

Kinetik der Lithium-Interkalation in Schichtchalkogeniden

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm

Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Nele Isabell Schwarzbürger

geboren am 01.11.1984 in Herdecke

2013

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. H. Behrens

Tag der Promotion: 14.03.2013

Der Kopf ist rund, damit das Denken die Richtung wechseln kann (gefunden)

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von März 2010 bis zum Januar 2013 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität angefertigt.

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel Kinetik der Lithium-Interkalation in Schichtchalkogenide selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Kurzfassung

In dieser Dissertation wurden die Mechanismen der Interkalation von Lithium in Schichtchalkogenide untersucht, um die Einflussgrößen auf den Interkalationsvorgang zu charakterisieren und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren. Dazu wurden die Einkristalle TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 und $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ mittels Chemischen Gasphasen-Transports hergestellt. All diese Materialien kristallisieren in einer zweidimensionalen Schichtstruktur, in welche Lithium interkaliert (eingelagert) wurde. Dies geschah chemisch mittels n-Butyllithium (BuLi), welches in n-Hexan gelöst war. Die Experimente wurden bei unterschiedlicher Interkalationsdauer (2 h bis 20 d), Temperatur (240 bis 348 K) und BuLi-Konzentration ($0,8$ bis $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) durchgeführt. Nach den Interkalations-Experimenten wurden Lithium-Gehaltsprofile parallel zu der kristallografischen a/b -Ebene mittels LA-ICP-OES (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) oder LA-ICP-MS (MS: Mass Spectrometry) orts aufgelöst untersucht. Dabei wurden alle in der Probe vorhandenen Elemente analysiert. Die Methode der Laser-Ablation wurde wegen ihrer geringen Auflösung mittels ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) verifiziert. Senkrecht zur a/b -Ebene wurden die Li-Gehaltsprofile mittels SIMS bestimmt.

Die Profile zeigten oft einen gestörten Verlauf, welches auf die unterschiedlichen Defekte in den Einkristallen und die Korrosion der Kristalloberflächen durch die BuLi-Lösung zurückzuführen war. Für wenig gestörte Profile gelang es, die Datenpunkte mit einer spezifischen Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes für gegebene Randbedingungen anzugleichen und daraus Diffusionskoeffizienten (D) zu erhalten. Über die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wurden Arrhenius-Beziehungen aufgestellt, über diese wurden Aktivierungsenergien erhalten. Die erhaltenen Aktivierungsenergien für die chemische Diffusion liegen zwischen $38 \pm 3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,2}$ und $90 \pm 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für TiSe_2 .

Eine Abhängigkeit der chemischen Diffusivität mit steigendem Selengehalt (y) in den verschiedenen Systemen $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ergibt, dass diese nicht linear von TiS_2 ($y = 0$) zu TiSe_2 ($y = 2$) niedriger wird - von $D_{\parallel a/b \text{ TiS}_2} = (8,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bis $D_{\parallel a/b \text{ TiSe}_2} = (3,2 \pm 4,1) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Die SIMS-Messungen gaben Aufschluss darüber, dass die chemische Diffusion des Lithiums senkrecht zur a/b -Ebene in den Systemen TiS_2 , TiSe_2 und TiTe_2 drei bis fünf Größenordnungen langsamer verläuft als parallel zu ihr.

Des Weiteren wurden Experimente zur Selbstdiffusion mittels eines Lithium-Isotopenaustauschs durchgeführt, um Aufschluss über Isotopeneffekte, einer möglichen Reversibilität der Lithium-Abgabe durch BuLi und die Selbstdiffusivität in bereits interkalierten Systemen zu überprüfen. Aufgrund des hohen Fehlers konnten keine Isotopeneffekte beobachtet werden, dagegen wurde Aufschluss darüber erhalten, dass die nach der Lithium-Abgabe verbleibenden Butylradikale nicht unbedingt miteinander reagieren, sondern sich auch mit bereits in den Schichtchalkogeniden interkaliertem Lithium rekombinieren können. Des Weiteren ergab sich aus diesen Versuchen, dass die Selbst-Diffusivität eines interkalierten Systems schneller als die chemische Diffusion ist.

Schlagworte: Diffusion, Aktivierungsenergie, Isotopenaustausch

Keywords: Diffusion, Activation Energy, Isotopic Exchange

Abstract

The focus of this thesis is on the mechanism of Lithium-intercalation in transition metal dichalkogenides for characterizing influencing variables. For this, the layered host lattices TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 and $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ were synthesized by chemical vapour synthesis and subsequently intercalated with n-butyl lithium (BuLi) in n-hexane. After the intercalation experiments, profiles of Li, Ti, and S/Se/Te were measured parallel to the a/b -plane of the crystal by LA-ICP-OES (LASER Ablation - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) or LA-ICP-MS (MS: Mass Spectrometry). Additionally, SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) was used to determine the diffusion coefficient (D) perpendicular to the a/b -plane. Laser ablation measurements were verified by comparing Li-profiles obtained with ToF-SIMS (ToF: Time of Flight) and LA-ICP-OES; they showed the same irregularities as the sole use of LA-ICP-OES measurements. The duration of the intercalation was varied from 2 h to 40 d, the concentration of butyl lithium was in the range of 0.8 and 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, while the reaction temperature ranged from 240 to 248 K. Often Lithium-profiles showed irregularities originating from defects in crystals and from reactions of the BuLi at crystal surfaces. Nevertheless, it was possible to determine D for some experiments by fitting the data to the specific solution of Fick's 2nd law for the given boundary conditions.

Dependencies of D with time, temperature and concentration of BuLi showed different characteristics for each layered crystal. The temperature dependence of the lithium intercalation was described using an Arrhenius relationship yielding activation energies between 38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{TiS}_{0.6}\text{Se}_{1.2}$) and 90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (TiSe_2).

Dependence of diffusivity and the S/Se content for the different mixed crystals $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ showed a continuous decline of $D_{\parallel a/b}$ from TiS_2 to TiSe_2 , $D_{\parallel a/b \text{ TiS}_2} = (8.1 \pm 1.5)\cdot 10^{-15} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ decrease with y to $D_{\parallel a/b \text{ TiSe}_2} = (3.2 \pm 4.1)\cdot 10^{-15} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. SIMS measurements gave evidence that $D_{\perp a/b}$ is more than three orders of magnitude lower than $D_{\parallel a/b}$. Experiments for isotopic exchanges of Li gave evidence about the reaction of BuLi with the crystal edge. Remaining butyl radicals do not react with each other only, but also recombine to BuLi-molecules reacting with intercalated lithium. The self-diffusivity of Lithium in an already intercalated crystal system is higher than for the chemical diffusivity. Because of the obtained errors, isotopic effects were not observed in any experiment.

Abkürzungsverzeichnis

<i>a</i>	Kristallographische <i>a</i> -Achse
A	Ampere
<i>b</i>	Kristallographische <i>b</i> -Achse
bar	Druckeinheit
<i>B</i>	magnetisches Feld
BuLi	Butyllithium
<i>c</i>	Kristallographische <i>c</i> -Achse
<i>c</i>	Konzentration
<i>C</i>	Chemische Diffusion
cps	counts per second
CVT	Chemical Vapor Transport
<i>d</i>	Distanz, Abstand
d	Tag
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
$D_{\perp a/b}$	Diffusionskoeffizient senkrecht zur <i>a/b</i> -Ebene
$D_{\parallel a/b}$	Diffusionskoeffizient parallel zur <i>a/b</i> -Ebene
<i>E</i>	Energie/Energieniveau
<i>E</i>	Emission
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
EMPA	Mikrosonde (Electron Microprobe Analyzer)
erf	Fehlerfunktion
eV	Elektronenvolt
fs	Femtosekunde
<i>G</i>	freie Enthalpie
g	Gramm
<i>h</i>	Plancksches Wirkumsquantum
h	Stunde
<i>H</i>	Enthalpie
Hz	Hertz
ICP	Inductively Coupled Plasma
I_0	Untergrund-Intensität
<i>I</i>	Intensität

<i>I</i>	Kernspinquantenzahl
<i>i</i>	beliebiger Stoff
<i>IA</i>	Isotopenaustausch
<i>IS</i>	Interner Standard
<i>J</i>	Teilchenfluss
J	Joule
k	Kilo
<i>k</i>	Bolzmannkonstante
K	Kelvin
L	Liter
LA	Laser-Ablation
MASER	Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation
<i>M</i>	Molare Masse
M	Molarität
MC	Multikollektor (Multicollector)
MK	Mischkristall
<i>MN</i>	Motional Narrowing / dynamische Einengung
MS	Massenspektrometer
<i>m</i>	Masse
m	Milli
meV	Millielektronenvolt
mg	Milligramm
<i>m_i</i>	Orientierung des magnetischen Dipols
min	Minute
mol	Mol
<i>n</i>	Stoffmenge
<i>n</i>	Brechungsindex
n	Nano
<i>N</i>	Durchmesser des Reaktionsgefäßes
NMR	Nuclear Magnetic Resonance / Kernspinresonanz-Spektroskopie
ns	Nanosekunde
OES	Optical Emission Spectroscopy
<i>p</i>	Druck
p	Piko

PFR	Plug Flow Reactor
ppb	part per billion
ppm	part per million
ps	Pikosekunde
Q	S, Se oder Te
r	Radius
r	Ablenkung
R	ideale Gaskonstante
Re	Reynoldszahl
REM	Rasterelektronen-Mikroskop
RF	Radio Frequenz
rpm	rounds per minute
t	Interkalationsdauer
t_0	Messzeit bei $d = 0 \mu\text{m}$
T	Temperatur in K
T_l	Spin-Gitter Relaxationszeit
THF	Tetrahydrofuran
ToF	Time of Flight
s	Sekunde
s.	siehe
S	Entropie
SAE	Spin Alignment Echo
SI	Sekundärionen
u	Verhältnis von Masse zu Ladung $m \cdot z^{-1}$
U_0	Beschleunigungsspannung
v	Geschwindigkeit
v_R	Rührgeschwindigkeit
V	Volumen
W	Watt
x	Raumorientierung
x	Stöchiometrischer Faktor
$x_S(\text{Li})$	Stöchiometrischer Faktor des Li an der Kristallkante
x_0	Stöchiometrischer Faktor des Li im Kristallinneren
y	Raumorientierung

y	Stöchiometrischer Faktor (z.B. für Selen und 2- y für Schwefel)
z	Raumorientierung
z	Stöchiometrischer Faktor
z	Ladung des Ions
z	Verhältnis des Laserspotradius zur Profillänge
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
#	Anzahl
∇	Nabla-Operator
α	Längenausdehnungskoeffizient
\AA	Angström
δ	Grenzschicht
ρ	Dichte
\emptyset	Durchmesser
ε	probenabhängiger Absorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
μ	Mikro
μm	Mikrometer
η	Viskosität
ν	Frequenz
π	Verhältnis vom Umfang zum Durchmesser eines Kreises
σ	Standardabweichung
θ	Winkel zwischen Oberfläche und einfallendem Strahl
Θ	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	5
3	Theoretischer Teil	7
3.1	Die Titandichalkogenide TiS_2 , TiSe_2 , $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ und TiTe_2	7
3.1.1	TiS_2	9
3.1.2	TiSe_2	9
3.1.3	TiTe_2	10
3.2	Lithium-Interkalation in Schichtchalkogenide.....	11
3.2.1	Allgemeine Grundlagen.....	11
3.2.2	Defekte.....	12
3.2.3	Staging model.....	14
3.2.4	Diffusion.....	15
3.2.5	Die Diffusion entlang der verschiedenen kristallographischen Achsen.....	19
3.2.6	Der Mechanismus der Interkalation.....	21
4	Analytische Methoden	23
4.1	Röntgendiffraktometrie.....	23
4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	24
4.3	Laser.....	25
4.3.1	Funktionsweise.....	25
4.3.2	Laser-Ablation.....	27
4.4	Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionspektroskopie (ICP-OES).....	29
4.5	Massenspektrometrie.....	31
4.5.1	ICP-MS.....	31
4.5.2	Flugzeit Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-MS).....	33
4.5.3	Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).....	34

4.6	Ionenfeinstrahlanlage (FIB-Focused Ion Beam)	35
4.7	Dreidimensionale Atomsonde (3DAP)	37
4.8	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	38
4.9	Mikrosonde (EMPA)	38
5	Experimenteller Teil.....	39
5.1	Kristallsynthese	39
5.2	Probenpräparation	41
5.2.1	Probenpräparation für die Laser Ablation	41
5.2.2	Probenpräparation für die SIMS.....	43
5.3	Herstellung von Analyse-Standards	43
5.4	Interkalationsexperimente	45
5.5	Isotopenaustauschexperimente	47
5.6	LA-ICP-OES-Messungen.....	50
5.7	LA-ICP-MS-Messungen	53
5.8	SIMS-Messungen	54
5.9	ToF-SIMS-Messung	55
5.10	EMPA-Messung	56
5.11	3D-Atomsondenmessungen.....	56
5.12	Auswertung der Daten.....	58
5.12.1	Auswertung der mit Laser-Ablation erhaltenen Daten	58
5.12.2	Auswertung des Isotopenaustauschs	66
5.12.3	Auswertung der mit SIMS erhaltenen Daten	67
6	Beeinträchtigungen der Untersuchung zur Diffusion.....	68
6.1	Betrachtung der Einkristalle vor der Interkalation	68
6.1.1	Betrachtung der Oberfläche der Einkristalle vor der Interkalation	68
6.1.2	Betrachtung der Kante der Einkristalle vor der Interkalation	72
6.2	Korrosion der Proben während der Interkalation	77
6.2.1	Die Korrosion der Kristalloberfläche	77

6.2.2 Die Korrosion der Kristallkante	90
7 Lithium-Interkalation in Titan(IV)-sulfid	96
7.1 Interkalation parallel zur <i>a/b</i> -Ebene	96
7.1.1 Inhomogenität der Lithium-Gehaltsprofile	96
7.1.2 Vergleich der Diffusionsprofile erhalten aus LA-ICP-OES und ToF-SIMS-Messungen.....	98
7.1.3 Vergleich der Diffusionsprofile erhalten aus LA-ICP-OES und EMPA-Messungen.....	101
7.1.4 Variation der Interkalationsdauer	103
7.1.5 Variation der Temperatur	107
7.1.6 Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion.....	112
7.2 Interkalation senkrecht zur <i>a/b</i> -Ebene.....	119
7.3 Betrachtung eines interkalierten Einkristalls mittels TEM	125
7.4 Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in TiS ₂	129
8 Lithium-Interkalation in Titan(IV)-selenid	132
8.1 Lithium-Interkalation des TiSe ₂ parallel zur <i>a/b</i> -Ebene.....	132
8.1.1 Variation der Diffusionskoeffizienten in einer Probe	132
8.1.2 Variation der Interkalationsdauer	134
8.1.3 Variation der Temperatur	140
8.1.4 Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion.....	145
8.2 Interkalation senkrecht zur <i>a/b</i> -Ebene.....	150
8.3 Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in TiSe ₂	157
9 Lithium-Interkalation in Titan(IV)-tellurid	158
9.1 Interkalation parallel zur <i>a/b</i> -Ebene	158
9.1.1 Variation der Diffusionskoeffizienten in einer Probe	158
9.1.2 Variation der Interkalationsdauer	160
9.1.3 Variation der Temperatur	166
9.1.4 Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion.....	171

9.2	Interkalation senkrecht zur a/b -Ebene.....	176
9.3	Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in TiTe_2	181
10	Lithium-Interkalation in Mischkristallen.....	182
10.1	Inhomogenität der Lithium-Gehaltsprofile	182
10.2	Variation der Interkalationsdauer	186
10.3	Variation der Temperatur	190
10.4	Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion.....	197
10.4.1	Lithium-Selbstdiffusion in $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$	197
10.4.2	Lithium-Selbstdiffusion in TiSSe	201
10.4.3	Lithium-Selbstdiffusion in $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$	204
10.5	Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$	209
11	Diskussion.....	211
11.1	Transport des Lithiums zur Kristalloberfläche.....	211
11.2	Chemisorption und Ladungsaustausch.....	214
11.3	Diffusion und Expansion des Wirtsgitters.....	215
11.3.1	Effekt der Kristallgröße der Schichtchalkogenide auf die Lithium-Bewegung und Korrosion der Wirtsgitter	219
11.3.2	Vergleich eigener Beobachtungen zur Lithium-Diffusion mit Daten aus der Literatur.....	222
11.4	Lithium-Interkalation von $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$	229
12	Zusammenfassung.....	233
13	Literatur.....	235
	Anhang A: Daten erhalten mittels Laser-Ablation	242
	Anhang B: Daten erhalten mittels SIMS	270
	Anhang C: Pulverdiffraktogramme	271
	Anhang D: ICP-OES-Daten.....	273
	Anhang E: CS-Analysen.....	274
	Anhang F: Standard-Charakterisierung	275

Anhang G: Verwendete Geräte.....	279
Anhang H: Verwendete Chemikalien.....	280

1 Einleitung

Elektrische Mobilität spielt eine immer wichtigere Rolle im Leben des modernen Menschen. In Mobiltelefonen, Laptops und Kameras sind Akkumulatoren nicht mehr wegzudenken. Diese Batterien sollen möglichst leicht, leistungsstark, ungefährlich und günstig sein. Ferner wären eine lange Lebensdauer und eine besonders schnelle Aufladung der Akkus von Vorteil.

Mit dem Ausstieg Deutschlands aus der Atomenergie stellt sich die Frage, wie alternative Energien gespeichert werden können, um sie bei Verbrauchsspitzen zur Verfügung zu stellen. Da weder Solar- noch Windenergie permanent verfügbar sind, hat die Energiespeicherung eine immense Bedeutung für die weitere Zukunft der regenerativen Energien. Die kontinuierlich nutzbaren Wasserkraftwerke erzeugen nur wenige Prozent des Gesamtenergiebedarfs und können daher nicht als alleinige Lösung gesehen werden.

Weitere Anwendungsfelder von Akkumulatoren liegen in der Automobilindustrie. Diese forscht seit 1980 [1] mit Nachdruck daran, die Elektromobilität massentauglich zu machen, um den politischen Wunsch nach dem „Elektroauto“ zu erfüllen und unabhängig von steigenden Ölpreisen zu werden. Die derzeit verfügbaren Autos mit Akkumulatoren erlauben lediglich eine Reichweite von 150 km im Flachland [2] und benötigen lange Ladezeiten. Eine Distanz von 150 km sind für ein Zweitauto in der Stadt akzeptabel, nicht jedoch für ein Hauptauto. Besonders in Kombination mit einem hohen Anschaffungspreis sind Elektroautos nur für Besserverdiener mit „grünem Gewissen“ in Stadtgebieten eine Alternative zu herkömmlichen Antriebskonzepten.

Es gibt mehrere Ansätze, um die Reichweite der Fahrzeuge zu erhöhen. So könnte das Gefährt zum Beispiel bei einem längeren Halt auf speziellen Parkplätzen kabellos oder via Steckdose aufgeladen werden, wobei ein umfassendes Netz aus Ladestationen etabliert werden müsste. Der schwere Akku könnte an umgebauten Tankstellen ausgetauscht werden. Dafür müsste es allerdings einheitliche Akkusysteme der verschiedenen Hersteller geben. Eine naheliegende Idee ist, den Akku leistungsfähiger, leichter und schneller zu machen, sodass er permanent in einem Automobil bleiben kann. Hierfür besteht jedoch massiver Forschungsbedarf.

Am zukunftsträchtigsten erscheint momentan der Lithium-Ionen-Akku. Die Entwicklung der ersten Lithium-Ionen-Batterie startete mit der Zugänglichkeit des Titans. Titan und seine Legierungen zeichnen sich durch Leichtigkeit, Stärke und

geringe Dichte aus. Titan ist durch die Entdeckung der Reaktion von TiCl_4 und flüssigem Magnesium seit Ende des zweiten Weltkrieges kommerziell erhältlich und blieb bis 1959 mit einem Preis von über 12 \$ pro Kilogramm teuer. Wegen seiner Eigenschaften war das Interesse von Militär und Industrie hoch, sodass intensive Forschung zur Zugänglichkeit und Verwendung betrieben wurde. Diese war erfolgreich, sodass der Preis des Titan drastisch sank. Im Rahmen dieser Forschung wurde Titan auf seine Elektrochemie untersucht und galt ab 1970 in Verbindungen als vielversprechendes Material für Kathoden, Anoden und Elektrolyt von Batterien [1]. TiS_2 wurde als gut geeignetes Interkalationsmaterial entdeckt; von dortan entwickelte sich die Interkalationschemie in einem rasanten Tempo. Interkalation ist ein entscheidender Schritt für alle Akkumulatoren. Sie beschreibt die reversible Einlagerung eines Gastes - sei es ein Ion, ein Atom oder ein Molekül - in ein Wirtsgitter, welches freie Gitterpositionen zur Verfügung stellt. Die Gastteilchen sind im Wirtsgitter beweglich und zerstören seine Struktur nicht. WHITTINGHAM entwickelte den ersten Akkumulator mit hoher Energiedichte und TiS_2 als Kathodenmaterial und ließ ihn 1973 erstmalig patentieren, weitere Patente folgten [3, 4]. Dieser erste Akku hatte allerdings Nachteile. Das Wirtsgitter weitet sich bei Interkalation auf, bei Deinterkalation zieht es sich wieder zusammen. Bei mehrmaliger Interkalation wird das Gitter dadurch allmählich zerstört, sodass eine hohe Zyklenstabilität nicht erreicht werden kann.

Bei der Li_xTiS_2 -Batterie wird ein Potentialunterschied von bis zu 2,5 V gemessen. Lithium ist klein, leicht und hat das negativste Redox-Potential aller Elemente. In den Akkumulatoren der aktuellen Handys und Laptops wird z.B. Li_xCoO_2 als Kathodenmaterial eingesetzt, welches bei der Interkalation mit einer Aufweitung des Gitters von 5 % einige hundert Lade-/Entladezyklen bewältigt. Die Potentialdifferenz liegt bei 4,4 V. Die Anode in Lithium-Ionen-Batterien besteht im Regelfall aus Graphit, welches nicht das leistungstärkste bekannte Material ist, wohl aber das günstigste und ungefährlichste [5].

Die positiven Lithium-Ionen wandern beim Ladeprozess, also bei Anlegen einer externen Spannung, von dem Wirtsgitter der positiven Elektrode durch eine wasserfreie Elektrolytlösung zum Wirtsgitter der negativen Elektrode (Abbildung 1.1). Die positive Elektrode (Kathode) besteht häufig aus Metalloxiden. Die Lithium-Ionen werden beim Laden in das Graphitgitter interkaliert. Beim Entladen können die Elektronen über einen externen Stromkreislauf zur Kathode fließen, sodass der entstehende Stromfluss genutzt

werden kann, um Arbeit zu verrichten. Die Lithium-Ionen wandern zurück durch den Elektrolyten zur Kathode, welche reduziert wird.

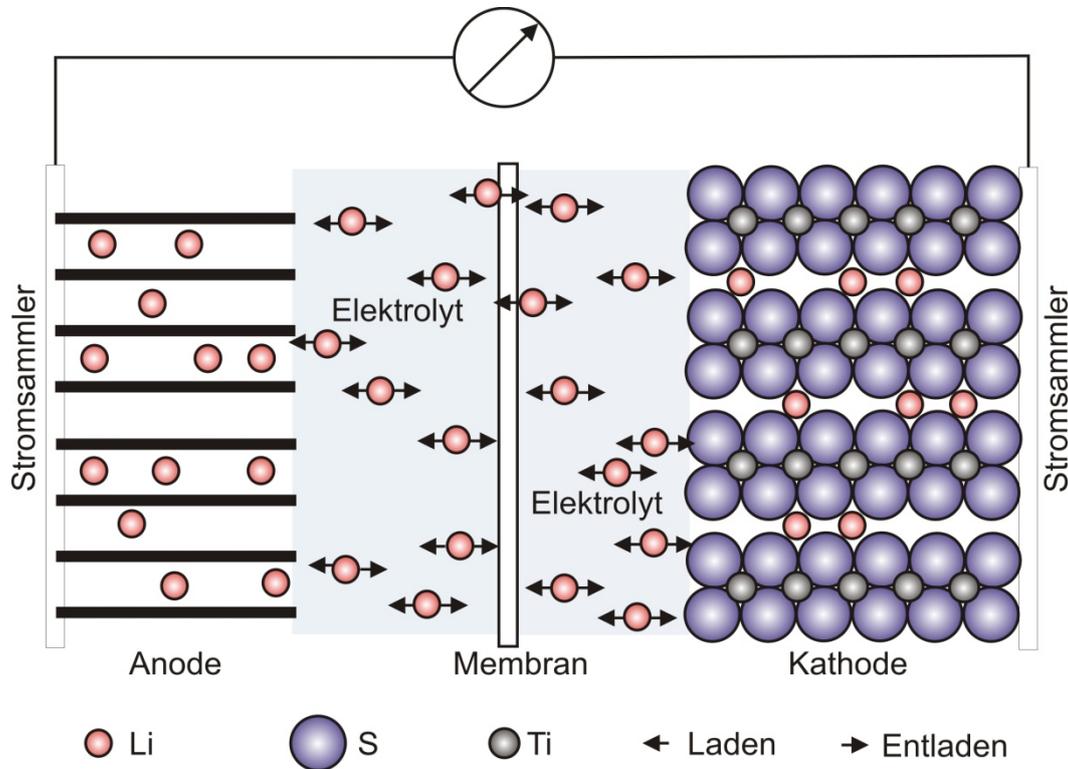


Abbildung 1.1: Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie mit TiS_2 als Aktivmaterial. Beim Ladungsvorgang wandern Lithium-Ionen in die Anode, beim Entladen in die Kathode. Bei letzterem kann der entstehende Elektronenfluss genutzt werden.

