

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion	5
2.1. Reversible Wärme	6
2.2. Irreversible Wärme	8
2.3. Transportwärme	9
3. Experimentelles	14
3.1. Elektrochemische Mikrokalorimetrie	14
3.2. Messprinzip	16
3.3. Experimenteller Aufbau	18
3.3.1. Lithiumbulkabscheidung	18
3.3.2. Lithiuminterkalation	20
3.4. Kalibrierung des Temperatursignals	21
3.5. Verzögerung der Transienten	22
3.6. Verwendete Chemikalien	26
4. Kalibrierung des Temperatursignals	27
4.1. Kalibrierung mit $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$	27
4.1.1. Zyklovoltammetrie	27
4.1.2. Mikrokalorimetrie	29
4.2. Kalibrierung in nichtwässrigen Lösungsmitteln	35
4.2.1. Tetramethylthiuramdisulfid	40
4.2.2. Tetramethylthioharnstoff	48
4.2.3. Ferrocen	56
4.3. Fehlerabschätzung	66
4.4. Zusammenfassung	67

5. Lithiumbulkabscheidung	69
5.1. Einleitung	69
5.2. Stand der Forschung	70
5.3. Elektrochemische Eigenschaften des Systems	71
5.4. Experimentelle Durchführung	73
5.5. Ergebnisse	74
5.6. Diskussion	78
5.6.1. Transportentropie	84
5.7. Zusammenfassung und Ausblick	85
6. Lithiuminterkalation	88
6.1. Einleitung	88
6.1.1. Interkalation von Lithium in Graphit	89
6.1.2. Solid Electrolyte Interphase	93
6.2. Experimentelles	95
6.2.1. Arbeitselektrode	95
6.2.2. Elektrochemische Zelle	96
6.2.3. Gegen- und Referenzelektrode	97
6.3. Zyklisieren einer Graphithalbzelle	104
6.3.1. Durchführung	104
6.3.2. Ergebnisse	105
6.4. Mikrokalorimetrische Pulsexperimente	111
6.4.1. Erste mikrokalorimetrische Pulsexperimente	111
6.4.2. Interkalationsexperimente in ausgewählten Ladezu- ständen	114
6.4.3. Zyklisieren einer Graphitelektrode mit eingebetteten Pulsexperimenten	118
6.4.4. Interkalationsexperimente zur SEI-Bildung	127
6.5. Diskussion	131
6.5.1. Potentialabhängigkeit der Reaktionsentropie	131
6.5.2. Literaturübersicht zur Reaktionsentropie der Lithium- interkalation in Graphit	133
6.5.3. Interpretation im Rahmen des Gittergasmodells	137
6.5.4. Entropieänderung während der SEI-Bildung	143
6.6. Zusammenfassung und Ausblick	146
7. Zusammenfassung und Ausblick	149
A. Literaturverzeichnis	153

B. Abbildungsverzeichnis	171
C. Verwendete Chemikalien	176
D. Publikationen	177
E. Lebenslauf	178
F. Danksagung	179