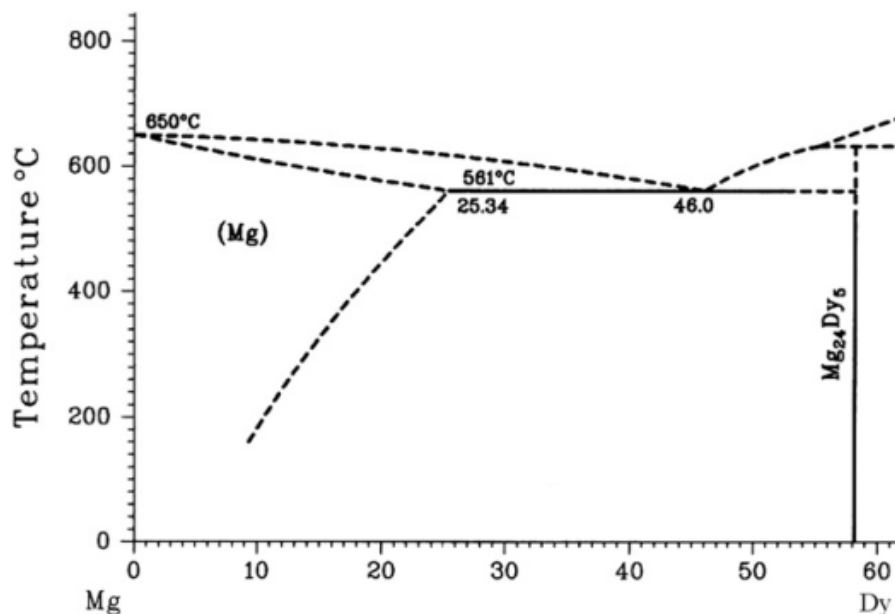


Abbildung 214: Phasendiagramm des Systems Mg-Dy. Übernommen aus [128].

Dy besitzt eine etwas bessere Löslichkeit in Magnesium und einen Atomradius von 1.75 Å [101]. Die Untersuchungen von *Miura et al.* im Konzentrationsbereich bis zu einem Gehalt von 20 % Dy zeigten eine Vergrößerung des Gitterparameters a von 3.210 Å auf 3.229 Å und des

Gitterparameters c von 5.210 Å auf 5.220 Å [129]. Aus der Untersuchung der Gitterparameter kann daher auf den Einbau der Legierungselemente in das Magnesiumgitter geschlossen werden. Beide Legierungselemente bilden feste Lösungen mit Magnesium.

5.8.1.4 Oberflächenbeschaffenheit

Da die Magnesiumlegierungen direkt als Anodenmaterial eingesetzt werden, spielt die chemische Zusammensetzung der Oberfläche eine große Rolle beim Lade- und Entladeprozess, welche der Metallabscheidung und der Metallauflösung entsprechen. Magnesium ist ein reaktives Metall und bildet mit atmosphärischen Bestandteilen stabile Verbindungen, welche das elektrochemische Verhalten beeinflussen. Es wurde daher mittels GDOES ein Tiefenprofil hinsichtlich des Sauerstoffgehalts und des Kohlenstoffgehalts der Legierungen erstellt. Der Sauerstoffgehalt ist wie zu erwarten an der Oberfläche am größten und fällt dann unter einen Massenanteil von 0,5 % nach einer Tiefe von 2 µm (Abbildung 215 (links)). Der erhöhte Sauerstoffgehalt kann auf die Reaktion von Magnesium mit feuchter Luft zurückgeführt werden. Dabei bilden sich MgO und $Mg(OH)_2$ an der Oberfläche. Selbst bei geringsten Spuren an Sauerstoff und Wasser in der Glovebox können sich solche Schichten ausbilden [8]. Der höchste Massenanteil an Sauerstoff an der Oberfläche und über die größte Tiefe in das Material kann in der Legierung $MgGd_{1,6}$ gefunden werden. Der Massenanteil von Kohlenstoff ist ebenfalls an der Oberfläche am größten und fällt unter einen Wert von 0,05 % nach einer Tiefe von 2 µm (Abbildung 215 (rechts)). Der Kohlenstoffgehalt kann ebenfalls auf die Reaktion mit atmosphärischen Bestandteilen zurückgeführt werden. So kann Kohlenstoffdioxid aus der Luft durch die poröse Schicht aus MgO und $Mg(OH)_2$ diffundieren und $MgCO_3$ bilden [107,130].

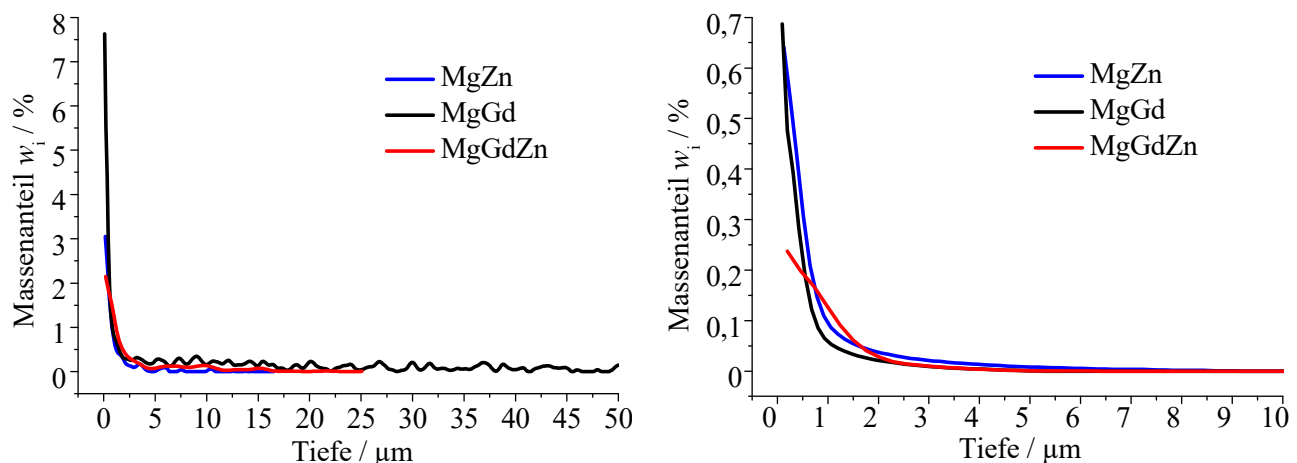


Abbildung 215: Tiefenprofile des Sauerstoffgehalts in den Legierungen $MgGd_{1,6}$, $MgZn_{1,6}$ und $MgGd_{1,6}Zn_1$ (links). Tiefenprofile des Kohlenstoffgehalts in den Legierungen $MgGd_{1,6}$, $MgZn_{1,6}$ und $MgGd_{1,6}Zn_1$ (rechts).

5.8.2 Elektrochemische Charakterisierung

5.8.2.1 Cyclische Voltammetrie

Die Magnesiumlegierungen wurden als Arbeitselektroden in einer elektrochemischen Glaszelle mit Dreielektrodenanordnung in einem Potentialbereich von +/- 1 V gegen eine Magnesiumreferenzelektrode bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 $\mu\text{V/s}$ untersucht. In den Abbildungen 216 und 217 sind die jeweils ersten und fünften Cyclen der Legierungen abgebildet. Im Anhang 24 sind die zugehörigen Ladungs-Zeitdiagramme dargestellt. Wie aus Abbildung 216 ersichtlich, weisen alle drei Legierungen im ersten Cyclus eine unterschiedliche Überspannung für die Magnesiumabscheidung auf. Sie ist für die Legierung MgZn_{1,6} mit -0,45 V am größten gefolgt von MgGd_{1,6} mit -0,3 V und MgGd₁Zn₁ mit -0,2 V. Im fünften Cyclus kann für die Legierungen MgGd_{1,6} und MgGd₁Zn₁ keine Überspannung mehr beobachtet werden. Bei der Legierung MgZn_{1,6} startet die Abscheidung ebenfalls nach Erreichen des Gleichgewichtspotentials im kathodischen Scan, jedoch steigt der Strom zu Beginn langsamer als bei den beiden anderen Legierungen. Bei der Auflösung kann diese Passivierung ebenfalls beobachtet werden, wobei sie sich hier umgekehrt bemerkbar macht. Nach Erreichen des Gleichgewichtspotentials steigt der anodische Strom zunächst rasch an flacht aber ab einem bestimmten Potential im Rückscan ab. Für die Legierung MgZn_{1,6} beträgt dieses Potential 0,8 V, für MgGd₁Zn₁ 0,6 V und für MgGd_{1,6} 0,55 V. Die unterschiedliche Überspannung spiegelt den Grad der Passivierung der Oberfläche der Legierungen wider. Die Ladungs-Zeitdiagramme (Anhang 24) zeigen, dass bei der Legierung MgZn_{1,6} die Abscheidung überwiegt und für die beiden anderen Legierungen die Auflösung. Festzuhalten ist, dass die hier umgesetzte Ladung einer Masse von ungefähr 30 mg entspricht und daher sehr viel größer als in einer realen Zelle ist. Aufgrund des relativ großen Stoffumsatzes konnte auch ein dendritisches Wachstum bis hin zu einem Kurzschluss trotz der großen Abstände zwischen den Elektroden beobachtet werden (Anhang 25 und Anhang 26). Vergleicht man weiters die absoluten Ströme des ersten und fünften cyclischen Voltammogramms der Legierungen, so stellt man fest, dass die Ströme für MgGd_{1,6} und MgGd₁Zn₁ kleiner und für die Legierung MgZn_{1,6} vergleichbar groß sind, obwohl die Überspannungen geringer geworden oder nicht mehr vorhanden sind. Dies deutet auf eine teilweise Passivierung der Elektrodenoberfläche hin.

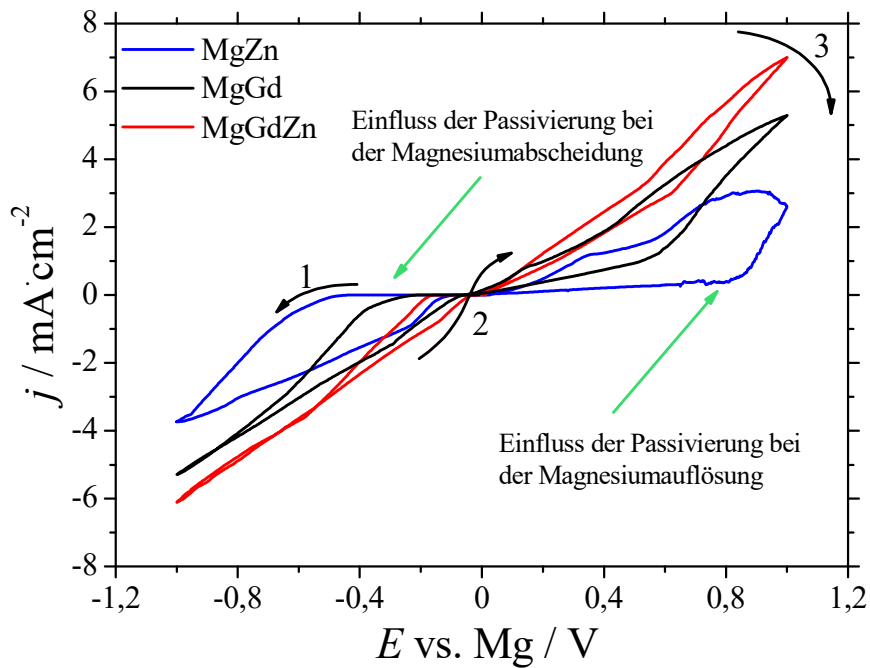


Abbildung 216: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 27 mV (blau), -26 mV (schwarz) und 4 mV (rot) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 $\mu\text{V/s}$ in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Mg-Legierung ($A = 2,26 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Mg-Legierung. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt ist das jeweils 1. cyclische Voltammogramm.

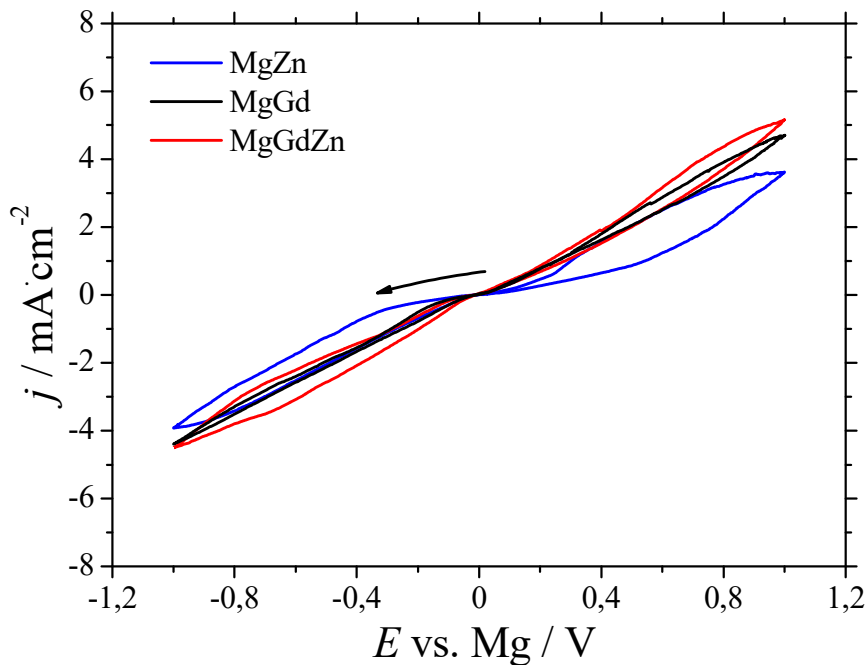


Abbildung 217: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 27 mV (blau), -26 mV (schwarz) und 4 mV (rot) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 $\mu\text{V/s}$ in negativer Richtung. Arbeitselektrode: Mg-Legierung ($A = 2,26 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Mg-Legierung. Referenzelektrode: Magnesium. Dargestellt ist das jeweils 5. cyclische Voltammogramm.

Durch Auftragung von $\log j$ gegen E wurden die Tafeldiagramme des ersten und fünften cyclischen Voltammogramms erhalten (Abbildung 218 und Abbildung 219). Aufgrund der Passivierung kann im kathodischen Scan im Tafeldiagramm ein dafür typisches Plateau beobachtet werden. Das Ausmaß der Passivierung hängt dabei von der Stromdichte und der Länge des Plateaus ab und entspricht der gleichen Reihung wie zuvor. Das Gleichgewichtspotential im fünften Cyclus ohne passivierende Schicht entspricht -5 mV für MgZn_{1,6}, -12 mV für MgGd₁Zn₁ und -13 mV für die Legierung MgGd_{1,6}.

Die relativ niedrige Konzentration der Legierungselemente hat somit einen sehr geringen Einfluss auf das Gleichgewichtspotential wie auch *Koo et al.* bei den Legierungen MgAl und MgAlZn durch Variation des Aluminium- und Zinkgehalts in gesättigter, wässriger CaSO₄/Mg(OH)₂-Lösung beobachten konnte [131].

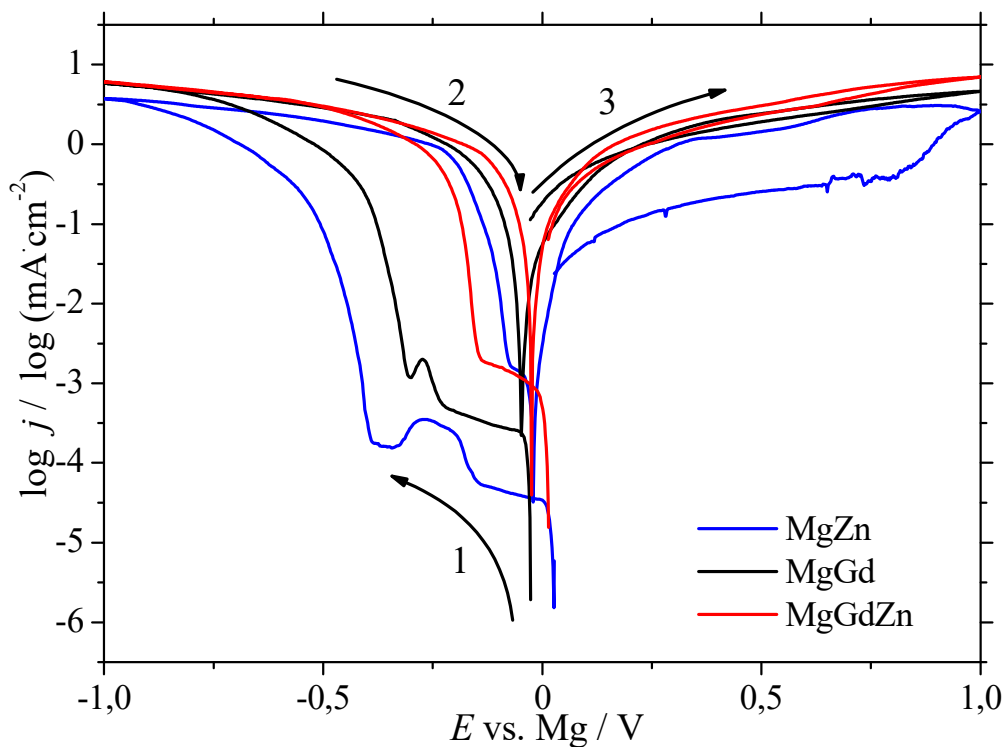


Abbildung 218: Tafeldiagramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten des jeweils 1. cyclischen Voltammogramms der Legierungen MgGd_{1,6}, MgZn_{1,6} und MgGd₁Zn₁.

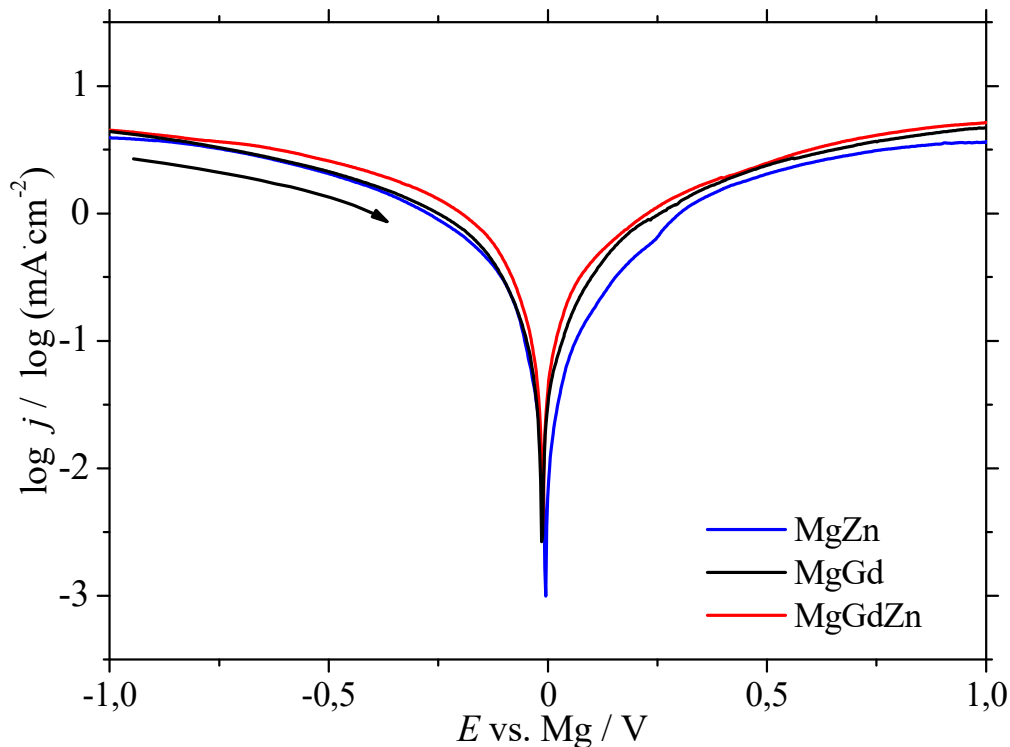


Abbildung 219: Tafeldiagramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten des jeweils 5. cyclischen Voltammogramms der Legierungen MgGd1,6, MgZn1,6 und MgGd1Zn1.

Aus den jeweils fünften cyclischen Voltammogrammen wurden für alle Legierungen aus dem linearen Bereich der Tafeldiagramme die Austauschstromdichten und die Transferkoeffizienten sowie aus dem linearen Bereich bei normaler Auftragung die Austauschstromdichten berechnet.

Die Tafeldiagramme mit den Regressionsgeraden sind in den Anhängen 27-31 und die Auswertung der linearen Bereiche in den Anhängen 32-36 dargestellt. In Anhang 37 und Anhang 38 befindet sich jeweils eine Zusammenfassung der ermittelten Steigungen, Transferkoeffizienten und Austauschstromdichten. Die Pearson-Korrelationskoeffizienten für die Regressionsgeraden betrugen 0,98 bis 1. Die berechneten Austauschstromdichten j_0 und Transferkoeffizienten α sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Austauschstromdichten und Transferkoeffizienten der Legierungen MgGd1,6, MgZn1,6 und MgGd1Zn1 berechnet aus den Tafelregionen und den linearen Bereichen des jeweils fünften cyclischen Voltammogramms.

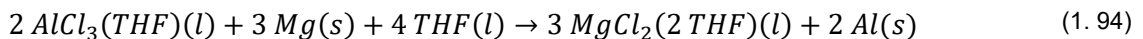
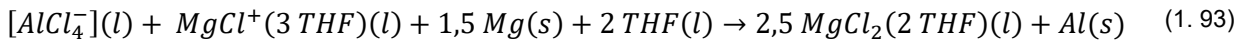
	MgZn1,6	MgGd1,6	MgGd1Zn1
$j_{0, \text{Tafel}} / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	15	22	23
$j_{0, \text{linear}} / \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	14	33	33
$\alpha_{\text{kathodisch}}$	0,55	0,55	0,60
α_{anodisch}	0,45	0,42	0,46

Die Austauschstromdichten beider Methoden stimmen sehr gut überein und liegen im Bereich 12-48 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Vergleichende Werte aus der Literatur konnten nur bei zwei Elektrolytsystemen, welche durch die Auswertung des linearen Bereichs durch die Auftragung von j vs. E erhalten wurden, gefunden werden. *Di Noto et al.* fand im System $\text{EMImAl}_4/(\delta\text{-MgI}_2)_x$ ($0 \leq x \leq 0.023$) für

$x_1 = 0,005$, $x_2 = 0,014$ und $x_3 = 0,023$ Austauschstromdichten in der Höhe von $620 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $460 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [132]. *Luo et al.* fand für das System $\text{Mg}/\text{MgCl}_2(0,04 \text{ M})/\text{AlCl}_3(0,02 \text{ M})/\text{THF}$ auf Magnesium eine Austauschstromdichte von $11,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [116].

Anzumerken ist hier, dass die berechneten Austauschstromdichten und gemessenen Gleichgewichtspotentiale nur dann richtig sind, wenn keine Korrosion des Magnesiums auftritt. Ansonsten würde das Gleichgewichtspotential einem Mischpotential und die Austauschstromdichte einer Korrosionsstromdichte entsprechen.

Die einzigen in der Literatur beschriebenen Korrosionsreaktionen von Magnesium in aprotischen und sauerstofffreien Elektrolyten mit Aluminiumchlorid stellen die Zementationsreaktionen mit den Aluminiumspezies AlCl_3 und $[\text{AlCl}_4]^-$ dar ((1. 93) und (1. 94)). Die von *Canepa et al.* aus theoretischen Berechnungen vorgeschlagenen Reaktionen beziehen sich jedoch auf den MACC/THF-Elektrolyten [133].



Die im APC/THF-Elektrolyten gemessenen Potentiale für die Magnesiumabscheidung und Auflösung im fünften Cyclus liegen nur wenige Millivolt (-5 mV für $\text{MgZn}_{1,6}$, -12 mV für $\text{MgGd}_{1,5}\text{Zn}_1$ und -13 mV für MgGd) vom Potential der Magnesiumreferenzelektrode entfernt. Sofern auf der Referenzelektrode durch die oben beschriebenen Reaktionen Aluminium entstehen würde, müsste sich das Potential in Richtung Aluminium verschieben. Das Potential für Aluminium im APC/THF-Elektrolyten kann aus der elektrochemischen Abscheidung von Aluminium ermittelt werden und liegt bei ungefähr $0,9 \text{ V}$ vs. Mg (vgl. Abschnitt 5.1.1.1). Da durch die Magnesiumabscheidung und Auflösung während der cyclischen Voltammetrie an der Arbeitselektrode ständig eine frische Magnesiumoberfläche generiert wird, müsste sich das gemessene Potential durch das driftende Referenzpotential, sofern eine Zementation von Aluminium an der Oberfläche stattfindet, verschieben. Da dies nach fünf cyclischen Voltammogrammen (>5 Tage) jedoch nicht der Fall ist, kann die Korrosion aufgrund von Aluminiumspezies vernachlässigt werden. Das gemessene Potential der Magnesiumabscheidung und Auflösung sollte daher in guter Näherung dem Gleichgewichtspotential entsprechen.

Die Transferkoeffizienten wurden aus den Steigungen der kathodischen und anodischen Äste unabhängig voneinander berechnet, wobei für die Anzahl der übertragenen Elektronen $n = 2$ vorausgesetzt wurde. Für alle drei Legierungen lagen die Transferkoeffizienten für die jeweilige kathodische Reaktion über $0,5$ und für die anodische Reaktion unter $0,5$. Ein Wert von $\alpha \neq 0,5$ gibt an, dass die Energiebarriere am Übergangszustand nicht symmetrisch ist. Die Änderung des Potentials beeinflusst daher die Reaktionsgeschwindigkeit der kathodischen Reaktion in einem größeren Ausmaß als die anodische Reaktion.

Nach den fünf cyclischen Voltammogrammen im Potentialbereich +/- 1 V wurde das anodische Limit auf 1,5 V gesetzt um die Elektrode stärker aufzulösen. Nach weiteren fünf Cyclen wurde die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten mittels ICP-OES hinsichtlich der Legierungsbestandteile untersucht (Tabelle 35). In allen untersuchten Elektrolyten konnten nach den zehn Cyclen die jeweiligen Legierungselemente detektiert werden.