Lithium-Ionen-Batterien sind heutzutage die Batterien mit der höchsten Leistungsdichte, die Energiedichte liegt bei bei über 170 Wh/g [6].

In Zukunft werden möglicherweise leistungsfähigere Akkumulatoren diese klassischen Lithium-Ionen-Batterien ablösen, wie z.B. Lithium-Luft- oder Lithium-Schwefel-Akkumulatoren. Ebenfalls gibt es neue Entwicklungen bei Polymerbatterien, welche sich durch ein geringes Gewicht und Sicherheit in der Handhabung auszeichnen [7].

Um den Lithium-Ionen-Akkumulator verbessern zu können, sind detaillierte Untersuchungen der Festkörperdiffusion in Lithium-Ionenleitern nötig. Die Resultate sind nicht nur wichtig für die Energiespeicherung, sondern könnten auch Anwendung in elektrochemischen Sensoren, elektrochromen Systemen, Ionenaustauschern und Adsorptionsmitteln finden [8]. Als elektrochemischer Sensor kann zum Beispiel MoO_3 verwendet werden, welches mit Wasserstoff H_xMoO_3 bildet. Mit steigendem Interkalationsgrad des Wasserstoffs ändert sich die elektrische Leitfähigkeit, sodass das System H_xMoO_3 als Sonde für Wasserstoffgehalte verwendet werden kann. In

elektrochromen Systemen verändert das Gastteilchen optische Eigenschaften des Wirtes, dies findet z.B. in Displays Verwendung [9].

In dieser Dissertation werden Interkalationskinetik und Lithiumdiffusion in Schichtchalkogenide untersucht. Das Gastteilchen ist in diesem Fall Lithium, als Wirtsgitter dienen die Einkristalle Titan(IV)-sulfid (TiS_2), Titan(IV)-selenid (TiSe_2), Titan(IV)-tellurid (TiTe_2) und Mischkristalle ($\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$). All diesen Einkristallen gemein ist die mögliche Verwendung als Kathodenmaterial. Anhand der Untersuchung der Einkristalle soll ein besseres Verständnis der Lithium-Einlagerung erlangt werden. Die Kristalle können Lithium entlang zweier Orientierungen einlagern - parallel zu den Schichten und senkrecht dazu. Senkrecht zu den Schichten erfolgt die Interkalation wesentlich langsamer als parallel zu ihnen. Wird die Einlagerung des Lithiums früh unterbrochen, weist der Kristall je nach Versuchsbedingung verschiedene Diffusionsprofile auf. Die Profile in den beiden Orientierungen des Kristalls werden mittels unterschiedlicher, ortsauflösender Analysemethoden untersucht. Parallel mit den Schichten wird die Interkalation z. B. mittels Laser-Ablation gekoppelt an ein Massenspektrometer oder ein Spektroskop untersucht, senkrecht zu den Schichten mittels SIMS (Sekundär-Ionen Massenspektrometrie). Durch Berechnungen einer spezifischen Lösung des 2. Fickschen Gesetz und Arrhenius-Beziehungen können daraus kinetische Kenndaten wie Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien generiert werden. Diese geben die Geschwindigkeit der Bewegung des Lithiums im Schichtchalkogenid und die Energiebarriere, die für diese Bewegung überschritten wird, wieder. Die Korrosion der Elektroden eines Akkumulators bestimmt die Lebensdauer eines solchen. Mikroskopische Aufnahmen aller interkalierten Kristalle geben einen Eindruck über die Korrosion der Einkristalle, wenn sie lange und/oder bei hohen Temperaturen interkaliert wurden.

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war es, synthetisierte Einkristalle Titan(IV)-sulfid (TiS_2), Titan(IV)-selenid (TiSe_2), Titan(IV)-tellurid (TiTe_2) und Mischkristalle ($\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$) auf ihre Interkalationskinetik zu untersuchen, die Einflussgrößen auf den Interkalationsvorgang zu bestimmen und zu charakterisieren.

Die Diffusion von Lithium in Graphit, welches häufig als Anodenmaterial verwendet wird, ist bereits eingehend untersucht worden [10]. Nur wenige Arbeiten beschreiben die chemische Diffusion von Alkalimetallen in Einkristalle von Schichtchalkogeniden der Übergangselemente. Die meisten kinetischen Kenndaten wurden mit NMR-Methoden (Nuclear Magnetic Resonance) für pulverförmige Schichtchalkogenide ermittelt, allerdings nur für Lithium-Selbstdiffusion [11-17]. Literatur, in welcher orts aufgelöst Gehaltsprofile der chemischen Diffusion als Funktion von Interkalationsdauer und -temperatur in Einkristallen untersucht worden sind, ist nicht bekannt.

Die Einkristalle sollten mittels Chemischen Transportes hergestellt werden [18-26] und in einer Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (BuLi) mit Lithium interkaliert werden [27-30]. In verschiedenen Versuchsreihen sollten systematisch die Temperatur, die Interkalationsdauer und die Konzentration der Lösung variiert werden. Die Kristalle lagern Lithium entlang zweier Orientierungen ein - parallel zu den Schichten und senkrecht dazu. Wird die Einlagerung des Lithiums unterbrochen, weist der Kristall je nach Versuchsbedingung verschiedene Diffusionsprofile auf. Diese Profile sollten mittels LA-ICP-OES (Femtosecond-Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy), LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) [31] oder SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) orts aufgelöst für die verschiedenen Kristallorientierungen bestimmt werden. Dabei wurde jeweils die chemische Diffusion betrachtet. Ebenfalls werden die Ergebnisse von Isotopenaustauschversuchen gezeigt, anhand welcher die Selbstdiffusion des Lithiums und mögliche Isotopeneffekte dargestellt werden sollten. Dafür sollten homogen mit ^7Li interkalierte Kristalle einer isotopenangereicherten BuLi-Lösung mit ^6Li ausgesetzt werden. Die Lithium-Gehaltsprofile sollten mittels LA-MC-ICP-MS (Laser Ablation-Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) in den Schichten des Kristalls orts aufgelöst bestimmt werden.

Im Laufe der Doktorarbeit wurden weitere Problemstellungen betrachtet. So wurde die Methode der Laser-Ablation mittels ToF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass

Spectrometry) verifiziert. Des Weiteren wurde versucht, die Anordnung des Lithiums bei fortgeschrittener Interkalation im Wirtsgitter zu bestimmen, da Berechnungen eine geordnete Struktur vorhersagen [32-39]. Dazu sollten mit einem FIB (Focussed Ion Beam) nanometergroße Spitzen präpariert werden, was sich als schwierig heraus stellte. Die Spitzen sollten mit einer 3DAP (Three Dimensional Atomprobe) untersucht werden. Aufgrund der Schwierigkeiten der Präparations- und Analysenmethoden sowie der Korrosion der Proben scheiterte dies allerdings.

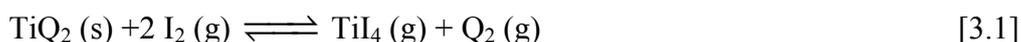
3 Theoretischer Teil

3.1 Die Titandichalkogenide TiS_2 , TiSe_2 , $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ und TiTe_2

In dieser Arbeit wurden die drei verschiedenen Titandichalkogenide TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 sowie die Mischkristalle $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ synthetisiert. Mit ihnen wurden Experimente zur Lithium-Interkalation durchgeführt. Die Verbindungen können mittels Chemischer Gasphasen-Transportreaktion (CVT – Chemical Vapour Transport) als Einkristalle synthetisiert werden [18-26]. Allgemein wird unter CVT eine Reaktion verstanden, in der ein Feststoff reversibel mit einem gasförmigen Transportmittel zu einer ebenfalls gasförmigen Verbindung reagiert und sich an anderer Stelle als Feststoff wieder abscheidet. Die Abscheidung wird dadurch erreicht, dass an diesem Ort andere Bedingungen herrschen als am Ort der Verflüchtigung, in der Regel eine andere Temperatur. Dadurch können besonders reine Einkristalle erzeugt werden. Die Vorbilder des CVT-Verfahrens kommen aus der Natur. Eine Vielzahl an Kristallen bildet sich auf Grund von geologischen Gegebenheiten. Beispielsweise wird bei vulkanischen Prozessen Fe_2O_3 mit HCl als Transportgas gebildet [40].

Die Transportrichtung von höherer zu niedrigerer Temperatur oder umgekehrt wird durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie bestimmt. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs führt bei einer exothermen Reaktion eine Temperaturerhöhung zur Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Seite der Ausgangsstoffe. Bei einer endothermen Reaktion ist dies bei einer Temperaturniedrigung der Fall [40].

Der Transport von TiQ_2 ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) verläuft mit Iod als Transportgas in folgender endothermer Reaktion:



Nebenreaktionen, wie die Bildung von I , TiI_3 und TiI_2 werden in Gleichung 3.1 nicht beachtet.

Schichtungsfehler und andere Störungen treten häufig bei Schichtverbindungen auf. Eine Kristallisation aus dem Lösungsmittel erlaubt eine bessere Kontrolle des Kristallwachstums, allerdings werden öfter Verunreinigungen eingeschlossen. Dies

kann mittels CVT vermieden werden, allerdings kann auf Grund von anisotroper Wachstumskinetik ein Kristallit senkrecht auf einem anderen Kristallit wachsen [41, 42].

Alle hier beschriebenen Schichtchalkogenide kristallisieren im hexagonalen CdI_2 -Typ, mit der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Abbildung 3.1).

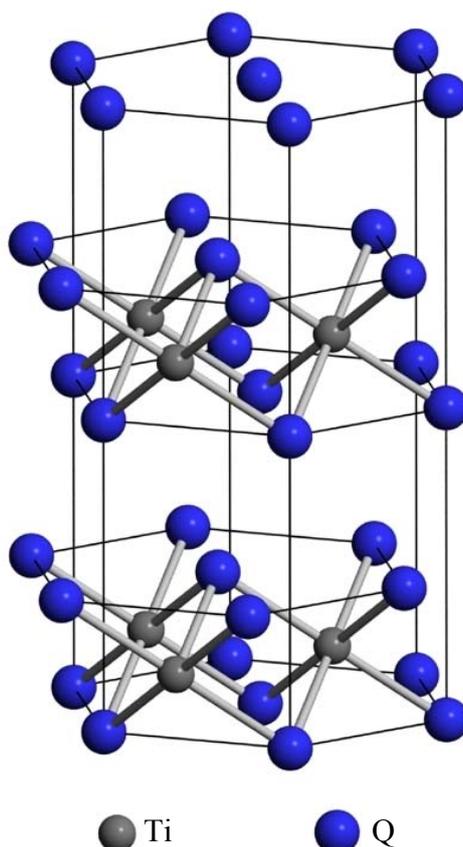


Abbildung 3.1: Die Kristallstruktur von TiQ_2 ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [43].

Die Anionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung, die Titanatome befinden sich in den Oktaederlücken jeder zweiten Schicht. Zwischen den Anionen-Schichten herrschen schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Das Gitter der Schichtchalkogenide ist innerhalb der Schicht mindestens 10 % starrer als zwischen den Schichten [42].

Kristalline Schichtverbindungen wie die Schichtchalkogenide sind in den zweidimensionalen Schichten kaum verformbar, da die Bindungskräfte groß sind. Zwischen den Schichten herrschen schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Eine Schicht kann als Makromolekül verstanden werden, das wegen seiner Rigidität eine

größere freie Energie aufbringt. Daher sind die Löslichkeit in Flüssigkeiten und der Dampfdruck solcher Verbindungen extrem gering [42]. Alle verwendeten Schichtchalkogenide können mit HNO_3 und HF im Verhältnis 3:1 aufgeschlossen werden. Bei hoher Flusssäurekonzentration bildet sich der nichtflüchtige Fluorokomplex TiF_6^{2-} , der in Kombination mit vielen verschiedenen Kationen leicht ausfällt. Zum Aufschluss können auch Boraxschmelzen verwendet werden [44].

Auf Grund der verschiedenen Anionengrößen unterscheiden sich die Schichtchalkogenide in ihren Eigenschaften.

3.1.1 TiS_2

TiS_2 glänzt golden, die Länge der kristallographischen a - und b -Achse beträgt 3,41 Å, die der c -Achse 5,69 Å. TiS_2 ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,2 – 0,3 eV. Bei Temperaturerhöhung dehnt sich der Kristall aus. Entlang der a -Achse beträgt der Längenausdehnungskoeffizient $\alpha_a = 0,96 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, entlang der c -Achse $\alpha_c = 1,95 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, wobei

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad [3.2]$$

entspricht. Hierbei steht V für Volumen, T für Temperatur und p für Druck. Der Temperaturbereich, in dem α konstant ist, liegt bei 5 – 300 K [45]. Die Elektronendichte im Leitungsband ist bei TiS_2 laut LEVY *et al.* auf $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ berechnet worden [46]. Der ionische Bindungsanteil der Ti-S Bindung liegt bei 22 % [47]. Die Standard-Bildungsenthalpie liegt für 298 K bei $-407,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Entropie S bei $78,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [48]. TiS_2 wird seit Mitte der 70er Jahre als Kathode in Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Des Weiteren findet es Anwendung in speziellen Schmiermitteln, wo es in thermoplastische Harze (z.B. Polystyren, Polyethylen) eingebettet wird [49, 50].

3.1.2 TiSe_2

TiSe_2 glänzt violett, die Länge der kristallographischen a - oder b -Achse beträgt 3,540 Å, die der c -Achse 6,008 Å [45]. Der ionische Bindungsanteil der Ti-Se Bindung liegt bei 18 % [47]. TiSe_2 hat Halbmetall- sowie Halbleiter-Eigenschaften. Der Grund hierfür

ist, dass Valenz- und Leitungsband sehr nah beieinander liegen und sich teilweise überlappen [51]. Die Standard-Bildungsenthalpie liegt für 298 K bei $-384,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Entropie bei $100,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [48]. Wie auch TiS_2 findet es Anwendung in Schmiermitteln [49, 50].

3.1.3 TiTe_2

TiTe_2 glänzt silbern, die Länge der kristallographischen a -Achse beträgt laut HIBMA *et al.* (1980) und RIEKEL *et al.* (1978) $3,777 \text{ \AA}$, und laut älterer Messungen von EHRLICH (1948) $3,757 \text{ \AA}$. Die Länge der kristallografischen c -Achse beträgt laut HIBMA *et al.* (1980) $6,498 \text{ \AA}$, laut RIEKEL *et al.* (1978) $6,495(4) \text{ \AA}$ und laut EHRLICH (1948) $6,513 \text{ \AA}$ [47, 25, 52]. Der ionische Bindungsanteil der Ti-Te Bindung liegt bei 9 % [47]. TiTe_2 hat, genau wie TiSe_2 , metallische sowie halbmetallische Eigenschaften, wobei die metallischen Eigenschaften deutlicher hervortreten als bei TiSe_2 - zum Beispiel überlappen sich Valenz- und Leitungsband um $0,6 \text{ eV}$ [53]. TiTe_2 wird momentan als Graphen-ähnlicher elektronischer Leiter untersucht [54] sowie als elektronisch programmierbarer Speicherwiderstand [55]. Es gibt mindestens 20 Patente über den Gebrauch von TiTe_2 als Kathodenmaterial, welches in den 70er Jahren als Hoffnungsträger für Akkumulatoren galt [56].

Die Standard-Bildungsenthalpie liegt für 298 K bei $-212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Entropie bei $117,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [48].

3.2 Lithium-Interkalation in Schichtchalkogenide

Die erste Interkalationsreaktion wurde 1841 von SCHAFHÄUTL durchgeführt, der die Aufnahme von Sulfatanionen in das Graphitgitter untersuchte [57]. Allerdings wurde der Interkalation erst seit 1960 größere Aufmerksamkeit geschenkt, als die praktische Bedeutung von Ionenleitern deutlich wurde. Eine Veröffentlichung von FORD *et al.* (1967) zeigte, dass β -Alumina ein guter ionischer Leiter ist und dass sich dieses möglicherweise für den Bau einer Batterie eignet [9]. Ab diesem Zeitpunkt entwickelte sich die Forschung rasant. Objekt der Untersuchungen war besonders TiS_2 , welches durch die Arbeit von WHITTINGHAM zum Prototyp der Lithium-Ionen-Batterie wurde [3, 4].

3.2.1 Allgemeine Grundlagen

Das Wort Interkalation beschreibt die reversible Einlagerung eines Gastes - sei es ein Ion, ein Atom oder ein Molekül - in ein Wirtsgitter, welches freie Gitterpositionen zur Verfügung stellt. Die Gastteilchen sind im Wirtsgitter beweglich und zerstören seine Struktur nicht [28, 42, 58]. Ein bekanntes Beispiel für Interkalation ist Ton, welcher Wasser aufnehmen und abgeben kann. Ein weiteres Beispiel sind Lithium-Ionen-Akkumulatoren.

Die freien Gitterpositionen des Wirtes müssen miteinander verbunden sein, sodass der Gast unter Aufwendung einer möglichst geringen Aktivierungsenergie auf den nächsten freien Platz gelangen kann. Es gibt unterschiedliche Wirtsgitterstrukturen, die dies ermöglichen. Eine eindimensionale Struktur ermöglicht eine tunnelartige Fortbewegung des Gastes, zweidimensionale Strukturen ermöglichen sie in einer Ebene und dreidimensionale Strukturen in allen Raumorientierungen. Beispiele für eine eindimensionale Wirtsgitterstruktur sind diverse Polymere (z.B. Polyacetylen), zweidimensionale Strukturen sind Lehm, Graphit und viele Übergangsmetall-Schichtchalkogenide. Beispiele für dreidimensionale Wirtsgitter sind unterschiedliche Zeolithe. Nach Überschreiten einer Übergangstemperatur kann die Ordnung der Einlagerung als flüssigkeitsähnlich beschrieben werden. Es ist möglich, dass die Interkalation „fraktioniert“ abläuft, sodass nicht die maximal mögliche Konzentration an Gastatomen im Wirtsgitter vorliegt.

Vielfältige Gäste können in das Wirtsgitter interkaliert werden. Oft bilden sich wirtsgitterbestimmte Muster durch die eingelagerten Gäste, z.B. in Form von Inseln,

sogenannten *Staging* Strukturen. Dies wird in einem folgenden Unterkapitel 3.2.3 näher beschrieben.

Lagert ein Wirtsgitter ein Alkalimetall ein, nimmt es seine Valenzelektronen auf und interkaliert das Kation. Die Elektronen können den Wirt lokal reduzieren oder im Leitungsband aufgenommen werden, sodass sie delokalisiert vorliegen. Letzteres wird mit dem „Rigid Band Model“ (Modell der starren Bänder) beschrieben [59]. Dieses Modell besagt, dass die Bandstruktur des Wirtsgitters durch die Aufnahme der Elektronen ähnlich bestehen bleibt wie vor der Interkalation. Die Energielage der Bandstruktur ändert sich allerdings. Eine andere Theorie besagt, dass das Auffüllen des Leitungsbandes keine Verschiebung der Fermi-Energie ergibt, sondern die Bandenergie durch Abschirmungseffekte absinkt. Erst ab einem bestimmten Interkalationsgrad wird das Fermi-Niveau angehoben [60].

Interkalation verläuft reversibel, aber oft nicht komplett. Durch Ändern einer äußerlichen Größe (Temperatur oder Stromfluss) kann das Wirtsgitter deinterkaliert werden. Ebenfalls ist es möglich, durch hydrostatischen Druck die Gastatome zu vertreiben [42].

Während der Interkalation können strukturelle Veränderungen hervorgerufen werden, die zu einer Überspannung führen. Diese wirken sich in einer so starken Expansion des Gitters aus, dass die anziehenden, positiven Wechselwirkungen zwischen den Schichten das Wirtsgitter nicht mehr zusammenhalten und die Schichten auseinander fallen. Eine andere Veränderung der Bindungskräfte durch die Interkalation kann die positiven Wechselwirkungen einer nicht interkalierten Schicht zwischen schon interkalierten Schichten verstärken [42].

3.2.2 Defekte

Defekte sind die Voraussetzung dafür, dass eine Bewegung in Kristallgittern möglich ist, des Weiteren beschleunigen sie die Fortbewegung der Gäste im Wirtsgitter. Es gibt unterschiedliche Defekte. Nulldimensionale Fehler werden als Punktdefekte im Kristall bezeichnet. Punktdefekte sind Schottky- und Frenkel-Fehlstellen. Sie beschreiben die Entstehung von freien, unbesetzten Plätzen im regulären Kristallgitter. Ein Ion kann bei Vorliegen eines Schottky-Punktdefektes von einem benachbarten Platz auf den freien springen, andere Ionen können nachrücken, oder das erste Ion kann zurückspringen. Nach FRENKEL werden Zwischengitterplätze fehlbesetzt, zum Beispiel kann ein Ion eine Tetraederlücke statt einer Oktaederlücke besetzen. Durch das Entstehen von Schottky-

oder Frenkel-Fehlstelle können Ionen durch den Kristall diffundieren (Abbildung 3.2 und 3.3) [61].

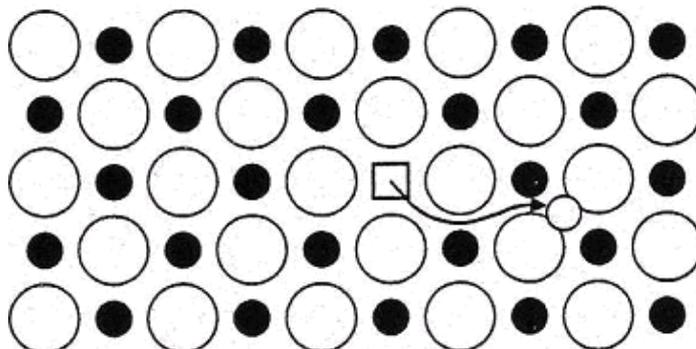


Abbildung 3.2: Entstehung einer Frenkel-Fehlstelle [61]. Anionen sind schwarz, Kationen weiß dargestellt. Das Viereck repräsentiert eine Lücke, welche zuvor von einem Anion (kleiner weißer Kreis) besetzt war. Dieses Anion bewegt sich durch den Kristall bis auf einen Zwischengitterplatz.

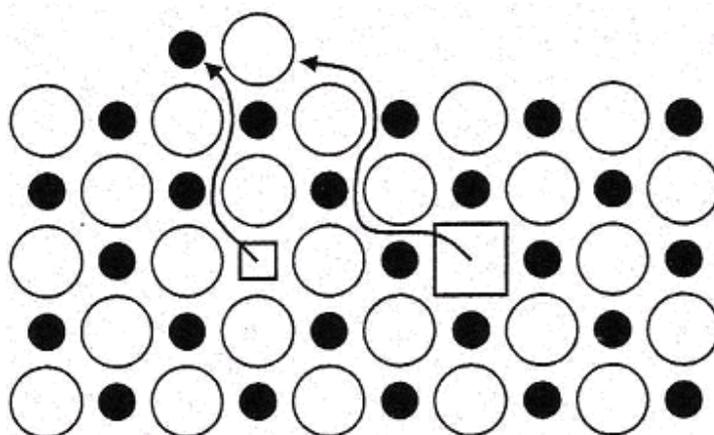


Abbildung 3.3: Entstehung einer Schottky-Fehlstelle [61]. Anionen (schwarze Punkte) und Kationen (weiße Kreise) springen auf benachbarte freie Plätze und hinterlassen unbesetzte Plätze. In diese können wiederum andere Ionen nachspringen, sodass sich die freien Plätze immer weiter in das Gitter hinein bewegen.

Stufen- und Schraubenversetzungen sind eindimensionale Fehlernordnungen. Diese bestimmen häufig plastische Eigenschaften des Kristalls. Schichtungsfehler treten bei Schichtverbindungen häufig auf. Korn- und Phasengrenzen sowie Stapel- und Oberflächenfehler sind zweidimensionale Fehlernordnungen. Als dreidimensionale Fehler werden Einschlüsse und Ausscheidungen im Kristall bezeichnet.

Je mehr Fehlstellen in einem Wirtsgitter vorliegen, desto schneller können sich Gastspezies in ihm bewegen. Während und nach der Interkalation haben Kristalldefekte in den Schichtverbindungen Auswirkungen auf die Transporteigenschaften und die

Reaktivität. Sie können sogar dafür sorgen, dass der interkalierte Kristall zerstört wird. Je größer der Kristall ist, desto stärker sind die Auswirkungen von Defekten [42].

3.2.3 Staging model

Die Gastteilchen wandern möglicherweise nicht homogen in das Wirtsgitter, sondern bilden bestimmte Strukturen von Gastteilchen-Ansammlungen, die durch das *staging model* beschrieben werden [62]. *Staging* bedeutet, dass nicht alle Schichten besetzt sein müssen, sondern auch unbesetzt bleiben können (Abbildung 3.4).

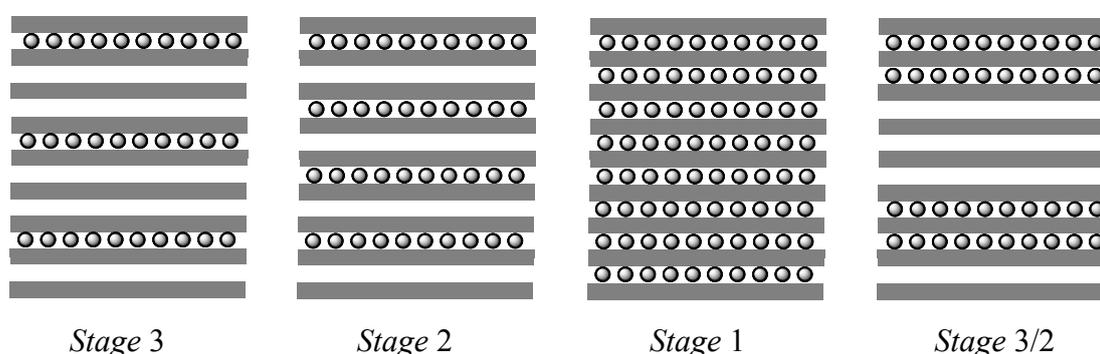


Abbildung 3.4: Das *staging-model* in Schichtverbindungen. Die grauen Balken stellen das Schicht-Wirtsgitter dar, die Kugeln den interkalierten Gast. In *Stage 3* wird jede dritte Schicht von Gästen besetzt, in *Stage 2* jede zweite, in *Stage 1* jede Schicht. *Stage 2/3* gibt wieder, dass sich die Gäste auch alternierend einlagern können: zwei Schichten werden besetzt, während drei unbesetzt bleiben.

Geordnete Interkalation ist eine zwischen den Schichten des Wirtes gleichförmige Einlagerung des Gastes. Da eine geordnete Interkalation selten beobachtet wird, beschreiben unterschiedliche Modelle die ungeordnete Interkalation (Abbildung 3.4). In einem Modell wird davon ausgegangen, dass die Einlagerung des Gastes in Form von „Inseln“ verläuft [63]. Diese Inseln haben meist einen Durchmesser von etwa 100 \AA , es wurden aber auch kleinere sowie bis zu 10.000 \AA große Inseln beobachtet. Die Inselbildung ist physikalisch günstiger als das Vorliegen isolierter Gastatome, da die elastische Deformation des Wirtes bei der Interkalation zu langreichenden, begünstigten Wechselwirkungen zwischen den Gastatomen führt. Kurzreichende Wechselwirkungen vor allem bei kleinen Gästen verhindern ein Zusammenlagern der einzelnen Inseln [63]. Das Modell von DAUMAS UND HÉROLD (1969) besagt, dass die Interkalation in mikroskopischen Domänen stattfindet [64].

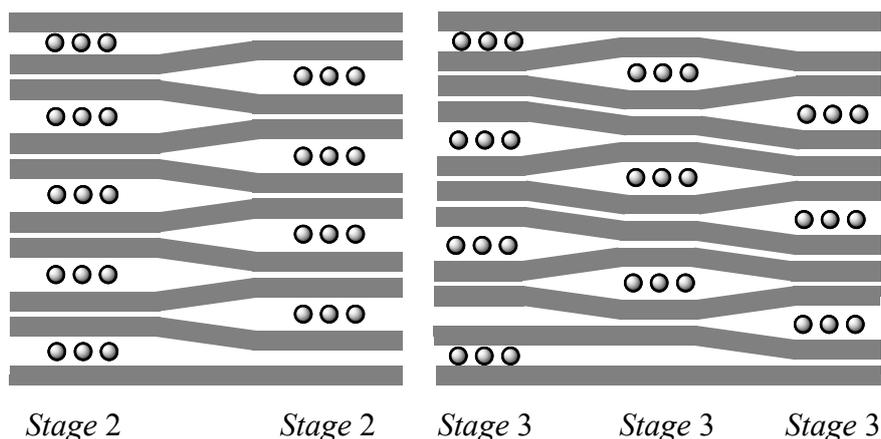


Abbildung 3.5: Das *staging-model* nach DAUMAS UND HÉROLD in Domänen. Die grauen Balken repräsentieren das Schicht-Wirtsgitter, die Kugeln die Gäste. Die Gäste belegen die Schichten unvollständig und alternierend.

Die Gastteilchen können in einer Domäne kontinuierlich verteilt zwischen den Wirtsschichten vorliegen, in der angrenzenden Domäne kommt es zu einer geordneten Insel-Sequenz. An diese kann wiederum eine Domäne angrenzen, die die gleiche Insel-Sequenz aufweist, nur zwischen anderen Schichten des Wirtsgitters. Es kommt also zur Verschiebung der Domänen innerhalb der Schichtlücken (Abbildung 3.5). Die Größe der Domänen variiert für eine interkalierte Verbindung stark [64].

3.2.4 Diffusion

Die Gastspezies bewegt sich mittels Diffusion durch das Wirtsgitter. Unter Diffusion wird ein Stofftransport durch statische Bewegung von Teilchen zum Ausgleich eines Konzentrationsgradienten in einem System verstanden. Diffusion kann mit dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben werden [68, 69]:

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla} c_i \quad [3.3]$$

J ist hierbei der Teilchenfluss, D der Diffusionskoeffizient, c die Konzentration des Stoffes i in Kombination mit dem Nabla-Operator $\vec{\nabla}$, welcher die Ableitung in alle drei Raumrichtungen beschreibt:

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad [3.4]$$

Dieser Operator überführt ein Skalarfeld in ein Vektorfeld, hier also eine Konzentration in einen Konzentrationsgradienten:

$$\vec{\nabla} c = \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}, \frac{\partial c_i}{\partial y}, \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad [3.5]$$

Aus dem 1. Fickschen Gesetz kann das 2. Ficksche Gesetz abgeleitet werden, welches die Änderung von Konzentrationsprofilen $c_i(d, t)$ mit der Zeit t beschreibt, wobei d eine Distanz beschreibt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (-D \vec{\nabla} c_i) = -\text{div}(D \text{grad } c_i) = -D \vec{\nabla}^2 c_i \quad [3.6]$$

Wenn der Diffusionsprozess eindimensional über eine Distanz d betrachtet wird, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial d^2} \right) \quad [3.7]$$

wobei D konstant ist.

Das 2. Ficksche Gesetz ist eine linear partielle Differenzialgleichung 2. Ordnung. Für unterschiedliche Randbedingungen kann eine numerische Lösung für $c_i(d, t)$ gefunden werden. Durch experimentelle Bestimmung von $c_i(d, t)$ kann dann D bestimmt werden.

Für den Fall der Diffusion einer halb-unendlichen Probe bei konstanter Konzentration des diffundierenden Stoffes i an der Oberfläche eines Kristalls wird die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes mit einer Fehlerfunktion berechnet. Sie ist ein Integral der Gauss-Verteilung und wird numerisch gelöst [68, 69]. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben können als halb-unendliche Proben bezeichnet werden, da die mittlere Wegstrecke der Diffusion sehr klein gegenüber den Dimensionen der Diffusionsmatrix ist.

Für die Randbedingungen wird Folgendes festgelegt:

$$c = c_s \text{ für } d < 0, t = 0 \quad [3.8]$$

$$c_0 = 0 \text{ für } d > 0, t = 0 \quad [3.9]$$

wobei c_S die Konzentration am Anfang sein soll, die hier durch vielfachen Überschuss an BuLi-Lösung näherungsweise konstant gehalten wird und c_0 die Konzentration im Innern des Kristalls. Damit ergibt sich, dass

$$c = c_S \text{ für } d = 0, t > 0 \quad [3.10]$$

gilt. Für diese Randbedingungen ergibt sich als Lösung von Gleichung 3.4 folgender Ausdruck bei Verwendung der komplementären Fehlerfunktion:

$$c = c_0 + (c_S - c_0) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{d}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}} \right) \right) \quad [3.11]$$

Mittels Gleichung 3.11 kann der Diffusionskoeffizient, mit welchem eine Aussage über die Geschwindigkeit der Diffusion getroffen werden kann, iterativ berechnet werden.

Eine Randbedingung für die Angleichung mit der Fehlerfunktion ist in den folgenden Experimenten selten zu beobachten, es gilt nicht $c = c_S$ für $d = 0$ und $t > 0$. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen Beschaffenheit des Wirtsgitters und der BuLi-Lösung nicht möglich. Veränderungen der Oberflächen oder der Randbedingungen können zu Änderungen von c_S mit der Zeit führen. Des Weiteren sinkt die Konzentration an der Kante des Kristalls durch Aufbau einer Grenzschicht (Abbildung 3.6).

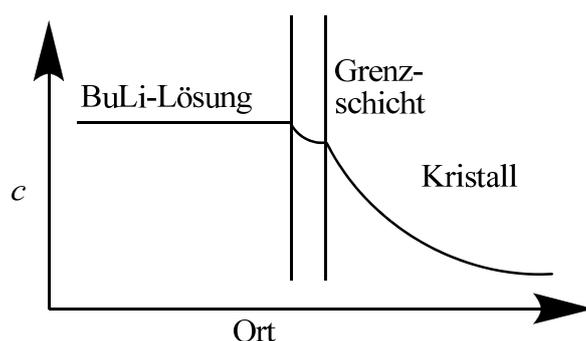


Abbildung 3.6: Abnahme der Lithiumkonzentration (c) aus der Lösung bis in den Kristall hinein. In der Grenzschicht und im Kristall wird der Lithiumtransport durch Diffusion bestimmt, in der Lösung wird die Konzentration durch hohen Überschuss und Rühren der Lösung nahezu konstant gehalten.

Die Lösung des Problems ist, dass die Grenzschicht durch Konvektion schmal gehalten wird. Die Randbedingung wird angepasst, c_S wird als die gefundene Konzentration an

der Oberfläche des Kristalls definiert. Diese Anpassung der Randbedingung kann in der Literatur ebenfalls gefunden werden [67].

In der Literatur [68-70] wird die Konzentration verwendet, um die Diffusion einer Spezies aus der Lösung in Feststoffe zu berechnen – tatsächlich handelt es sich bei der gemessenen Größe allerdings selten um Konzentrationen. Oft werden Stoffmengenbrüche, Intensitäten und Massenbrüche (in ppm) gemessen. Bei der Konzentration handelt es sich um die Menge eines Stoffes pro Volumen. Das Volumen ist jedoch während einer Interkalationsreaktion meist nicht bekannt, besonders, weil es von der Diffusion der Gastspezies in das Wirtsgitter abhängig ist. In dieser Arbeit ist es für viele Orte auf einem Kristall unterschiedlich, da z.B. das Volumen einer Elementarzelle von TiS_2 nicht linear mit zunehmender Lithium-Interkalation steigt (Abbildung 3.7) [68-71].

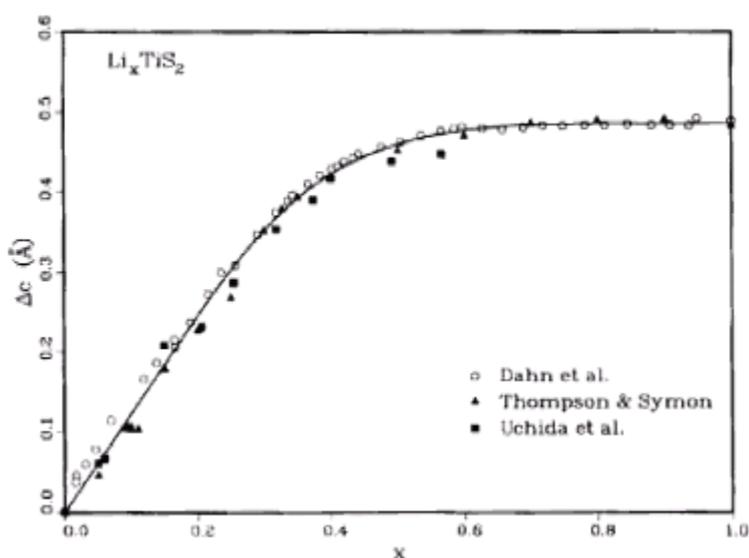


Abbildung 3.7: Die Expansion der c -Achse (Δc) des Systems TiS_2 aufgetragen gegen den stöchiometrischen Faktor x , dargestellt von WANG *et al.* (1990) [68]. Bis $x = 0,5$ expandiert das TiS_2 -Gitter, mit weiter zunehmender Interkalation stagniert die Expansion.

Für TiTe_2 nimmt das Volumen einer Elementarzelle weder linear, noch in einer Sättigungskurve zu [72]. Um die Berechnungen zu vereinfachen, wird angenommen, dass die Zunahme des Volumens der Elementarzelle gering ist, sodass anstatt der Konzentration die umgerechneten, erhaltenen Intensitäten der Analysengeräte eingesetzt werden können. Das Volumen bei der Interkalation kann nicht an jedem Ort des Kristalls bestimmt werden. Die erhaltenen Intensitäten der Analysegeräte können

mittels Kalibration in stöchiometrische Faktoren umgewandelt werden, um anschaulich darzustellen, wie viel Lithium pro TiQ_2 -Einheit zu finden ist.

Wird eine lineare Abhängigkeit von $\ln D$ gegen T^{-1} erhalten, so spricht dies dafür, dass in dem gewählten Temperaturbereich nur ein Mechanismus zur Bewegung des Gastes im Wirtsgitter vorliegt. Mittels der erhaltenen Diffusionskoeffizienten kann die Aktivierungsenergie E_a berechnet werden (Gleichung 2.12), die ein Teilchen des diffundierenden Stoffes i benötigt, um einen Sprung zum nächsten freien Gitterplatz zu machen [73].

$$D_i = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [3.12]$$

Dies kann in die Geradengleichung 2.13 umgewandelt werden:

$$\ln D_i \left(\frac{1}{T} \right) = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad [3.13]$$

wobei durch die Steigung $\frac{E_a}{R}$ die Aktivierungsenergie E_a berechnet werden kann. Der statistische Fehler der Aktivierungsenergie ergibt sich aus der statistischen Abweichung der Datenpunkte von der Geraden.

3.2.5 Die Diffusion entlang der verschiedenen kristallographischen Achsen

Jedes Kristallsystem besteht aus Elementarzellen, die ein definiertes Volumen haben. Um dieses Volumen berechnen zu können, werden die Gitterkonstanten a , b und c verwendet, die a -, b - und c -Achse. Bei Schichtsystemen sind die a - und die b -Achse identisch, daher wird hier von einer a/b -Ebene gesprochen. Parallel zu den Schichten, also in der a/b -Ebene, verläuft die Diffusion der Gastteilchen wesentlich schneller als senkrecht zu ihnen (mit der c -Achse) (Abbildung 3.8 und 3.9).

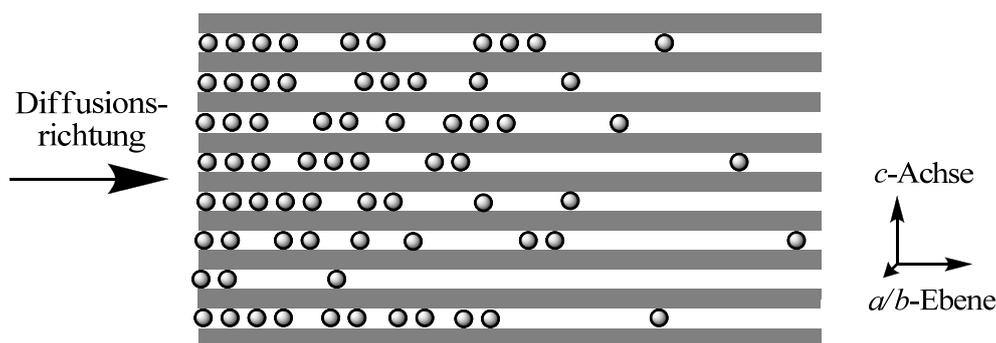


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Diffusion parallel zu der a/b -Ebene. Der Schichtkristall, symbolisiert durch graue Balken, wird hier an der linken Seite den eindringenden Teilchen (Kugeln) ausgesetzt. In den Schichten sind die Gastteilchen gut beweglich.

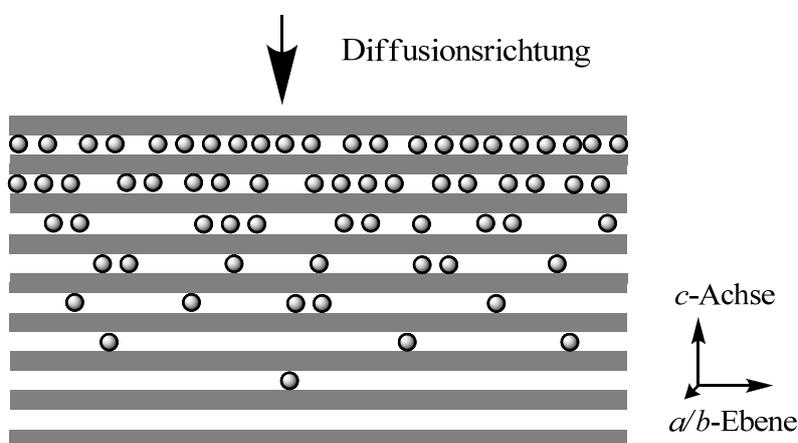


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Diffusion senkrecht zu der a/b -Ebene. Der Schichtkristall wird hier lediglich an der Oberfläche den eindringenden Teilchen ausgesetzt. Die Diffusion senkrecht zu den Schichten ist wesentlich langsamer als parallel zu ihnen. Die Diffusion entlang von Defekten ist hierbei maßgeblich.

Es gibt zwei Plätze, die bei der Lithium-Diffusion in der a/b -Ebene in eine CdI_2 -Struktur bevorzugt belegt werden können. Dies sind Oktaeder- und Tetraederplätze, welche von den Anion-Atomen einer Schicht gebildet werden. Dabei werden die Oktaederplätze bevorzugt belegt und die Tetraederplätze als Zwischenposition für einen Sprung von Oktaederlücke zu Oktaederlücke genutzt. Der Weg der Lithium-Ionen in TiS_2 wurde von WILKENING *et al.* (2008) verdeutlicht (Abbildung 3.10) [11] und erfolgt analog für andere Schichtchalkogenide.

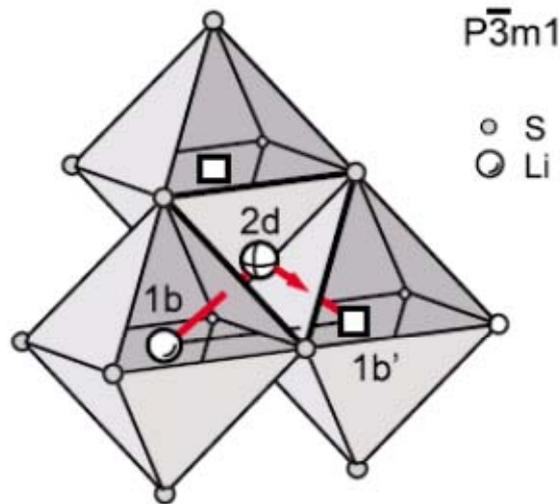


Abbildung 3.10: Sprung des Lithiums in TiS_2 von einer Oktaederlücke 1b über eine Tetraeder- (2d) in die nächste Oktaederlücke 1b' [11].

Senkrecht zur a/b -Ebene ist ein Transport der Lithium-Ionen vor allem durch Fehlstellen möglich. Bei Raumtemperatur gibt es keine defektfreien Einkristalle, sodass die Diffusion stattfinden kann, allerdings wesentlich langsamer als in der a/b -Ebene. Laut einer Vorhersage von FOLINSBEE *et al.* (1986) ist die Lithium-Diffusion in TiS_2 senkrecht zur a/b -Ebene vier Größenordnungen langsamer als parallel zu ihr [16].

3.2.6 Der Mechanismus der Interkalation

In dieser Arbeit wird die Lithium-Interkalation in Titandichalkogenide betrachtet. Als Lithiumquelle wird BuLi verwendet. Wird ein Lithium-Atom an die Chalkogenide übertragen, reagiert das verbleibende Butylradikal mit einem weiteren Radikal und bildet Oktan. Dieser Schritt wird als irreversibel angesehen, daher kann das Lithium nicht wieder deinterkaliert werden. Für die Deinterkalation müsste ein äußerer Zwang, beispielsweise ein Stromfluss, angelegt werden.

Der vermutete Interkalationsprozess des Lithiums in Schichtchalkogenide verläuft in den folgenden Schritten (Abbildung 3.11) [41, 74]:

1. Transport des Lithiums durch die BuLi-Lösung zur Oberfläche des Wirtsgitters
2. Chemisorption der Gastspezies an der Oberfläche des Wirts
3. Ladungstransfer zwischen Gast und Wirt, die Butylradikale reagieren zu Oktan
4. Eindringen des Gastes unter Deformation des Wirtsgitters und Diffusion der Gastspezies im Wirtsgitter
5. Auffüllen des Wirtsgitters bis zur Grenzzusammensetzung

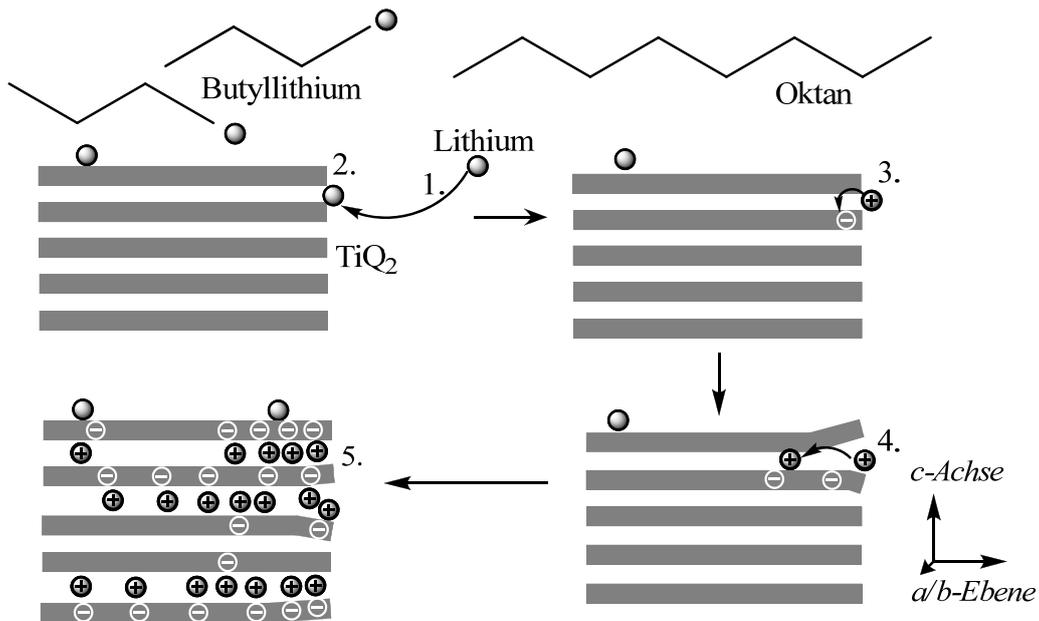


Abbildung 3.11: Vermuteter Ablauf der Interkalation, für die Erklärung der einzelnen Schritte s. Text. Die grauen Balken stellen das Schichtgitter der Titanchalkogenide dar, die Kugeln die Gastteilchen (hier Lithium).

Zwischen den Schichten können sich im Falle von TiS₂ auch weitere Ionen wie Natrium, Wasserstoff, Magnesium sowie Verbindungen wie SnS [75] und NH₃ [76] als Gastatome einlagern [41]. Die Schichtstruktur wird dadurch nicht zerstört. Eine Schicht wechselwirkt mit der darüber/darunter liegenden Schicht, die Wechselwirkungen können sich während der Interkalation ändern. Um einzudringen, wird der Schichtzwischenraum physikalisch-chemisch durch Schichtexpansion verändert und zerstört partiell die Kräfte, die die Schichten zusammenhalten. Die Gastatome werden durch Valenzkräfte zwischen den Schichten gehalten [42].