Tabelle 35: Konzentration an Zink und Gadolinium im Elektrolyten nach der cyclischen Voltammetrie.

Material	Zn / mg·g ⁻¹	Gd / mg·g ⁻¹
MgZn1,6	0,061	-
MgGd1,6	-	0,163
MgGd1Zn1	0,039	0,047

5.8.2.2 Galvanostatische Cyclisierung

In weiteren Halbzellenversuchen wurden die Legierungen galvanostatisch bei den Stromdichten 0,15 mA/cm² (Abbildung 220) und 1 mA/cm² (Abbildung 221) cyclisiert. Unmittelbar zu Beginn der Experimente ist das Potential aufgrund der passivierten Oberfläche am größten. Sobald diese Schicht entfernt ist, weisen alle drei Legierungen eine ähnliche Überspannung auf, wobei die Legierung MgZn1,6 die größte Überspannung benötigt um den vorgegebenen Strom zu erreichen. Das gleiche Verhalten konnte bereits in der cyclischen Voltammetrie beobachtet werden. Weiters kann bei beiden Stromdichten ein permanenter Anstieg des Abscheidopotentials bei allen Legierungen beobachtet werden. Der Anstieg des Potentials bei der Abscheidung ist gleichzusetzen mit der Zunahme der Impedanz der Elektroden.

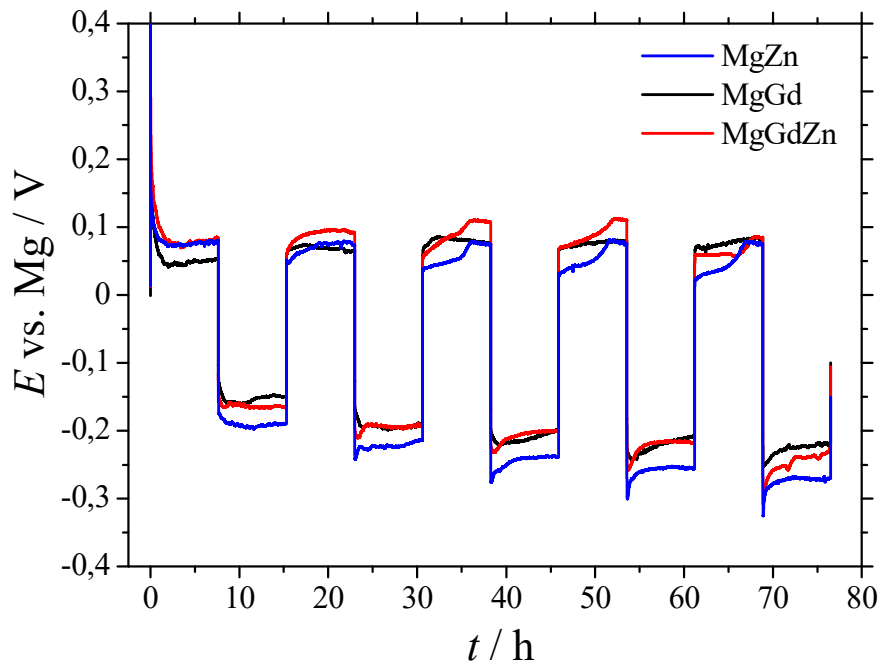


Abbildung 220: Galvanostatische Cyclisierung der Legierungen MgGd_{1,6}, MgZn_{1,6} und MgGd₁Zn₁ im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten bei einer Stromdichte von 0,15 mA/cm². Arbeitselektrode: Mg-Legierung (A = 2,26 cm²). Gegenelektrode: 2x Mg-Legierung. Referenzelektrode: Magnesium.

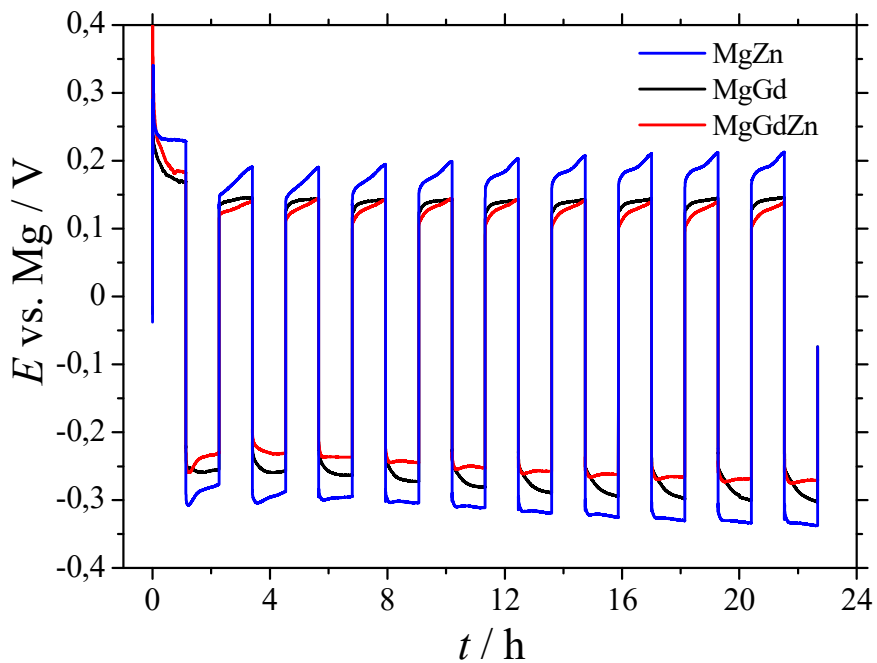


Abbildung 221: Galvanostatische Cyclisierung der Legierungen MgGd_{1,6}, MgZn_{1,6} und MgGd₁Zn₁ im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten bei einer Stromdichte von 1 mA/cm². Arbeitselektrode: Mg-Legierung (A = 2,26 cm²). Gegenelektrode: 2x Mg-Legierung. Referenzelektrode: Magnesium.

Die REM-Aufnahmen der Legierungen im ursprünglichen Zustand sowie nach den Cyclisierungen bei den Stromdichten 0,15 mA/cm² und 1 mA/cm² bei einer 100-fachen und 1kx-fachen Vergrößerung sind in den Anhängen 39-53 abgebildet. Nach dem Cyclisieren kann

ein deutlicher Unterschied in der Oberflächenmorphologie der Legierungen beobachtet werden. Obwohl im letzten Cyclus Magnesium abgeschieden wurde, kann ein hoher Anteil an Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium und Chlor detektiert werden. In den helleren Stellen wurde kein Aluminium gefunden, jedoch ist der Massenanteil an Sauerstoff teilweise doppelt so hoch und der Massenanteil an Chlor bis zu zehn Mal so hoch als in den anderen Regionen. Aus der Änderung der Oberflächenmorphologie und EDX-Analyse sowie aus der ansteigenden Impedanz der Elektroden in der galvanostatischen Cyclisierung und der Verringerung der Ströme in der cyclischen Voltammetrie kann daher auf eine vermehrte Elektrolytzersetzung geschlossen werden. Die Reaktionsprodukte passivieren dabei teilweise die Oberfläche und erlauben weiterhin die Abscheidung und Auflösung von Magnesium. So konnten *Barile et al.* im Elektrolytsystem 0,25 M $(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2\text{Mg}/\text{THF}$ vergleichbar hohe prozentuale Atomanteile der Elemente Magnesium, Chlor und Aluminium nach 50 potentiostatischen Cyclen im Potentialbereich $\pm 1,0$ V für jeweils 5 Minuten beginnend mit dem negativen Potentialsprung sowohl nach der Abscheidung als auch nach der Auflösung im letzten Cyclus vorfinden. Zusätzlich konnte das Zersetzungsprodukt γ -Butyrolacton des verwendeten Lösungsmittels Tetrahydrofuran an der Oberfläche detektiert werden [134]. *Wetzel et al.* untersuchte das Elektrolytsystem 1 M EtMgBr/THF und konnte nach zehn potentiostatischen Cyclen beim Potential ± 500 mV für einen Zeitraum von 15 Minuten pro Halbcyclus ebenfalls die Zersetzung des Lösungsmittels beobachten und nach dem Cyclisieren MgBr_2 an der Oberfläche detektieren [135]. *Barile et al.* untersuchte ebenfalls das Elektrolytsystem 1 M EtMgBr/THF und konnte nach 50 potentiostatischen Cyclen im Potentialbereich ± 500 mV für jeweils 5 Minuten beginnend mit dem negativen Potentialsprung sowohl nach der Abscheidung als auch nach der Auflösung im letzten Cyclus einen vergleichbar hohen prozentualen Atomanteil an Brom detektieren [134]. Die Abscheidung und Auflösung von Magnesium stellt eine komplizierte Reaktion mit einem komplexen Reaktionsgemisch aufgrund des Schlenk-Gleichgewichts dar. So wird bei der Magnesiumauflösung MgBr_2 gebildet und fällt aufgrund der geringen Löslichkeit an der Oberfläche der Elektrode als Niederschlag aus [136]. Da MgCl_2 ebenso eine sehr schlechte Löslichkeit in THF besitzt, könnte es in chloridhaltigen Grignard-Verbindungen die Oberfläche ebenfalls partiell passivieren. Daher wird vermutet, dass die Elektroden teilweise durch Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels und MgCl_2 passiviert sind. MgCl_2 stellt in diesem Fall kein Korrosionsprodukt dar, sondern liegt grundsätzlich aufgrund des Schlenk-Gleichgewichts im Elektrolyten vor (vgl. Abschnitt 4.4.2.3).

In Tabelle 36 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse der Legierungen im ursprünglichen und cyclisierten Zustand aufgelistet. Aus den prozentualen Massenanteilen wurden die nicht-metallischen Elemente herausgerechnet und die metallischen Komponenten als 100 % angenommen, um einen semi-quantitativen Vergleich vor und nach dem Cyclisieren zu erhalten.

Tabelle 36: Konzentration an Zn, Gd und Al vor und nach dem galvanostatischen Cyclisieren der Legierungen MgGd1,6, MgZn1,6 und MgGd1Zn1 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.

	$w_{\text{Zn}} / \%$	$w_{\text{Gd}} / \%$	$w_{\text{Al}} / \%$
MgZn1,6 (frisch)	1,52	-	-
$j = 0,15 \text{ mA cm}^{-2}$	2,36	-	4,29
$j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$	-	-	3,84
MgGd1,6 (frisch)	-	0,96	-
$j = 0,15 \text{ mA cm}^{-2}$	-	1,18	4,21
$j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$	-	-	3,59
MgGd1Zn1 (frisch)	0,89	0,89	-
$j = 0,15 \text{ mA cm}^{-2}$	1,41	1,61	6,23
$j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$	1,41	1,51	2,81

Vergleicht man die Massenanteile der nicht-cyclisierten Proben, mit den Ergebnissen der Emissionsspektrometrie, so stimmen die Werte für Zink sehr gut überein. Die Werte für Gadolinium sind etwas niedriger. Außer Magnesium kann in den cyclisierten Proben vor allen anderen Metallen Aluminium vorgefunden werden. Wie bereits bei der elektrochemischen Untersuchung des APC-Elektrolyten beobachtet wurde, könnte es sich dabei um elektrochemisch abgeschiedenes Al handeln. Eine weitere Quelle für Aluminium könnte angetrockneter Elektrolyt sein. Weiters können die Legierungselemente Zink und Gadolinium, in den abgeschiedenen Schichten detektiert werden. Aus den Analysen geht also hervor, dass Zink und Gadolinium nicht nur bei der elektrochemischen Auflösung der Legierungen in Lösung gehen, sondern auch wieder abgeschieden werden können. Ein Beispiel für einen solchen Mechanismus ist die Auflösung von Magnesiumlegierungen mit Verunreinigungen an Eisen im ppm-Bereich in einem wässrigen Elektrolyten. Die Wiederabscheidung von Eisen führt zu einer Erhöhung der Wasserstoffentwicklungsreaktion [137]. Einen ähnlichen Einfluss können intermetallische Phasen auf das Korrosionspotential und die Korrosionsrate haben [138]. Obwohl Verunreinigungen wie Eisen oder intermetallische Phasen die mikrogalvanische Korrosion in wässrigen Elektrolyten begünstigen, sollten diese im hier verwendeten aprotischen und sauerstofffreien Elektrolyten keine Rolle spielen.

5.8.2.3 Vollzellen

Abbildung 222 zeigt die cyclischen Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten mit der Chevrel-Phase als Kathodenmaterial und den jeweiligen Legierungen MgGd1,6, MgZn1,6 und MgGd1Zn1 sowie reinem Magnesium als Anodenmaterial. Aus den cyclischen Voltammogrammen geht hervor, dass sich alle Zellen sehr ähnlich verhalten. Wie bereits im 0,4 M APC/THF-Elektrolyten gezeigt wurde (vgl. Abschnitt 5.1.1.1), können im kathodischen Scan zwei breite Peaks im Bereich von 1,3 V-1,1 V und 0,95 V-0,5 V beobachtet werden, was

der Einlagerung von Magnesiumionen in das Kathodenmaterial entspricht. Im anodischen Rückscan kann im Bereich von 0,95 V-1,5 V die Auslagerung der Magnesiumionen beobachtet werden, wobei der erste Auslagerungspeak bei der Legierung MgGd nicht vorhanden ist.

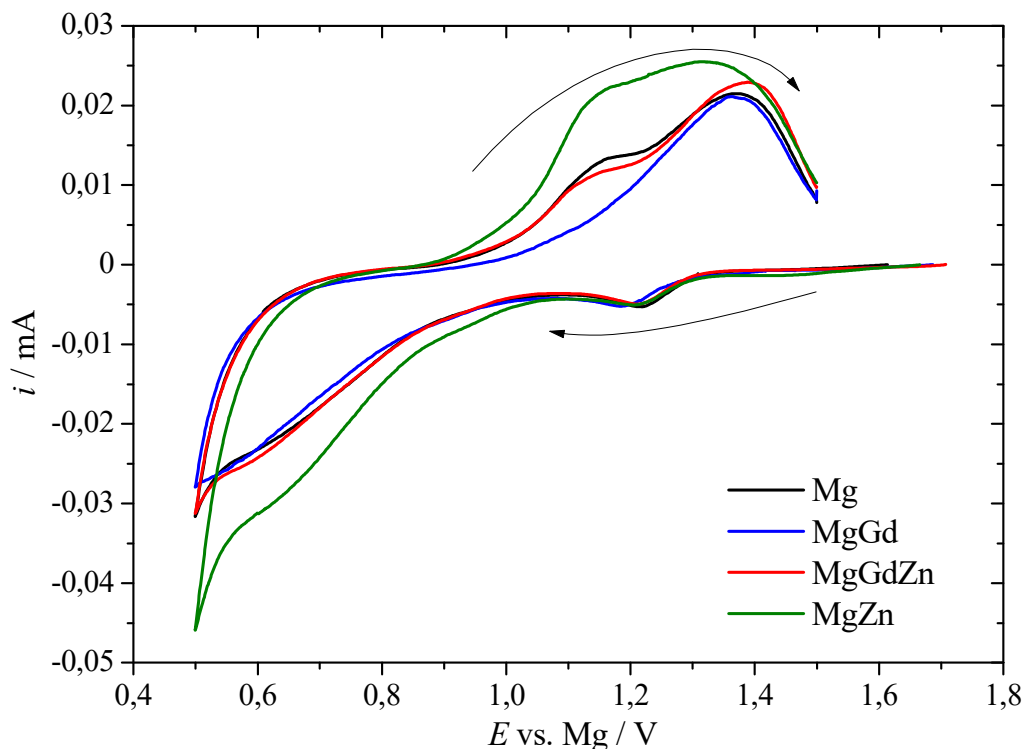


Abbildung 222: Cyclische Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten beginnend bei den Ruhepotentialen 1,614 V (schwarz) und 1,686 V (blau), 1,707 V (rot) und 1,666 V (grün) bei der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 25 $\mu\text{V/s}$ in negativer Richtung in einer Swagelok[®]-Zelle mit der Chevrel-Phase als Kathode und Magnesium als Referenzelektrode. Reines Magnesium und die Legierungen wurden als Anode verwendet.

Im Anschluss wurden die Zellen galvanostatisch mit einem Strom von 4 μA cyclisiert (Abbildungen 223-226). Grundsätzlich funktionieren die Vollzellen über einige Cyclen. Für Langzeitanalysen sind die Swagelok[®]-Zellen in Kombination mit dem flüchtigen Ether THF jedoch ungeeignet. Bei den Ausschlägen im Potential handelt es sich um Kontaktprobleme, da das THF zunehmend verdampft und der Separator austrocknet.

Da die Vollzellen aufgrund der Magnesiumanode geladenen Zellen entsprechen, wurde jeweils mit dem Entladen gestartet. Beim Entladevorgang ist das/die Magnesium/Magnesiumlegierung die Anode an der die Magnesiumionen in Lösung gehen und die Chevrel-Phase die Kathode, in die die Magnesiumionen eingelagert werden. Das Abbruchkriterium von 0,5 V wurde bei der Einlagerung bei keiner Legierung, solange die Zelle funktionierte, erreicht. Es war möglich, 12 h lang Magnesiumionen in das Material bis zu einem Potential von 0,7-0,8 V einzulagern. Aus den cyclischen Voltammogrammen des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten (vgl. Abschnitt 5.1.1.1) konnte ein Gleichgewichtspotential in der Höhe von -0,061 V ermittelt werden. Die Potentiale an der Anode waren stets positiver als das Gleichgewichtspotential, lagen im Bereich -0,03 V bis 0,06 V und blieben annähernd konstant während der Einlagerung.

Beim Ladevorgang ist das/die Magnesium/Magnesiumlegierung die Kathode, an der Magnesiumionen reduziert werden und die Chevrel-Phase die Anode, aus der Magnesiumionen aus dem Material ausgelagert werden. Bei der Auslagerung wurde als Abbruchkriterium jeweils die Potentialgrenze von 1,5 V erreicht. In den ersten drei Cyclen mit Magnesium als Anodenmaterial, sowie den ersten beiden Cyclen mit MgGd1,6 und im ersten Zyklus der Legierung MgGd1Zn1 betrug die Zeit für die Einlagerung bevor die Grenze erreicht wurde circa 10 Stunden. Danach und bei der Legierung MgZn1,6 wurde die Potentialgrenze schon frühzeitiger erreicht. Das bedeutet, dass das eingelagerte Magnesium nicht mehr vollständig aus dem Material ausgelagert werden kann. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 gezeigt wurde steht dieses Verhalten im Einklang mit der bei Raumtemperatur langsamen Kinetik der Chevrel-Phase. Die Potentiale an der Kathode waren stets negativer als das Gleichgewichtspotential, begannen zwischen -0,11 V bis -0,18 V und stiegen während des Ladevorgangs auf ungefähr -0,18 V bis -0,39 V an. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den galvanostatischen Vorversuchen (vgl. Abschnitt 5.8.2.2). Es wird angenommen, dass der Anstieg des Potentials während der Abscheidung durch eine partielle Passivierung der Elektrodenoberfläche verursacht wird.

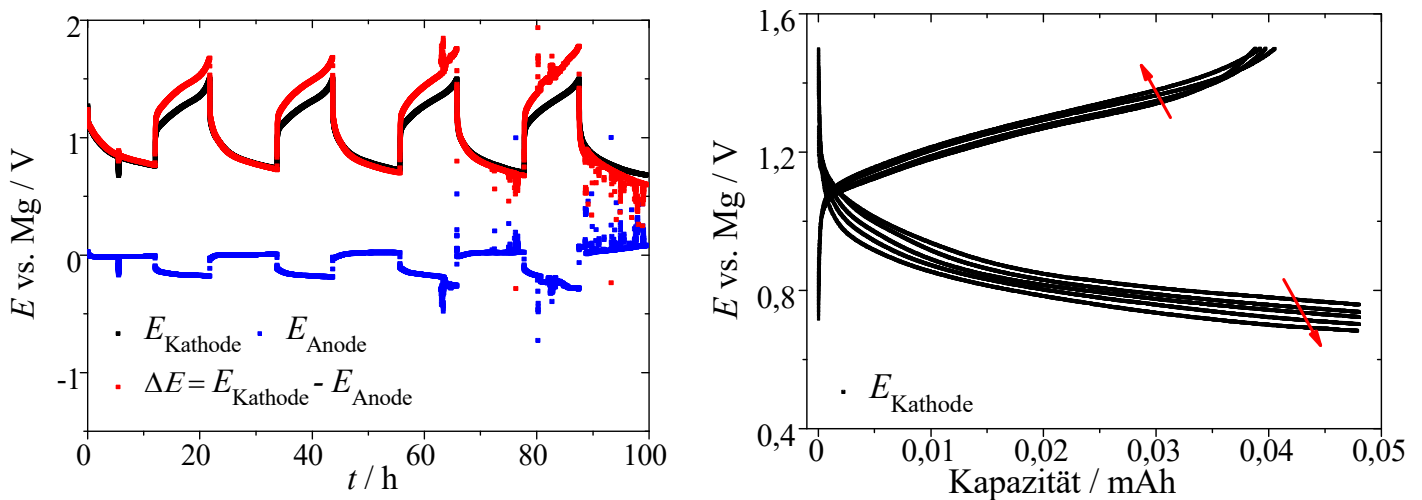


Abbildung 223: Galvanostatische Cyclisierung im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten mit der Chevrel-Phase als Kathode, Magnesium als Referenzelektrode und Magnesium als Anode mit einem Strom von $4 \mu\text{A}$ in einer Swagelok[®]-Zelle. Aufgetragen sind die Potentiale der Kathode und Anode sowie die Zellspannung $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$ gegen die Zeit (links) und gegen die Kapazität (rechts).

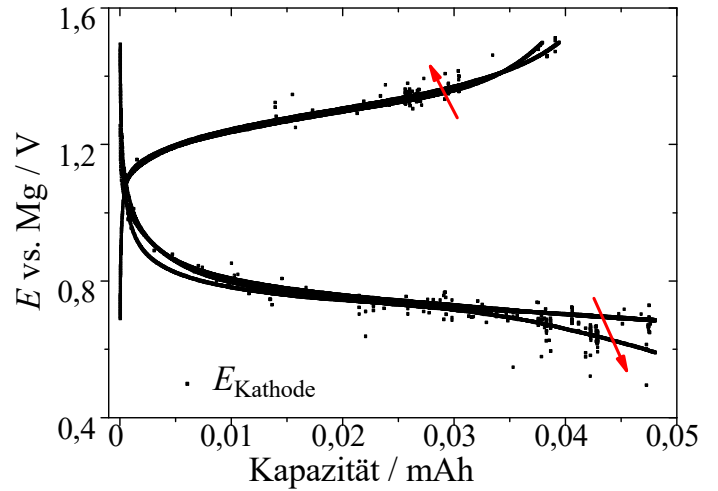
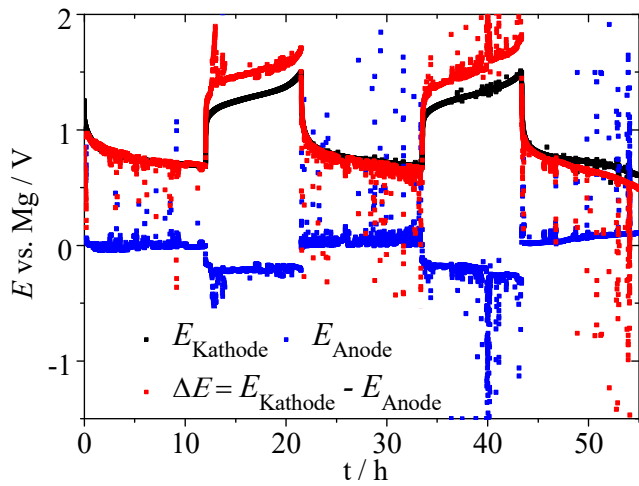


Abbildung 224: Galvanostatische Cyclisierung im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten mit der Chevrel-Phase als Kathode, Magnesium als Referenzelektrode und MgGd_{1,6} als Anode mit einem Strom von 4 μ A in einer Swagelok[®]-Zelle. Dargestellt sind die Potentiale der Kathode und Anode sowie die Zellspannung $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$ gegen die Zeit (links) und gegen die Kapazität (rechts).

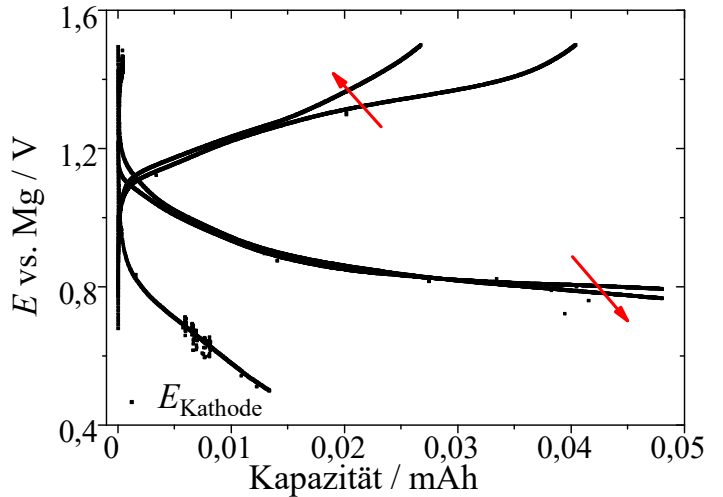
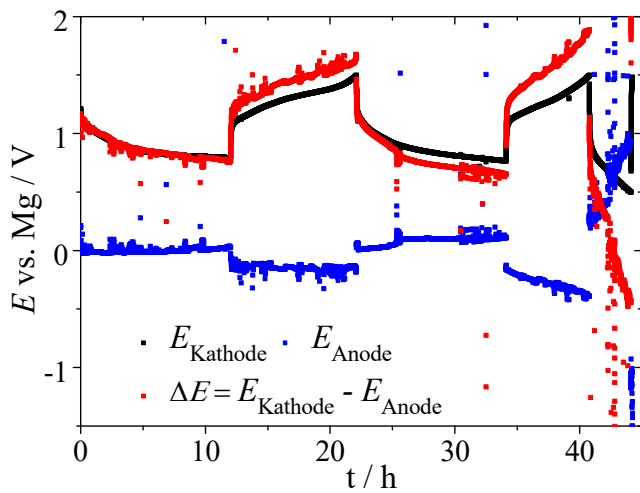


Abbildung 225: Galvanostatische Cyclisierung im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten mit der Chevrel-Phase als Kathode, Magnesium als Referenzelektrode und MgGd₁Zn₁ als Anode mit einem Strom von 4 μ A in einer Swagelok[®]-Zelle. Dargestellt sind die Potentiale der Kathode und Anode sowie die Zellspannung $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$ gegen die Zeit (links) und gegen die Kapazität (rechts).

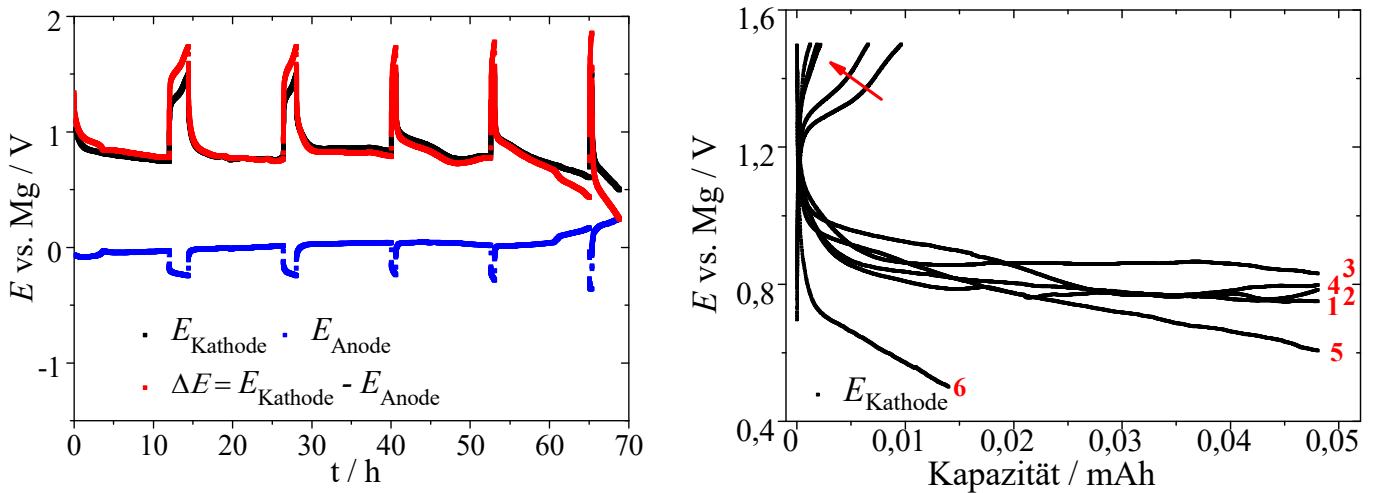


Abbildung 226: Galvanostatische Cyclisierung im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten mit der Chevrel-Phase als Kathode, Magnesium als Referenzelektrode und MgZn_{1,6} als Anode mit einem Strom von 4 μA in einer Swagelok[®]-Zelle. Dargestellt sind die Potentiale der Kathode und Anode sowie die Zellspannung $\Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$ gegen die Zeit (links) und gegen die Kapazität (rechts).

5.9 Schlussfolgerung

Durch das Legieren von Magnesium mit den Elementen Zink und Gadolinium war es möglich, die Legierungen MgZn_{1,59} (MgZn_{1,6}), MgGd_{1,55} (MgGd_{1,6}) und MgGd_{1,01}Zn_{1,04} (MgGd₁Zn₁) und in weiterer Folge dünne Folien zur Verwendung als Anodenmaterialien herzustellen. Die Legierungselemente werden dabei ins Magnesiumgitter eingebaut und bilden somit feste Lösungen mit Magnesium. Durch Emissionsspektrometrie konnte die Passivierung der Oberflächen der Legierungen auf die atmosphärischen Bestandteile O₂, H₂O und CO₂ zurückgeführt werden. Aus den elektrochemischen Untersuchungen mittels cyclischer Voltammetrie und galvanostatischer Cyclisierung von Halbzellen geht hervor, dass der Grad der Passivierung von den Legierungselementen abhängig ist. Die Korrosion von Magnesium im aprotischen und sauerstofffreien APC/THF-Elektrolyten spielt keine Rolle. Der Einfluss der Legierungselemente auf das Gleichgewichtspotential von Magnesium im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten ist vernachlässigbar. Es wird angenommen, dass der Anstieg der Überspannung bei der Abscheidung während der galvanostatischen Cyclisierung durch Zersetzungsprodukte wie γ -Butyrolacton oder die Bildung von MgCl₂ aufgrund der komplexen Gleichgewichte im Elektrolyten verursacht wird. Aufgrund der guten Cyclisierbarkeit der Legierungsfolien in den Halbzellenversuchen, wurden diese als Anoden zusammen mit der Chevrel-Phase als Kathode in Vollzellen eingesetzt. Bevor die Zellen cyclisiert wurden, wurde ein cyclisches Voltammogramm aufgenommen, um die Ein- und Auslagerungsreaktionen zu bestätigen. Die Zellen konnten erfolgreich cyclisiert werden. Da jedoch der flüchtige Ether nach nur wenigen Cyclen verdampfte, traten Kontaktprobleme auf. Um den Einfluss von Zellkomponenten wie etwa die Austrocknung des Separators ausschließen oder verhindern zu können, sollten nachfolgende Versuche in gasdicht verschweißbaren Pouch-Zellen durchgeführt werden.

6 Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit bestand darin, Magnesiumelektrolyte mit einer Oxidationsstabilität größer 3 V vs. Mg für wiederaufladbare Magnesiumionenbatterien herzustellen. Dazu wurden die folgenden in der Literatur bekannten Elektrolytsysteme synthetisiert und elektrochemisch wie auch physikochemisch charakterisiert: 0,4 M 1:2 AlCl₃-PhMgCl/THF, 30 mM 1:2 AlCl₃-MgCl₂/DME, 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/DME, 0,35 M 1:2 Mg(HMDS)₂-AlCl₃/Diglyme, 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme, 0,25 M 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF und 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme. Ausgehend vom aktuellen Stand der Technik konnten durch Variation des Lösungsmittels und der Konzentrationen sowie durch die Synthese neuer Grignardverbindungen die folgenden neuen Magnesiumelektrolytsysteme hergestellt werden: 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/Diglyme, 0,25 M 1:4:6 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme, 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF, 0,25 M 1:2 B(C₆F₅)₃-PhMgBr/Butyl-Diglyme und 0,25 M 1:2 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/DME/Diglyme.

Die gemessenen Leitfähigkeiten der Magnesiumelektrolyte lagen im Bereich 2-6 mS/cm. Aufgrund der relativ geringen Leitfähigkeit der organischen Elektrolyte musste der unkompenzierte Widerstand, welcher in der Höhe von mehreren hundert Ohm lag, bei den elektrochemischen Untersuchungen kompensiert oder nachträglich korrigiert werden. Zusätzlich zur Verwendung einer Magnesiumquasireferenzelektrode wurde der interne Referenzstandard Ferrocen ($E^0(\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}) = 2,54 \text{ V vs. Mg}$ gemessen im APC/THF-Elektrolyten) verwendet. Die untersuchten Elektrolytsysteme sind in Tabelle 37 aufgelistet. Bis auf die Boratelektrolyte besaßen alle Elektrolyte eine Oxidationsstabilität größer 3,0 Volt vs. Mg auf Platin. Die größten anodischen Stabilitäten zeigten der 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyt und der 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂/Diglyme-Elektrolyt auf Glaskohlenstoff mit 3,8 V vs. Mg. Die höchsten Stromausbeuten auf Platin zeigten die Elektrolyte 0,4 M 1:2 AlCl₃-PhMgCl/THF mit 98 %, 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/DME mit 97 % und 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme mit ebenfalls 98 %. Die Keimbildungs-Überspannungen für die Magnesiumabscheidung auf Platin und Glaskohlenstoff lagen im Bereich von 80-350 mV und die Gleichgewichtspotentiale waren für alle geringfügig negativ.

Mithilfe der Cottrell-Gleichung konnten die Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Magnesiumspezies im 0,4 APC/THF-Elektrolyten in der Höhe von $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf Platin und $1,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf Gold und im 30 mM 1:2 AlCl₃-MgCl₂/DME-Elektrolyten in der Höhe von $3,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf Platin bestimmt werden.

Tabelle 37: Zusammenfassung der elektrochemischen Daten der untersuchten Elektrolyte auf Pt und GC.

Elektrolyt	Arbeits- elektrode	E_{eq} vs. Mg / mV	η_K / mV	E_{ox} vs. Mg / V	CE / %
0,4 M 1:2 AlCl ₃ -PhMgCl/THF	Pt	-90	120	3,2	98
	GC	-70	190	3,0	N/A
30 mM 1:2 AlCl ₃ -MgCl ₂ /DME	Pt	-140	80	3,7	91
0,4 M 1:1 AlCl ₃ -MgCl ₂ /DME	Pt	-130	150	3,5	97
	GC	-90	150	3,7	N/A
0,4 M 1:1 AlCl ₃ -MgCl ₂ /Diglyme	Pt	-180	230	3,6	87
	GC	-170	250	3,8	N/A
0,35 M 1:2 Mg(HMDS) ₂ -AlCl ₃ /Diglyme	Pt	-100	340	3,2	42
0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ - AlCl ₃ /Diglyme	Pt	-120	210	3,5	98
0,25 M 1:4:6 Mg(HMDS) ₂ -MgCl ₂ - AlCl ₃ /Diglyme	Pt	-80	330	3,5	67
0,25 M 1:2 B(C ₆ F ₅) ₃ -PhMgCl/THF	Pt	-160	290	2,0	80
0,25 M 1:3 B(C ₆ F ₅) ₃ -PhMgCl/THF	Pt	-200	350	2,5	84
	GC	-190	160	2,4	N/A
0,5 M 2:1 Mg(TFSI) ₂ -MgCl ₂ /Diglyme	Pt	-200	200	3,6	60
	GC	-270	200	3,8	58

Aus den Vollzellenversuchen mit der Chevrel-Phase Mo₆S₈ als Kathodenmaterial konnte die Kompatibilität der Elektrolyte 0,4 M 1:2 AlCl₃-PhMgCl/THF, 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/DME, 0,4 M 1:1 AlCl₃-MgCl₂/Diglyme durch die vorhandenen Einlagerungs- und Auslagerungsreaktionen bestätigt werden. Der Elektrolyt 0,35 M 1:1:2 Mg(HMDS)₂-MgCl₂-AlCl₃/Diglyme zeigte eine sehr langsame Kinetik bezüglich der Einlagerung und Auslagerung der Magnesiumionen und ist daher nur bedingt mit dem Kathodenmaterial kompatibel. Beim 1:3 B(C₆F₅)₃-PhMgCl/THF-Elektrolyten konnte keine Einlagerungs- und Auslagerungsreaktion beobachtet werden sondern nur ein anodischer Strom, der auf die Zersetzung des Elektrolyten hindeutet. Diese Beobachtung ist ein wichtiger Punkt, da in Batterien als Kathodenmaterial hauptsächlich Kompositelektroden eingesetzt werden und diese die anodische Stabilität drastisch herabsetzen können.

Die untersuchten Elektrolyte besitzen eine relativ hohe Chloridkonzentration und dadurch kommt es zur verstärkten Korrosion des Stromableiters. Aus diesem Grund wurden übliche Stromableitermaterialien wie Kupfer und Nickel aber auch die Materialien Nicrofer, Graphitfolie und Ti-6Al-4V mittels cyclischer Voltammetrie untersucht (Tabelle 38). Die Graphitfolie besitzt eine anodische Stabilität bis 2,7 V vs. Mg. Ti-6Al-4V und Nicrofer besitzen eine anodische

Stabilität von 2,0 V bzw. 1,5 V vs. Mg. Für Nickel liegt das anodische Limit bei 2,1 V und für Kupfer bei 1,9 V vs. Mg.

Tabelle 38: Anodische Stabilitäten der Stromableitermaterialien im APC/THF-Elektrolyten.

Elektrolyt	Material	E_{ox} vs. Mg / V
0,4 M 1:2 AlCl ₃ -PhMgCl/THF	Platin	3,2
	Graphitfolie	2,7
	Nicrofer	1,5
	Ti-6Al-4V	2,0
	Kupfer	1,9
	Nickel	2,1

Durch eine umfassende Strukturanalyse und unter Einbeziehung der Fachliteratur konnten für die Elektrolyte mit THF und DME als Lösungsmittel als elektroaktive Spezies die Kationen $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{THF})_6]^+$, $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{DME})_4]^{2+}$ und $[\text{Mg}_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{DME})_5]^{2+}$ gefunden werden. Es wird weiters vermutet, dass in den Elektrolyten mit Diglyme als Lösungsmittel analog zu DME die Kationen $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Diglyme})_4]^{2+}$ und $[\text{Mg}_3(\mu\text{-Cl})_4(\text{Diglyme})_5]^{2+}$ vorliegen.

Der Abscheidungsprozess von Magnesium aus dem APC/THF-Elektrolyten auf Gold und Platin basiert weder auf unmittelbarer noch auf fortschreitender Keimbildung im Scharifker-Hills-Modell, was auf das komplexe chemische Gleichgewicht der elektroaktiven Spezies im Elektrolyten zurückgeführt wird. Aus den Elektrolyten mit den Lösungsmitteln THF und DME wurden bei der potentiostatischen Abscheidung auf Gold gleichmäßige Schichten mit prismatischen Körnern erhalten. Die abgeschiedenen Schichten zeigen eine leichte Textur, wobei bei höheren Chloridionenkonzentrationen tendenziell die (0001) Ebene bevorzugt wurde. Aus den Elektrolyten mit Diglyme als Lösungsmittel konnten dagegen stark strukturierte Oberflächen mit teils dendritischem Charakter beobachtet werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung von Metallelektroden zur Verwendung als negative Elektroden in Magnesiumionenbatterien. Der schlechten Umformbarkeit von Magnesium bei Temperaturen unterhalb 200°C wurde durch die Zugabe der Legierungselemente Zink und Gadolinium entgegengewirkt. Durch das Legieren war es möglich, ausreichend dünne Folien ($\approx 100 \mu\text{m}$) für die Verwendung in Batterien herzustellen. Der Einbau der Legierungsatome in das Magnesiumgitter und folglich die Bildung fester Lösungen wurde durch die XRD-Analyse der Gitterparameter bestätigt. Mithilfe der Emissionsspektrometrie wurde die genaue Zusammensetzung der Legierungen $\text{MgZn}_{1,59}$ ($\text{MgZn}_{1,6}$), $\text{MgGd}_{1,55}$ ($\text{MgGd}_{1,6}$) und $\text{MgGd}_{1,01}\text{Zn}_{1,04}$ ($\text{MgGd}_{1,01}\text{Zn}_{1,04}$) bestimmt. Das Tiefenprofil der Legierungen zeigte jeweils eine erhöhte Konzentration an Sauerstoff und Kohlenstoff an der Oberfläche, was auf die Reaktion mit den Bestandteilen O_2 , H_2O und CO_2 der Luftatmosphäre zurückgeführt werden kann.

Die Legierungen wurden in Halbzellenversuchen mittels cyclischer Voltammetrie und galvanostatischer Cyclisierung elektrochemisch untersucht. In der cyclischen Voltammetrie zeigten die drei Legierungen unterschiedliche Überspannungen für die Abscheidung. Sie war am größten für die Legierung MgZn_{1,6} mit -0,45 V gefolgt von MgGd_{1,6} mit -0,3 V und MgGd₁Zn₁ mit -0,2 V. Aus der Tafel-Analyse konnten die Austauschstromdichten in der Höhe von 12-48 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ berechnet werden. Die Transferkoeffizienten für die kathodische Reaktion waren größer als 0,5 und betragen 0,55 für die Legierung MgZn_{1,6}, 0,55 für MgGd_{1,6} und 0,60 für MgGd₁Zn₁. Die Transferkoeffizienten für die anodische Reaktion waren kleiner als 0,5 und betragen 0,45 für die Legierung MgZn_{1,6}, 0,42 für MgGd_{1,6} und 0,46 für MgGd₁Zn₁. Die Gleichgewichtspotentiale der Legierungen betragen: -5 mV für MgZn_{1,6}, -12 mV für MgGd₁Zn₁ und -13 mV für MgGd_{1,6}. Der Einfluss der Legierungselemente ist daher vernachlässigbar. Die Elementanalyse nach der cyclischen Voltammetrie bestätigte das Vorhandensein von Zink und Gadolinium im Elektrolyten. In den abgeschiedenen Schichten bei der galvanostatischen Cyclisierung konnten anhand der EDX-Analyse ebenfalls die beiden Legierungselemente nachgewiesen werden. Weiters konnte ein Anstieg der Überspannung während des Abscheide-Halbcyclus beobachtet werden. Dies könnte auf eine teilweise Passivierung der Oberfläche aufgrund der Zersetzung des Lösungsmittels zu γ -Butyrolacton oder durch die Bildung von MgCl₂ zurückzuführen sein.

Mit Magnesium und den Magnesiumlegierungen als Anodenmaterialien, der Chevrel-Phase als Kathodenmaterial und dem 0,25 M APC/THF-Elektrolyten konnten erfolgreich Vollzellen gebaut werden. Die Entladespannung betrug dabei 1,3-0,8 V. Die Lebensdauer der Zellen wurde jedoch durch die Austrocknung des Separators aufgrund der nicht gasdichten Swagelok[®]-Zellen auf wenige Cyclen begrenzt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] B. Dunn, H. Kamath, J.M. Tarascon, *Science*. 334 (2011) 928-935.
- [2] T.D. Gregory, R.J. Hoffman, R.C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 775-780.
- [3] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature*. 407 (2000) 724-727.
- [4] H.D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinshy, N. Pour, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2265-2279.
- [5] D. Aurbach, Y. Gofer, A. Schechter, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Cohen, M. Moshkovich, R. Turgeman, *J. Power Sources*. 97 (2001) 269-273.
- [6] C. Ling, D. Banerjee, M. Matsui, *Electrochim. Acta*. 76 (2012) 270-274.
- [7] J. Muldoon, C.B. Bucur, T. Gregory, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11683-11720.
- [8] C. Chen, S. Splinter, T. Do, N. McIntyre, *Surf. Sci.* 382 (1997) L652-L657.
- [9] C.B. Bucur, T. Gregory, J. Muldoon, Why Grignard's century old nobel price should spark your curiosity, in: Z. Zhang, S.S. Zhang, (Eds.), *Rechargeable Batteries*, 1st ed., Springer, Cham, 2015, pp. 611-635.
- [10] P. Novák, R. Imhof, O. Haas, *Electrochim. Acta*. 45 (1999) 351-367.
- [11] R. Zhang, X. Yu, K. Nam, C. Ling, T.S. Arthur, W. Song, A.M. Knapp, S.N. Ehrlich, X. Yang, M. Matsui, *Electrochem. Commun.* 23 (2012) 110-113.
- [12] X. Sun, P. Bonnicksen, V. Duffort, M. Liu, Z. Rong, K.A. Persson, G. Ceder, L.F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2273-2277.
- [13] Z. Zhao-Karger, X. Zhao, O. Fuhr, M. Fichtner, *RSC Advances*. 3 (2013) 16330-16335.
- [14] Z. Zhao-Karger, X. Zhao, D. Wang, T. Diemant, R.J. Behm, M. Fichtner, *Adv. Energy Mater.* 5 (2014) 1401155.
- [15] P. Saha, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, P.N. Kumta, *Prog. Mater. Sci.* 66 (2014) 1-86.
- [16] P. Canepa, G. Sai Gautam, D.C. Hannah, R. Malik, M. Liu, K.G. Gallagher, K.A. Persson, G. Ceder, *Chem. Rev.* 117 (2017) 4287-4341.
- [17] E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *Chem. Mater.* 22 (2010) 860-868.
- [18] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach, *J Electroanal Chem.* 466 (1999) 203-217.

- [19] I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, D. Aurbach, *Langmuir*. (2017).
- [20] O. Mizrahi, N. Amir, E. Pollak, O. Chusid, V. Marks, H. Gottlieb, L. Larush, E. Zinigrad, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A103-A109.
- [21] C.J. Barile, E.C. Barile, K.R. Zavadil, R.G. Nuzzo, A.A. Gewirth, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 27623-27630.
- [22] I. Shterenberg, M. Salama, H.D. Yoo, Y. Gofer, J. Park, Y. Sun, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A7118-A7128.
- [23] A.J. Crowe, K.K. Stringham, B.M. Bartlett, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 23060-23065.
- [24] J.T. Herb, C.A. Nist-Lund, C.B. Arnold, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 1227-1232.
- [25] Z. Zhao-Karger, M.E.G. Bardaji, O. Fuhrbc, M. Fichtner, *Mater. Chem. A*. 5 (2017) 10815-10820.
- [26] K.A. See, K.W. Chapman, L. Zhu, K.M. Wiaderek, O.J. Borkiewicz, C.J. Barile, P.J. Chupas, A.A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 328-337.
- [27] R. Mohtadi, F. Mizuno, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 1291-1311.
- [28] S. Yagi, A. Tanaka, Y. Ichikawa, T. Ichitsubo, E. Matsubara, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) C83-C88.
- [29] R. Mohtadi, M. Matsui, T.S. Arthur, S. Hwang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 9780-9783.
- [30] O. Tutusaus, R. Mohtadi, T.S. Arthur, F. Mizuno, E.G. Nelson, Y.V. Sevryugina, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 7900-7904.
- [31] A. Benmayza, M. Ramanathan, N. Singh, F. Mizuno, J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1630-A1635.
- [32] Y. Shao, M. Gu, X. Li, Z. Nie, P. Zuo, G. Li, T. Liu, J. Xiao, Y. Cheng, C. Wang, *Nano Lett.* 14 (2013) 255-260.
- [33] N. Singh, T.S. Arthur, C. Ling, M. Matsui, F. Mizuno, *Chem. Commun.* 49 (2013) 149-151.
- [34] F. Murgia, E.T. Weldekidan, L. Stievano, L. Monconduit, R. Berthelot, *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 56-59.
- [35] F. Murgia, L. Monconduit, L. Stievano, R. Berthelot, *Electrochim. Acta.* 209 (2016) 730-736.
- [36] K. Periyapperuma, T.T. Tran, M. Purcell, M. Obrovac, *Electrochim. Acta.* 165 (2015) 162-165.

-
- [37] D. Linden, Basic Concepts, in: D. Linden, T.B. Reddy, (Eds.), Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 2002, pp. 20-35.
- [38] E. Levi, E. Lancry, A. Mitelman, D. Aurbach, G. Ceder, D. Morgan, O. Isnard, Chem. Mater. 18 (2006) 5492-5503.
- [39] E. Levi, M. Levi, O. Chasid, D. Aurbach, J. Electroceram. 22 (2009) 13-19.
- [40] E. Levi, A. Mitelman, D. Aurbach, M. Brunelli, Chem. Mater. 19 (2007) 5131-5142.
- [41] R.F. Koontz, R.D. Lucero, Magnesium water-activated batteries, in: D. Linden, T.B. Reddy, (Eds.), Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 2002, pp. 468-494.
- [42] M. Huppmann. Characterization of deformation mechanisms of the hot extruded magnesium alloys AZ31 and ME21 under monotonic and cyclic loading conditions, Ph.D. Thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany, 2011.
- [43] J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 857.
- [44] E. Meza García. Influence of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Zn based alloys, Ph.D. Thesis, Technische Universität Berlin, Berlin, Germany, 2010.
- [45] A. Blake, C. Cáceres, Mater. Sci. Eng. A. 483 (2008) 161-163.
- [46] C.H. Cáceres, A. Blake, Phys. Stat. Sol. 194 (2002) 147-158.
- [47] N. Stanford, D. Atwell, M.R. Barnett, Acta Mater. 58 (2010) 6773-6783.
- [48] H. Yan, R. Chen, E. Han, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 3317-3322.
- [49] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of electrochemical deposition, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2006, pp. 373.
- [50] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. Peter, J. Robinson, Instrumental methods in electrochemistry, 1st ed., Woodhead Publishing, 2001, pp. 442.
- [51] N. Kanani, Electroplating: basic principles, processes and practice, 1st ed., Elsevier Science, Oxford, UK, 2004, pp. 354.
- [52] B.R. Scharifker, J. Mostany, Electrochemical Nucleation and Growth, in: J. Wiley, (Ed.), Encyclopedia of Electrochemistry, 1st ed., Wiley-VCH Verlag, Published Online, 2007, pp. 512-539.
- [53] M. Fleischmann, H. Thirsk, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 71-95.
- [54] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879-889.
- [55] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225-239.

- [56] M.E. Hyde, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 1-12.
- [57] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103-1112.
- [58] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212-224.
- [59] D.J. Wetzal, M.A. Malone, A.A. Gewirth, R.G. Nuzzo, *Electrochim. Acta.* 229 (2017) 112-120.
- [60] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001, pp. 864.
- [61] D.A. Brownson, C.E. Banks, *The handbook of graphene electrochemistry*, 1st ed., Springer, London, 2014, pp. 201.
- [62] H. Ohno, *Electrochemical aspects of ionic liquids*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 504.
- [63] C.B. Bucur, T. Gregory, A.G. Oliver, J. Muldoon, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3578-3591.
- [64] P. Zheng, X. Meng, J. Wu, Z. Liu, *Int. J. Thermophys.* 29 (2008) 1244-1256.
- [65] M.M. Avedesian, H. Baker, *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio, 1999, pp. 350.
- [66] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, *Electrodeposition from ionic liquids*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2008, pp. 410.
- [67] D.B.G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 8351-8354.
- [68] Sarah M. *Tips and Tricks for the Lab: Growing Crystals*. Available at: http://www.chemistryviews.org/details/education/2532131/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_1.html. Accessed 14/02, 2018.
- [69] T.J. Bruno, P.D. Svoronos, *CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2005, pp. 240.
- [70] J. Akitt, J.M. Elders, *J. Magn. Reson.* 63 (1985) 587-589.
- [71] S. Tang, H. Zhao, *RSC Advances.* 4 (2014) 11251-11287.
- [72] S. Blumberg, S.F. Martin, *Tetrahedron Lett.* 56 (2015) 3674-3678.
- [73] H. Beckert, E. Fanghänel, W. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwetlick, *Organikum*, 22nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [74] L.J. Westrum, *Cheminform.* 35 (2004).
- [75] A. Kadam, M. Nguyen, M. Kopach, P. Richardson, F. Gallou, Z. Wan, W. Zhang, *Green Chem.* 15 (2013) 1880-1888.