4 Analytische Methoden

4.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Kristallstruktur einer Probe.

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung wird ein Anodenmaterial mit hochenergetischen Elektronen eines Kathoden-Glühdrahts beschossen. Häufig handelt es sich bei dem Kathodenmaterial um Wolfram und bei dem Anodenmaterial um Kupfer. Es wird das charakteristische Röntgenspektrum von Cu sowie ein kontinuierliches Röntgenspektrum, die sogenannte Bremsstrahlung, emittiert. Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht durch Emission von Strahlung. Kernahe Elektronen werden durch Elektronen aus dem Kathoden-Glühdraht herausgeschlagen. Kernfernere Elektronen rücken nach, dabei wird Strahlung emittiert. Da Elektronen von verschiedenen Orbitalen nachrücken können, entstehen mehrere Emissionsbanden. Um einen monochromatischen Röntgenstrahl zu erhalten, wird ein Kristallmonochromator zwischen die Röntgenröhre und die Probe geschaltet. Bei Cu als Anodenmaterial wird zumeist ein Filter aus Nickel verwendet. Dieser Filter lässt die Cu-K_α-Strahlung durch, die Cu-K_β-Strahlung und die Bremsstrahlung werden gefiltert.

Die Strahlung trifft auf einen Kollimator, der diese näherungsweise parallelisiert. Trifft das Strahlenbündel nun auf die Probe, wird es nach der Bragg'schen Gleichung gebeugt:

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d \sin \theta \\ n &\in \mathbb{N} \end{aligned} \tag{4.1}$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand und θ der Winkel zwischen Oberfläche und dem einfallenden Strahl. Nur wenn $2d \sin \theta$ ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ ist, wird der Reflex detektiert. Ansonsten wird er durch Interferenz ausgelöscht. Der gebeugte Röntgenstrahl wird detektiert, wobei der Winkel θ zwischen dem Röntgenstrahl, der Probe und dem Detektor verändert wird. Es ergibt sich ein kristalltypisches Muster. Die Breite der Signale gibt Aufschluss darüber, wie homogen das Gitter im Probenvolumen ist, die Verbreiterung kann aber auch auf Nanokristallinität und Gerätefehler zurückzuführen sein [77, 78].

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop ist gut geeignet, um Oberflächen bis hin zu wenigen Nanometern zu betrachten und auszumessen.

Aus einer Wolframdraht-Glühkathode werden hierbei durch Erhitzen Elektronen freigesetzt, die durch einen Wehnelt-Zylinder gebündelt und zu einer Anode beschleunigt werden. Durch zwei Kondensorlinsen wird der Primärelektronenstrahl gebündelt, bevor er auf die Probe trifft. Die Primärelektronen haben dann eine Energie von 5 - 30 keV.

Mit den Elektronen der Probe werden Sekundärelektronen, Röntgenstrahlung und Rückstreuелеktronen erzeugt. Diese können verstärkt und mit unterschiedlichen Detektoren detektiert werden. Sekundärelektronen entstehen, wenn die Primärelektronen Elektronen aus der Probenoberfläche schlagen. Ein plastisches Bild wird mittels der Sekundärelektronen der Röntgenstrahlung erzeugt; der Primärstrahl rastert die Oberfläche ab, die entstehenden Sekundärelektronen haben je nach Neigungswinkel der Probe zum Detektor eine unterschiedliche Intensität (Abbildung 4.1). Mittels der entstehenden Röntgenstrahlung und einem entsprechenden Detektor können qualitative und quantitative Element-Analysen durchgeführt werden, so dass ein EDX-Spektrum (Energy Dispersive X-Ray Analysis) erhalten wird [77 - 79].

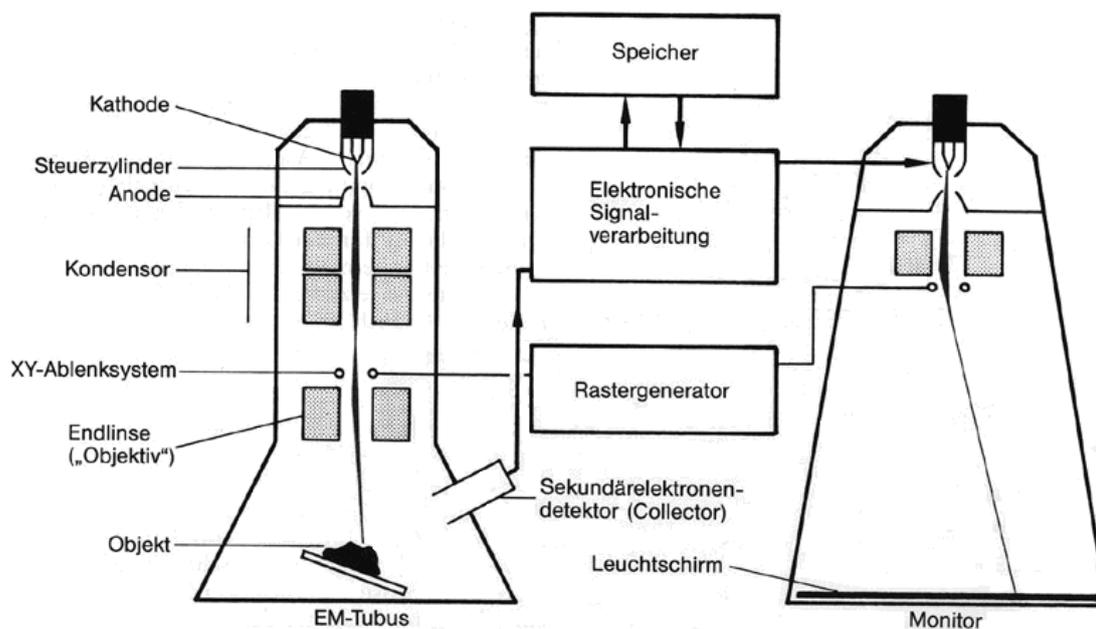


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [79].

4.3 Laser

Die Theorie zur stimulierten Emission von Licht wurde 1917 von EINSTEIN entwickelt und konnte 1940 durch FABRIKANT das erste Mal realisiert werden. 1954 wurde der Vorgänger des Lasers entwickelt, welcher Mikrowellenstrahlung emittiert. Die Funktionsweise dieses MASERS (Microwave oder Molecular Amplification by Stimulated Emission of Radiation) wurde auf Lichtwellen übertragen, wodurch der Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) entstand. Dieser wurde in Form eines Rubin-Lasers 1960 von MAIMAN vorgestellt. Heute existiert eine Vielzahl verschiedener Laser [80, 81, 78].

4.3.1 Funktionsweise

Ein Laser besteht im Wesentlichen aus einer Energiequelle, einem Verstärkermedium und einem Resonator. Das Laser-Medium ist eingeschlossen vom Resonator, der aus zwei Spiegeln besteht, wobei es sich um gekrümmte oder Planspiegel handeln kann. Einer der Resonator-Spiegel reflektiert die Photonen zu ca. 98 %, sodass der Strahl austreten kann. Die erzeugten Photonen werden beständig an den Spiegeln reflektiert. Durch Anregung der Elektronen entsteht eine Besetzungsinversion, beim Zurückspringen dieser Elektronen in den Grundzustand werden beständig neue Photonen emittiert, die kohärent, polarisiert und monochromatisch sind. Es entsteht eine stehende Welle. Die Besetzungsinversion wird durch eine externe, optische oder elektrische Energiequelle erzeugt, das Zuführen von Energie wird als „Pumpen“ bezeichnet. Durch einen Verstärker kann das Signal des Lasers verstärkt werden, ohne ihn in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Die Funktionsweise entspricht der eines Lasers ohne Resonator [80, 81].

Für die Erzeugung eines Laser-Strahls wird genutzt, dass bei der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie zwei entscheidende Prozesse auftreten. Einerseits kann das System durch Absorption eines Photons auf ein höheres Energieniveau (E_2) gebracht werden, wenn die Energie des Photons E gleich der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus ist.

$$E = h \cdot \nu = E_2 - E_1 \quad [4.2]$$

Andererseits kann ein Photon auch emittiert werden. Hierbei werden spontane und stimulierte Emission unterschieden. Spontane Emission erfolgt ohne äußere Einwirkungen, wobei das System spontan unter Abgabe eines Photons von einem höheren zu einem niedrigeren Energieniveau übergeht.

Bei der stimulierten Emission geht das System durch Wechselwirkung mit einem eingestrahlt Photon passender Energie unter Abgabe eines weiteren Photons in ein niedrigeres Energieniveau über. Die Energie des eingestrahlt Photons entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus, d.h. das emittierte Photon stimmt mit diesem in Energie, aber auch in Ausbreitungsrichtung und Phase überein. Dadurch wird ein Verstärkungseffekt erreicht. Ein Photon wird eingestrahlt und zwei identische Photonen werden emittiert. Dieser Effekt kann einen monochromatischen, kohärenten, wenig divergierenden und energiereichen Lichtstrahl erzeugen. Die Voraussetzung ist, dass überwiegend stimulierte Emission erfolgt. Das Laser-Material bestimmt die Wellenlänge der Emission.

Um stimulierte Emission zu erreichen, muss im verwendeten Laser-Material eine Besetzungsinversion der Energiezustände herbeigeführt werden, da nach Boltzmann das Grundniveau im Gleichgewicht stärker besetzt ist als die angeregten Energieniveaus, von denen stimulierte Emission möglich ist.

Für das Erzeugen einer Besetzungsinversion ist gewöhnlich ein 3-Niveau-System oder ein 4-Niveau-System nötig. Ein Beispiel für einen 3-Stufen-Laser ist der Rubin-Laser. Der Argon-Laser arbeitet nach einem 4-Niveau-Schema. Die Besetzungsinversion wird hier nicht durch optisches Pumpen wie beim Rubin-Laser, sondern elektrisch erzeugt.

Bei einem 3-Niveau-Laser wird das System in einen angeregten Energiezustand E_2 überführt. Damit die stimulierte Emission größer ist als die Absorption, muss dieses Energieniveau stärker besetzt sein als ein niedrigeres Energieniveau E_3 . Es wird also durch den Laser-Übergang eine Besetzungsinversion zwischen E_2 und E_3 erzeugt.

Bei einem 4-Niveau-Laser wird die Besetzungsinversion zwischen E_3 und E_4 erzeugt, der Laser-Übergang findet zwischen E_3 und einem Energieniveau E_4 statt.

Da das Energieniveau E_2 sehr kurzlebig ist, findet ein strahlungsloser Übergang zum langlebigeren Niveau E_3 statt. Durch diese Relaxation arbeitet der 4-Niveau-Laser wesentlich stabiler, da es keine Möglichkeit gibt, durch spontane Emission von E_2 nach E_1 zu gelangen (Abbildung 4.2) [80, 81].

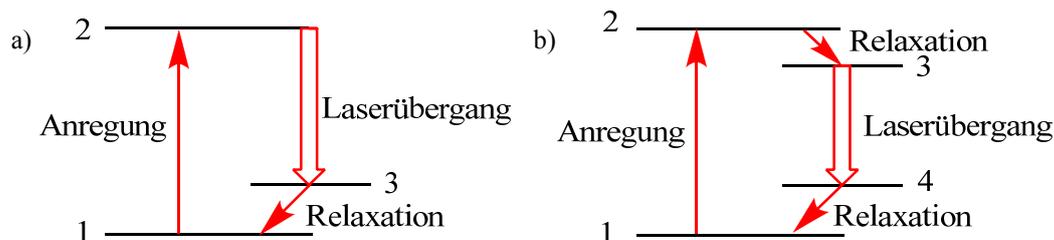


Abbildung 4.2: Funktionsweise verschiedener Laser a) 3-Niveau Laser b) 4-Niveau-Laser.

Es gibt Gas-Laser, Festkörper-Laser, Halbleiter-Laser, Flüssigkeits-Laser und Freie-Elektronen-Laser. Für diese Doktorarbeit wurde ein Femtosekunden-Feststoff-Laser verwendet. Der Laser umfasst den Pumplaser, ein Nd:YLF-Laser (Neodym dotiert mit Yttrium-Lithium-Tetrafluorid, YLiF_4), den Seed-Laser und den regenerativen Verstärker. Die letzten beiden enthalten einen Titan-Saphir-Kristall als optisches Medium [31].

4.3.2 Laser-Ablation

Viele bekannte Materialien absorbieren Licht im UV-Bereich. Diese Absorption wird durch eine Materialkonstante beschrieben und ist oft so stark, dass sie sich zur Abtragung eines Materials (Ablation) eignet. Oft werden Nd:YAG- (Neodym dotiertes-Yttrium-Aluminiumgranat) oder ArF- (Argon Fluorid)-Eximer-Laser verwendet, die bei 213 nm bzw. 193 nm absorbieren. Diese Laser weisen Pulsbreiten zwischen 3 – 15 Nanosekunden (ns) auf. Neuere, gekoppelte Festkörperlaser weisen Pulsbreiten im Bereich von Femtosekunden (fs) bei einer Wellenlänge von 1030 nm bis zu 196 nm auf. Laser, die im fs-Bereich arbeiten können, kommen aufgrund der Minimierung von Fraktionseffekten seit kurzem besonders in der Isotopenchemie zum Einsatz, da sie reproduzierbarere Ergebnisse bei der Ablation liefern als ns-Laser [31, 80-82].

Die Ablation erfolgt durch thermische Effekte. Bei fs-Pulsen kann das Material innerhalb von ca. 0,7 Pikosekunden (ps) auf eine Temperatur von mehr als 10000 K erhitzt werden. Dies bringt das Material in einen kritischen Zustand. Beim Abkühlen kommt es zur Nukleation von Gas und Flüssigkeit. In einem Trägergas agglomerieren die Partikel zu Clustern, die einem angeschlossenen Analysengerät (ICP-OES/MS) zugeführt werden. Pro Puls werden je nach Material und Wellenlänge $0,6 - 2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ Probenoberfläche abgetragen [31].

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Laser arbeiten mit einer ersten harmonischen Lichtwelle bei einer Wellenlänge von 785 nm. Für die hier verwendeten

Chalkogenidkristalle wurde die dritte harmonische gewählt, sie ablatiert das Material bei 262 nm mit einer Energiedichte von $1,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Pulsbreite lag bei ca. 200 fs. Die Repetitionsrate lag zwischen 5 und 20 Hz, sie bestimmt die erreichbare Tiefe in der Probe. Der Laserspot hatte einen Durchmesser von 15 - 30 μm .

Für die Messungen mittels LA-ICP-OES wurde eine vakuumdichte Temperaturzelle (Instec HCS612V) von KNOBEL (2012) [74] modifiziert, sodass die Proben bei einer Temperatur von 265 K gemessen werden konnten, um Veränderungen der Lithium-Verteilung in der Probe während der Analysezeit zu vermeiden.

Für Messungen mittels LA-ICP-MS konnte die Zelle wegen erhöhter Sensibilität der Maschine nicht benutzt werden.

Durch Laser-Ablation können Materialien auch in gewünschte Formen geschnitten werden, die Repetitionsrate wird dann so hoch wie möglich gewählt (700 Hz).

Die ablatierten Partikel werden mittels Argonstrom durch einen Teflon[®]-Schlauch zum Analysengerät transportiert. Dieser entspricht einem PFR (Plug Flow Reactor). Wird ein kleiner Ausschnitt des Gasvolumens mit dem zu transportierenden Material in Form eines Tracers beobachtet, so verändert er sich in einem idealen PFR vom Zeitpunkt des Einflusses bis zum Ausfluss nicht. Im realen PFR zieht sich der Tracer auseinander und strömt in einer glockenförmigen Verteilung aus. Bei laminarer Strömung werden die ablatierten Partikel in der Mitte des Schlauches schneller transportiert als am Schlauchrand, es bildet sich ein Strömungsprofil. Bei turbulenter Strömung entstehen Verwirbelungen, das Strömungsprofil bricht ein [83].

Partikel, die zum selben Zeitpunkt ablatiert wurden, kommen daher zeitversetzt im Analysengerät an. Die Auswirkung konnte direkt beobachtet werden, die ersten Partikel kommen bei einem Argonstrom von $0,45 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ca. 3 s vor dem Hauptsignal an und brauchen ungefähr genauso lange, um den Schlauch zu verlassen. Der dadurch entstehende Fehler wird in dieser Arbeit mit der Ungenauigkeit des Ablationsortes berücksichtigt.

4.4 Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die ICP-OES misst die für jedes Element charakteristischen Emissionslinien, sodass Zusammensetzungen von Proben qualitativ ermittelt werden können. Quantitative Aussagen können durch die Intensität der Emissionslinien getroffen werden [77, 78, 84 - 87]. Für quantitative Analysen muss mindestens ein Standard gemessen werden. Die Probe wird durch einen Injektor in die Fackel des ICP-OES-Gerätes geleitet. Das in der Fackel induzierte Plasma regt die Emission von elementspezifischer elektromagnetischer Strahlung an, welche durch ein Prisma zerlegt wird. Ein optischer Filter lässt nur ausgewählte Wellenlängen der Strahlung zum Detektor gelangen, es können nacheinander die Emissionen verschiedener Elemente detektiert werden.

Das Plasma wird folgendermaßen produziert: ein inertes Gas, in diesem Fall Argon, wird durch konzentrisch angeordnete Glasröhrchen geleitet. Das Ende des äußersten Glasröhrchens befindet sich in einer Induktionsspule, die bei hoher Frequenz und hoher Leistung betrieben wird (Abbildung 4.3). Glasröhrchen und Induktionsspule ergeben die Plasma-Fackel. Das Argon wird dort ionisiert und beschleunigt. Anschließend ionisieren die Argon-Ionen durch Stöße weitere Argon-Atome oder emittieren Strahlung, es entsteht das Plasma, in welchem je nach verwendetem Plasmagas Temperaturen von 4000 – 10000 K herrschen. In das Innerste der Glasröhrchen der Plasma-Fackel wird die Probe, transportiert von einem Trägergas, eingeleitet. Häufig ist Helium das Trägergas, in diesem Fall wurde Argon verwendet.

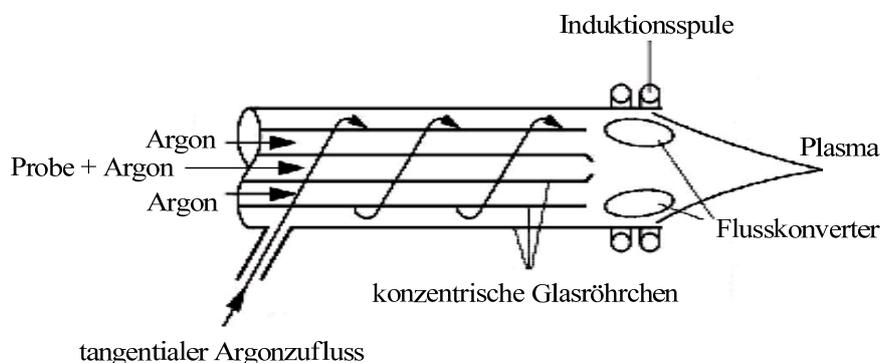


Abbildung 4.3: Funktionsweise der Plasma-Fackel [85]. Durch konzentrische Glasröhrchen wird außen erst das Kühlgas, dann das Hilfgas und mittig das Trägergas mit der Probe in die Fackel geleitet, das Plasma wird mit Hilfe der Induktionsspule induziert.

Die verschiedenen Argonströme haben unterschiedliche Funktionen. Der tangentielle Argonfluss dient als Kühlgas. Der Argonstrom des mittleren Glasröhrchens dient als Hilfsgas für die Plasmainduktion.

Wird die Probe im Plasma ionisiert, wird sie zur Emission von Strahlung angeregt. Jede Atomsorte hat charakteristische Emissionsbanden, durch welche sie identifiziert werden kann. Jedes Elektron eines Elementes kann in einen angeregten Zustand übergehen, wobei manche Energieniveaus stärker angeregt werden. Jede Anregung entspricht einer definierten Energie, die in den Emissionsbanden gemessen wird. Die stärksten Emissionsbanden des Lithiums liegen bei 670,8 und 610,4 nm (Abbildung 4.4).

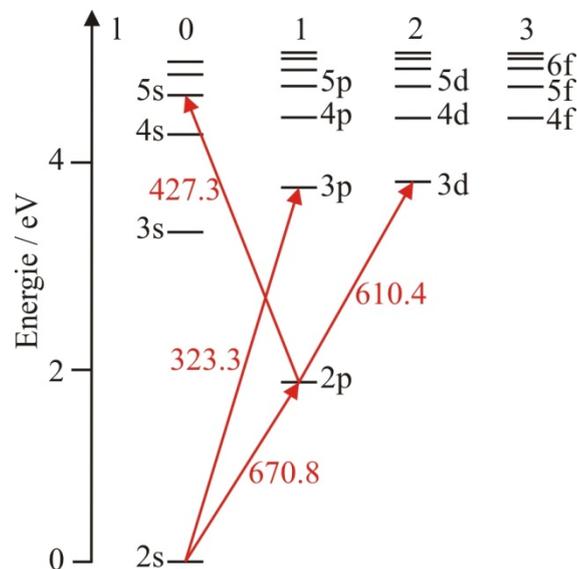


Abbildung 4.4: Termschema der Energieniveaus des Lithiumions mit in der ICP-OES detektierbaren elektronischen Übergängen in nm, l ist die Nebenquantenzahl [77, 86]. Die roten Pfeile zeigen die stärksten Anregungen an.

In dieser Doktorarbeit wurde für die Laser-Ablation mit einem VISTA AX CCD Simultaneous ICP-AES gearbeitet, AX steht hierbei für axial, CCD für Charge Coupled Device, ein Bauteil, welches Lichtwellen in elektronische Signale umwandelt. AES steht für Atom-Emissions-Spektroskopie, das Wort Simultaneous gibt an, dass mehrere Elemente, bzw. mehrere Emissionsbanden gleichzeitig detektiert werden können.

Der Vorteil einer axialen Ausrichtung der Plasma-Fackel zum Detektor kann mit dem Lambert-Beer-Gesetz beschrieben werden:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot d$$

[4.3]

I_0 ist hierbei die Intensität des Lichtstrahls vor der Probe, I die Intensität nach dem Durchlaufen der Probe. Bei ε handelt es sich um einen stoffabhängigen Absorptionskoeffizienten, c ist die Probenkonzentration und d die Länge der Strecke, welche der Strahl in der Probe zurücklegt.

Wird nun die axiale Ausrichtung der Plasma-Fackel mit der radialen verglichen, ergibt sich bei Ersterer ein wesentlich längerer Weg d durch die Probe, sodass das Ergebnis einen Intensitätsgewinn darstellt [77, 87]. Alle TiS_2 -Proben wurden mittels LA-ICP-OES gemessen. Experimente mit interkaliertem TiSe_2 und TiTe_2 wurden mit LA-ICP-OES und LA-ICP-MS gemessen, da die ICP-OES im Laufe der Doktorarbeit vom Laser abgekoppelt wurde. Die Mischkristalle wurden ausschließlich mit LA-ICP-MS analysiert.

4.5 Massenspektrometrie

Massenspektrometrie ist ein physikalisches Verfahren, welches Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) trennt. Sie kann Elemente sowie Moleküle schnell, selektiv, quantitativ und qualitativ analysieren. Massenspektrometer bestehen aus einem Einlasssystem für die Analytsubstanz in das Gerätevakuum, einer Ionisationseinheit, einem Trennsystem für die nach Masse/Ladungsverhältnis (m/z) fraktionierten Massen und einer Detektionseinheit zum Nachweis der Ionenmassen. Das Gerätevakuum entspricht einem Hochvakuum oder Ultrahochvakuum, weil ohne dieses weder eine bleibende Ionisierung des Analyten noch ungestörte, fokussierbare Ionenstrahlen entstehen könnten.

Es gibt verschiedene Massenspektrometer. Die Massenauftrennung kann durch ein Magnetfeld erfolgen, durch einen Quadropolmassenfilter, eine Ionenfalle, durch die Registrierung der Umlauffrequenz der Ionen in einer Ionencyclotronenresonanz-Zelle, durch die Bestimmung der Flug- oder Driftzeit der Ionen oder durch einen Massenbeschleuniger [77].