-
- [76] Y. Cheng, R.M. Stolley, K.S. Han, Y. Shao, B.W. Arey, N.M. Washton, K.T. Mueller, M.L. Helm, V.L. Sprenkle, J. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 13307-13314.
- [77] C. Liao, N. Sa, B. Key, A.K. Burrell, L. Cheng, L.A. Curtiss, J.T. Vaughey, J. Woo, L. Hu, B. Pan, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6082-6087.
- [78] A. Massey, A. Park, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 245-250.
- [79] T. Beringhelli, D. Donghi, D. Maggioni, G. D'Alfonso, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2292-2313.
- [80] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* 121 (2009) 7580-7583.
- [81] A.E. Ashley, T.J. Herrington, G.G. Wildgoose, H. Zaher, A.L. Thompson, N.H. Rees, T. Krämer, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14727-14740.
- [82] J.D. Kennedy, Boron, in: J. Mason, (Ed.), *Multinuclear NMR*, 1st ed., Plenum Press, New York, 1987, pp. 221-258.
- [83] T. Beringhelli, D. Donghi, D. Maggioni, G. D'Alfonso, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 2292-2313.
- [84] J. Tian, S. Wang, Y. Feng, J. Li, S. Collins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 144 (1999) 137-150.
- [85] G.R. Fulmer, A.J. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, K.I. Goldberg, *Organometallics*. 29 (2010) 2176-2179.
- [86] T. Beringhelli, D. Maggioni, G. D'Alfonso, *Organometallics*. 20 (2001) 4927-4938.
- [87] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Organometallics*. 23 (2004) 5493-5502.
- [88] Y. Zhang, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3886-3889.
- [89] Y. Zhang, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3889-3893.
- [90] R. Burrows, B. Crowe, *J. Appl. Polym. Sci.* 6 (1962) 465-473.
- [91] H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, *Angew. Chem.* 72 (1960) 927-934.
- [92] J. Muldoon, C.B. Bucur, A.G. Oliver, T. Sugimoto, M. Matsui, H.S. Kim, G.D. Allred, J. Zajicek, Y. Kotani, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5941-5950.
- [93] S. Ha, Y. Lee, S.W. Woo, B. Koo, J. Kim, J. Cho, K.T. Lee, N. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 4063-4073.
- [94] R.E. Jilek, D. Eaglesham, R.E. Doe, A. Gmitter, Non-aqueous electrolyte for rechargeable magnesium ion cell. 14/143.898 (2014).
- [95] N. Sa, B. Pan, A. Saha-Shah, A.A. Hubaud, J.T. Vaughey, L.A. Baker, C. Liao, A.K. Burrell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 16002-16008.

- [96] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, 1st ed., Springer, Berlin, 2013, pp. 436.
- [97] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.* 13 (1994) 42-44.
- [98] G. Gritzner, J. Kůta, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 869-873.
- [99] G. Gritzner, *J. Mol. Liq.* 156 (2010) 103-108.
- [100] A.J. Bard, E. Garcia, S. Kukhareenko, V.V. Strelets, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3528-3531.
- [101] N. Wiberg, E. Wiberg, A. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed., Walter de Gruyter, Berlin, 2007, pp. 2149.
- [102] E. Lancry, E. Levi, A. Mitelman, S. Malovany, D. Aurbach, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1879-1882.
- [103] E. Lancry, E. Levi, Y. Gofer, M. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2832-2838.
- [104] J. Muldoon, C.B. Bucur, T. Gregory, *Angew. Chem. Int. Ed.* 129 (2017) 12232-12253.
- [105] A. Benmayza, M. Ramanathan, T.S. Arthur, M. Matsui, F. Mizuno, J. Guo, P. Glans, J. Prakash, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 26881-26888.
- [106] N. Liu, L. Wang, Y. Wu, L. Wang, *Int. J. Mod. Phys. B.* 23 (2009) 838-842.
- [107] H. Oettel, H. Schumann, *Metallografie: mit einer Einführung in die Keramografie*, 15th ed., WILEY-VCH, Weinheim, 2011, pp. 950.
- [108] R. Bürgel, H.J. Maier, T. Niendorf, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, 5th ed., Springer, Wiesbaden, 2015, pp. 526.
- [109] D. Aurbach, G.S. Suresh, E. Levi, A. Mitelman, O. Mizrahi, O. Chusid, M. Brunelli, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4260-4267.
- [110] Y. Vestfried, O. Chusid, Y. Goffer, P. Aped, D. Aurbach, *Organometallics.* 26 (2007) 3130-3137.
- [111] N. Pour, Y. Gofer, D.T. Major, D. Aurbach, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6270-6278.
- [112] C.C. Alves, T.B. Campos, W.A. Alves, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 1085-1088.
- [113] M. Salama, I. Shterenberg, L. JW Shimon, K. Keinan-Adamsky, M. Afri, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 24909-24918.
- [114] T. Liu, Y. Shao, G. Li, M. Gu, J. Hu, S. Xu, Z. Nie, X. Chen, C. Wang, J. Liu, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 3430-3438.
- [115] A.P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W.O. Karim, K.S. Ryder, *Prog. Nat. Sci.* 25 (2015) 595-602.

-
- [116] J. Luo, S. He, T.L. Liu, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 1197-1202.
- [117] L.C. Merrill, J.L. Schaefer, *Langmuir.* 33 (2017) 9426-9433.
- [118] H. Nöth, R. Rurländer, P. Wolfgardt, *Z. Naturforsch. B.* 37 (1982) 29-37.
- [119] P. Hewavitharanage, E.O. Danilov, D.C. Neckers, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 10653-10659.
- [120] D. Burkey, A. Cooksy, L. Heizer. Available at: <http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/>. Accessed 05/17, 2016.
- [121] D. Brouillette, D.E. Irish, N.J. Taylor, G. Perron, M. Odziemkowski, J.E. Desnoyers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 6063-6071.
- [122] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. Lassegues, J. Grondin, L. Servant, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 102 (1998) 3249-3258.
- [123] M. Salama, I. Shterenberg, L. JW Shimon, K. Keinan-Adamsky, M. Afri, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 24909-24918.
- [124] S. He, J. Luo, T.L. Liu, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 12718-12722.
- [125] J.G. Connell, B. Genorio, P.P. Lopes, D. Strmcnik, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8268-8277.
- [126] A.L. Lipson, S. Han, B. Pan, K.A. See, A.A. Gewirth, C. Liao, J.T. Vaughey, B.J. Ingram, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2253-A2257.
- [127] A. M. B. Correa. Effect of solute elements on the lattice parameters of magnesium, ME, McGill University, Montreal, Canada, 2006.
- [128] L. Yang, Y. Huang, F. Feyerabend, R. Willumeit, K.U. Kainer, N. Hort, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 13 (2012) 36-44.
- [129] S. Miura, S. Yamamoto, K. Ohkubo, T. Mohri, *Mater. Sci. Forum.* 350 (2000) 183-190.
- [130] S. Feliu, A. Pardo, M. Merino, A. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 4102-4108.
- [131] J. Kim, S. Koo, *Corrosion.* 56 (2000) 380-388.
- [132] F. Bertasi, F. Sepehr, G. Pagot, S.J. Paddison, V. Di Noto, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 4860-4865.
- [133] P. Canepa, S. Jayaraman, L. Cheng, N.N. Rajput, W.D. Richards, G.S. Gautam, L.A. Curtiss, K.A. Persson, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3718-3730.
- [134] C.J. Barile, R. Spatney, K.R. Zavadil, A.A. Gewirth, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 10694-10699.

[135] D.J. Wetzel, M.A. Malone, R.T. Haasch, Y. Meng, H. Vieker, N.T. Hahn, A. Golzhauser, J. Zuo, K.R. Zavadil, A.A. Gewirth, *Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 18406-18414.

[136] D. Aurbach, M. Moshkovich, A. Schechter, R. Turgeman, *Electrochem. Solid State Lett.* 3 (2000) 31-34.

[137] D. Höche, C. Blawert, S.V. Lamaka, N. Scharnagl, C. Mendis, M.L. Zheludkevich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1279-1291.

[138] A. Südholz, N. Kirkland, R. Buchheit, N. Birbilis, *ECS Solid State Let.* 14 (2011) C5-C7.

8 Anhang

Anhang 1: Metallische Verunreinigungen des Reinformmagnesiums von Goodfellow.

Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Zn
0.01	<0.005	<0.005	0.03	<0.005	0.01	0.01

Anhang 2: Daten der Einkristallstrukturen.

Komplex	[Mg ₂ (μ-Cl) ₃ ·6THF] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₃ Ph] ⁻ ·THF	[Mg ₂ (μ-OB(Ph ₃) ₂) ₂ ·4THF]	[MgCl ₂ ·Diglyme] ₂
Summenformel	C ₅₂ H ₆₁ BCl ₃ F ₁₅ Mg ₂ O ₇	C ₅₂ H ₆₂ B ₂ Mg ₂ O ₆	C ₆ H ₁₄ Cl ₂ MgO ₃
Molekülmasse / g mol ⁻¹	1248,8	853,3	229,4
λ(Mo K _α) / Å	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	Pbca	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Temperatur / K	100(2)	100(2)	100(2)
a / Å	17,1165(6)	10,3609(8)	10,2918(4)
b / Å	18,7948(6)	11,0893(9)	7,5545(3)
c / Å	34,7799(11)	11,5206(9)	14,2474(5)
α / °	90	94,623(4)	90
β / °	90	104,529(4)	110,505(2)
γ / °	90	114,275(4)	90
Volumen / Å ³	11188.7(6)	1142,44(16)	1037,54
Z	8	1	4
μ / mm ⁻¹	0,286	0,103	0,654
ρ _{berechnet} / g cm ⁻³	1,483	1,240	1,468
Anz. gemessener Reflexe	109558	18415	34014
Anz. eindeutiger Reflexe	13469	4907	2270
R _{int}	0,0882	0,0497	0,0312
R ₁	0,1049	0,0674	0,0184
wR ₂	0,1639	0,1168	0,0458
R ₁ (I > 2σ(I))	0,0750	0,0481	0,0177
wR ₂ (I > 2σ(I))	0,1522	0,1079	0,0455
Anpassungsgüte S	1,129	1,044	1,157
Verbleibende Elektronendichte (max./min.) / e ⁻ Å ⁻³	0,842 / -0,395	0,440 / -0,302	0,308 / -0,182

Anhang 2: Daten der Einkristallstrukturen. Fortsetzung.

Komplex	[MgCl ₂ ·Diglyme] ₂	[Al ₂ (μ-(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ -1:2κO ¹ ,1κO ²))(μ-(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃ -1:2κO ¹ ,2κO ²))-Cl ₂ -1κCl,2κCl-(HMDS) ₂ -1κHMDS, 2κHMDS]
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₄ Mg ₂ O ₆	C ₁₈ H ₅₀ Al ₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ Si ₄
Molekülmasse / g mol ⁻¹	458,8	595,8
λ(Mo K _α) / Å	0,71073	0,71073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pca2 ₁
Temperatur / K	100(2)	100(2)
a / Å	10,2889(3)	8,8368(14)
b / Å	7,5578(2)	14,744(3)
c / Å	14,2524(5)	25,038(5)
α / °	90	90
β / °	110,441(2)	90
γ / °	90	90
Volumen / Å ³	1038,5	3262,3(10)
Z	2	4
μ / mm ⁻¹	0,653	0,424
ρ _{berechnet} / g cm ⁻³	1,467	1,213
Anz. gemessener Reflexe	12603	3101
Anz. eindeutiger Reflexe	2507	3101
R _{int}	0,0301	N/A
R ₁	0,0233	0,1731
wR ₂	0,0550	0,4347
R ₁ (I > 2σ(I))	0,0207	0,1645
wR ₂ (I > 2σ(I))	0,0534	0,4232
Anpassungsgüte S	1,047	1,984
Verbleibende Elektronendichte (max./min.) / e ⁻ Å ³	0,381 / -0,242	4,148 / -1,822

Anhang 3: Vollständige Funkenspektrometeranalyse der Legierung Mg-1,63 %Zn.



LKR GmbH
Lamprechtshausenerstrasse 61
A- 5282 Ranshofen

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe
31.08.2016 16:11:40	Mg-01-M	Administrator	Unbekannt	

Auftragsnummer	Projekt. Nr.	Kunde	Proben Id-Nr.	Probenbezeichnung	Datum Probenentnahme
		Salar Magic		MgZn1,5	

Zeit Pr. Entnahme	Werkstoff	Werkstoff Bez.	Prüfer
			Wintersteiger

Referenzprobe

Meas.	Ag	Nd	Ce	Mn	Ca	Al	Pb
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0029	0,0073	0,0483	<0,0040
2	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0030	0,0072	0,0523	<0,0040
3	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0032	0,0064	0,0863	<0,0040
<x>	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0030	0,0070	0,0623	<0,0040

Meas.	Fe	Ni	Zr	Zn	Cu	Th	Be
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0050	0,0015	<0,00100	1,63	<0,00050	0,124	<0,00005
2	0,0035	<0,00100	<0,00100	1,63	0,0013	0,136	<0,00005
3	0,0031	<0,00100	<0,00100	1,63	0,0013	0,103	<0,00005
<x>	0,0039	0,0012	<0,00100	1,63	0,0010	0,121	<0,00005

Meas.	Cd	Sn	P	Si	La	Sr	Pr
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00020	<0,00100	<0,00050	0,0064	<0,00070	<0,00100	<0,0015
2	<0,00020	<0,00100	<0,00050	0,0049	<0,00070	<0,00100	<0,0015
3	<0,00020	<0,00100	<0,00050	0,0055	<0,00070	<0,00100	<0,0015
<x>	<0,00020	<0,00100	<0,00050	0,0056	<0,00070	<0,00100	<0,0015

Meas.	Na	Y	Mg
	%	%	%
1	>0,0020	0,0084	98,1
2	>0,0020	0,0090	98,1
3	>0,0020	0,0093	98,1
<x>	>0,0020	0,0089	98,1

Anhang 4: Vollständige Funkenspektrometeranalyse der Legierung Mg-1,02 %Zn-1,01 %Gd.



LKR GmbH
Lamprechtshausenerstrasse 61
A- 5282 Ranshofen

Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe		
31.08.2016 16:16:23	Mg-01-M	Administrator	Unbekannt			
Auftragsnummer	Projekt. Nr.	Kunde	Proben Id-Nr.	Probenbezeichnung	Datum Probenentnahme	
		Salar Magic		MgZn1 Gd1		
Zeit Pr. Entnahme	Werkstoff	Werkstoff Bez.	Prüfer			
			Wintersteiger			
Referenzprobe						

Meas.	Ag	Nd	Ce	Mn	Ca	Al	Pb
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0119	0,0050	0,0213	0,0076
2	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0119	0,0042	0,0348	0,0077
3	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0120	0,0044	0,0207	0,0075
<x>	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0119	0,0046	0,0256	0,0076

Meas.	Fe	Ni	Zr	Zn	Cu	Th	Be
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0059	0,0066	0,0015	1,02	0,00099	0,166	<0,00005
2	0,0062	0,0065	0,0016	1,03	<0,00050	0,156	<0,00005
3	0,0047	0,0057	0,0017	1,00	<0,00050	0,153	<0,00005
<x>	0,0056	0,0063	0,0016	1,02	0,00066	0,158	<0,00005

Meas.	Cd	Sn	P	Si	La	Sr	Pr
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00020	<0,00100	<0,00050	0,0192	<0,00070	<0,00100	0,0353
2	<0,00020	<0,00100	<0,00050	0,0179	<0,00070	<0,00100	0,0320
3	<0,00020	<0,00100	0,00077	0,0215	<0,00070	<0,00100	0,0309
<x>	<0,00020	<0,00100	0,00059	0,0196	<0,00070	<0,00100	0,0327

Meas.	Na	Y	Mg				
	%	%	%				
1	0,0012	0,0097	98,7				
2	0,00091	0,0087	98,7				
3	0,0011	<0,0050	98,7				
<x>	0,0011	0,0078	98,7				

Anhang 5: Vollständige Funkenspektrometeranalyse der Legierung Mg-1,55 %Gd.



LKR GmbH
Lamprechtshausenerstrasse 61
A- 5282 Ranshofen

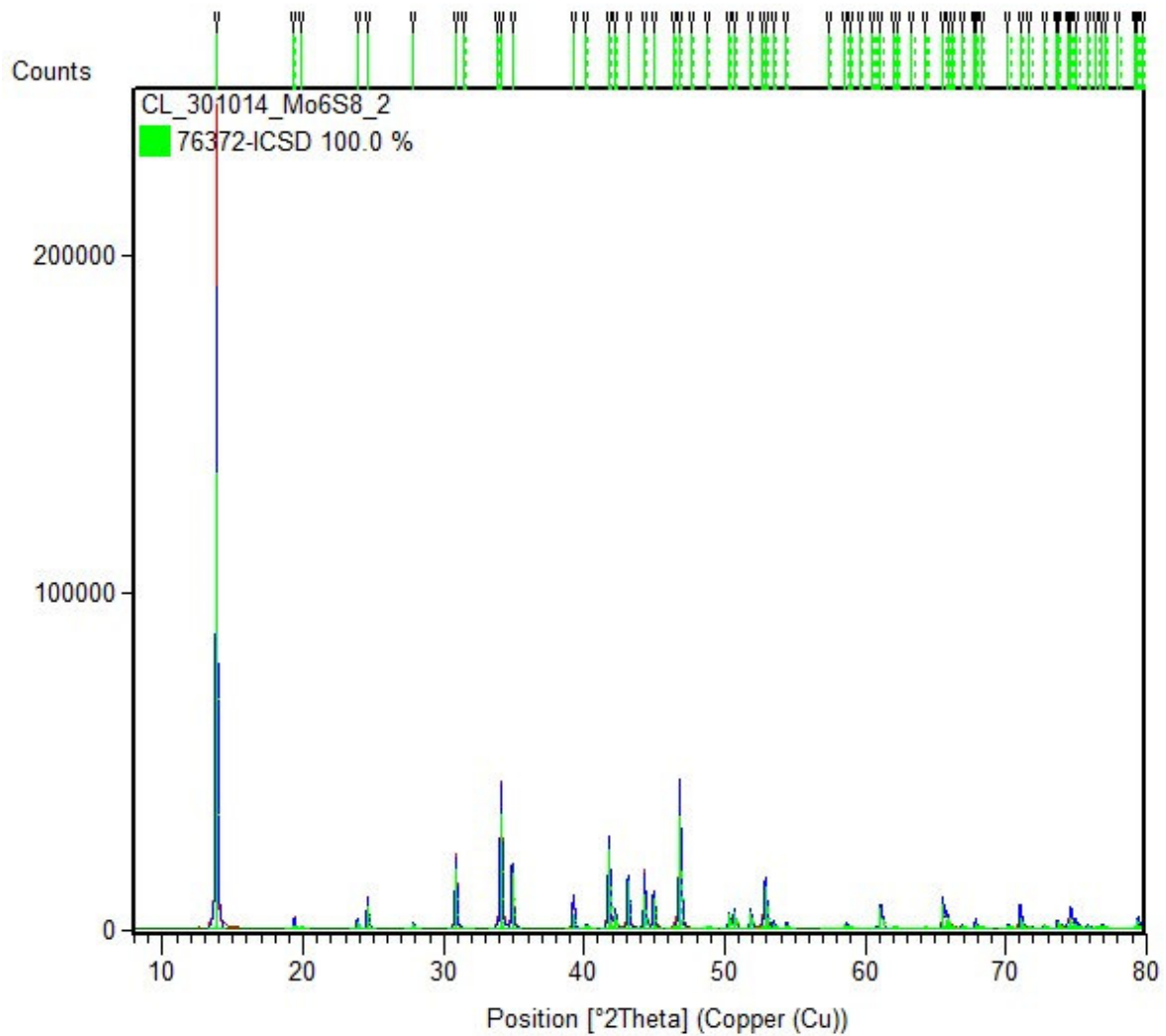
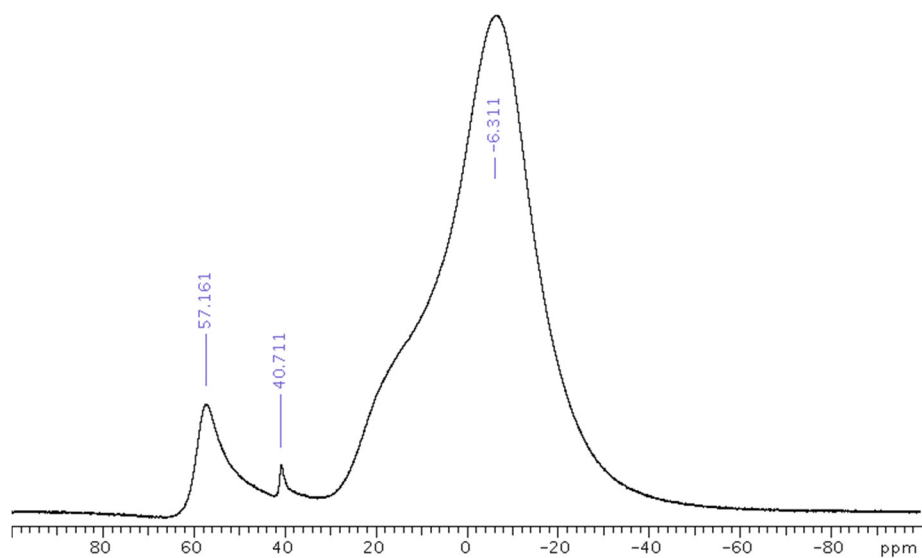
Analyse Datum	Analyseprogramm	Bediener	Probentyp	Probe			
31.08.2016 16:19:39	Mg-01-M	Administrator	Unbekannt				
Auftragsnummer	Projekt. Nr.	Kunde	Proben Id-Nr.	Probenbezeichnung	Datum Probenentnahme		
		Salar Magic		MgGd1,5			
Zeit Pr. Entnahme	Werkstoff	Werkstoff Bez.	Prüfer				
			Wintersteiger				
Referenzprobe							

Meas.	Ag	Nd	Ce	Mn	Ca	Al	Pb
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0112	0,0067	0,0173	0,0078
2	<0,00010	<0,0040	0,0045	0,0109	0,0059	0,0161	0,0096
3	<0,00010	<0,0040	<0,0040	0,0110	0,0061	0,0165	0,0086
<x>	<0,00010	<0,0040	0,0042	0,0110	0,0062	0,0166	0,0087

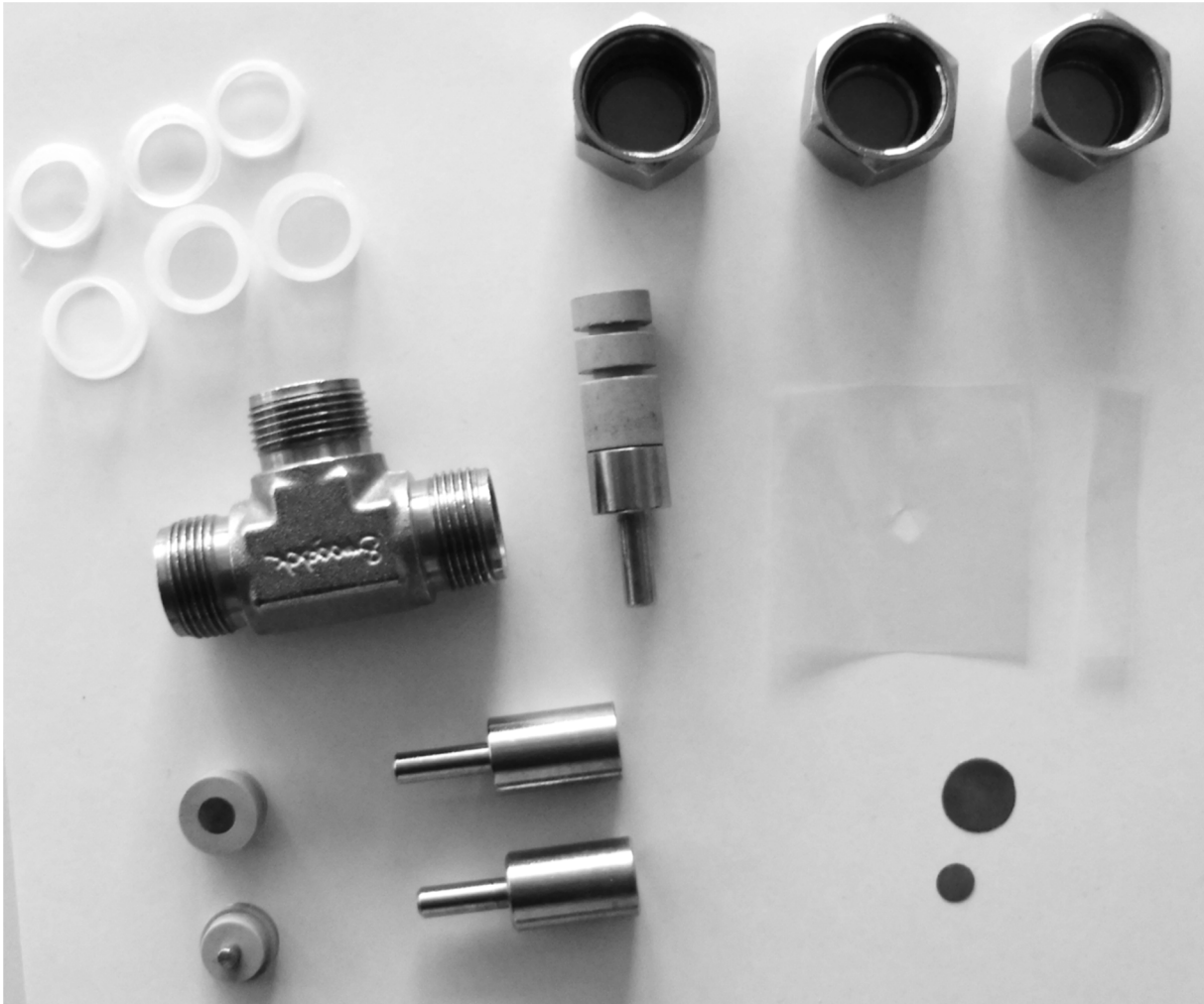
Meas.	Fe	Ni	Zr	Zn	Cu	Th	Be
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,0062	0,0090	0,0027	0,0092	0,00087	0,167	<0,00005
2	0,0059	0,0090	0,0024	0,0079	<0,00050	0,171	<0,00005
3	0,0058	0,0084	0,0018	0,0085	0,00060	0,191	<0,00005
<x>	0,0060	0,0088	0,0023	0,0086	0,00066	0,177	<0,00005

Meas.	Cd	Sn	P	Si	La	Sr	Pr
	%	%	%	%	%	%	%
1	<0,00020	<0,00100	0,00086	0,0143	<0,00070	<0,00100	0,0614
2	<0,00020	<0,00100	0,00055	0,0123	<0,00070	<0,00100	0,0604
3	<0,00020	<0,00100	<0,00050	0,0125	<0,00070	<0,00100	0,0558
<x>	<0,00020	<0,00100	0,00064	0,0130	<0,00070	<0,00100	0,0592

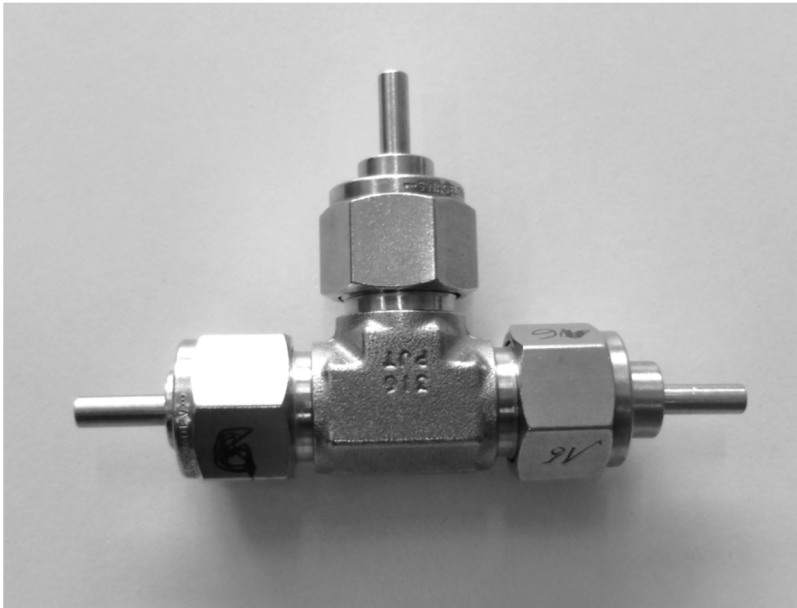
Meas.	Na	Y	Mg				
	%	%	%				
1	>0,0020	0,0088	99,7				
2	>0,0020	0,0079	99,7				
3	>0,0020	0,0062	99,7				
<x>	>0,0020	0,0076	99,7				

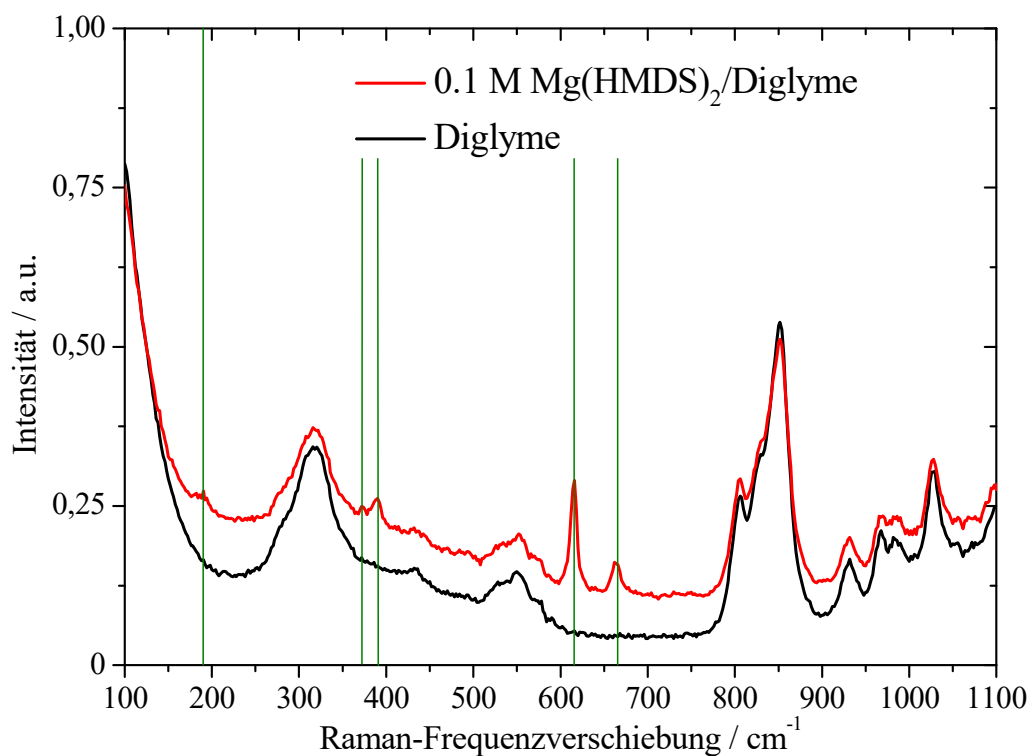
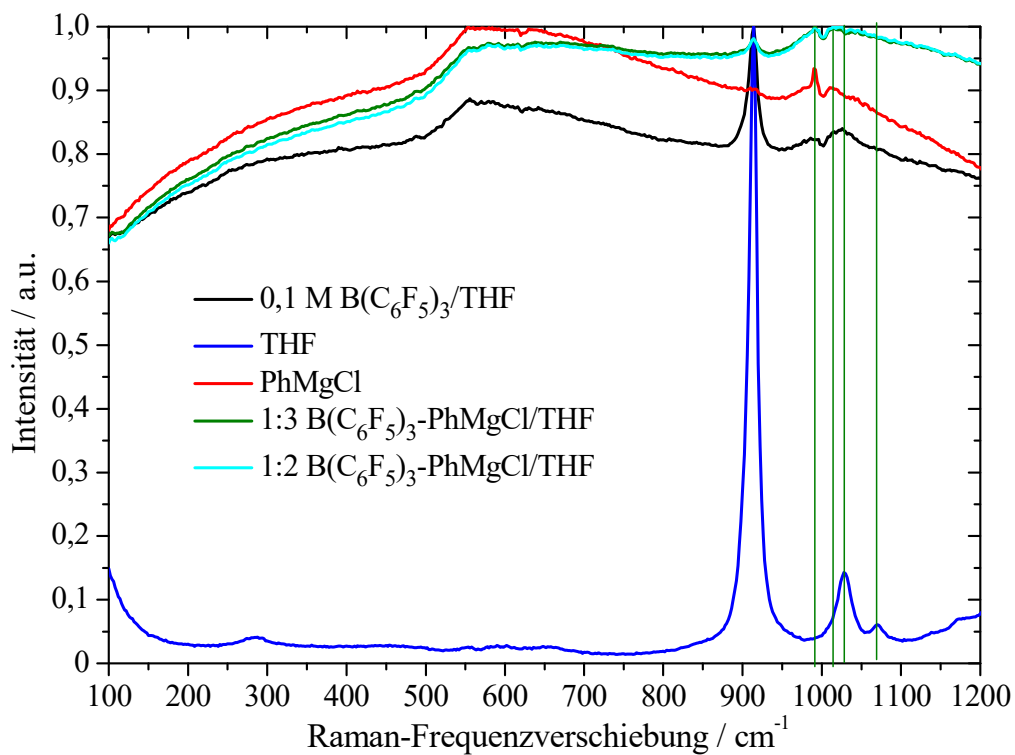
Anhang 6: Pulverdiffraktogramm der hergestellten Chevrel-Phase Mo_6S_8 im Vergleich zum ICSD-Standard.Anhang 7: ^{11}B -NMR-Spektrum des gereinigten $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CD_2Cl_2 in einem SiO_2 -Röhrchen.

Anhang 8: Einzelteile einer Swagelok®-Zelle inklusive Gegenelektrode und Referenzelektrode.

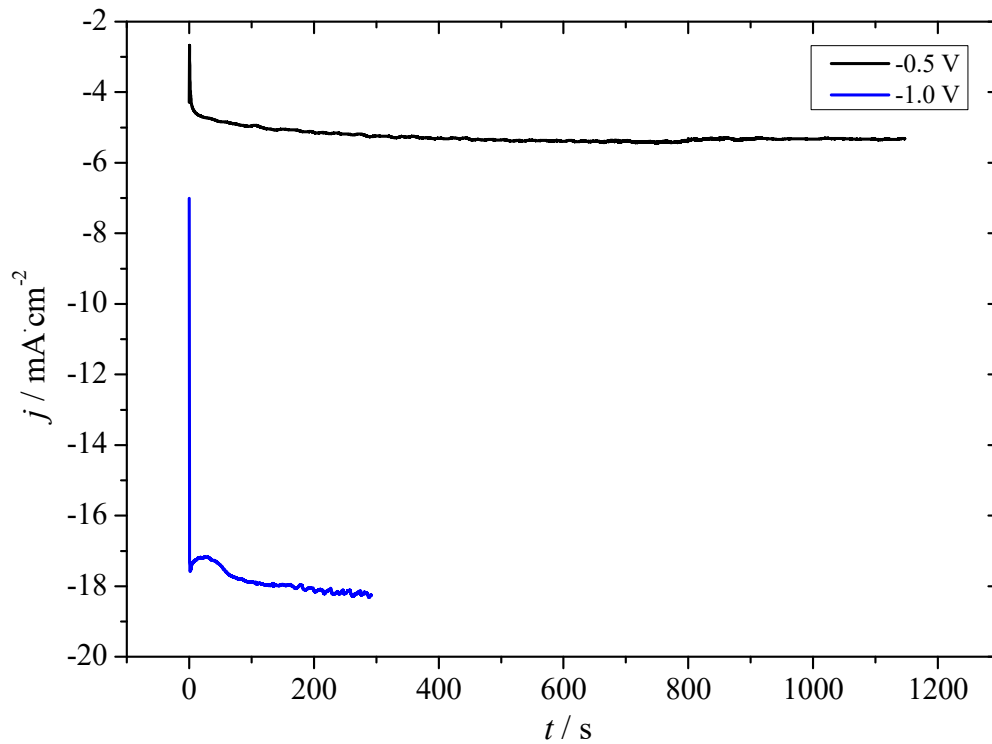


Anhang 9: Vollständig assemblierte Swagelok®-Zelle.

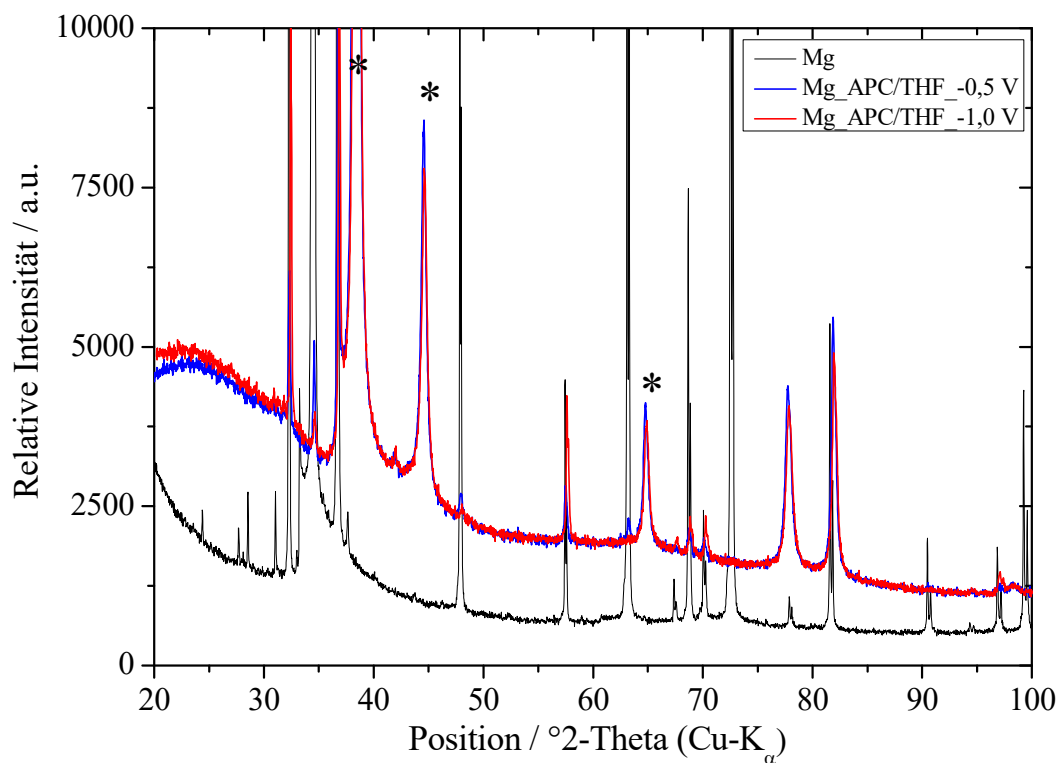


Anhang 10: Ramanspektren des 0,1 M $\text{Mg}(\text{HMDS})_2$ -Elektrolyten in Diglyme im Vergleich zum reinen Lösungsmittel Diglyme.Anhang 11: Ramanspektren des Borans $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, des 1:2 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3:\text{PhMgCl}/\text{THF}$ -Elektrolyten und des 1:3 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3:\text{PhMgCl}/\text{THF}$ -Elektrolyten im Vergleich zum reinen Lösungsmittel THF und zum Grignard PhMgCl/THF .

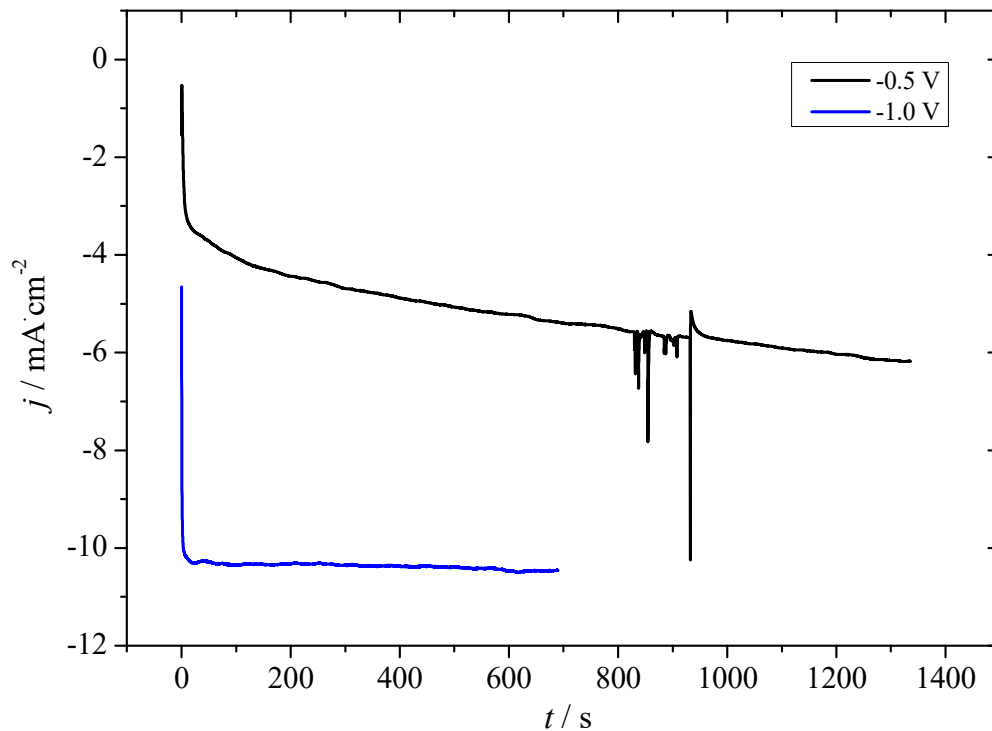
Anhang 12: Stromdichte-Zeit-Diagramme des 0,4 M APC/THF-Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen -0,5 V (schwarz) und -1 V (blau) bis zu einer Ladung von mind. 5 Coulomb. Arbeitselektrode: Objektträger mit Gold beschichtet. Gegen- und Referenzelektrode: Mg.



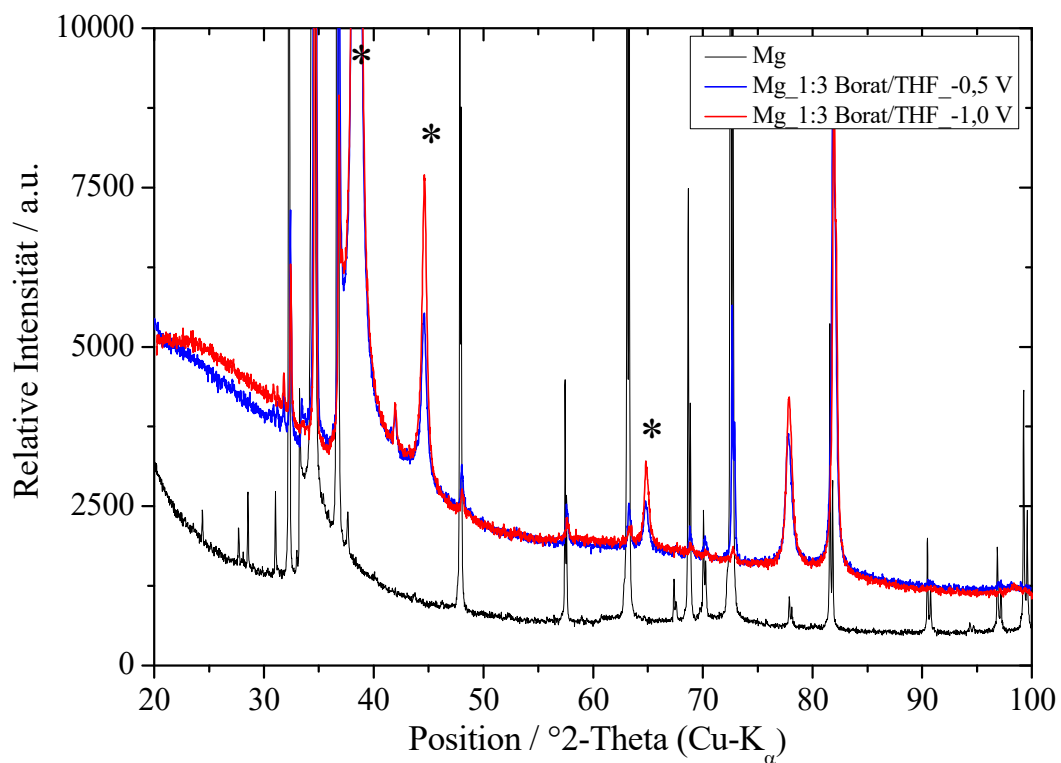
Anhang 13: Diffraktogramme von reinem Magnesium (schwarz) und der bei den Potentialen -0,5 V (blau) und -1,0 Volt (rot) aus dem 0,4 M APC/THF-Elektrolyten auf Gold abgeschiedenen Magnesiumschichten. (*markiert die Reflexe vom Goldsubstrat).



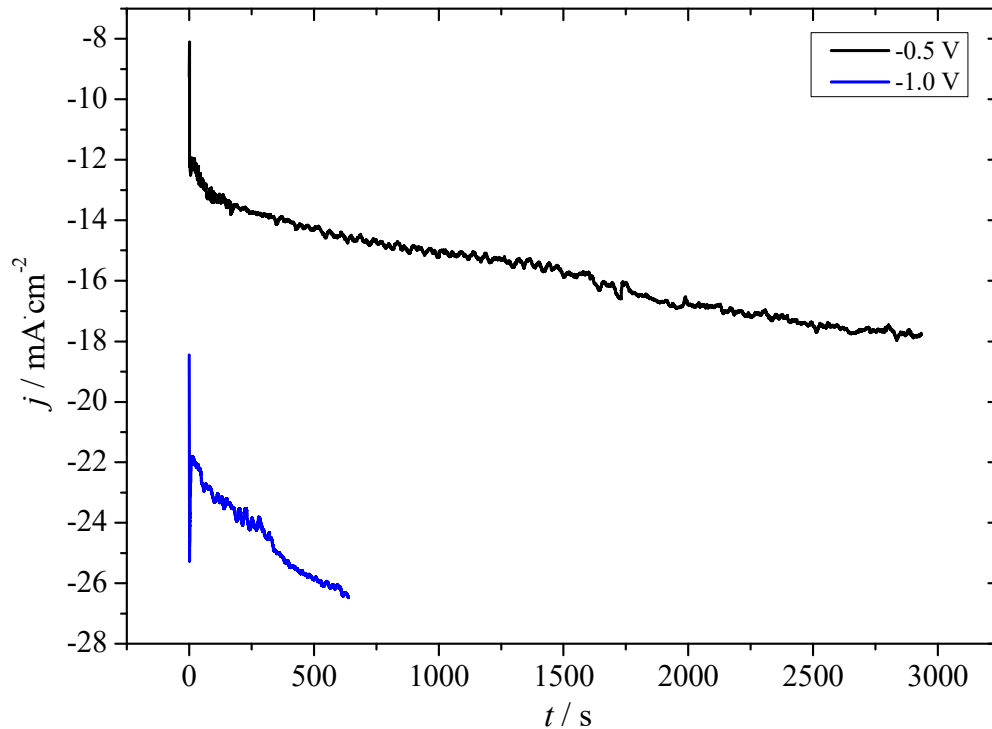
Anhang 14: Stromdichte-Zeit-Diagramme des 0,25 M 1:3 Borat/THF-Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen -0,5 V (schwarz) und -1 V (blau) bis zu einer Ladung von mind. 5 Coulomb. Arbeitselektrode: Objektträger mit Gold beschichtet. Gegen- und Referenzelektrode: Mg.



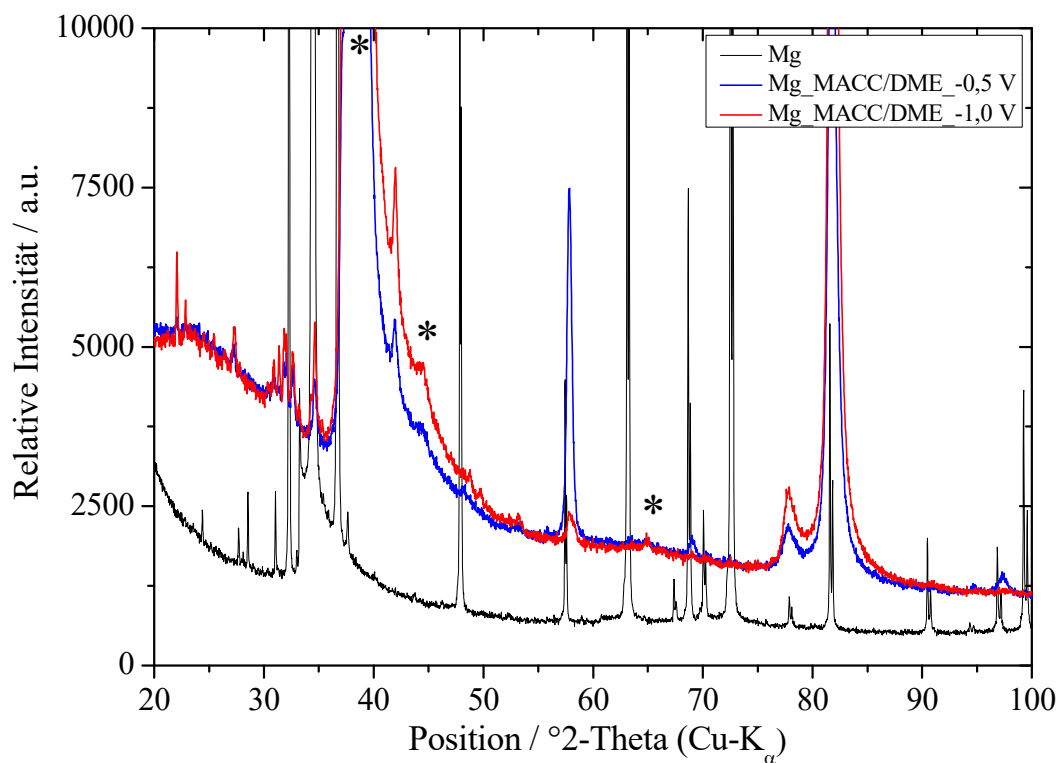
Anhang 15: Diffraktogramme von reinem Magnesium (schwarz) und der bei den Potentialen -0,5 V (blau) und -1,0 Volt (rot) aus dem 0,25 M 1:3 Borat/THF-Elektrolyten auf Gold abgeschiedenen Magnesiumschichten. (*markiert die Reflexe vom Goldsubstrat).