4.5.1 ICP-MS

Ein doppelt fokussierendes magnetisches Sektorfeld-ICP-MS ermöglicht Multielementanalysen für jedes hinreichend stabile Element des Periodensystems bis in den ppb (part per billion)-Bereich. Ein solches Massenspektrometer, das *Element XR*

von Thermo Scientific, wurde an den Laser gekoppelt. Dieses *MS-Element* misst sequenziell, d.h. die zu messenden Elemente werden nacheinander detektiert [88]. Das Einlasssystem besteht aus Plasma- und Ionerzeugung. Die Plasmafackel ist der der ICP-OES ähnlich (s. Kapitel 4.4), das Funktionsprinzip das gleiche. Das Trägergas des Analyten wird durch den Injektor in die Plasmafackel geleitet. Dort werden das Trägergas und der Analyt ionisiert. Das Plasma erzeugt Ionen mit einer großen kinetischen Energieverteilung (10 - 20 keV) [89]. Die Ionen werden durch einen Übergangsbereich von Atmosphärendruck durch zwei konusförmige Lochblenden (*sampler* und *skimmer cones*) ins Vakuum geleitet. Sie bestehen häufig aus Nickel oder Aluminium, aber auch Platin wird verwendet. Diese Lochblenden verhindern, dass der größte Teil des Plasmagases sowie Oxide in das Massenspektrometer gelangen. Nach Passieren der kleinsten Lochblende werden die Ionen durch ein gepulstes, elektrostatisch geladenes Linsensystem geleitet. Dies führt unter anderem dazu, dass die Sensitivität für leichte Massen erhöht wird. Die erste Linse beschleunigt die Ionen und fokussiert sie auf den Eingangsschlitz des doppelt fokussierenden Analysators. Durch diesen Schlitz gelangen die beschleunigten Ionen in ein homogenes, magnetisches Feld. Hier werden die Ionen entsprechend ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses aufgetrennt, da sie unterschiedlich stark abgelenkt werden (Gleichung 4.4).

$$r = \frac{1}{B} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m \cdot U_0}{z}} \quad [4.4]$$

Wobei r der Ablenkung, U_0 der Beschleunigungsspannung, B der magnetischen Kraftflussdichte, m der Masse des Ions und z der Ladung des Ions entspricht.

Durch einen Schlitz werden die nach Masse getrennten Ionen in den elektrostatischen Analysator geleitet, wo sie in dem angelegten elektrischen Feld anhand ihrer kinetischen Energie weiter aufgetrennt werden. Sie werden also nach ihrem Winkel der Ablenkung (erste Fokussierung) und dann nach ihrer Energie aufgetrennt (doppelte Fokussierung). Die Auflösung der Ionen des Analyten kann eingestellt werden, indem die Schlitzweite des Eingangs und Ausgangs des elektrostatischen Analysators eingestellt wird. Hohe Auflösung ergibt sich bei kleinen Schlitzweiten, niedrige bei großen.

Die aufgetrennten Ionen werden in das Detektionssystem geleitet. Ein Detektionssystem ist der Ionenzähler. Die Ionen prallen auf eine Elektrode, wobei sie Sekundärelektronen aus dieser heraus schlagen. Diese werden in den Sekundärelektronen-Vervielfacher

geleitet, wo sie verstärkt werden. Ein Sekundärelektron schlägt ca. zwei Elektronen aus der Oberfläche des Vervielfachers, diese schlagen vier weitere heraus, diese schlagen wiederum acht Elektronen heraus. Diese schlagen weitere Elektronen heraus, eine Elektronenlawine entsteht, die ein starkes Signal verursacht. Die vervielfachten Sekundärelektronen ergeben einen elektronischen Puls, der von einem digitalen Zähler detektiert wird. Je nachdem, wie viele Pulse auf den Zähler treffen, werden mehr oder weniger Ionen detektiert, sie werden in *counts per second* (cps) gezählt und ergeben die Intensität des Signals. Der Sekundärionen-Vervielfacher operiert in zwei Moden, dem Counting Modus für Zählraten bis zu $5 \cdot 10^6$ cps und dem analogen Modus für Zählraten von $5 \cdot 10^4$ und $5 \cdot 10^9$ cps. Des Weiteren stehen für höhere Zählraten Faraday-Cups zur Verfügung. An diesen liegt ein konstantes Potential an. Je nachdem, wie viele Sekundärelektronen auf ihn treffen, wird an den Faraday-Cup weniger oder mehr Spannung angelegt. Der Spannungsabfall des sich dahinter befindlichen Widerstandes wird detektiert und ergibt die Zählraten [77].

Ein anderes Detektorsystem ist das des Multikollektors (MC), welches bei der effektiven Auftrennung verschiedener Isotope Verwendung findet. Ein solches Massenspektrometer (*Neptune*, Thermo Scientifics) wurde in dieser Arbeit verwendet, um den Isotopenaustausch des Lithiums zu messen. Die Detektion erfolgt mit einer Multikollektoranordnung aus drei feststehenden Faraday-Detektoren (Triplekolektor). Dabei sind die beiden äußeren Detektoren breiter als der mittlere. Der mittlere Detektor wird außerdem zur Optimierung des einfallenden Ionenstrahls verwendet. Die Ionenströme der Hauptisotope liegen im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-9} A, während die Isotope mit geringerer Häufigkeit Ionenströme $< 10^{-10}$ A erzeugen. Aus diesem Grund werden die simultan detektierten Ionenströme verschieden hoch verstärkt und nach einer Spannungs-Frequenzumwandlung digital ausgewertet. Um Ionenströme in einem weiten dynamischen Bereich (10^{-19} – 10^{-8} A) bestimmen zu können, wird oft eine Kombination aus analogen Detektoren (Faraday) und digitalen Ionenzähldetektoren verwendet. Dabei verwendet die MC-ICP-MS bis zu neun verstellbare Faraday-Detektoren für die Messung von großen Ionenströmen und zusätzlich einen oder mehrere Sekundärelektronenvervielfacher für die Detektion kleinerer Ionenströme [89].

4.5.2 Flugzeit Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-MS)

Ein weiteres Trennsystem ist das der ToF-MS. Die Elemente werden simultan mittels der Bestimmung des m/z -Verhältnisses durch Messung der Flugzeit analysiert [77].

Durch Beschuss der Probe mit Ionen, Laserstrahlung oder elektrischen Pulsen wird diese an ausgewählten Orten ionisiert, die Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und durchlaufen eine Flugstrecke, an welcher kein Feld anliegt. Wegen des Zusammenhangs der kinetischen Energie E_{kin} mit der Geschwindigkeit v

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 \quad [4.5]$$

ergibt sich, dass die Flugzeit proportional zu $\sqrt{m \cdot z^{-1}}$ ist. Mittels ToF Massenspektrometer kann in ca. 100 μ s ein komplettes Massenspektrum erstellt werden [90]. Ein ToF-MS wurde als Analysator bei der Überprüfung der Laser-Ablationsmethode sowie in der 3DAP verwendet.

4.5.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Um die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene zu bestimmen und die Diffusion parallel zur a/b -Ebene zu bestätigen, wurden Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) verwendet. SIMS wird für die Oberflächenanalyse von Proben verwendet. Die Oberfläche der Probe wird mit einem Primärionenstrahl mit einer Spannung 5-20 keV beschossen. Der Primärionenstrahl besteht aus Au^+ , Bi^+ oder Au_{2-3}^+ , Bi_{2-7}^+ , SF_6^+ , C_{60}^+ oder Bi^+ -Clustern, Ar^+ , Cs^+ , O_2^+ , O^+ oder Ga^+ -Ionen, die etwa 0,1 – 10 nm tief in das Probenmaterial eindringen. Aus der Probenoberfläche werden infolge des Beschusses Neutralteilchen und positiv bzw. negativ geladene Sekundärionen emittiert. Die Oberfläche wird abgetragen, sodass Tiefenprofile erstellt werden können (Abbildung 4.5) [77].

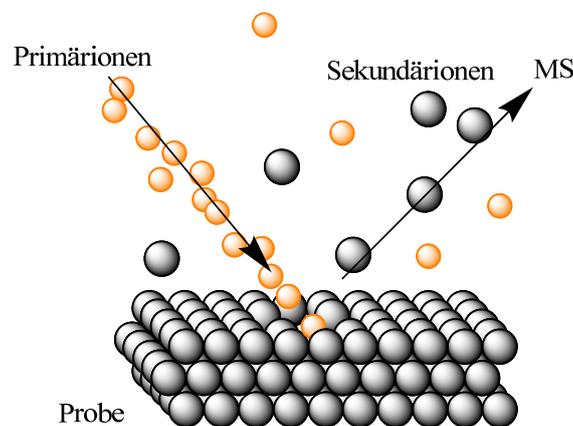


Abbildung 4.5: Funktionsweise einer SIMS: Primärionen tragen Sekundärionen aus einer Probe in ein MS, wo sie detektiert und analysiert werden.

Die emittierten Sekundärteilchen werden in ein MS geleitet und detektiert.

Cryo Time of Flight Sekundärionen Massenspektrometrie (Cryo-ToF-SIMS) hat des Weiteren den Vorteil, dass die Probe während der Messung gekühlt wird, sodass sich Diffusionsprofile nicht verschieben.

4.6 Ionenfeinstrahlanlage (FIB-Focused Ion Beam)

Ein FIB ist ein Gerät, welches aus einem REM/EDX besteht und zusätzlich Materialabtragung oder -auftragung ermöglicht [91]. Durch ein GIS (gas injection system) wird auf der Probenoberfläche ionenstrahlinduziert Platin abgeschieden, dafür wird das Vorläufergas Trimethylcyclopentadienylplatin $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_9\text{Pt}$ verwendet (Abbildung 4.6 a).

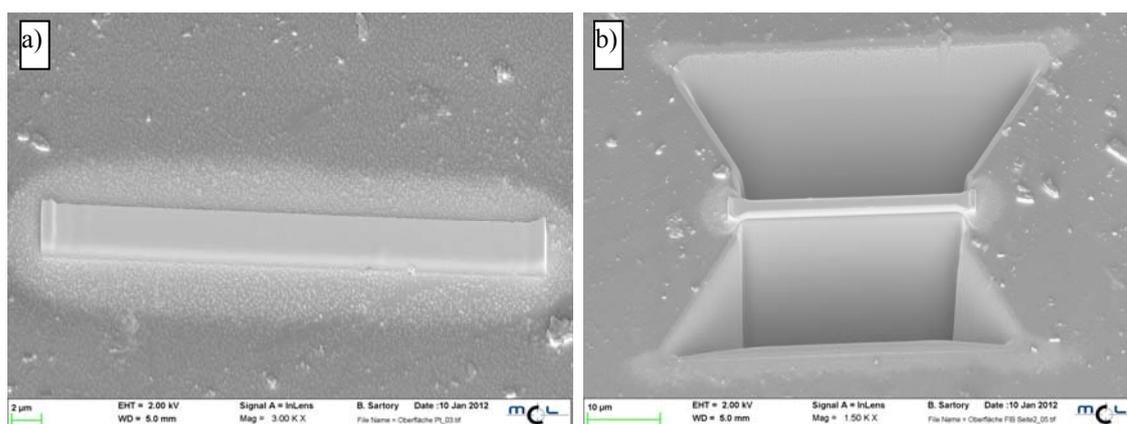


Abbildung 4.6: a) Platinschutz auf einer TiTe_2 -Oberfläche. b) Formen einer schmalen Wand der TiTe_2 -Probe durch Kraterbildung vor und hinter der Wand.

Dies dient als Schutz der Oberfläche, da im Folgenden der Ionenstrahl, bestehend aus Gallium-Ionen, eine Abtragung der Probe induzieren und die Gallium-Ionen ebenfalls in die Probe eindringen würden. Gallium wird wegen seines tiefen Schmelzpunktes (303 K) verwendet. Es wird verflüssigt, durch eine Wolfram- oder Molybdän-Nadel geleitet und an der Spitze der Nadel durch Anlegen einer hohen Spannung ionisiert. Mit Hilfe einer Extraktionsblende kann der Gallium-Ionenstrahl die Probe bearbeiten, wobei diese mit einer Genauigkeit von 50 nm angesteuert werden kann.

In dieser Arbeit wurden Proben-Spitzen aus den interkalierten Schichtchalkogeniden für die Atomsonde präpariert. Dafür wurde vor und hinter dem Platin-Schutz in vielen

Schritten immer mehr Material abgetragen, um eine schmale Wand zu bilden (Abbildung 4.6 b).

Anschließend wird diese Wand durch Platin-Abscheidung an einer feinen Wolframnadel befestigt und die Wand mittels Ionenstrahls aus der Probe freigeschnitten (Abbildung 4.7).

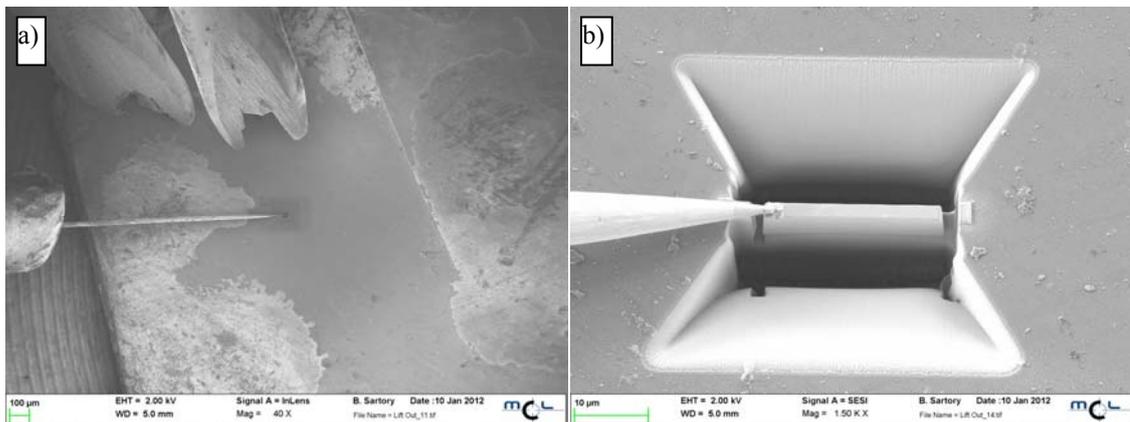


Abbildung 4.7: a) GIS (oben links) und Wolframnadel über der Probe (hier TiTe_2). b) Nadel mit herausgeschnittener Probe.

Die Nadel mit der Probe wird nun zu einem *Needlepad* (Nadelbett) mit 6x6 Nadeln aus Silicium transportiert. Dieses ist schon auf dem Träger positioniert, der später in die Atomsonde eingeschleust wird. Zur Orientierung sind drei große Nadeln am Ende dreier Nadelreihen mit auf dem *Needlepad* platziert (Abbildung 4.8).

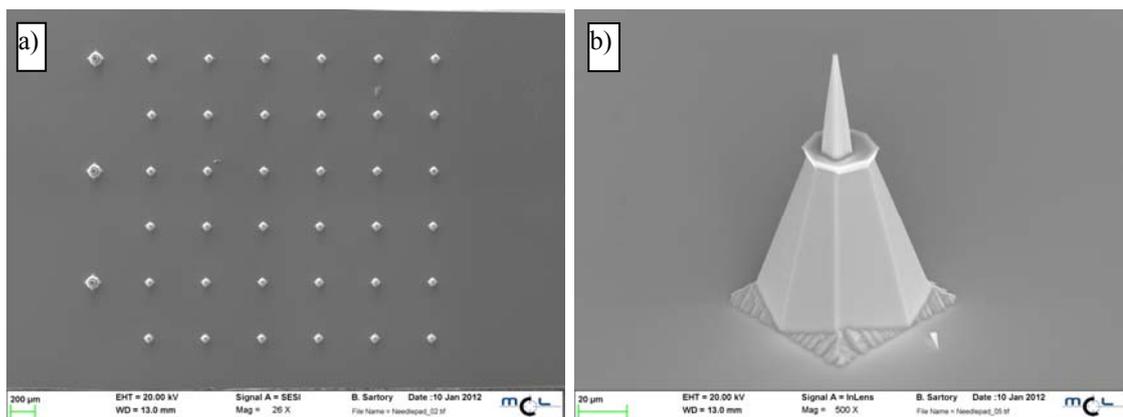


Abbildung 4.8: a) *Needlepad* mit 6x6 Nadeln und drei großen Orientierungsnadeln b) Nadel.

Das Ende der Wand wird mittels Platin-Abscheidung an einer der Nadeln des *Needlepad*s befestigt und freigeschnitten (Abbildung 4.9).

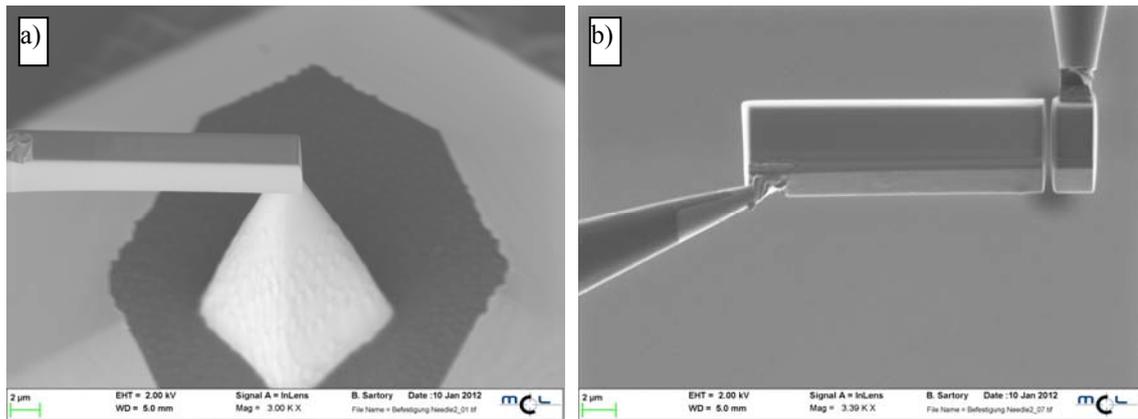


Abbildung 4.9: a) Anpeilen der Nadel b) Probenaufbringung auf die Nadel des *Needlepad*s (oben rechts).

Nun werden nacheinander die Nadeln des *Needlepad*s mit Probenmaterial bestückt, bis dieses aufgebraucht ist. Anschließend werden die Proben geformt. In immer kleiner werdenden Kreisen wird der Probenrand von dem Ionenstrahl abgetragen, bis sie ein spitzenförmiges Aussehen haben, welches für die Atomsonden-Messungen notwendig ist (Abbildung 4.10).

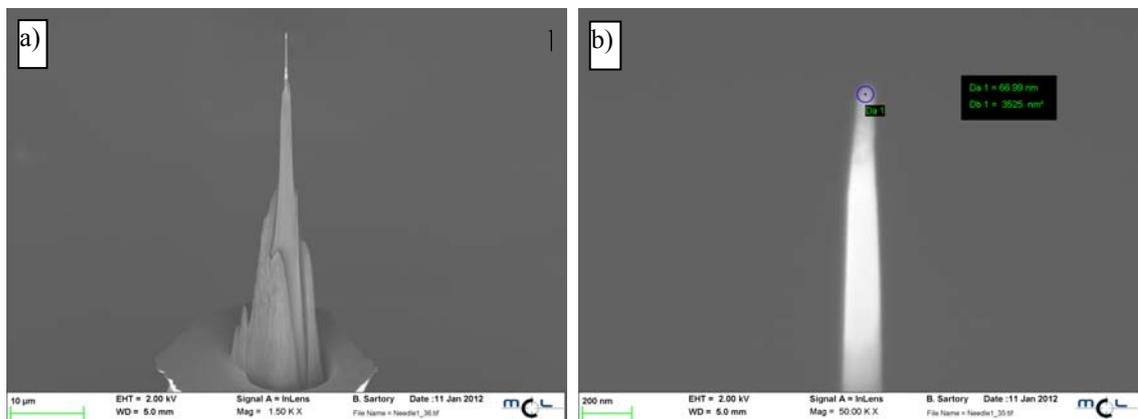


Abbildung 4.10: a) Spitze aus TiTe_2 auf einer Nadel des *Needlepad*s b) Spitze, der Spitzendurchmesser beträgt 67 nm.

4.7 Dreidimensionale Atomsonde (3DAP)

Eine 3DAP ist ein mikroanalytisches Instrument mit der Fähigkeit, Materialien orts aufgelöst bis hin zu 2 nm analysieren [92]. Die 3DAP zählt einen bestimmten Prozentsatz von Atomen in einem vorgegebenen Volumen. Das Gerät besteht aus zwei Teilen, einem Feldionen-Mikroskop und einem ToF-Massenspektrometer. An eine spitzenförmige Probe wird eine gepulste Basisfeldspannung bis zu 15 kV angelegt.

Diese induziert eine Feldemission der Elektronen durch quantenmechanisches Tunneln durch die Oberfläche einer Potentialbarriere. Die Probe befindet sich tiefgekühlt (20 - 100 K) im Ultrahochvakuum. Wird die Feldspannung kurzzeitig erhöht, werden Atome aus der Spitze als positiv geladenes Ion herausgeschlagen. Mit Einstellung der Feldspannung kann geregelt werden, wie viele Ionen die Spitze pro Puls verlassen. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld zum Detektor des ToF-MS geleitet, wo sie anhand ihrer Flugbahn charakterisiert werden. Handelt es sich bei der zu untersuchenden Probe um Halbleiter, können Laserpulse die Ionisierung der Spitzenoberfläche unterstützen [92].

4.8 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Ein TEM ist ein hochauflösendes Mikroskop, welches elektronentransparente Oberflächen optisch bis hin zu wenigen Nanometern auflösen kann [93]. Eine Elektronenkanone erzeugt einen Elektronenstrahl, der durch 3 oder 4 Kondensorenlinen gebündelt auf die Probe trifft und diese durchleuchtet. Indem die Elektronenbeugung betrachtet wird, können zusätzlich Informationen über die Kristallstruktur erhalten werden [93]. Für diese Doktorarbeit wurden zwei 35 nm dicke TEM-Lamellen aus mit Lithium interkalierten TiS_2 und TiSe_2 mittels FIB präpariert.

4.9 Mikrosonde (EMPA)

Eine EMPA (Electron Microprobe Analysis) arbeitet nach dem Prinzip des EDX (siehe unter REM), jedoch wird nicht die Energie- sondern die Wellenlängendispersion der Röntgenstrahlung gemessen [94]. Mittels eines auf die Probe gerichteten Elektronenstrahls wird diese Emission von Proben-charakteristischer Röntgenstrahlung induziert. Eine EMPA eignet sich dazu, eine unbekannte Probe auf ihre vorhandenen Elemente zu untersuchen. Dabei sind Elemente mit höherer Ordnungszahl als drei detektierbar, Lithium kann also nicht detektiert werden. Die EMPA ist eine zerstörungsfreie Analyse. Elemente, die bis zu einem Gehalt von mindestens 10 ppm in einer Probe vorliegen, können analysiert werden [94].

5 Experimenteller Teil

5.1 Kristallsynthese

Die Kristalle wurden mittels chemischen Gasphasen-Transports in Quarzglasampullen hergestellt [18-26]. Die Ampullen wurden aus Quarzglasrohren hergestellt. Diese wurden unten geschlossen, nach 20 cm gleichmäßig verschmälert auf einen Durchmesser von ca. 1 cm und oben mit einem Schliff NS14.5 versehen. Sie waren ca. 20 cm lang und hatten einen Innendurchmesser von 1,6 cm. Die trockenen, sauberen, noch offenen Quarzglas-Ampullen wurden unter Argon-Atmosphäre mit den zu transportierenden Elementen und mit dem Transportmittel Iod gefüllt. Die Iodmenge wurde mit 0,31 mmol / 0,08 g bis 0,61 mmol / 0,16 g so gewählt, dass sich bei der höheren Transporttemperatur ein Druck von ~ 1 bar in der Ampulle aufbaute. Der Ansatz wurde für TiS_2 , TiSe_2 und die Mischkristalle auf 2 g berechnet, für TiTe_2 auf 4 g (Tabelle 5.1 und 5.2).

Das Füllen erfolgte mit einem nach unten verlängerten Trichter, sodass keine Chemikalien an den Wandungen absorbiert werden konnten, die das Abschmelzen erschwert hätten (Tabelle 5.1 und 5.2).

Die gefüllten Ampullen wurden evakuiert, wobei die eingewogenen Elemente mit flüssigem Stickstoff am Ende der Ampulle gekühlt waren. Das Kühlen diente hauptsächlich dem Zweck, dass sich das Iod nicht verflüchtigte. Die Ampullen wurden an der verschmälerten Stelle abgeschmolzen und im Zweizonen-Ofen über Nacht bei 723 K getempert. Die Temperatur wurde mit $|\text{Pt}|_{\text{Rh}}\text{-Pt}$ -Thermoelementen an den beiden Enden der 20 cm langen Ampulle gemessen. Anschließend wurde ein Klartransport über ca. 24 h durchgeführt, sodass Verunreinigungen auf der Produktseite minimiert werden konnten. Die Temperaturen des Klartransportes entsprechen den umgekehrten des Transportes. Zum Beispiel findet der Klartransport für die TiS_2 -Synthese von einer Zone bei 1070 K zu einer Zone bei 1170 K statt und der Transport erfolgt von 1170 K zu 1070 K (Abbildung 5.1).

Anschließend wurde der Ofen mit Transporttemperatur betrieben, die Transporttemperaturen für die verschiedenen Systeme sind in Tabelle 5.3 gelistet.