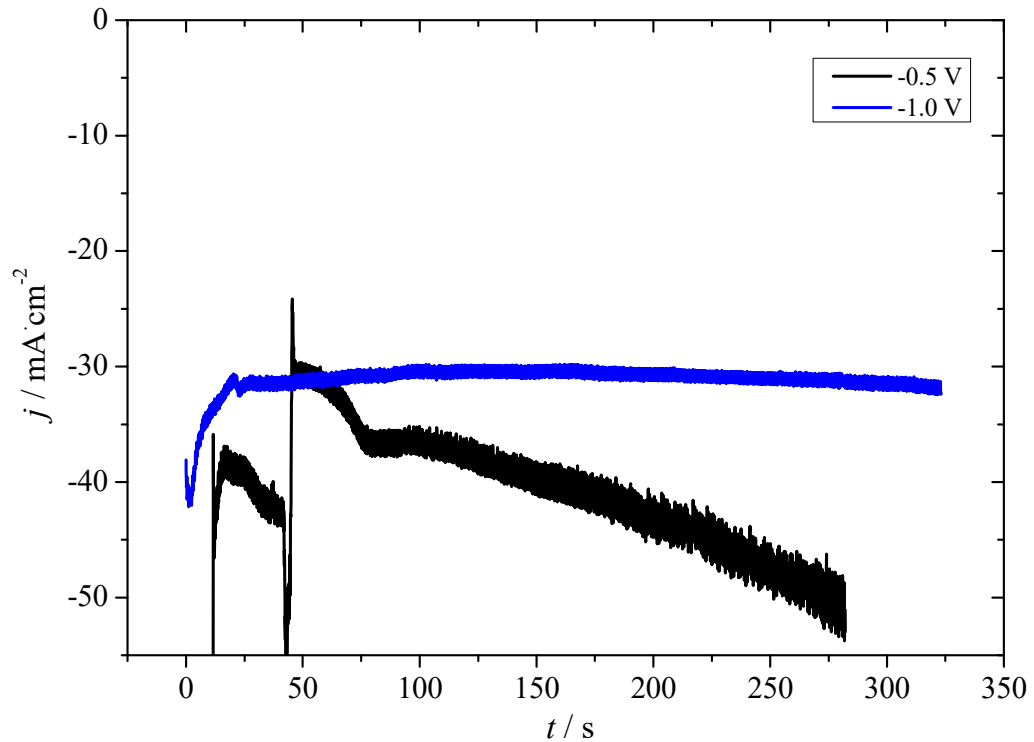
Anhang 16: Stromdichte-Zeit-Diagramme des 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen -0,5 V (schwarz) und -1 V (blau) bis zu einer Ladung von mind. 5 Coulomb. Arbeitselektrode: Objektträger mit Gold beschichtet. Gegen- und Referenzelektrode: Mg.



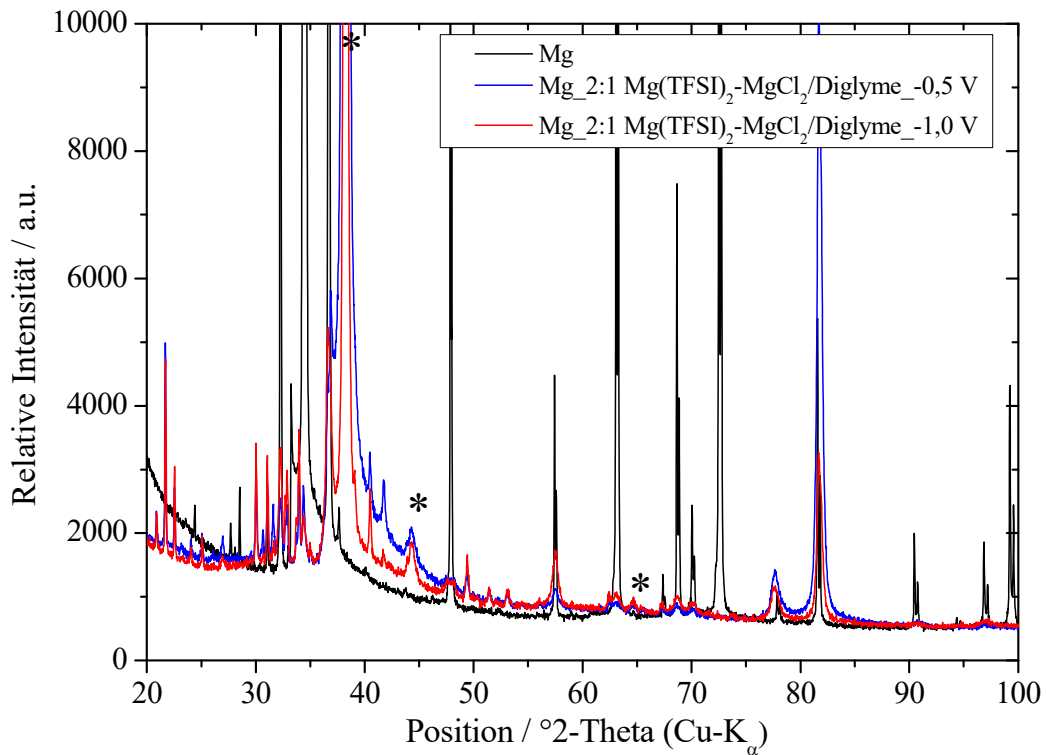
Anhang 17: Diffraktogramme von reinem Magnesium (schwarz) und der bei den Potentialen -0,5 V (blau) und -1,0 Volt (rot) aus dem 0,4 M MACC/DME-Elektrolyten auf Gold abgeschiedenen Magnesiumschichten. (*markiert die Reflexe vom Goldsubstrat).



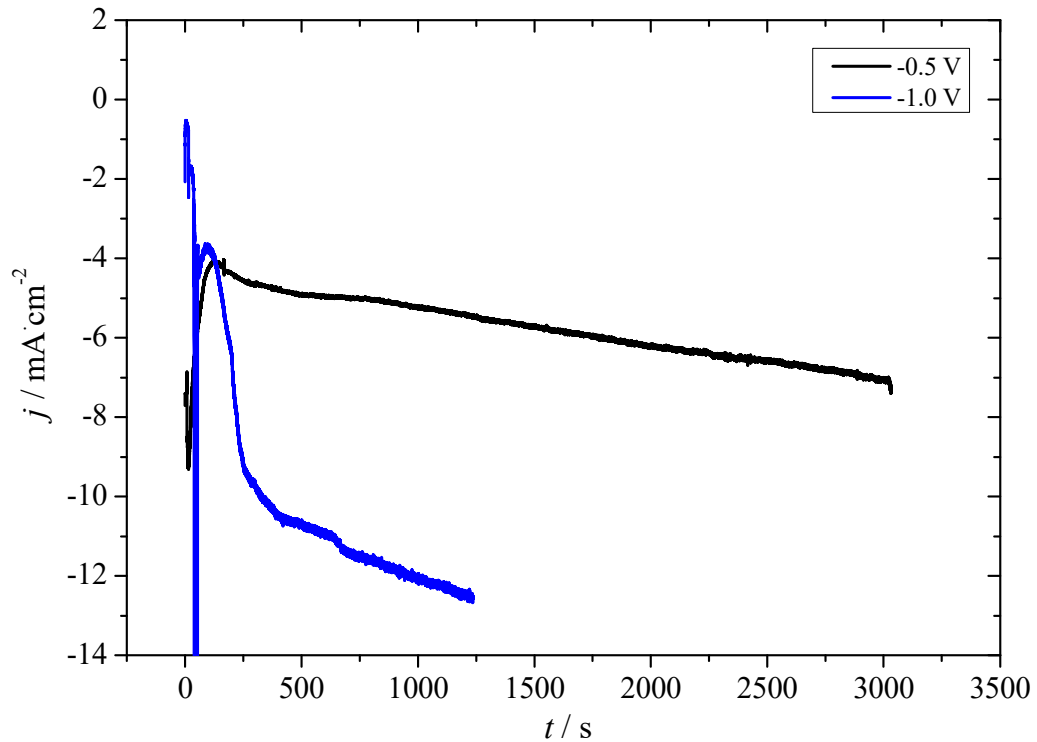
Anhang 18: Stromdichte-Zeit-Diagramme des 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂-Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen -0,5 V mit 200 Ohm iR_u -Kompensation (schwarz) und -1 V mit 20 Ohm iR_u -Kompensation (blau) bis zu einer Ladung von mind. 5 Coulomb. Arbeitselektrode: Objektträger mit Gold beschichtet. Gegen- und Referenzelektrode: Mg.



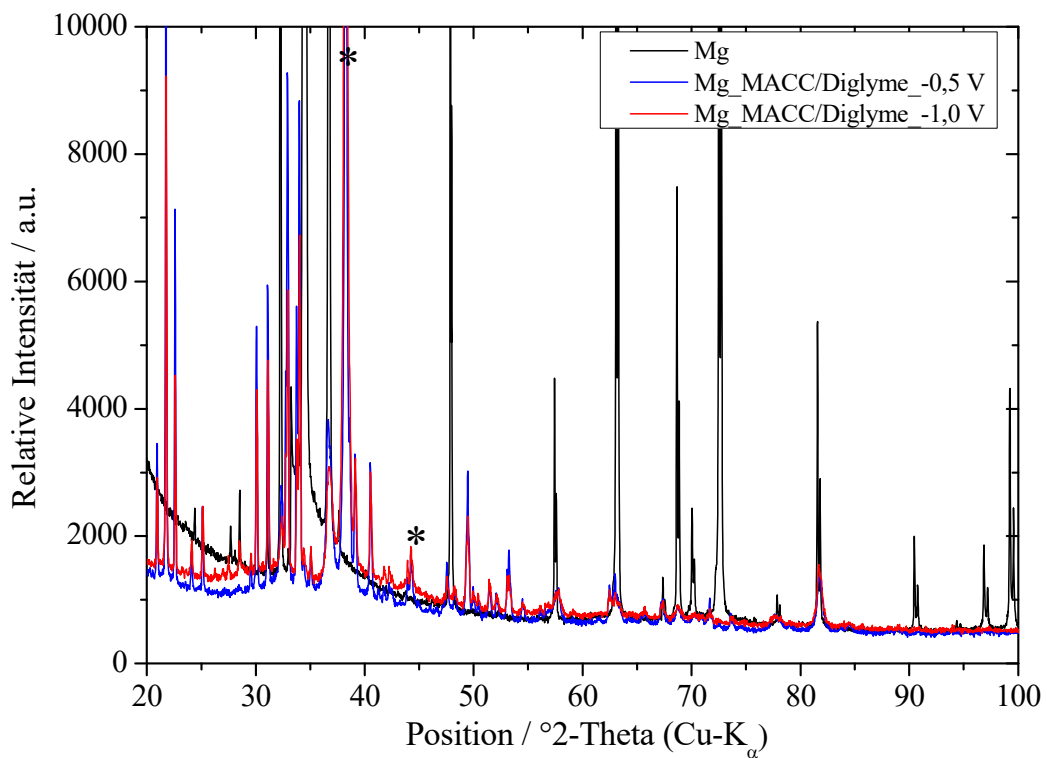
Anhang 19: Diffraktogramme von reinem Magnesium (schwarz) und der bei den Potentialen -0,5 V mit 200 Ohm iR_u -Kompensation (blau) und -1,0 Volt mit 20 Ohm iR_u -Kompensation (rot) aus dem 0,5 M 2:1 Mg(TFSI)₂-MgCl₂-Elektrolyten auf Gold abgeschiedenen Magnesiumschichten. (*markiert die Reflexe vom Goldsubstrat).



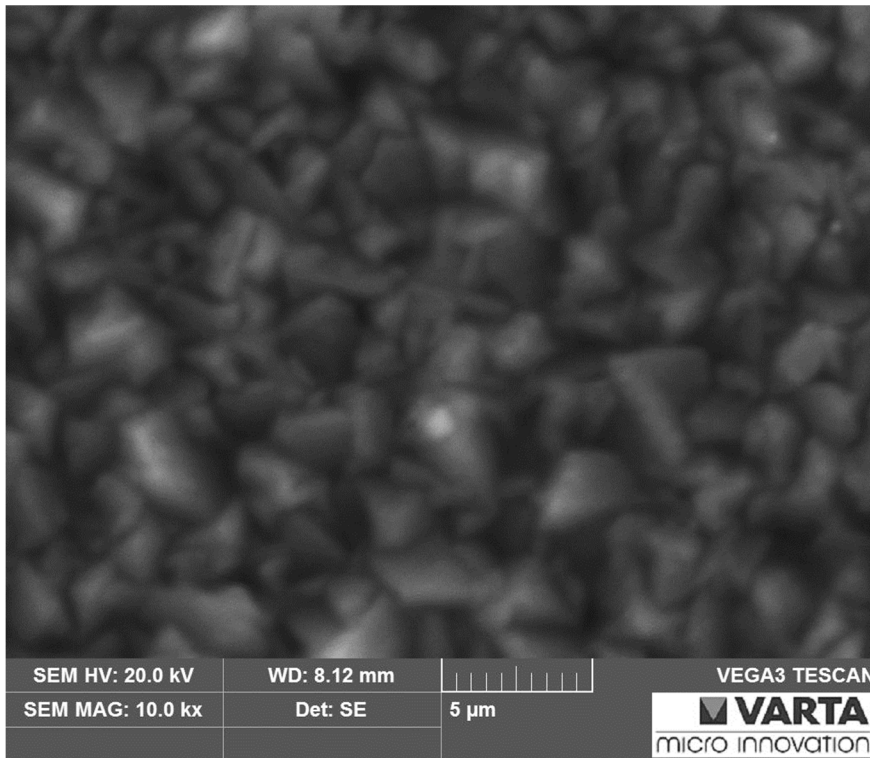
Anhang 20: Stromdichte-Zeit-Diagramme des 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten bei den Abscheidepotentialen -0,5 V mit 400 Ohm iR_u -Kompensation (schwarz) und -1 V mit 200 Ohm iR_u -Kompensation (blau) bis zu einer Ladung von mind. 5 Coulomb. Arbeitselektrode: Objektträger mit Gold beschichtet. Gegen- und Referenzelektrode: Mg.



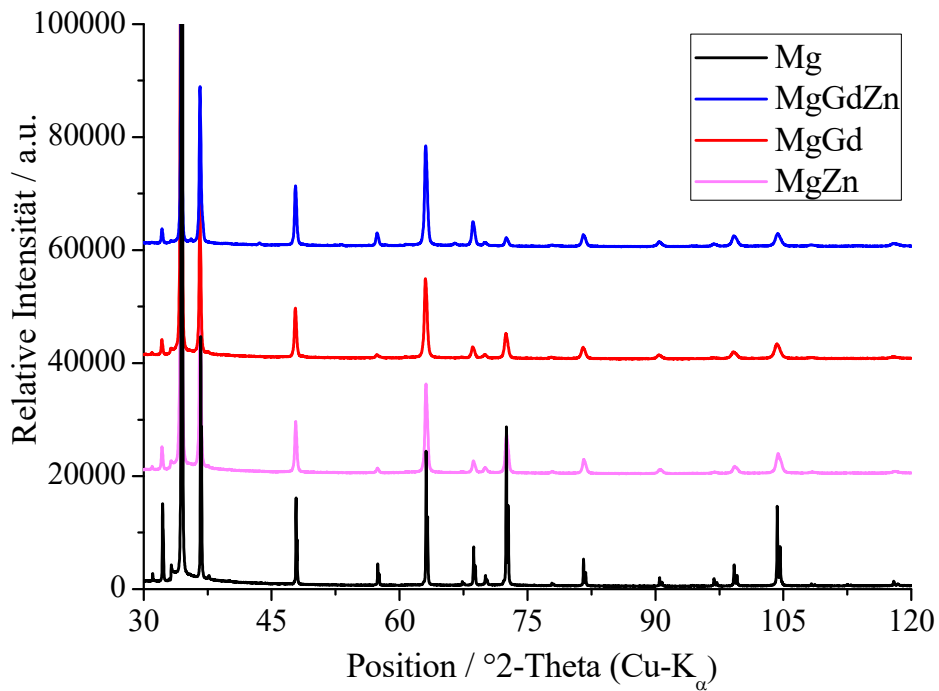
Anhang 21: Diffraktogramme von reinem Magnesium (schwarz) und der bei den Potentialen -0,5 V mit 400 Ohm iR_u -Kompensation (blau) und -1,0 Volt mit 200 Ohm iR_u -Kompensation (rot) aus dem 0,4 M MACC/Diglyme-Elektrolyten auf Gold abgeschiedenen Magnesiumschichten. (*markiert die Reflexe vom Goldsubstrat).



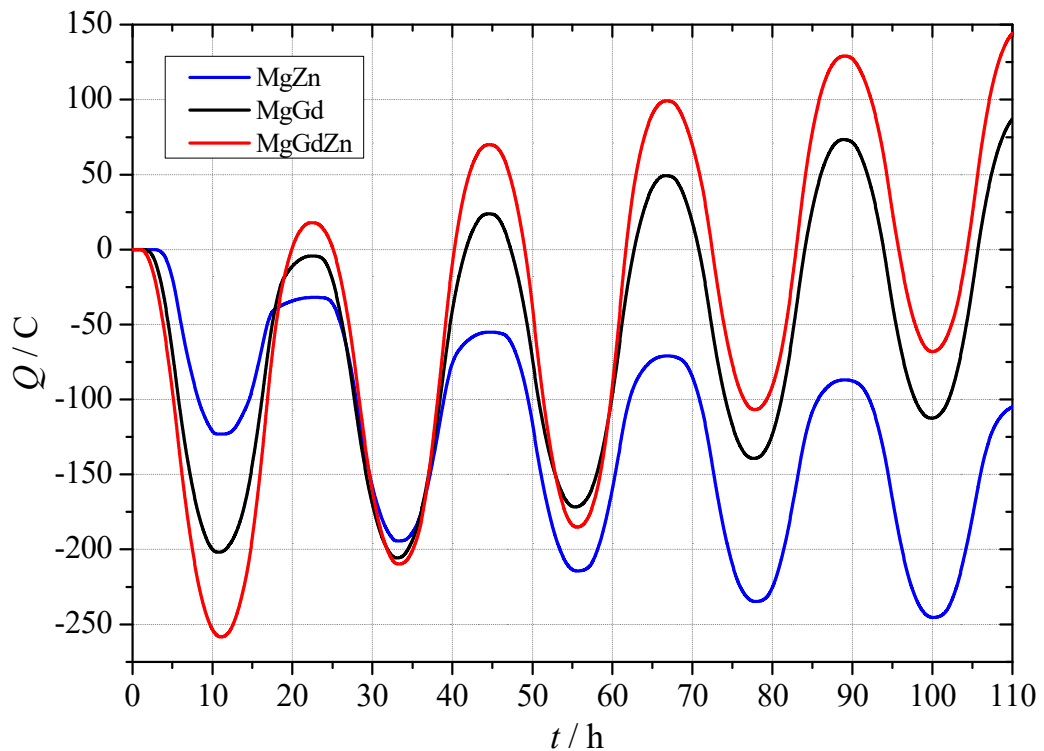
Anhang 22: REM-Aufnahme der Magnesiumschicht auf Gold bei einer Vergrößerung von 10kx aus dem 0,4 M APC/THF-Elektrolyten bei einer Stromdichte von $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ und einer Abscheidezeit von 10000 Sekunden.



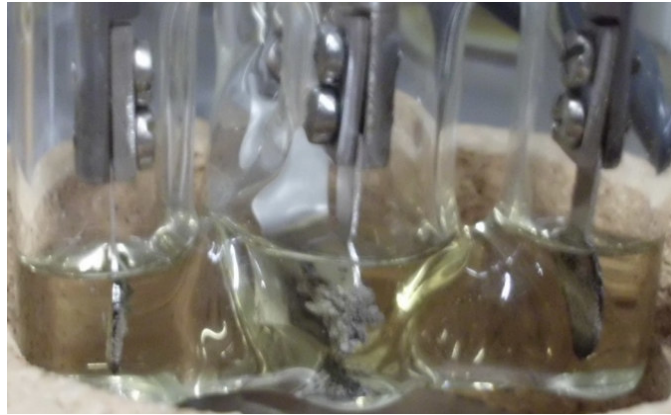
Anhang 23: Diffraktogramme von reinem Magnesium und der Legierungen MgGd1,6, MgZn1,6 und MgGd1Zn1.



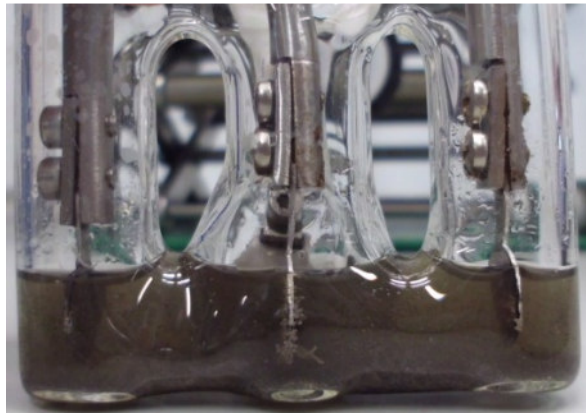
Anhang 24: Ladungs-Zeitdiagramme der cyclischen Voltammogramme des 0,25 M APC/THF-Elektrolyten mit der Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 $\mu\text{V/s}$ in negativer Richtung der drei Legierungen MgZn1,6, MgGd1,6 und MgGd1Zn1. Arbeitselektrode: Mg-Legierung ($A = 2,26 \text{ cm}^2$). Gegenelektrode: 2x Mg-Legierung. Referenzelektrode: Magnesium.



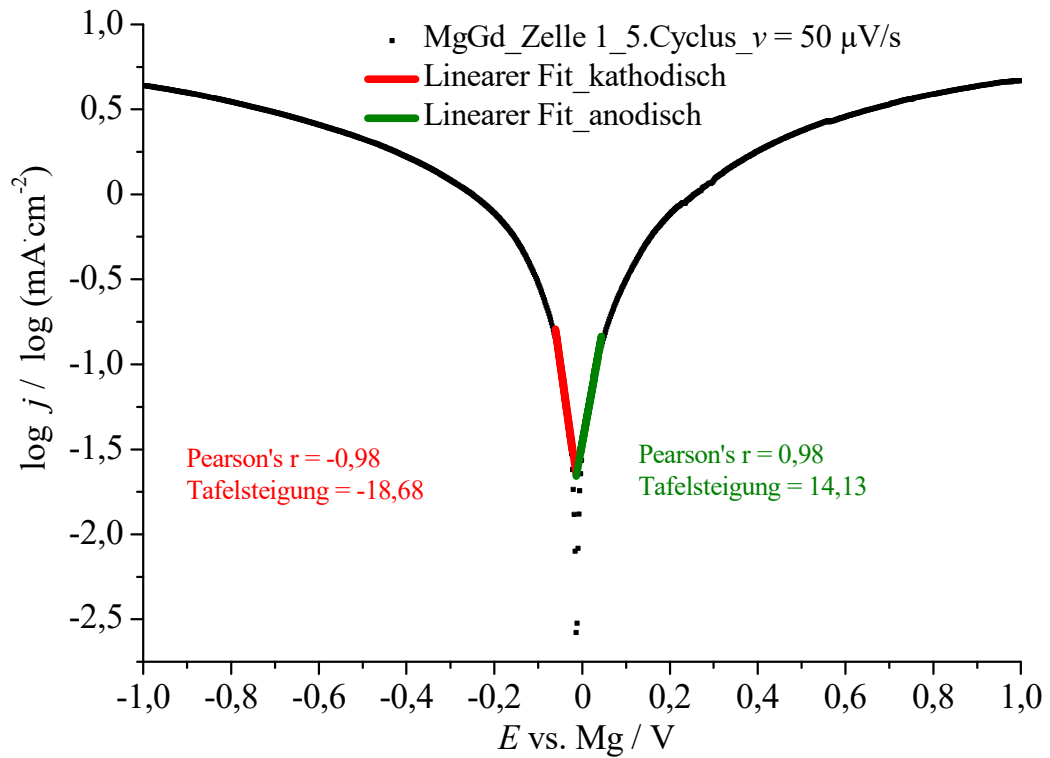
Anhang 25: Halbzelle der Legierung MgZn während des vierten cyclischen Voltammogramms.



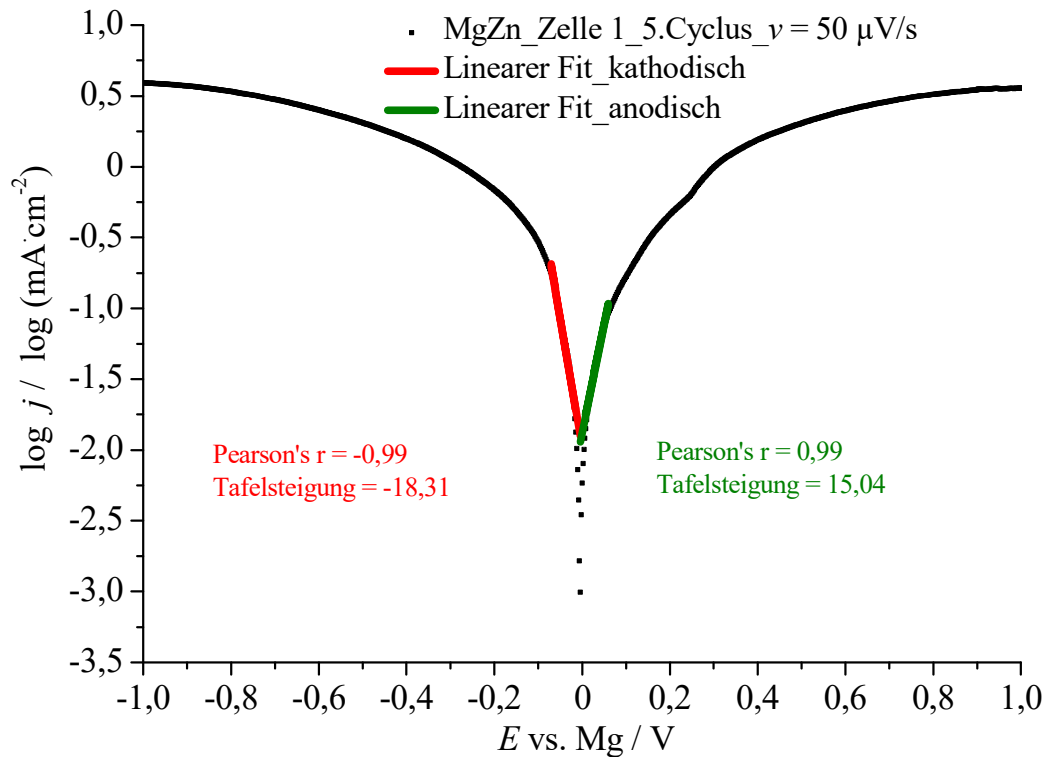
Anhang 26: Halbzelle der Legierung MgGd1Zn1 nach einem Kurzschluss im dritten Cyclus.



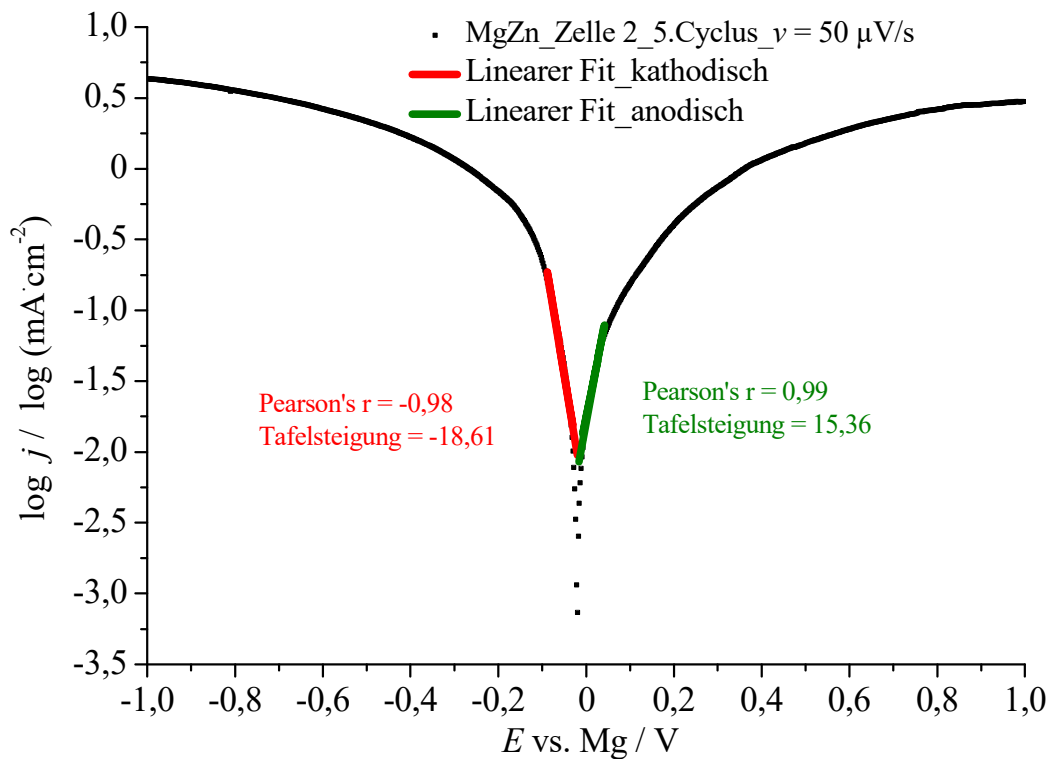
Anhang 27: Tafeldiagramm des fünften cyclischen Voltammogramms der zweiten Zelle der Legierung MgGd1,6 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



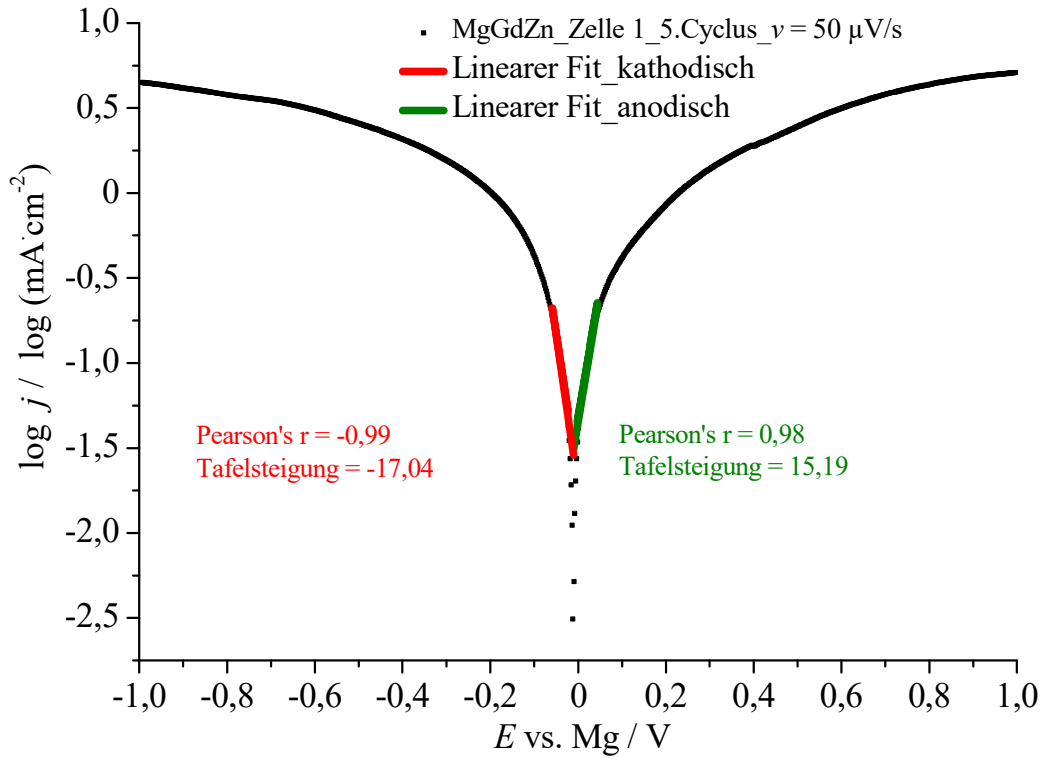
Anhang 28: Tafeldiagramm des fünften cyclischen Voltammogramms der ersten Zelle der Legierung MgZn1,6 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



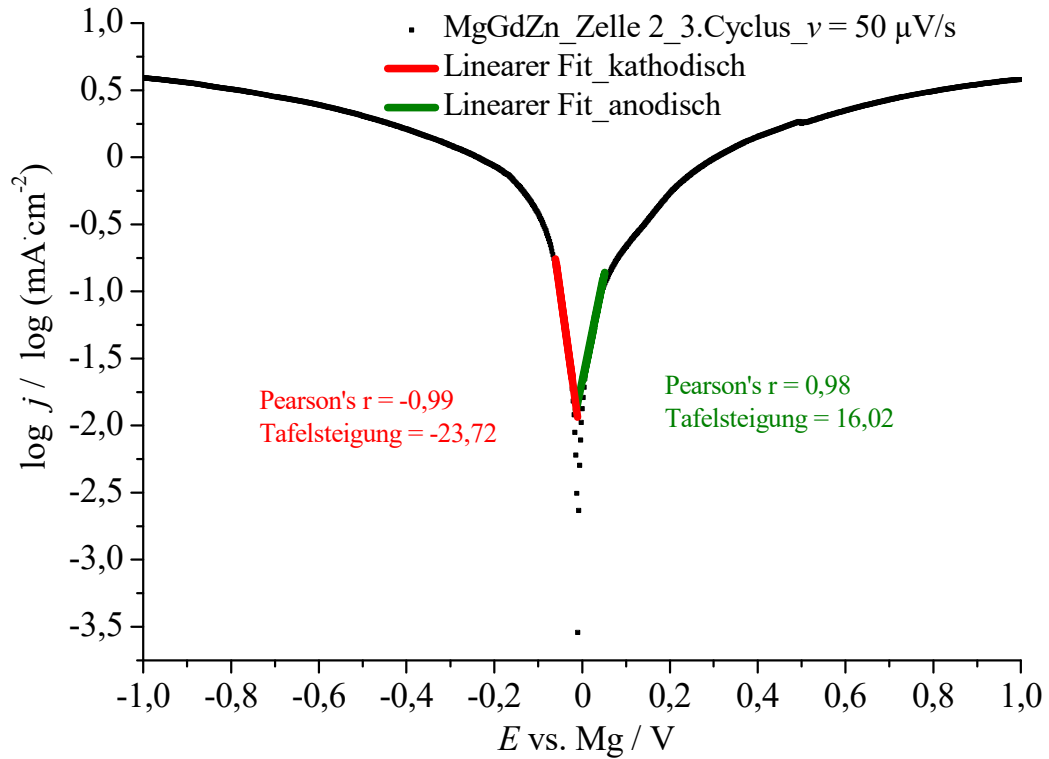
Anhang 29: Tafeldiagramm des fünften cyclischen Voltammogramms der zweiten Zelle der Legierung MgZn1,6 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



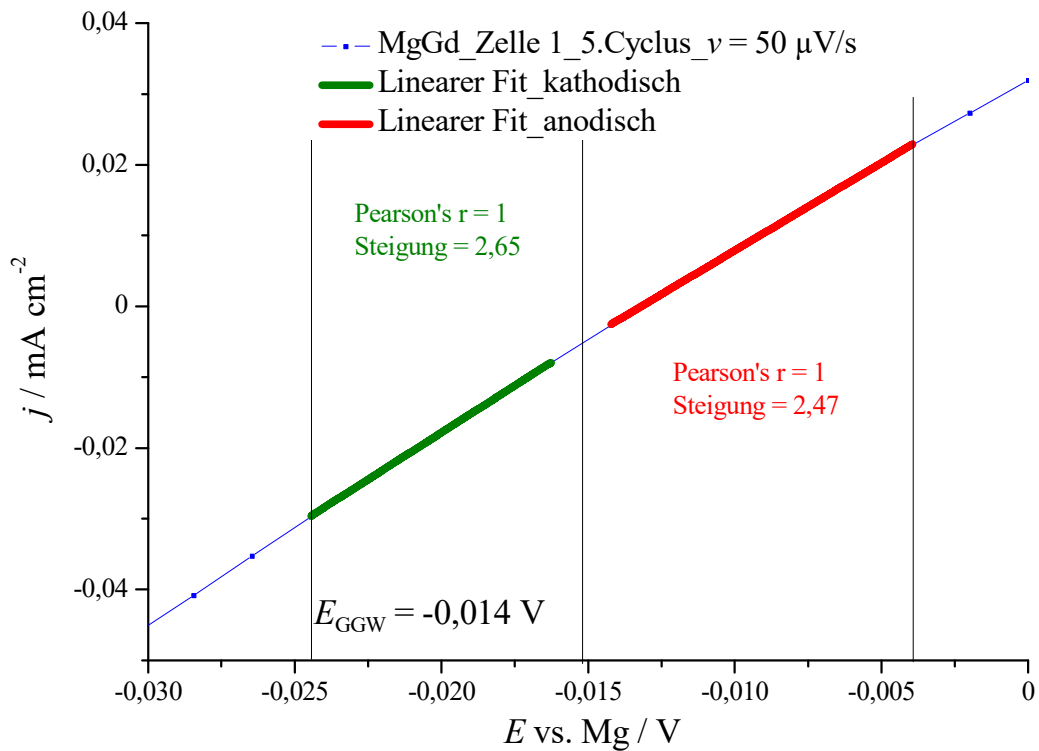
Anhang 30: Tafeldiagramm des fünften cyclischen Voltammogramms der ersten Zelle der Legierung MgGd1Zn1 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



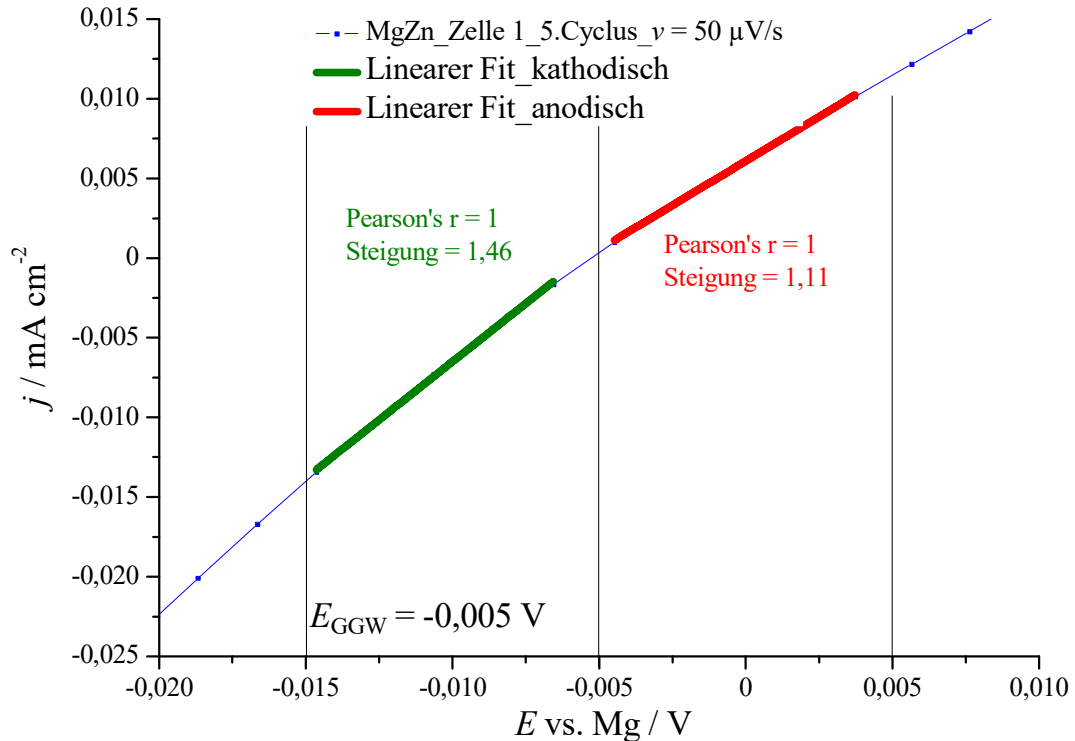
Anhang 31: Tafeldiagramm des dritten cyclischen Voltammogramms der zweiten Zelle der Legierung MgGd1Zn1 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



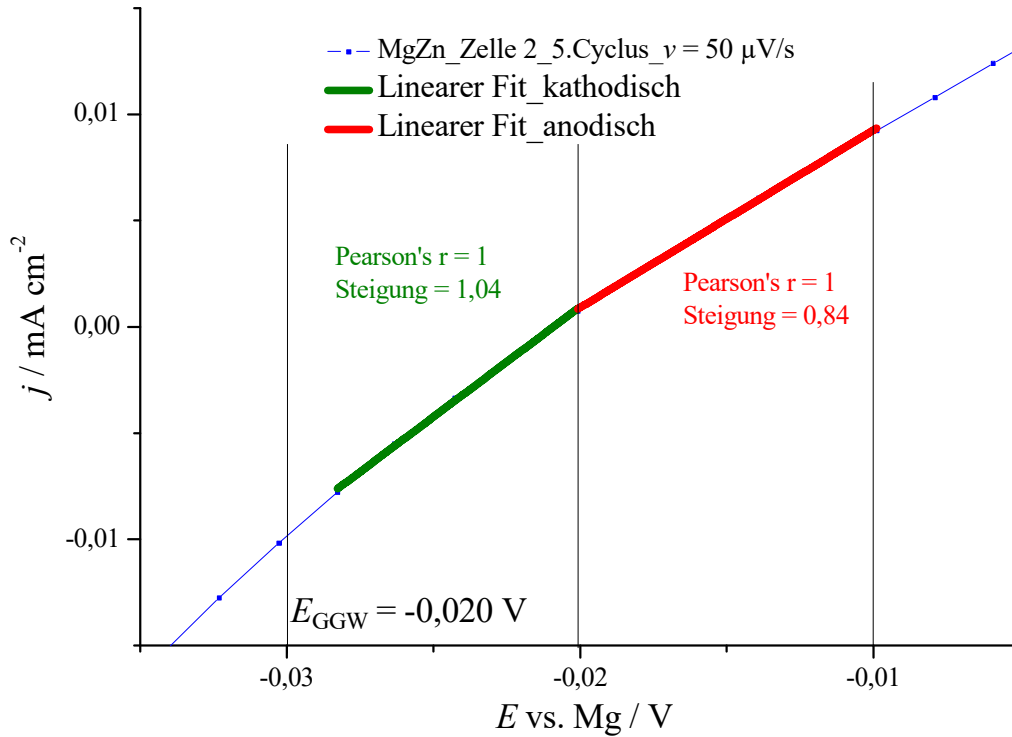
Anhang 32: Auswertung des fünften cyclischen Voltammogramms der zweiten Zelle im linearen Bereich der Legierung MgGd1,6 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



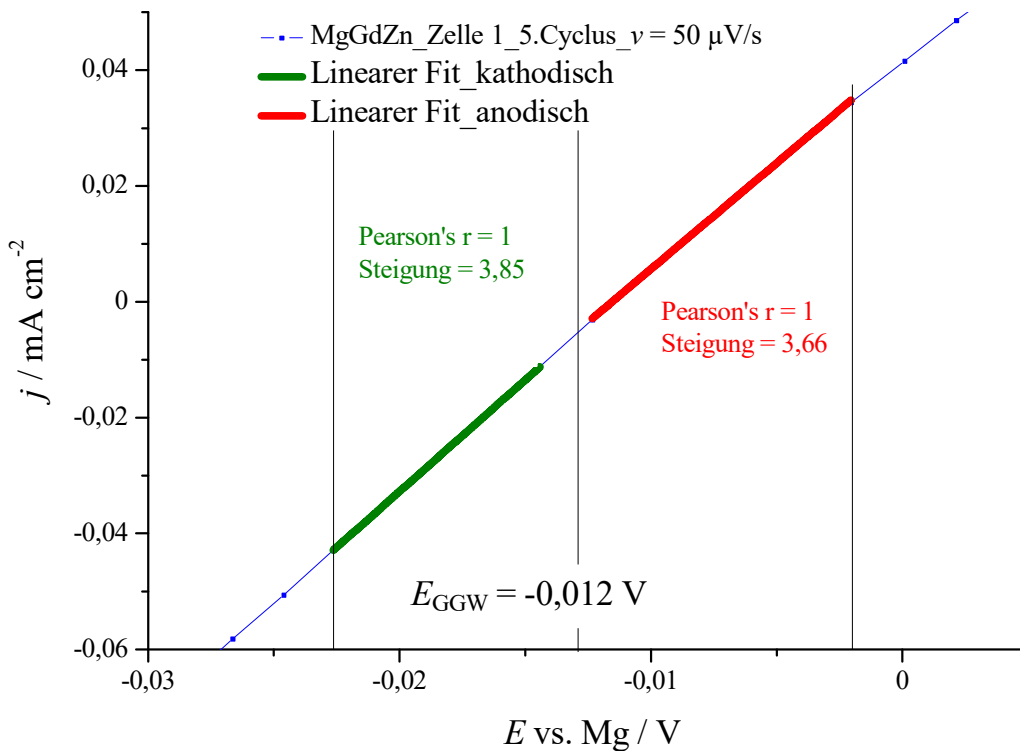
Anhang 33: Auswertung des fünften cyclischen Voltammogramms der ersten Zelle im linearen Bereich der Legierung MgZn1,6 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



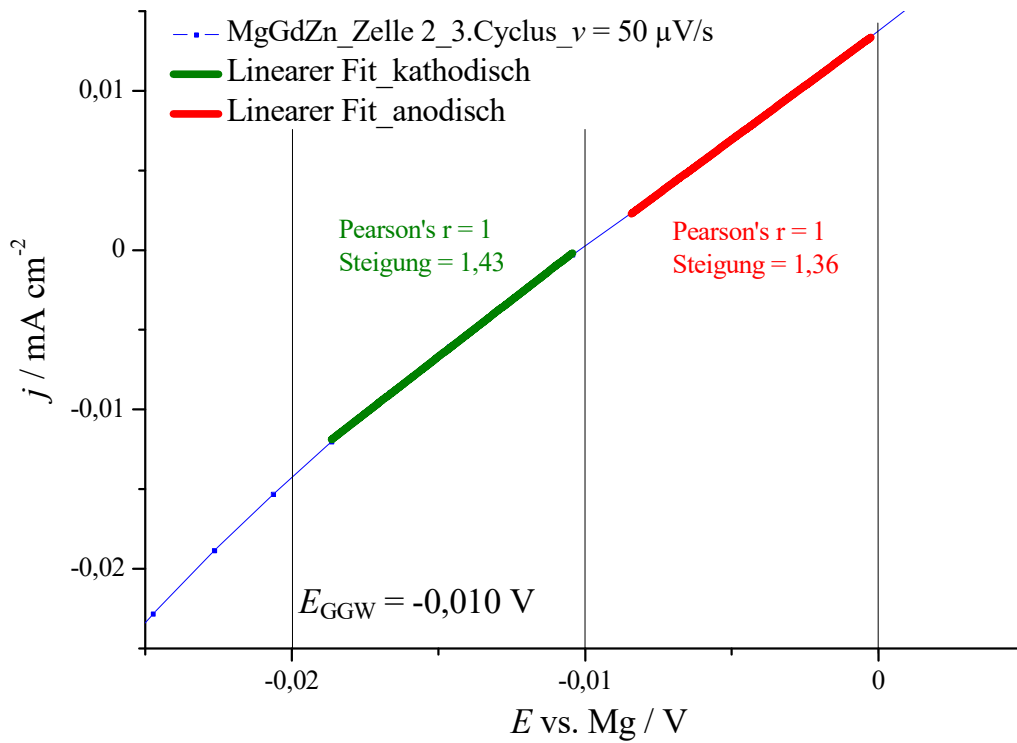
Anhang 34: Auswertung des fünften cyclischen Voltammogramms der zweiten Zelle im linearen Bereich der Legierung MgZn1,6 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



Anhang 35: Auswertung des fünften cyclischen Voltammogramms der ersten Zelle im linearen Bereich der Legierung MgGd1Zn1 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



Anhang 36: Auswertung des dritten cyclischen Voltammogramms der ersten Zelle im linearen Bereich der Legierung MgGd1Zn1 im 0,25 M APC/THF-Elektrolyten.



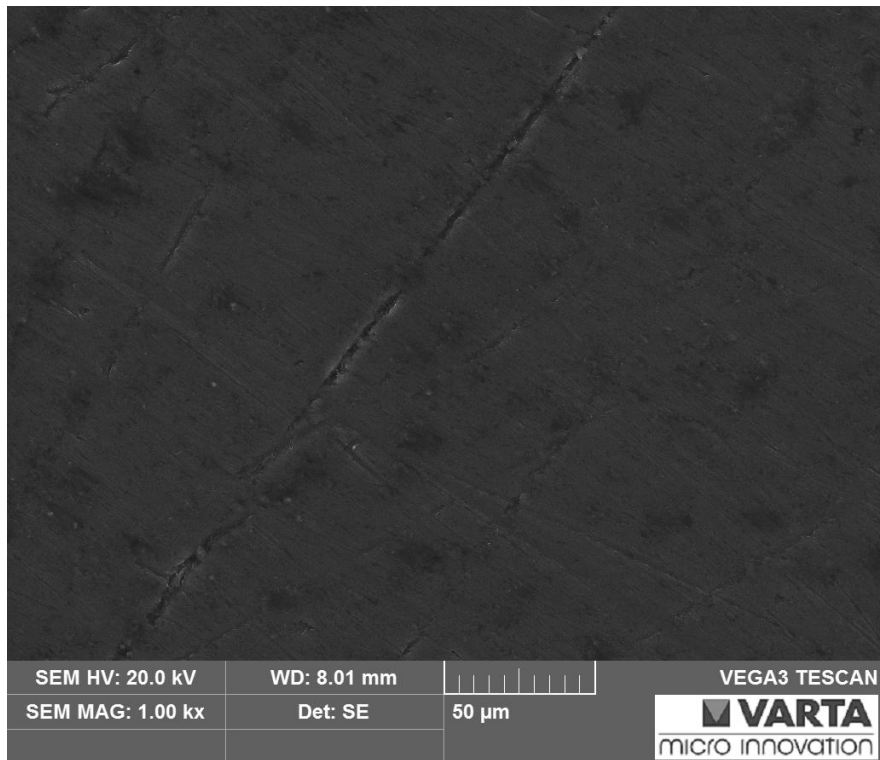
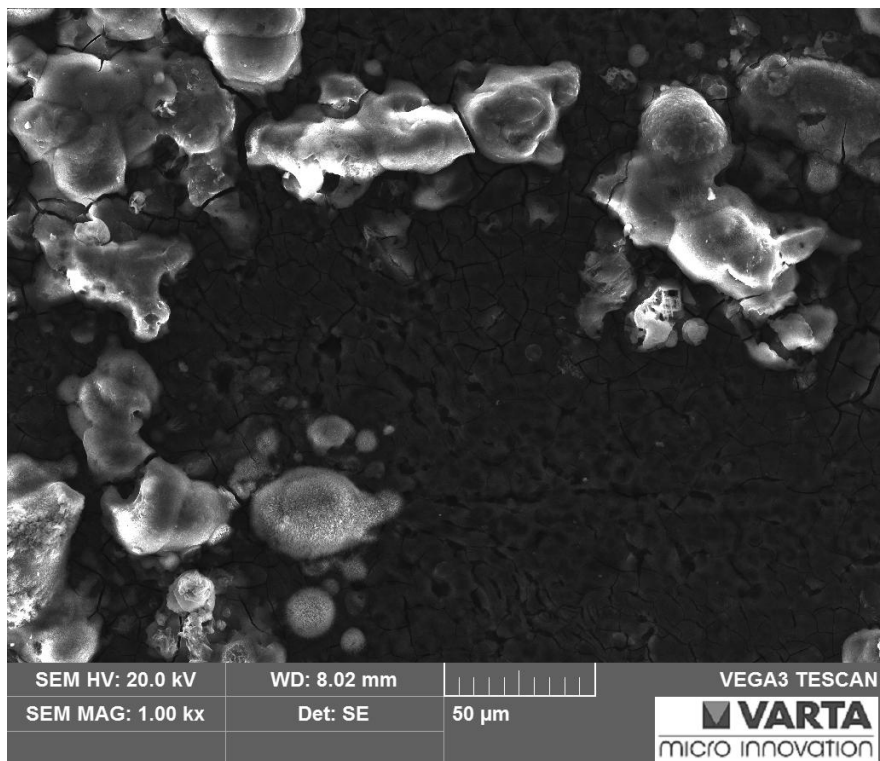
Anhang 37: Tafelauswertung: Zusammenfassung der Austauschstromdichten und Transferkoeffizienten inklusive der Standardabweichung σ .