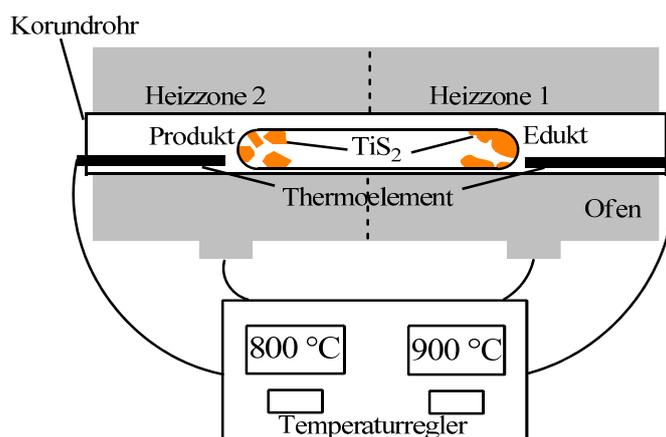


Abbildung 5.1: Versuchsaufbau zur Herstellung von TiS_2 : rechts befindet sich das Edukt bei höherer Temperatur, welches zur niedrigeren Temperatur transportiert wird und sich dort als langsam wachsender Einkristall abscheidet.

Tabelle 5.1: Einwaagen und Stoffmengen der Elemente für die Synthese der Titandichalkogenide TiQ_2 ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Verbindung	$m(\text{Ti}) / \text{g}$	$m(\text{Q}) / \text{g}$	$n(\text{Ti}) / \text{mmol}$	$n(\text{Q}) / \text{mmol}$
TiS_2	0,855	1,322	17,85	35,7
TiSe_2	0,495	1,688	9,72	19,44
TiTe_2	0,632	3,704	13,20	26,40

Tabelle 5.2: Einwaagen für die verschiedenen Mischkristalle $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$.

System	Nr.	Einwaage Ti		Einwaage S		Einwaage Se	
		m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol
$\text{TiS}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$	MK1	0,789	16,476	0,951	29,657	0,260	3,295
$\text{TiS}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$	MK2	0,732	15,294	0,785	24,470	0,483	6,118
$\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$	MK3	0,683	14,270	0,641	19,978	0,676	8,562
$\text{TiS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$	MK4	0,640	13,376	0,515	16,051	0,845	10,701
TiSSe	MK5	0,603	12,586	0,404	12,586	0,994	12,586
$\text{TiS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$	MK6	0,569	11,885	0,305	9,508	1,126	14,262
$\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$	MK7	0,539	11,257	0,217	6,754	1,244	15,760
$\text{TiS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$	MK8	0,512	10,693	0,137	4,277	1,351	17,109
$\text{TiS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$	MK9	0,487	10,182	0,065	2,036	1,447	18,328

Tabelle 5.3: Transportkenndaten der Titandichalkogenide

Verbindung	T / K (Edukt)	T / K (Produkt)	t / d
TiS ₂	1170 ± 25	1070 ± 25	30 ± 3
TiSe ₂	1270 ± 25	1170 ± 25	14 ± 3
TiTe ₂	1170 ± 25	1270 ± 25	14 ± 3
TiS _{2-y} Se _y	1270 ± 25	1170 ± 25	21 ± 3

Die Transporttemperaturen des TiTe₂ sind umgekehrt zu denen der Literatur gewählt worden [18, 25]. Möglicherweise ist die Bildung anderer Gasphasenspezies wie TeI₂ und TeI₄ die Ursache dafür, dass die Reaktion exotherm und nicht endotherm vonstattengeht. Da diese Befunde nicht in der eigentlichen Forschungsarbeit beinhaltet waren und das gewünschte Produkt (s. Anhang C) erhalten wurde, wurde dies nicht weiter untersucht.

Die Dauer des Transportes variierte; nach 2 Wochen Betrieb ergaben sich genügend große Kristalle für TiTe₂ und TiSe₂, 4 Wochen pro Ampulle waren für die TiS₂-Produktion notwendig. Die Mischkristalle TiS_ySe_{2-y} wurden über je 3 Wochen transportiert. Die Ofenzone wurde zuerst auf der Eduktseite ausgeschaltet, um das Produkt nicht zu verunreinigen. Nach kurzer Zeit (ca 1 h) wurde auch die Ofenzone auf der Produktseite ausgeschaltet. Die Ampulle wurde abgekühlt entnommen und geöffnet. Um restliches Iod von den Proben zu entfernen, wurden die Kristalle mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Von dem Produkt wurde ein Pulver-Röntgendiffraktogramm angefertigt und dieses mit der Literatur [23-26] verglichen. Mit den Mischkristallen wurden weitere Analysen getätigt, der Schwefelgehalt wurde mittels Carbon-Sulfur-Analyse bestimmt, alle Elemente wurden aufgeschlossen und aus der Lösung mittels ICP-OES gemessen.

Die Ergebnisse beispielhafter Analysen sind im Anhang C-E zu finden.

5.2 Probenpräparation

5.2.1 Probenpräparation für die Laser Ablation

Die Kristalle wurden zu Beginn des Projektes mit dem Laser zu 2×2 mm großen Quadraten geschnitten, um gleichlange Kanten zu erhalten. Dies hieß jedoch, dass nur

wenige der Kristalle mit relativ störungsfreier Oberfläche genutzt werden konnten, da nur wenige Kristalle hinreichend groß waren.

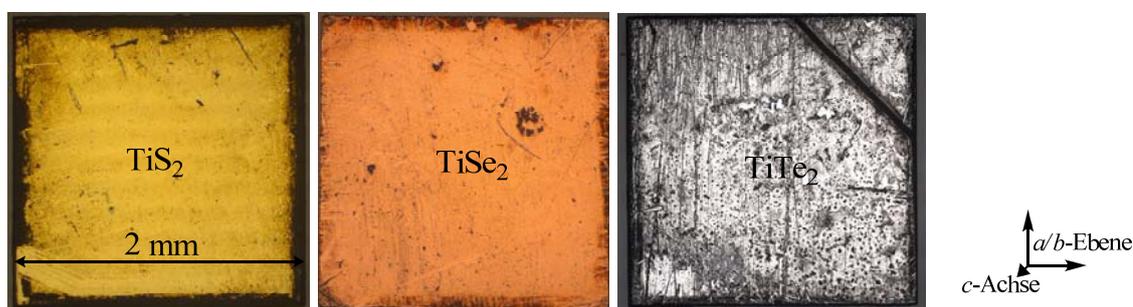


Abbildung 5.2: Die unterschiedlichen Schichtchalkogenide in Quadratform.

Aus diesem Grund wurden auch Kristalle natura, also natürlich gewachsen, verwendet, wenn sie mindestens eine gerade Kante aufwiesen. Die Kristalle zeigten in ihren Eigenschaften keine Differenzen, wenn sie mit dem Laser geschnitten oder ungeschnitten waren. Sie korrodierten leicht und hatten daher nach der Interkalation eine von der BuLi-Lösung angegriffene Oberfläche. Versuche, die interkalierten Einkristalle mit einer Klinge aufzuspalten, um eine nicht korrodierte Oberfläche zu erhalten, zerstörten häufig den ganzen Kristall. Um eine nicht korrodierte Oberfläche zu erhalten, wurde versucht, die Kristalle mit Epoxidharz zwischen Glas einzubetten und eine Kante mit dem Laser freizuschneiden. Diese Methode war ungeeignet, da der Laser Glas nur in geringen Mengen ablatieren kann, den Kristall aber gut. Es waren keine Profile messbar, da an unterschiedlichen Stellen der Probe unterschiedlich viel Glas auf der Probe zurückblieb, während der Kristall an anderen Stellen schon vollständig ablatiert war.

Als weitere Methode wurde der Kristall dünn mit Araldit DBF CH Epoxidharz[®] umhüllt. Dazu wurde der Kristall flach auf einen Tropfen Harz auf Teflon[®]-Folie platziert, ein Tropfen Harz auf den Kristall gegeben und Teflon[®]-Folie auf diesen Tropfen gelegt. Kristall und Epoxidharz wurden anschließend mit einem flachen Gegenstand beschwert und für mindestens 24 h trocknen gelassen. Der Kristall wurde an einer Kante gerade freigeschnitten, sodass das Lithium nur von dort aus in den Kristall eindringen konnte (Abbildung 5.3).

Durch das Epoxidharz konnte der Laser zwar nicht homogen ablatieren, aber die Proben konnten nun mit einem Skalpell aufgespalten werden. Das Harz stabilisierte die

Oberflächen der Einkristalle, sodass sie seltener dabei zerstört wurden. Zuweilen wurde beim Aufspalten eine Hälfte zerstört, sodass nur eine Hälfte gemessen werden konnte.

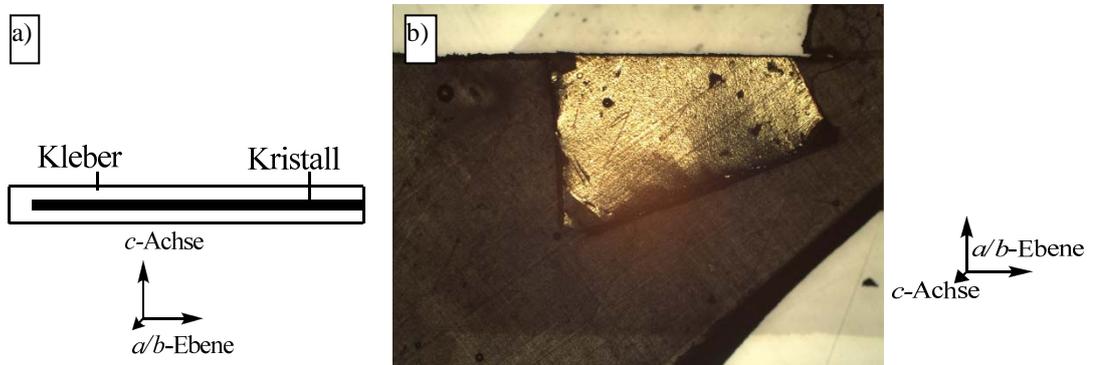


Abbildung 5.3: a) Schematische Abbildung des eingebetteten Einkristalls mit Aufsicht auf die Kristallkante b) Eingebetteter TiS₂-Einkristall mit freigeschnittener Kante mit Aufsicht auf die Oberfläche.

5.2.2 Probenpräparation für die SIMS

Kristalle, die auf Diffusion senkrecht zur kristallografischen a/b -Ebene untersucht werden sollten, wurden mit Araldit DBF CH-Epoxyd[®] mit dem Härter HY 956 auf ein Glasplättchen geklebt. Kanten und Stufen wurden mit diesem Epoxydkleber versiegelt und eine Fläche von mindestens $2 \times 2 \text{ mm}^2$ freigelassen (Abbildung 5.4).

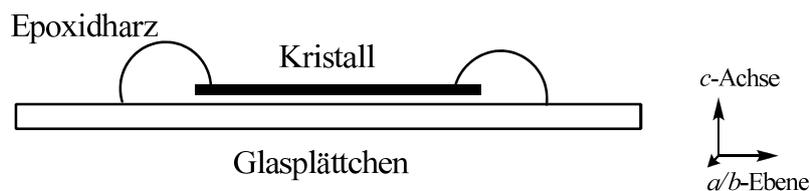


Abbildung 5.4: Präparierter Kristall für SIMS-Untersuchungen. Der Kristall ist auf ein Glasplättchen geklebt, die Kanten sind mit Epoxydharz versiegelt.

5.3 Herstellung von Analyse-Standards

Um während der Laser-Ablationsmessungen den Gehalt des Lithiums in den Kristallen zu ermitteln, wurde ein Standard benötigt, in welchem alle Elemente vorhanden waren, der über eine ähnliche Matrix verfügte und bei welchem der Stoffmengenanteil für Li_xTiQ₂ bekannt war. Mit diesem sollten die Messungen kalibriert werden. Da ein solcher Standard nicht kommerziell erhältlich war, wurde er ebenfalls synthetisiert.

Die Reaktion zur Standardherstellung wurde in den gleichen Quarzglasampullen durchgeführt wie der Chemische Gasphasen-Transport, allerdings mit dem Unterschied, dass ein Korundtiegel eingebracht war (Abbildung 5.5). Dieser war nötig, da Lithium bei höheren Temperaturen mit Quarzglas reagiert und es so zum Zerbersten bringt.

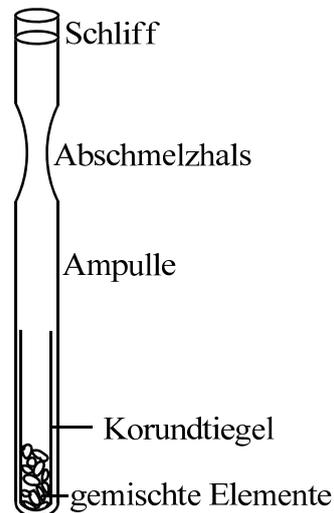


Abbildung 5.5: Gefüllte Quarzglasampulle zur Standardsynthese vor dem Abschmelzen. Im Innern befindet sich ein Korundtiegel mit den gemischten Chemikalien.

Die Chemikalien wurden als Elemente stöchiometrisch für LiTiQ_2 unter Argon-Atmosphäre gemörsert und das Lithium mit einem Messer so klein wie möglich geschnitten. Durch einen langhalsigen Trichter wurden die Chemikalien direkt in den Korundtiegel gegeben. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und in senkrechter Position langsam auf 453 K erhitzt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Lithium, welches bei zu schnellem Erwärmen aus dem Tiegel spritzt, sodass Korundtiegel und Ampulle zerbersten. Diese Temperatur wurde für mindestens 4 h gehalten, dann wurde die Ampulle mit Inhalt langsam auf 1020 K erhitzt. Bei dieser Temperatur verblieb sie für 3 Tage. Die Ampulle wurde abgekühlt und in Argon-Atmosphäre geöffnet. Die entstandene inhomogene, schwarzgraue Substanz wurde gründlich gemörsert und zum Tempern wiederholt in eine Ampulle mit Korundtiegel bei identischen Temperaturen wie zuvor in den Ofen gegeben. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle in Argon-Atmosphäre geöffnet und wiederholt gründlich gemörsert. Ein Teil der Substanz wurde mittels XRD, ICP-OES, CS-Analysator und EDX analysiert. Die Ergebnisse der Analysen finden sich im Anhang F. Geringe Lithiummengen reagierten mit dem Korundtiegel, sodass die Stöchiometrie eines Standards immer unterschiedlich war.

Zur Kalibration der LA-ICP-OES- bzw. LA-ICP-MS-Messungen wurde das Pulver zu kleinen, runden Tabletten gepresst und unter den Laserstrahl gelegt. Diese Tabletten waren luft- und feuchtigkeitsempfindlich und konnten max. 10 min an der Luft aufbewahrt werden, ohne zu zerfallen. Eine Tablette konnte ca. 3x verwendet werden. Dann veränderte sich langsam die Farbe von schwarz/dunkelgrau zu grau, die Tablette wurde instabil und zerbröselte.

5.4 Interkalationsexperimente

Die Interkalation von Schichtchalkogeniden in einer BuLi-Lösung ist seit über 35 Jahren bekannt, es gibt dazu mehrere Synthesevorschläge [27-29]. Ein präparierter TiQ_2 -Kristall wurde vorsichtig in einen getrockneten, noch heißen und sauberen Schlenkkolben mit Rührfisch gelegt (Abbildung 5.6). Mehrere Male (mindestens 3x) wurde Vakuum gezogen und der Kolben mit Argon belüftet. Wenn sichergestellt war, dass Feuchtigkeit und Luft ausgeschlossen waren, wurden auf den Kristall im Argongegenstrom mindestens 3 mL BuLi-Lösung getropft, bei geplanter vollständiger Interkalation mindestens 5 mL. Die Konzentrationen der verwendeten BuLi-Lösungen betragen 0,8 bis 10 mol·L⁻¹.

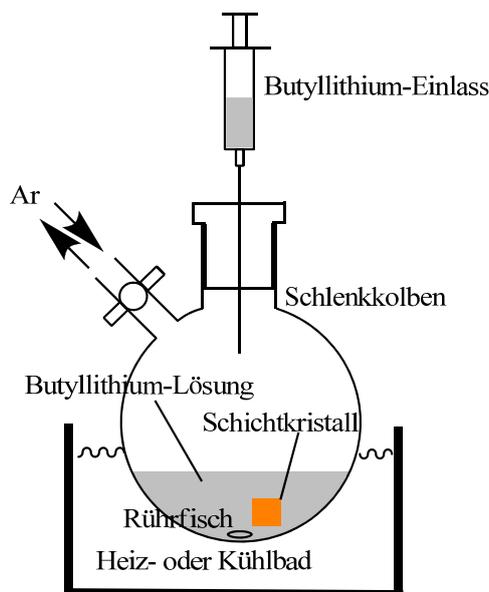


Abbildung 5.6: Schematischer Versuchsaufbau zur Interkalation der Schichtchalkogenide. Die Versuche wurden in trockener Argon-Atmosphäre durchgeführt, der Kristall war vollständig von der Lösung bedeckt.

Im Falle des schwersten synthetisierten Einkristalls (2,5 mg) mit der niedrigsten Molmasse (TiS_2 , $112 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der geringsten BuLi-Konzentration von $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ergibt sich mit

$$m = n \cdot M \quad [5.1]$$

und

$$m = c \cdot V \quad [5.2]$$

für 3 mL BuLi ein 1,7facher Überschuss an Lithium, wenn berechnet wird, dass pro TiS_2 -Einheit ein Lithium interkaliert wird. Dies ist nicht der Fall, weit weniger als die Hälfte aller freien Oktaederplätze werden besetzt. Die meisten Kristalle wogen 0,5 - 2 mg. Damit ist ein Überschuss an Lithium für die Schichtchalkogenide höherer Molmasse garantiert.

Da es nicht alle verwendeten BuLi-Konzentrationen im Handel gibt, wurde die Mutterlösung mit wasserfreiem Hexan auf die erwünschte Konzentration verdünnt. Die BuLi-Lösung mit der gewählten Konzentration wurde unter Variation der Zeit (2 h - 40 d) und der Temperatur kontinuierlich mit ca. 800 rpm gerührt. Die Temperatur wurde mittels Cryostat mit einer Kühlmischung aus Ethylenglykol/Wasser oder einem Heiz-Silikonölbad reguliert, ebenso wurden Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch eine automatische Regelung des Cryostats und des Ölbad schwankte die Temperatur minimal ($\pm 1 \text{ K}$), dies wurde durch unabhängige Temperaturmessung mit einem zweiten Thermometer geprüft.

Die Raumtemperatur wurde durch ein K-Typ-Thermoelement (iNiCr-Ni) kontrolliert, um die Temperaturschwankungen zu erfassen; die Temperatur wurde alle 5 min gemessen. Die Schwankung lag bei einer zweimonatigen Messung bei $\pm 2 \text{ K}$.

Gegen Ende des Experiments wurde der Kristall bei hohen BuLi-Konzentrationen ($5 - 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BuLi) mittels Schlenkfritte von der Lösung getrennt und durch Schwenken in Hexan und Ethanol gewaschen. Bei niedrigen BuLi-Konzentrationen ($0,8 - 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BuLi) wurde die Lösung abdekantiert und der Kristall gewaschen. Anschließend wurde der Kristall mit Ethanol-getränkten Wattestäbchen vorsichtig gereinigt und in Kryoröhrchen in flüssigem Stickstoff bis zur Untersuchung aufbewahrt.

Alle Bedingungen der Experimente, die auswertbare Lithium-Gehaltsprofile ergaben, sind im Anhang A und B gelistet.

Das vom Experiment übrig bleibende BuLi wurde vorsichtig mit Ethanol ($0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \leq c_{\text{BuLi}} \leq 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) oder Isopropanol ($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \leq c_{\text{BuLi}} \leq 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) zersetzt [22].

Da die Lithium-Aufnahme des TiSe_2 sehr hoch war, war es möglich, sie mittels Wiege- und Dickemessungen zu verfolgen. Die in Vierecke geschnittenen Einkristalle wurden bei $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert. Die TiSe_2 -Einkristalle, wurden vor und nach den Interkalationsexperimenten drei Mal vermessen und gewogen. Aus den Werten wurde der Mittelwert gebildet und so die Daten von Einkristallen erhalten - je vor der Interkalation und nach der Interkalation.

5.5 Isotopenaustauschexperimente

Für die Isotopenaustauschexperimente wurden zwei unterschiedliche BuLi-Lösungen benutzt, eine selbst synthetisierte und eine im Handel erhältliche. Es wird angenommen, dass das Isotopenverhältnis der BuLi-Lösung aus dem Handel dem in Natur vorliegenden entspricht, also einem von 7,59 (^6Li) zu 92,41 % (^7Li) [96]. Diese BuLi-Lösung wird im Folgenden Bu^7Li genannt.

Im ersten Schritt wurden die Einkristalle wie unter 5.4 beschrieben interkaliert, die Konzentration der im Handel erhältlichen Bu^7Li -Lösung betrug $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, die Temperatur lag bei 323 K, das verwendete Volumen der BuLi-Lösung lag bei mindestens 5 mL. Die Interkalationsdauer für die verschiedenen Stoffsysteme lag für TiSe_2 bei 18 h, für TiS_2 bei 2 d, für $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ und für TiTe_2 bei 3 d. Die interkalierten Proben wurden je nach System 1-3 Monate unter Argon-Atmosphäre im Trockenschrank bei 313 K gelagert, sodass sich das Lithium homogen im Wirtsgitter verteilte. Dann wurden die interkalierten Kristalle in Epoxid eingeklebt und eine Kante frei geschnitten, sodass möglichst eindimensionale Diffusion beim Austausch beobachtet werden konnte. In Kapitel 7-10 wird eingehend gezeigt, dass die Kristallkante bei der Interkalation besonders stark von der BuLi-Lösung angegriffen wird. Diese Kante wird durch den Schnitt entfernt und eine neue, glatte Kante geschaffen.

Das Bu^6Li wurde für die Experimente mehrere Male frisch hergestellt, da es innerhalb von zwei Monaten unbrauchbar wurde. Dafür wurde eine Anleitung von GILMAN *et al.*

(1948) [97] verwendet, welche Ether als Lösungsmittel gebraucht, in denen BuLi nur kurz stabil ist. Anfangs wurde in der hier vorliegenden Arbeit trockenes THF (Tetrahydrofuran) als Lösungsmittel verwendet. Nach erfolglosen Experimenten zur BuLi-Synthese mit THF wurde trockenes n-Hexan als Lösungsmittel benutzt.

Das verwendete ${}^6\text{Li}$ ist laut Hersteller-Angaben zu 95 % isotonenangereichert. LA-ICP-MS-Messungen von BAUER [98], in denen das gleiche ${}^6\text{Li}$ zu Synthese von $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ genutzt wurde, ergaben zusammen mit eigenen Berechnungen, dass es zu 93,9 % ${}^6\text{Li}$ und zu 6,1 % ${}^7\text{Li}$ enthält.

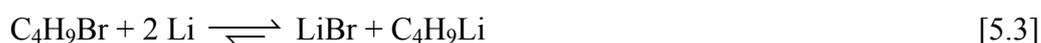
Die Ansatzberechnung zur BuLi-Synthese wurde so ausgelegt, dass bei vollständiger Reaktion eine $\text{Bu}{}^6\text{Li}$ -Konzentration von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erhalten werden sollte (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Ansatzberechnung für die $\text{Bu}{}^6\text{Li}$ -Herstellung.

Chemikalie	n / mmol	m / g
Li	620	4,3
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	252	34,5
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	252	16,0

Ein Dreihalskolben wurde in trockener Argon-Atmosphäre mit kleingeschnittenem Lithium im Überschuss und trockenem Lösungsmittel (85,5 mL) gefüllt. Auf den mittigen Hals wurde ein Intensiv-Wasserkühler gesetzt, auf die anderen ein Thermometer und ein Tropftrichter, gefüllt mit 26,5 mL Butylbromid und 14,5 mL n-Hexan (Abbildung 5.7).

Das Butylbromid wurde zu dem gerührten Lithium/Lösungsmittel-Gemisch langsam (über 30 min) dazu getropft. Die Reaktion des Lithiums mit dem Butylbromid verläuft ähnlich einer Grignard-Reaktion:



Die Temperatur des Reaktionsgemischs wurde mit einem Eisbad bei ca. 273 K gehalten. Nach vollständiger Zugabe des $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ wurde die Temperatur langsam auf 283 K erhöht, während das Gemisch zwei Stunden weiter gerührt wurde.

Bei diesen Bedingungen reagierte das Lithium nur zu geringen Anteilen. Zur Verbesserung des Verfahrens wurden mehrere Lösungsmittel ausprobiert. Zusätzlich wurde die Reaktion mit Hexan als Lösungsmittel im Ultraschallbad durchgeführt und

die Reaktionsdauer bei 283 K um ca. 5 h verlängert. Der Großteil des Lithiums reagierte nicht und blieb auf der Lösung schwimmend erhalten.