Zelle	$k_c k_a / V^{-1}$	$\alpha_c \alpha_a$	$j_0 / \mu A \cdot cm^{-2}$	$\alpha_{c,mittel} / \alpha_{a,mittel}$	$j_{0,mittel} / \mu A \cdot cm^{-2}$	$j_{0,\sigma} / \mu A \cdot cm^{-2}$
MgGd_1	-18,68 14,13	0,55 0,42	21,7	0,55 0,42	21,7	-
MgZn_1	-18,31 15,04	0,54 0,44	12,2	$0,55 \pm 0,01$	15	2,8
MgZn_2	-18,61 15,36	0,55 0,45	17,7	$0,45 \pm 0,01$		
MgGdZn_1	-17,04 15,19	0,50 0,45	32,5	$0,60 \pm 0,10$	22,9	9,7
MgGdZn_2	-23,72 16,02	0,70 0,47	13,2	$0,46 \pm 0,01$		

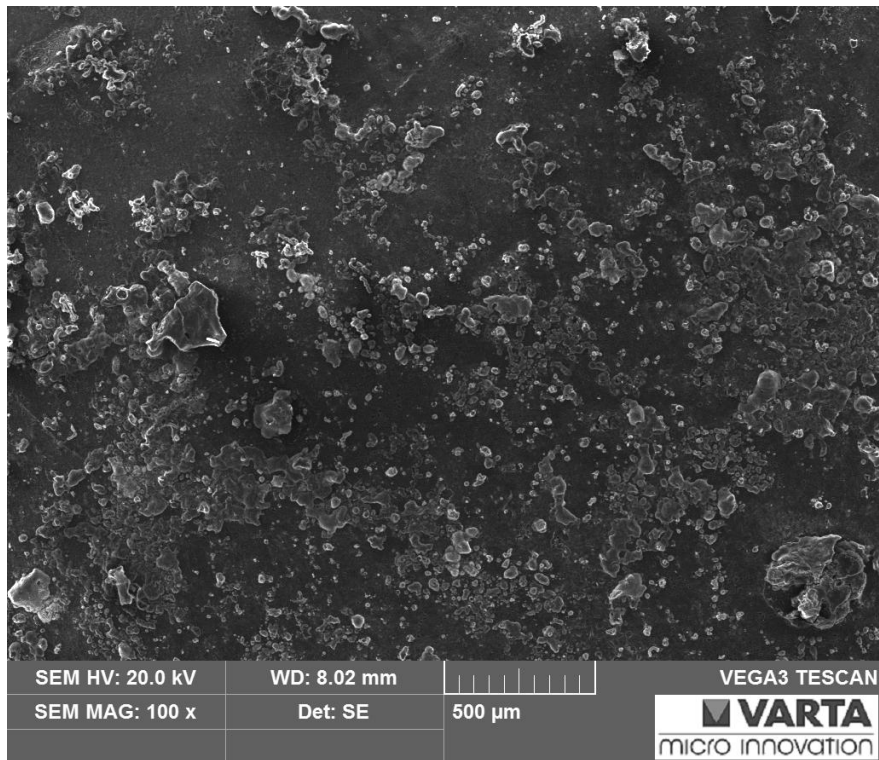
Anhang 38: Auswertung des linearen Bereichs: Zusammenfassung der Austauschstromdichten inkl. Standardabweichung σ .

Zelle	$k_a k_c / V^{-1}$	$j_{0,a} j_{0,c} / \mu A \cdot cm^{-2}$	$j_{0,mittel}$	$j_{0,mittel} / \mu A \cdot cm^{-2}$	$j_{0,\sigma} / \mu A \cdot cm^{-2}$
MgGd_1	2,47431 2,65145	31,8 34,1	32,9	32,9	-
MgZn_1	1,11144 1,46185	14,3 18,8	16,5	14,3	2,3
MgZn_2	0,83508 1,03621	10,7 13,3	12,0		
MgGdZn_1	3,66041 3,85148	47,0 49,5	48,2	33,1	15,2
MgGdZn_2	1,35614 1,42521	17,4 18,3	17,9		

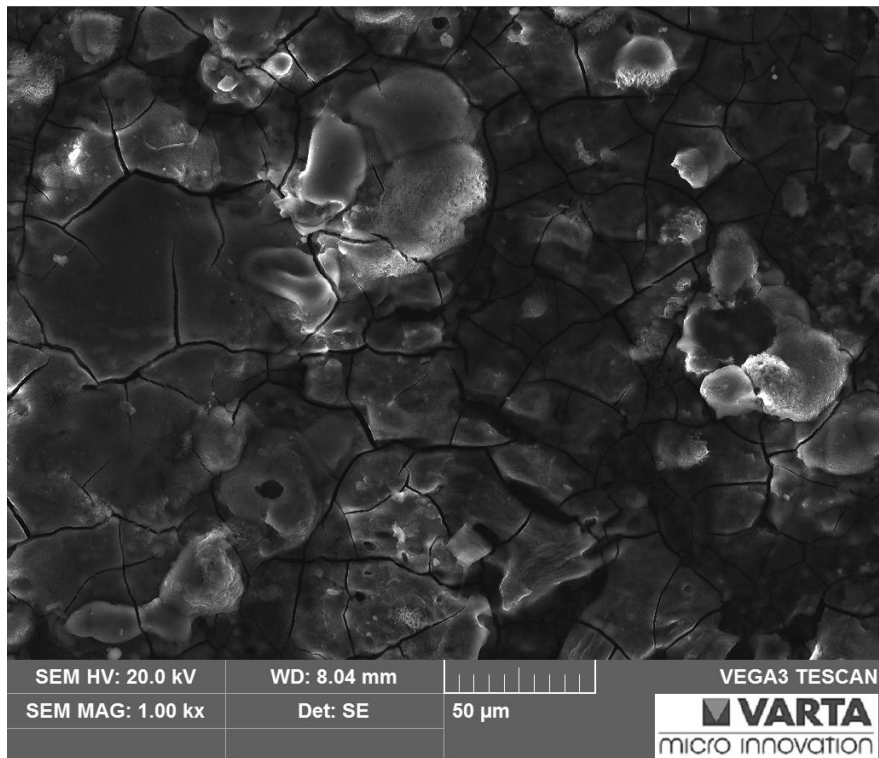
Anhang 39: REM-Aufnahme der polierten Oberfläche der Legierung MgZn1,6.

Anhang 40: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 0,15 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgZn1,6.

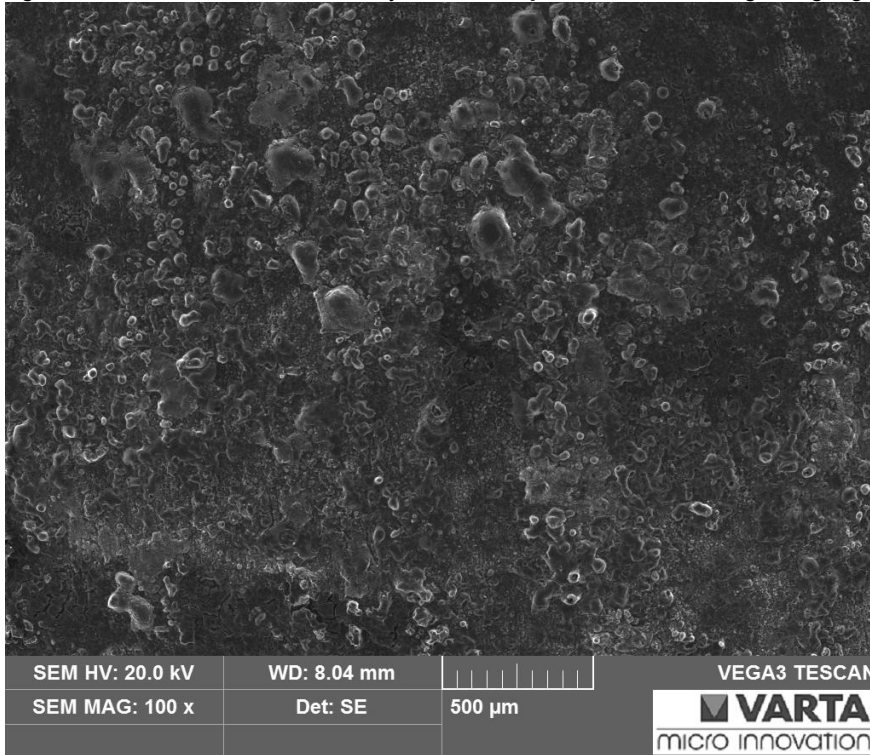
Anhang 41: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 0,15 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgZn1,6.



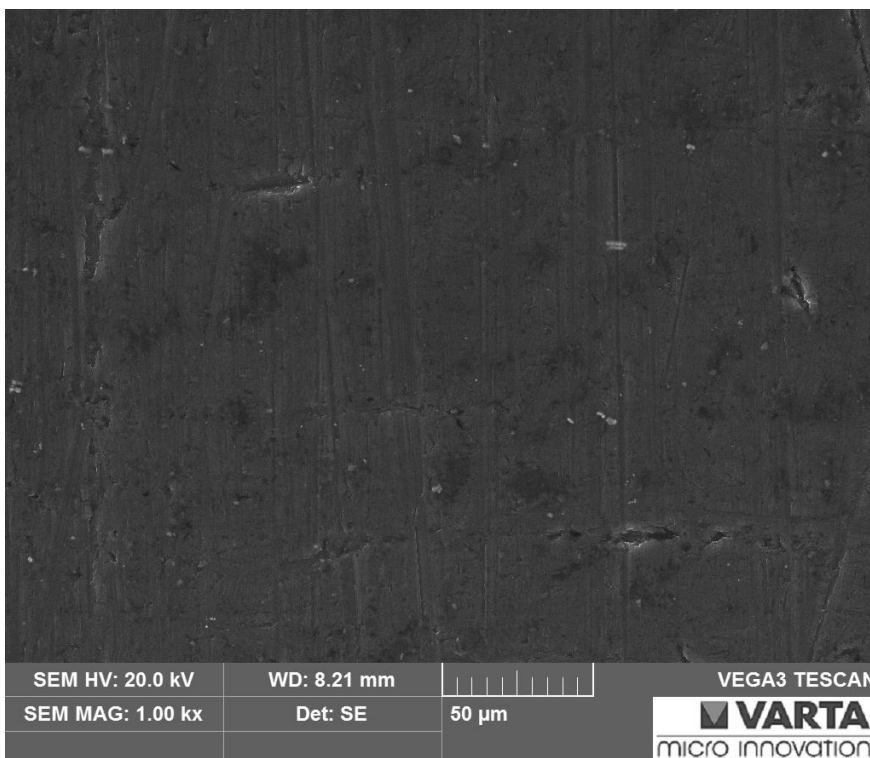
Anhang 42: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgZn1,6.



Anhang 43: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgZn1,6.



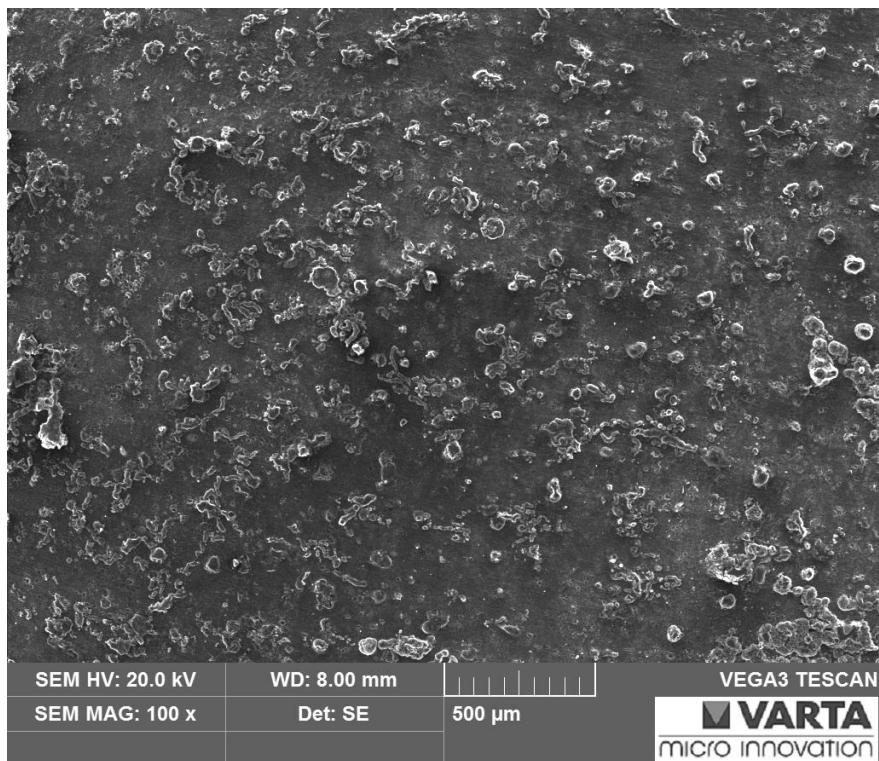
Anhang 44: REM-Aufnahme der polierten Oberfläche der Legierung MgGd1,6.

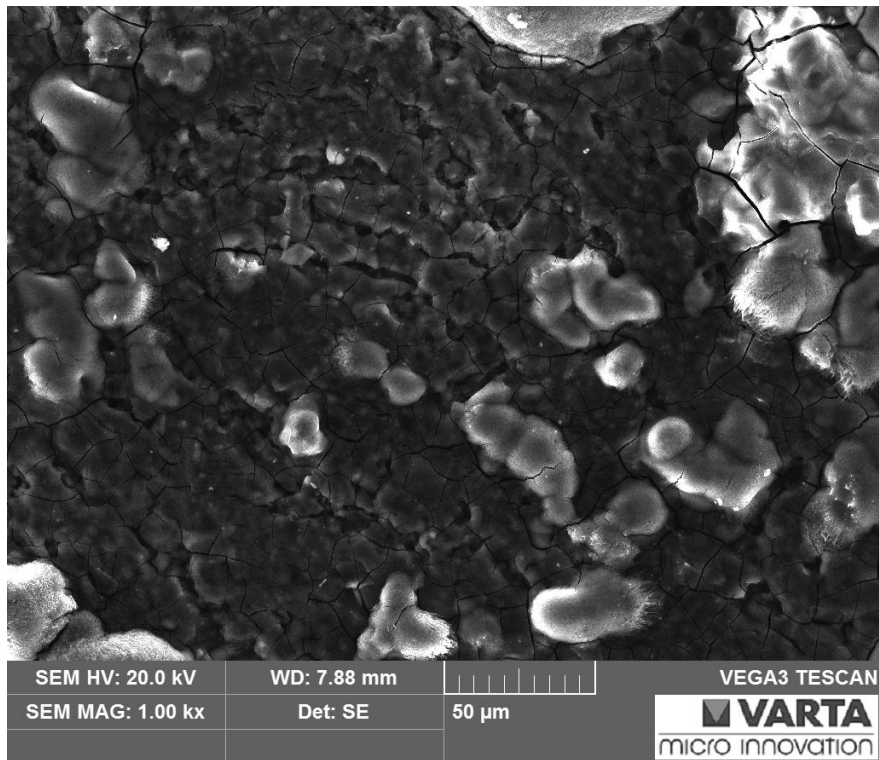
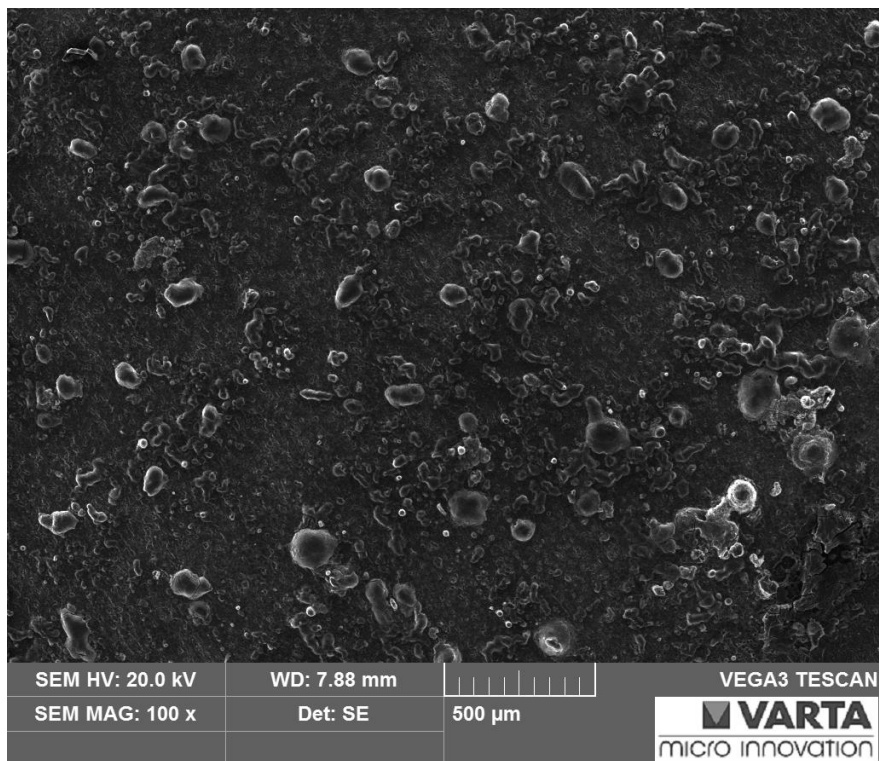


Anhang 45: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 0,15 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1,6.

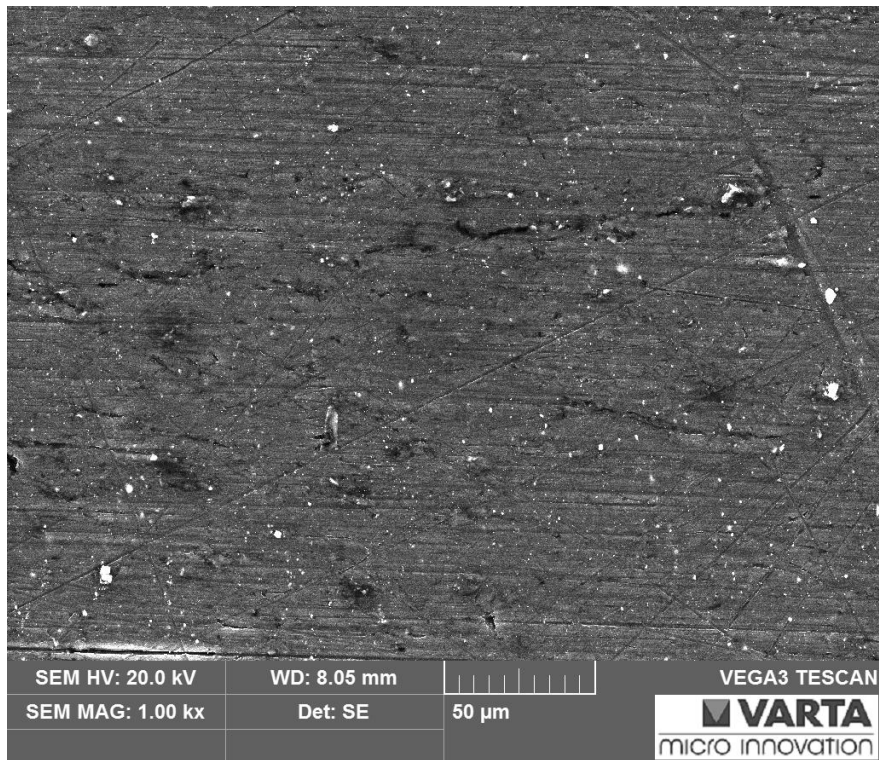


Anhang 46: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 0,15 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1,6.

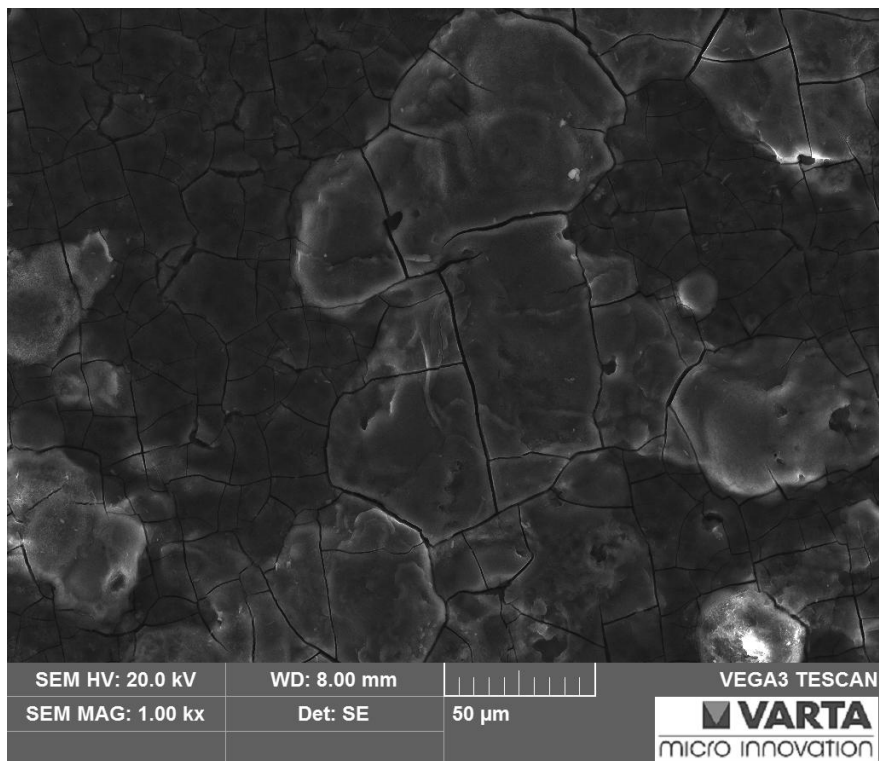


Anhang 47: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1,6.Anhang 48: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1,6.

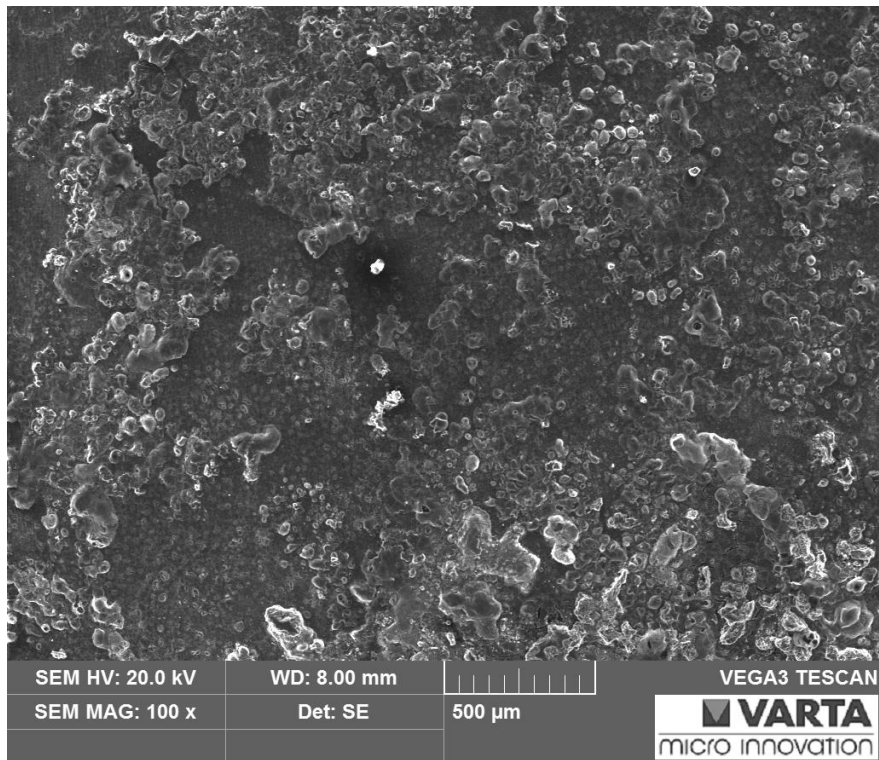
Anhang 49: REM-Aufnahme der polierten Oberfläche der Legierung MgGd1Zn1.



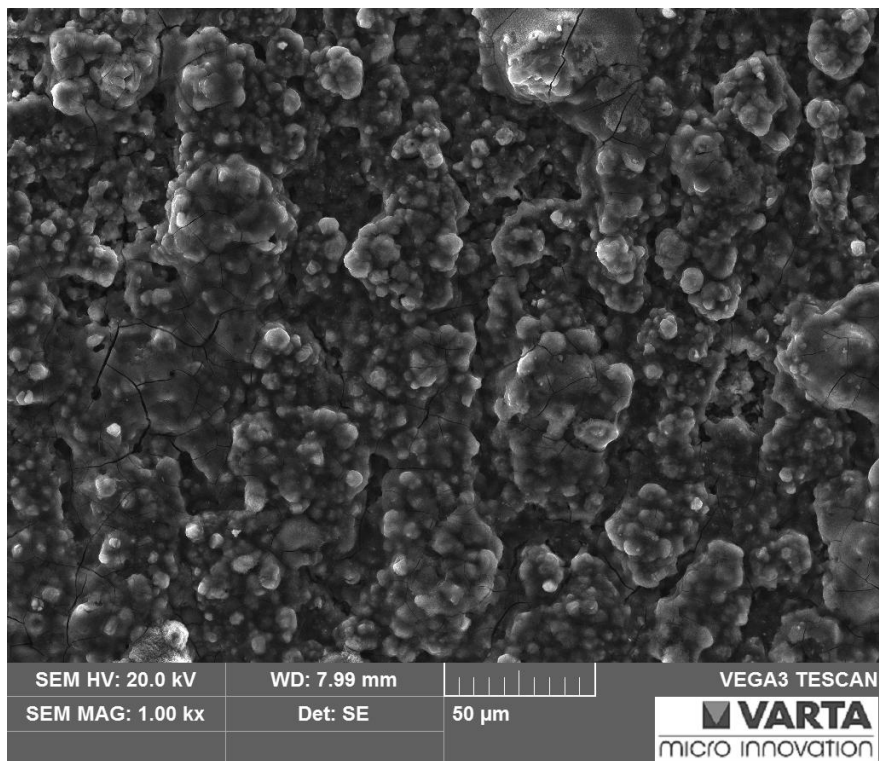
Anhang 50: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 0,15 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1Zn1.



Anhang 51: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 0,15 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1Zn1.



Anhang 52: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1Zn1.



Anhang 53: REM-Aufnahme nach dem Cyclisieren bei $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ der Legierung MgGd1Zn1.