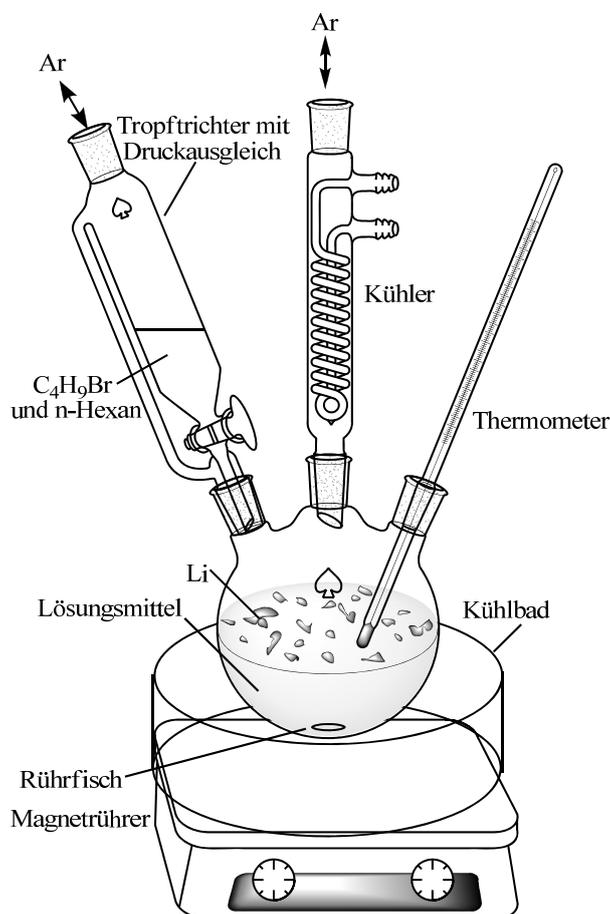


Abbildung 5.7: Versuchsaufbau zur Synthese von Bu^6Li .

Um den Gehalt der hergestellten Bu^6Li -Lösung abzuschätzen, wurden 10 mL der Lösung abgenommen und vorsichtig mit Ethanol und dann mit Wasser zersetzt. Dabei wurde das Entweichen von Gasen, welche Lithium mit sich tragen könnten, vermieden. BuLi reagiert mit Ethanol zu Butan und Lithiumethanolat, letzteres reagiert mit Wasser zu LiOH und Ethanol. Nach vollständiger Reaktion wurde die Lösung eingedampft und der zurückbleibende weiße Rückstand mit 100 mL Wasser aufgenommen. Diese Lösung wurde gegen eine HCl -Lösung mit bekannten Titer titriert. Die Bu^6Li -Lösungen, die in THF ohne Ultraschall erhalten wurden, hatten einen Titer von 0,001 bis 0,003 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Bu^6Li -Lösungen, die in n-Hexan mit Ultraschall bei längerer Reaktionsdauer synthetisiert wurden, hatten einen Titer von 0,8 bis 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nach der Bu^6Li -Synthese wurden die präparierten TiQ_2 -Proben der Bu^6Li -Lösung drei bis zehn Tage bei Raumtemperatur in Argon-Atmosphäre ausgesetzt. Im Anschluss

wurden sie mit n-Hexan und Ethanol gereinigt, bis zur Messung in flüssigem Stickstoff gelagert und direkt vor der Messung mit einem Skalpell entlang der Schichten gespalten.

5.6 LA-ICP-OES-Messungen

Vor der Analyse wurden die interkalierten Einkristalle aufgetaut und die Oberfläche mit Ethanol gereinigt. Sie wurden gemeinsam mit dem Standard in der mit flüssigem Stickstoff kühlbaren Messzelle [74] nebeneinander platziert. Die Messzelle wurde auf dem beweglichen Probentisch des Lasers befestigt.

Ein Argonstrom wurde mit $18 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ über die Probe geleitet und trug die ablatierten Partikel in das ICP-OES (Abbildung 5.8). Das Hilfsgas, welches zur Unterstützung der Ionisation der ablatierten Partikel im Plasma diente, wurde mit $2,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ und das Kühlgas mit einem Fluss von $1,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ durch die Plasmafackel geleitet. Das Plasma wurde bei einer Leistung von $0,9 \text{ kW}$ betrieben.

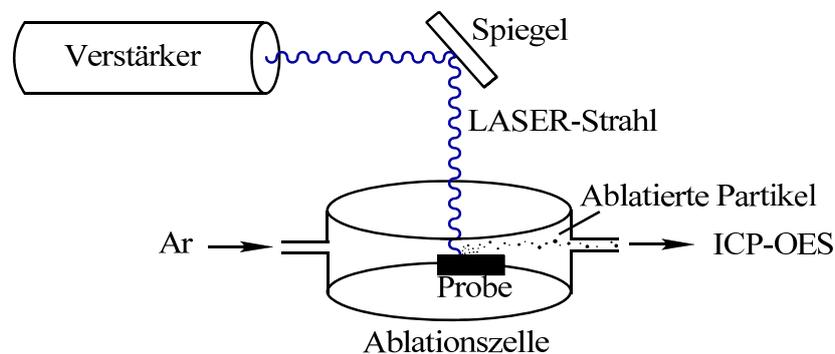


Abbildung 5.8: Laser-Ablation. Der Laserstrahl ablatiert die Probe, anschließend werden die ablatierten Partikel mit einem Argonstrom in die ICP-OES getragen.

Als Laser und ICP-OES warmgelaufen waren, d.h. stabile Signale produzierten, wurde die Messung mit mehrfacher Ablation des Standards gestartet. Dafür wurde zuerst die Oberfläche des Standards durch eine Vorablation gereinigt, um eine frische Oberfläche zu erhalten. Die Lasereinstellungen wurden vor der Messung so gewählt, dass sich ein runder, auf der Probe fokussierter Laserpunkt ergab. Des Weiteren wurde die Skala der Kamera kalibriert, sodass Distanzen mikrometergenau ausmessbar waren. Der Laserkrater wurde vor jeder Messung auf diese Art und Weise ausgemessen. Der Durchmesser des Laserkraters war eine wichtige Einflussgröße der Auflösung.

Die ICP-OES nahm bei gewählten Einstellungen mit einer Integrationszeit von 2 s simultan ca. alle 3,5 s Messpunkte auf. Die Wellenlängen, bei denen die Elemente emittieren, wurden probenspezifisch ausgewählt, detektiert und aufgezeichnet. Die Intensitäten der Emissionen geben Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe, wenn sie über einen Standard kalibriert werden. Neben den stärksten Emissionsbanden *E* der Elemente Titan, Lithium, Schwefel, Selen, Tellur wurde eine des Argon ausgewählt. Sie wurde zur Kontrolle der Lithium-Signale gemessen, da sie nahe an einer Lithium-Emissionsbande liegt (Tabelle 5.5) [99].

Korrodierte Oberflächen und weitere Verunreinigungen wurden vor jeder Profilaufnahme durch eine Vorablation gereinigt, dafür wurde eine Ablationsgeschwindigkeit von $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ bei einer Frequenz des Laserstrahls von 4 - 7 Hz eingestellt. Vor jeder Standard-Messung und Profilaufnahme wurde für ca. 50 s der Untergrund der Emission aufgenommen, dieser wurde bei der Auswertung von den tatsächlichen Signalen subtrahiert. Im Laufe der Messungen steigt der Untergrund meist an, da sich ablatierte Partikel in Messzelle und Schlauch festsetzen und dann kontinuierlich vom Gasstrom mitgetragen werden. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde der Standard nach, vor und teilweise auch zwischen den Proben gemessen.

Tabelle 5.5: Verwendete Emissionsbanden der Elemente Schwefel, Titan, Lithium, Argon, Selen und Tellur.

Element	<i>E1</i> / nm	<i>E2</i> / nm	<i>E3</i> / nm	<i>E4</i> / nm
Schwefel	180,669	181,972		
Titan	334,188	334,941	336,122	337,280
Lithium	610,365	670,783		
Argon	670,803			
Selen	196,026	203,985		
Tellur	182,150	214,282	238,579	

Mit Hilfe einer hochauflösenden Kamera wurde jede einzelne Probe angesteuert und die Ablationslinien platziert. Es wurden dafür die möglichst störungsfreie Orte auf der Oberfläche gewählt. Die Ablationsgeschwindigkeit lag für die Aufnahme von Profilen meist bei $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, der Standard wurde bei $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ rasterförmig gemessen. Bei manchen Proben, vor allen bei beschädigten Kristallen, wurde die

Ablationsgeschwindigkeit höher ($2 - 8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) gewählt. Diese wurden trotz der Beschädigung gemessen, da auf den ersten Blick nicht ersichtlich war, wann ein Einkristall kein Lithium-Gehaltsprofil ergab. Beim ersten Auftreffen des Laserstrahls auf der Probe werden häufig verfälschte Signale erhalten. Daher wurden die Kristalle von innen nach außen gemessen und die ersten erhaltenen Datenpunkte verworfen (Abbildung 5.9).

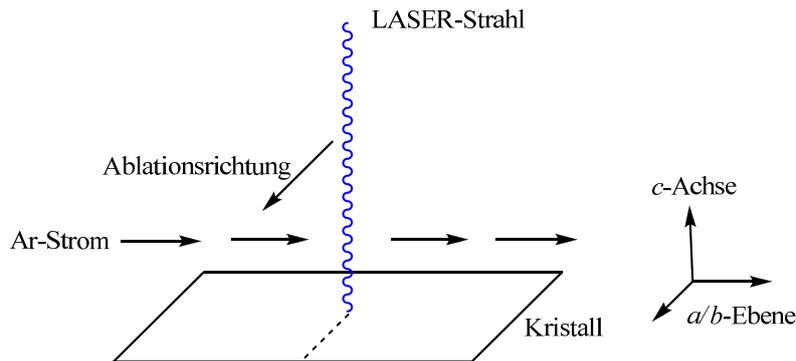


Abbildung 5.9: Laser-Ablation auf einem Einkristall. Die Ablation startet im Innern des Kristalls und verläuft auf der gewählten Linie in definierter Geschwindigkeit bis über die Kristallkante hinaus.

Die Emissions-Signale können beim Messen auf dem Bildschirm verfolgt werden, sodass bei Störungen sofort neue Messungen auf dem gleichen Kristall an einem anderen Ort gestartet werden können. Die Ablation ist irreversibel und kann nicht an exakt der gleichen Position wiederholt werden. Auf einer Probe wurden je 3 - 10 Profile an unterschiedlichen Positionen aufgenommen.

Die Daten werden in Form der Intensität der Emissionsbanden und der Messzeit erhalten. Anhand der Ablationsgeschwindigkeit und der Messzeit kann der Ort auf der Probe berechnet werden.

Die Repetitionsrate des Lasers, welche die Eindringtiefe des Laserstrahls in die Probe bestimmt, wurde für die Aufnahme von Profilen zwischen 4 und 20 Hz gewählt. Bei den Einstellungen der Repetitionsrate ist die Laserleistung wichtig. Bei einer Leistung von 18 meV des austretenden Strahls ist eine Repetitionsrate von 5 Hz für die Ablation der Schichtchalkogenide ausreichend. Bei einer Laserleistung von 7 meV werden höhere Repetitionsraten benötigt. Die Einstellungen wurden so optimiert, dass sich stabile Signale in der ICP-OES detektieren ließen. Die Messungen wurden erst vorgenommen, wenn sich keine signifikanten Intensitätsänderungen der Signale der Standard-Messung mehr ergaben. Die Einstellungen des Lasers waren an keinem Messtag identisch. Wegen dieser Probleme, Pannenanfälligkeit und schwindender Leistung wurde im

Laufe des Projektes der Laser durch das Nachfolge-Modell des Titan-Saphir-Lasers ausgetauscht und im Zuge der Neuinstallation ein ICP-MS mit dem Laser gekoppelt. Die ICP-OES wurde vom Laser abgekoppelt und stand nicht mehr zur Verfügung.

5.7 LA-ICP-MS-Messungen

Das Massenspektrometer wurde vor Gebrauch kalibriert und eingestellt. Für jedes Kristallsystem wurden unterschiedliche, probenspezifische Einstellungen für das MS benutzt. Es wurden die Isotope ^7Li , ^{32}S oder ^{34}S , ^{48}Ti , ^{77}Se oder ^{79}Se und ^{128}Te gemessen [100, 101].

Das Kühlgas (Argon) wurde mit $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ durch die Plasmafackel geleitet, das Hilfsgas mit $0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Argon wurde mit $1,2 - 1,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ vor Einfluss in das Analysengerät zu dem Trägergas (He) hinzugefügt. Das Trägergas wurde mit einem Gasfluss von $0,45 - 0,50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ durch die Messzelle geleitet. Der Strömungsdurchflussmesser für das Trägergas war für Argon ausgelegt, die Strömungsgeschwindigkeit des Heliums lag um den Faktor 1,8 höher (also bei $0,81 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Das Plasma wurde bei einer Frequenz von 1190 kHz betrieben. Ein CaCl_2 -Trockenturm wurde vor die Messzelle geschaltet, da das He-Trägergas feucht war. Dadurch wurde das ^{77}Se -Signal schlechter aufgelöst, wegen Interferenz mit dem $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ -Signal. Li_xTiSe_2 und Li_xTiS_2 wurden in niedriger Auflösung gemessen, Li_xTiS_2 und $\text{Li}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ in mittlerer.

Die interkalierten Einkristalle wurden aufgetaut, mit den Schichten gespalten und die Oberflächen mit Ethanol gereinigt. Je eine Probe wurde in die nicht kühlbare Messzelle gelegt und diese auf dem beweglichen Probenstisch des Lasers befestigt. Es gelang nicht, einen homogenen Standard für die Mischkristalle herzustellen. Ersatzweise wurden ein $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$, ein TiSe_2 , ein TiS_2 -Einkristall und die Standards Li_xTiS_y sowie Li_xTiSe_y gemessen. Über diese konnten alle Elemente quantifiziert und die Messung überprüft werden.

Die restliche Messung verlief der der LA-ICP-OES ähnlich. Die Probenoberfläche wurde bei Verunreinigungen durch eine Vorablation gereinigt. Der Untergrund wurde 50 s vor jeder Messung detektiert, die Ablationslinien mit gleichen Geschwindigkeiten ($1 - 8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) auf der Probe positioniert. Die Profil-Messungen waren am Bildschirm direkt nachvollziehbar, sodass bei Störungen die Einstellungen und/oder der Ort auf der Probe geändert werden konnten.

Die Repetitionsrate des Laserstrahls wurde während der Probenmessung auf 4 -10 Hz geregelt, die Leistung variierte am Verstärkerausgang von 18 - 11 meV. Die Standards wurden mit einer Repetitionsrate von 10 - 20 Hz und einer Ablationsgeschwindigkeit von $20 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessen.

Die Daten werden in Form der Intensität der Masse-Signale und der Messzeit erhalten. Anhand der Ablationsgeschwindigkeit und der Messzeit kann der Ort auf der Probe berechnet werden.

5.8 SIMS-Messungen

Die SIMS-Messungen wurden in der Arbeitsgruppe SCHMIDT in Clausthal-Zellerfeld durchgeführt. Die präparierten Proben wurden bei einer Konzentration der BuLi-Lösung von 2,5 oder $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Temperaturen von 293 - 348 K und einer Interkalationsdauer von 16 h - 12 d interkaliert. Genaue Werte für jede Probe können aus dem Anhang B entnommen werden. Die Proben wurden bis zur Messung in flüssigem Stickstoff aufbewahrt. Vor der Messung wurden sie gründlich mit Ethanol gereinigt. Um die Leitfähigkeit der Proben zu erhöhen und die des Epoxidharzes zu gewährleisten, wurden die Proben $2\times 50 \text{ s}$ lang bei 40 mA mit Gold bedampft (Abbildung 5.10).

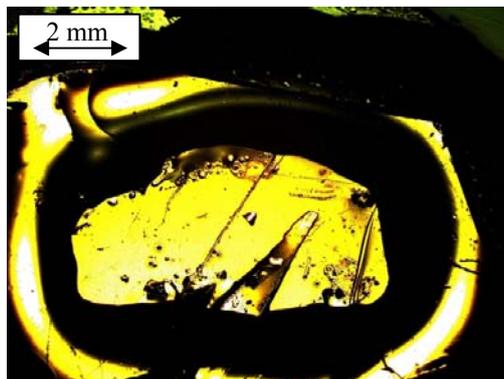


Abbildung 5.10: Mit Gold bedampfte Probe vor der Messung. In der Mitte ist der Kristall zu sehen, darum herum das Epoxidharz (Probe CA0303, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ d}$, $T = 303 \text{ K}$).

Dann wurden sie in den Probenträger eingespannt und in das Gerät CAMECA IMS 3f [74, 102] eingeführt (Abbildung 5.11).

In den Messungen wurden probenspezifisch die Massen der Isotope ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{48}\text{Ti}$, ${}^{33}\text{S}/{}^{77}\text{Se}/{}^{128}\text{Te}$ und ${}^{197}\text{Au}$ aufgenommen.



Abbildung 5.11: SIMS CAMECA IMS 3f von der Arbeitsgruppe SCHMIDT in Clausthal-Zellerfeld. Rechts ist die Probenkammer zu sehen, mittig das Massenspektrometer. Links werden die Geräteeinstellungen getätigt und die Messungen auf Bildschirmen verfolgt.

Die SIMS-Messungen wurden mit einem Primärionenstrahl bestehend aus O^- -Ionen mit ca. 90 nA und einer Beschleunigungsspannung von +4.5 keV getätigt. Der Bereich, welcher mit O^- -Ionen beschossen wurde, umfasste $250 \times 250 \mu m^2$, wobei $60 \mu m^2$ im Zentrum dieses Bereiches analysiert wurden. Die ionisierten Partikel des abgetragenen Materials wurden in ein doppelt fokussierendes Massenspektrometer getragen und dort gemeinsam mit der Messzeit detektiert. Zu Anfang der Experimentreihe wurden die beiden Lithium-Isotope bei gleicher Integrationszeit gemessen. Da 6Li ein zwölfmal geringeres Vorkommen als 7Li hat, wurde die Integrationszeit des 6Li um das Zehnfache erhöht. Damit ergaben sich besser vergleichbare Werte der beiden Signale. Da kein Standard gemessen wurde, waren absolute Aussagen nicht möglich, für weitere Berechnungen war die relative Änderung der Signale wichtig.

Nach der Messung wurde die Tiefe der Krater mit einem Profilometer ausgemessen, die Kratertiefe lag zwischen 3 und 12 μm . Mit der Kratertiefe und der Messzeit konnten die Signale orts aufgelöst dargestellt werden.

5.9 ToF-SIMS-Messung

Da mittels LA-ICP-OES-Messungen eine relativ geringe Auflösung erreicht wird, wurden die Profile einer Probe NIST24 aus Li_xTiS_2 , die schon mit LA-ICP-OES gemessen worden war, ebenfalls mit cryo-ToF-SIMS [103] analysiert. Die ToF-SIMS-Messungen wurden in der Arbeitsgruppe ARLINGHAUS in Münster durchgeführt. Die

dort untersuchte Probe war bei 303 K einen Tag in einer BuLi-Lösung mit einer Konzentration von $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert worden. Vor der ToF-SIMS-Messung wurde die aufgetaute Probe frisch mit den Schichten aufgespalten. Die Oberfläche der Probe wurde mit einem gitterlosen, auf einem Reflektron basierenden cryo-ToF-SIMS bei 140 K mittels eines gepulsten, fokussierten Primärionenstrahls untersucht. Dieser Primärionenstrahl bestand aus Bi_3^+ -Clustern, die Beschleunigungsspannung betrug 25 keV, die Stromstärke des Ionenstrahls lag bei ca. 0,25 pA. Die Fluenz lag bei $4\cdot 10^{11}$ Ionen $\cdot\text{cm}^{-2}$, die Pixelauflösung bei 3,9 μm . Während der Messung wurde weniger als eine Monolage Atome aus der Probe entnommen. Es wurde ein Bereich der Oberfläche gewählt, der direkt neben einer Ablationslinie der Laserablation lag. Wie auch bei der LA-ICP-OES-Messung ging die Messung über die Kante der Probe hinaus.

5.10 EMPA-Messung

Eine mit den Schichten gespaltene Probe NIST25 aus Li_xTiS_2 wurde auf gewählten Linien neben den auf der Probe vorhandenen Ablationslinien vermessen, wobei die Elemente Titan und Schwefel gemessen wurden, sodass Lithium indirekt als Differenz zu 100 % ermittelt werden konnte. Die Elektronen wurden mit einem Potential von 15 keV beschleunigt und mit einem Strahlstrom von 15 nA auf die Probe gelenkt. Diese Methode hat eine hohe lokale Auflösung bis zu 1 μm bei entsprechender Fokussierung der Elektronenquelle und wurde zum Vergleich der Lithium-Gehaltsprofile ermittelt mit LA-ICP-OES herbeigezogen [104].

5.11 3D-Atomsondenmessungen

Die Kristalle wurden bei 323 K und $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert; TiTe_2 blieb sieben Tage in einer BuLi-Lösung mit einer Konzentration von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, TiS_2 4 Tage und TiSe_2 einen Tag. Anschließend wurden die Proben gesäubert und unter Luft- und Wasserausschluss bei 313 K ca. einen Monat lang gelagert, damit sich das Lithium homogen in der Probe verteilt. Die Kristalle wurden mit einem Skalpell gespalten und die gespaltene Seite präpariert. Die Probenpräparation erfolgte durch das Materials Center Leoben Forschung GmbH (MCL) in Leoben (A) mittels REM-FIB. Eine Probe mit hohem Interkalationsgrad an Lithium war so korrodiert und brüchig, dass sie nicht weiter bearbeitet wurde. Daher wurden Proben wie oben beschrieben interkaliert und

untersucht. In immer kleiner werdenden Kreisen wurde Probenmaterial durch Beschuss mit Gallium-Ionen abgetragen und eine nanometergroße Spitze geformt. Die Spitze verlief parallel zur c -Achse der Proben. Die meisten Spitzen krümmten sich und brachen während der Präparation. Einige Spitzen konnten dennoch erhalten werden und in die 3DAP eingebracht werden. Bei den jeweils nötigen Voreinstellungen der Spannung und des unterstützenden Lasers brachen die meisten Spitzen. Zwei Spitzen konnten tatsächlich gemessen werden. Die eine Spitze bestand aus TiTe_2 und enthielt an der untersuchten Stelle möglicherweise kein interkaliertes Lithium (Abbildung 5.12). Das ToF-MS konnte nur Verbindungen bis zu 300 u detektieren, dadurch konnte nicht die ganze Probe rekonstruiert werden. Es gingen schwerere Cluster aus der Probe ab. Durch die vielen Isotope des Tellur war das erhaltene Spektrum sehr chaotisch und schwierig auszuwerten. Lithium-Signale, falls es sie gab, wurden überdeckt.

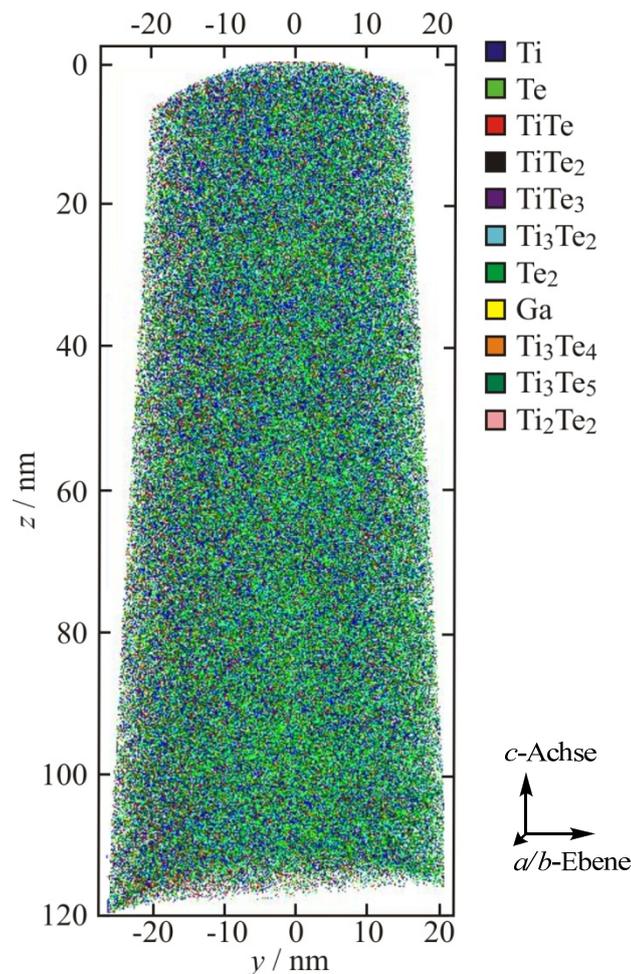


Abbildung 5.12: Seitenansicht des analysierten Bereichs der TiTe_2 -Spitze. Lithium wurde nicht gefunden. Es wurden viele verschiedene Ti_xTe_y -Cluster im Gas detektiert.

Die zweite Spitze bestand aus Li_xTiS_2 . Während der Messung am Bildschirm konnte deutlich Lithium detektiert werden. Aufgrund der geringen Anzahl verwendbarer Spitzen konnten die Voreinstellungen nicht angepasst werden, sodass kein auswertbares Spektrum erhalten wurde. Daher wurden diese Untersuchungen eingestellt.

5.12 Auswertung der Daten

5.12.1 Auswertung der mit Laser-Ablation erhaltenen Daten

Die von dem Analysegerät erhaltenen Intensitäten der verschiedenen Signale wurden untergrundkorrigiert, d.h. der zu Anfangs gemessene Untergrund von den restlichen Element-Signalen abgezogen (Abbildung 5.13).

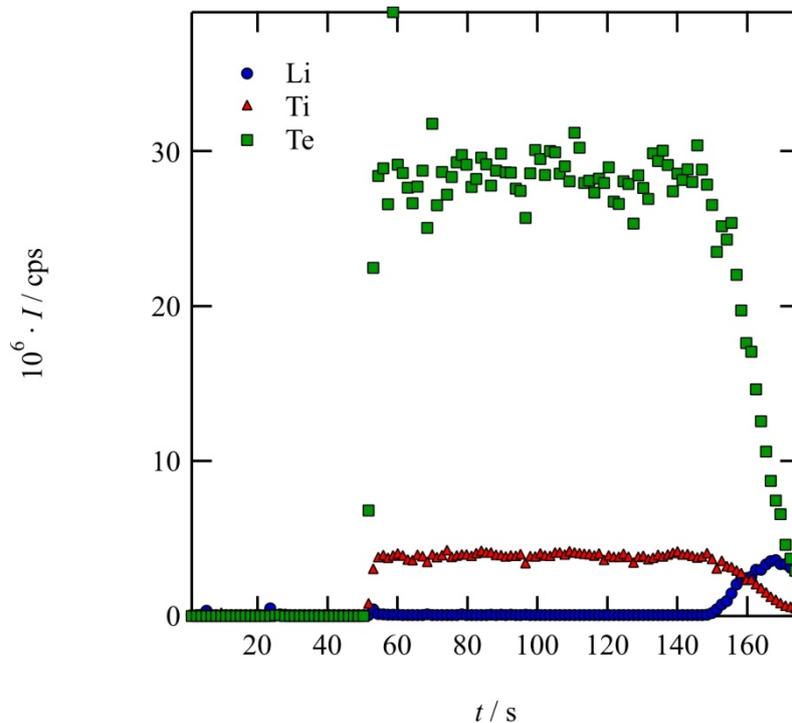


Abbildung 5.13: Beispielhafte Messung erhalten mit LA-ICP-MS, aufgetragen ist die Intensität der Signale I gegen die Messzeit t . In den ersten 50 s wird der Untergrund gemessen, dann wird die Probe mit zunehmender Messzeit von innen bis über die Kante hinaus ablatiert. Beginnt der Laserstrahl, die Probe zu verlassen, sinken die Intensitäten der einzelnen Signale.

Bei den Signalen kann es sich um die Intensität der Emissions- oder der Massensignale handeln.

Das Titan-Signal wurde bei jeder Messung als interner Standard (IS) benutzt und auf einen stöchiometrischen Faktor von eins festgelegt. Über das Titan-Signal wurden

schwankende Signale durch Proben-, Ablations- und Plasmainhomogenität korrigiert. Zum Beispiel stieg das Titansignal häufig gegen Ende der Messung hin an, da durch schwächere Bindungen durch zunehmende Interkalation mehr Material ablatiert wurde. Solche Effekte wurden durch die Normierung mit Titan eliminiert. Dies kann beispielhaft in Abbildung 5.14 gesehen werden. Mit den Standardmessungen, welche eine bekannte Zusammensetzung enthalten, werden die Intensitäten mit Gleichung 5.3 [105, 106] in die stöchiometrischen Faktoren x umgerechnet.

$$x_i^{\text{Probe}} = x_{\text{IS}}^{\text{Probe}} \cdot \frac{I_i^{\text{Probe}}}{I_{\text{IS}}^{\text{Probe}}} \cdot \frac{x_i^{\text{Standard}}}{x_{\text{IS}}^{\text{Standard}}} \cdot \frac{I_{\text{IS}}^{\text{Standard}}}{I_i^{\text{Standard}}} \quad [5.3]$$

I entspricht der Intensität des Signals eines gemessenen Elementes i . In der Literatur [65-67] wird anstatt von x die Konzentration c in der Gleichung 5.3 eingesetzt; wie im theoretischen Teil diskutiert, ist diese in dieser Arbeit unbekannt. Für LA-ICP-OES-Messungen wurde für die Normierung die Hauptemissionsbande des Titans bei 194,941 nm gewählt, für LA-ICP-MS-Messungen das Massensignal ^{48}Ti .

Die Profile wurden nach Tauglichkeit selektiert. Kriterium war der Verlauf der Signale, aus dem sich ein absinkender Lithium-Gehalt ergeben musste, die den Randbedingungen einer Angleichung mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) entsprachen.

Im nächsten Schritt wurde die Distanz d von der Kante der Einkristalle festgelegt. D_{meas} wird erhalten, indem die mittels LA-ICP-OES- oder LA-ICP-MS-Messungen erhaltenen Profile mit Gleichung 3.11 angeglichen wird. Die Anpassung der LA-ICP-OES-Messungen wird gestartet, wo das Profil sein Maximum durchläuft. Für die LA-ICP-MS Messungen wurde die iterative Anpassung bei einer Distanz von $d = 1/2 \cdot \emptyset$ gestartet, dem tatsächlichen Beginn des Profils. Die Kristallkante mit $d = 0 \mu\text{m}$ wurde vom Laser erreicht, wenn der Mittelpunkt des Laserstrahls auf ihr lag (Abbildung 5.14).

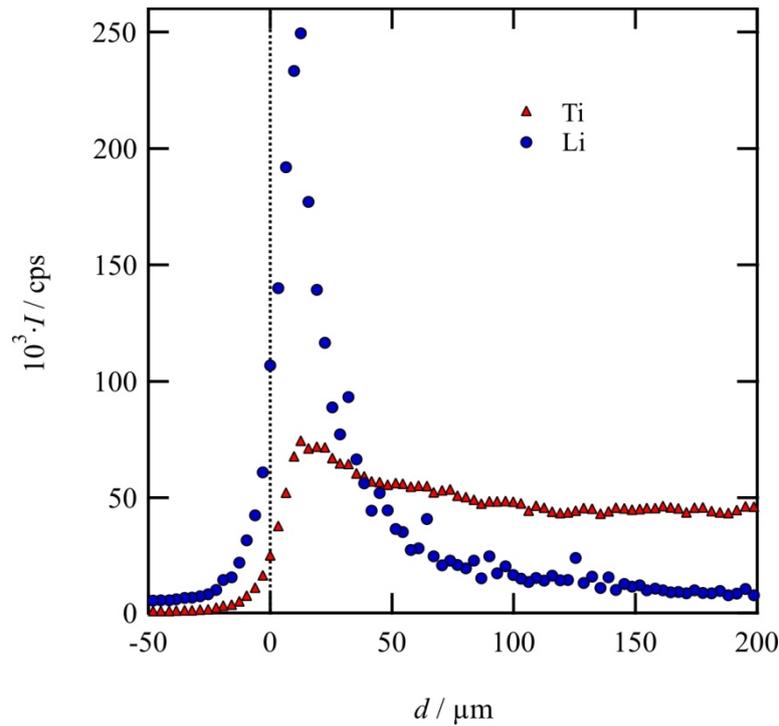


Abbildung 5.14: Intensität der LA-ICP-OES-Signale aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Beispiel der Festlegung von $d = 0 \mu\text{m}$ auf einer TiS_2 -Probe, für einen Laserstrahldurchmesser von $\varnothing = 25 \mu\text{m}$ liegt der Punkt $d = 0 \mu\text{m}$ $12,5 \mu\text{m}$ nach dem Abfall der Intensitäten der Elemente (Probe 1.6TIS4db.1 $T = 293 \text{ K}$, $t = 4 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Wenn $d = 0 \mu\text{m}$ festgelegt wurde, so berechnete sich die Distanz mit der Messzeit t und der Ablationsgeschwindigkeit mit folgender Gleichung:

$$d = (t - t_0) \cdot v \quad [5.4]$$

wobei t_0 der Messzeit bei $d = 0 \mu\text{m}$ entspricht.

Mit Gleichung 5.3 ergibt sich aus Abbildung 5.14 das Profil aus Abbildung 5.15, welches mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) angeglichen wurde.

Die Simulation der Daten erfolgte durch KNOBEL UND BEHRENS [74] und wird in der folgenden Fehlerbetrachtung genauer erläutert.

Aus der Angleichung mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) wurden die Parameter D_{meas} , x_S und x_0 erhalten, welche für jeden Versuch im Anhang A gelistet sind. Der Index „meas“ steht hier für measured, gemessen. Der Diffusionskoeffizient D_{meas} wird korrigiert, um den realen Diffusionskoeffizienten zu erhalten (D).

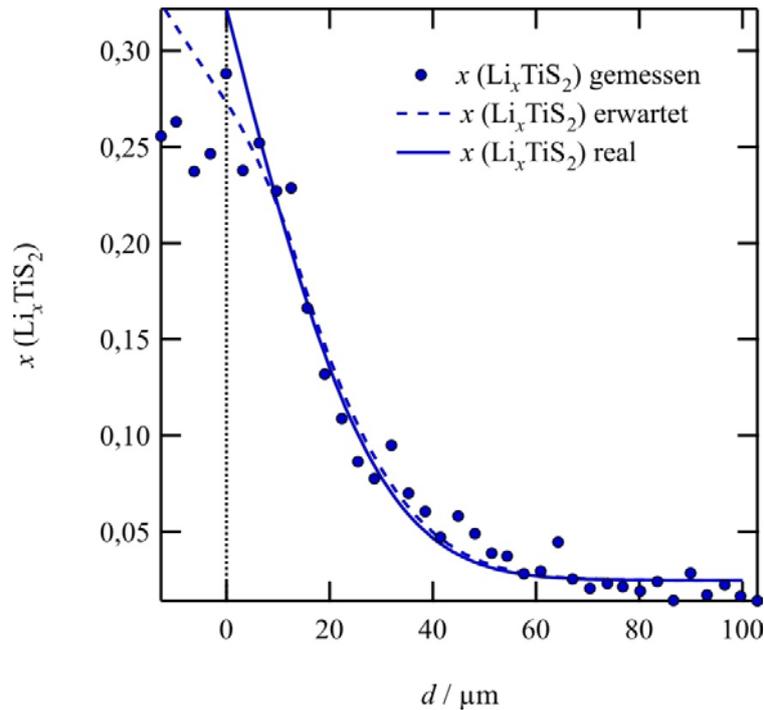


Abbildung 5.15: Der stöchiometrische Faktor des Lithiums x aufgetragen gegen den Ort auf dem Kristall d . Die gepunktete Linie bei $d = 0 \mu\text{m}$ zeigt, wann die Mitte des Laserstrahls an der Probenkante angekommen ist. Die gestrichelte Linie ist eine Simulation der gemessenen Daten basierend auf eine im Text näher beschriebene Korrektur. Die durchgezogene Linie repräsentiert das mittels Fehlerfunktion berechnete Lithium-Profil der Probe (Probe 1.6TIS4db.1 $T = 293 \text{ K}$, $t = 4 \text{ d}$, $\text{Ø} = 25 \mu\text{m}$, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Die erhaltenen Profile sind im Vergleich mit dem Laserstrahldurchmesser oft kurz. Des Weiteren werden die Profile durch die Analyse verkürzt. Der Laserkrater, welcher durch das Richten des Laserstrahls auf die Probe entsteht, hat folgende Eigenschaften: der Krater ist näherungsweise rund und die Ablation nicht an jeder Stelle homogen, sondern kegelförmig, d.h. in der Mitte des Laserstrahls ist die Ablation am stärksten (Abbildung 5.16).

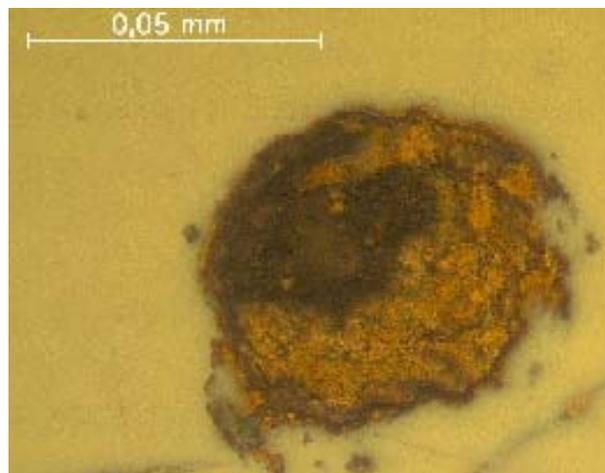


Abbildung 5.16: Runder Laserkrater auf TiS_2 . Der Durchmesser des Kraters ist auf der Oberfläche des Kristalls größer als in der Tiefe, die Ablation verläuft kegelförmig.

Der Laserstrahl konnte nicht beliebig klein eingestellt werden, da sonst geringe, unregelmäßige Signale in den Analysengeräten erhalten wurden. Er war zwischen 15 - 30 μm groß, was zu einem großen Fehler führte, wenn das Profil nur 60 μm lang war. Der Einfluss des Laserspots konnte von KNOBEL (2012) [107] berechnet werden, indem von verschiedenen Durchmessern des Strahls Profile berechnet wurden. Es werden unterschiedliche gemessene Profilverläufe berechnet, je nachdem, ob der Laserstrahl im Durchmesser (\emptyset) unendlich klein, 60 μm oder 140 μm groß ist (Abbildung 5.17). Aus diesen Profilen lassen sich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten berechnen. Für das Profil mit einem unendlich kleinen Laserspot ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D_{\emptyset=0\ \mu\text{m}} = 9,6 \cdot 10^{-16}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$, für das Profil 60 μm ergibt sich $D_{\emptyset=60\ \mu\text{m}} = 1,0 \cdot 10^{-15}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$, und für das Profil bei einem Laserspot-Durchmesser von 140 μm $D_{\emptyset=140\ \mu\text{m}} = 1,2 \cdot 10^{-15}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$.

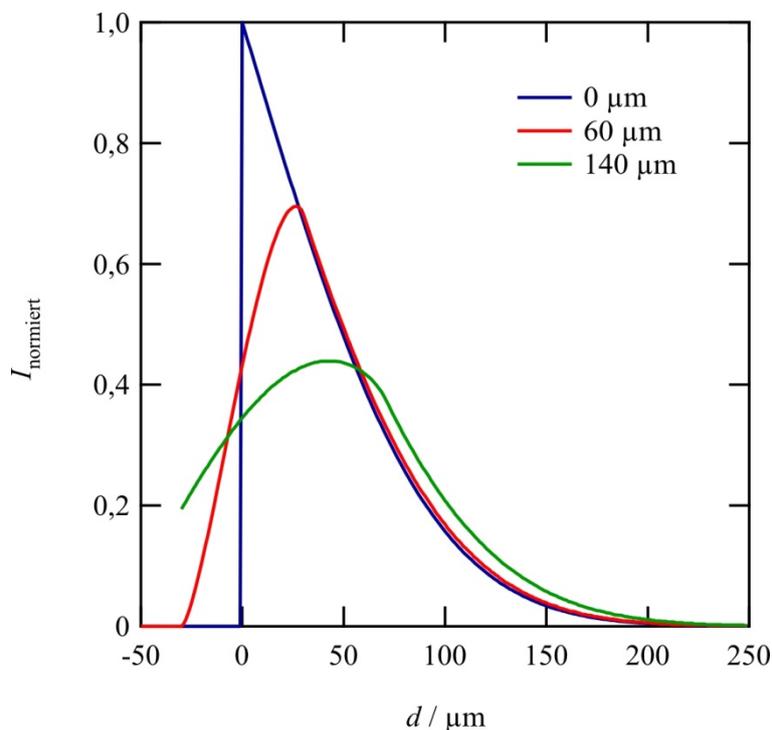


Abbildung 5.17: Berechnete, normierte Intensität der Signale des Lithiums, aufgetragen gegen den Ort auf dem Kristall d . Die farbigen Linien stellen durch KNOBEL berechnete Profile für den gleichen Datenverlauf bei unterschiedlichen Laserspotdurchmessern dar. Die sich aus diesen Profilen ergebenden Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um den Faktor 1,25 voneinander.

Es wird ebenfalls deutlich, dass die Profilintensitäten vor ihrem realen Maximum absinken (Abbildung 5.17, rote und grüne Linie). Der Anfang des mit Gleichung 3.11 angleichbaren Bereichs ist dort gegeben, wo die Profile dem Verlauf der Fehlerfunktion entsprechen. Für unendlich kleine \emptyset liegt der Startpunkt bei $d = 0\ \mu\text{m}$, für $\emptyset = 60\ \mu\text{m}$

bei $d = 30 \mu\text{m}$ und für $\varnothing = 140 \mu\text{m}$ bei $d = 70 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.17). Dadurch ergeben sich niedrigere Werte für x_S .

Durch die Größe des Durchmessers des Laserstrahls entstand ein weiterer Fehler. Der Laserstrahl kann in mehrere Areale eingeteilt werden, weil in jedem Areal unterschiedlich viel Lithium abgetragen wird. Zur Anschaulichkeit wird ein überdimensionierter Laserspot auf ein ideales Profil gesetzt (Abbildung 5.18):

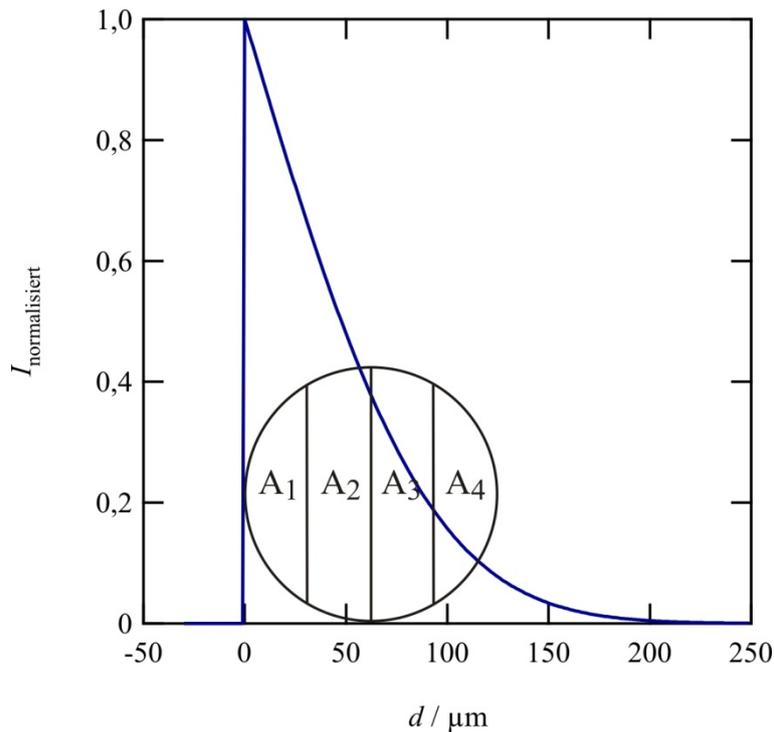


Abbildung 5.18: Berechnete, normierte Intensität der Signale des Lithiums aufgetragen gegen den Ort auf dem Kristall d . Ein in vier Areale unterteilter, überdimensionierter Laserspot liegt zur Veranschaulichung auf einem Lithium-Profil mit kleinem Laserstrahldurchmesser. In Areal A_1 sind wesentlich höhere Lithiumgehalte in der Probe zu finden als im Areal A_4 .

Der Laserstrahl sollte also so klein wie möglich gehalten werden, ohne großen Intensitätsverlust der zu analysierenden Elemente in den Analysengeräten zu verursachen.

Damit die beschriebenen Fehler abweichender Diffusionskoeffizienten sowie x_S korrigiert werden können, wird folgendes angenommen: der Laserstrahl trägt das Material homogen an jeder Stelle ab und er ist rund.

Der gemessene Diffusionskoeffizient weicht von dem realen weiter ab, je größer der Laserspot und je kürzer das Profil ist. Dies wird in Abbildung 5.19 dargestellt, wo das Verhältnis des realen Diffusionskoeffizienten ($D_{\parallel a/b}$) zum gemessenen Diffusionskoeffizienten (D_{meas}) gegen die Funktion

$$z = \varnothing / \sqrt{4D_{\text{meas}}t} \quad [5.5]$$

aufgetragen wird.

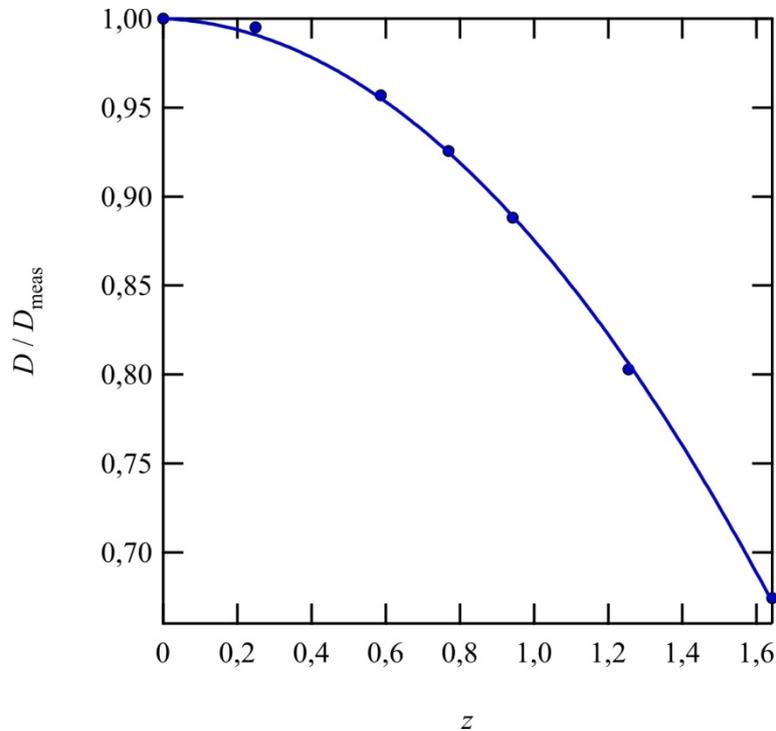


Abbildung 5.19: Verhältnis von realem zum gemessenen Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen z . Die Linie repräsentiert Gleichung 6.4, welche erhalten wird, indem die berechneten Datenpunkte angeglichen werden. Mit steigendem Durchmesser des Laserstrahls \varnothing steigt z , die Abweichung von D_{meas} zu D wird größer.

D_{meas} wird erhalten, indem die mittels LA-ICP-OES- oder LA-ICP-MS-Messungen erhaltenen Profile mit Gleichung 3.11 angeglichen wird. Die in Abbildung 5.19 gezeigte Linie wird durch folgende quadratische Funktion wiedergegeben:

$$\frac{D}{D_{\text{meas}}} = 1 - 0,007784 \cdot z - 0,11685 \cdot z^2 \quad [5.6]$$

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten, die von dem korrigierten bis zu 10 % abweichen, werden in dieser Arbeit als fundierte Werte wiedergegeben. Das heißt, dass die Werte für z maximal 0,89 betragen dürfen. Höhere z -Werte stehen für kurze Profile und breite Laserstrahlen. Der Fehler der Diffusionskoeffizienten, die höhere z -Werte ergeben, ist so groß, dass D nicht mehr als eindeutig gekennzeichnet werden kann.

Allerdings spiegeln kurze Profile häufig ungestörte Diffusion wider. Der Kristall ist im Falle eines kurzen Profils häufig weniger angegriffen.

Die Korrektur des Diffusionskoeffizienten konnte nur durchgeführt werden, wenn das Profil dem Verlauf der Fehlerfunktion (Gleichung 3.12) folgte, d.h. wenn das Stoffmengenverhältnis von Lithium zu Titan x von der Kante des Kristalls bis zum Kristallinneren abnahm.

Durch die Berechnung mit Gleichung 5.7 werden die Werte für x_S nach oben korrigiert, die Zahlen werden analog zu Gleichung 5.6. erhalten.

$$\frac{x_{S,corr}}{x_{S,meas}} = 0,7791 \cdot z - 0,9926 \quad [5.7]$$

Um die Fehler der realen Diffusionskoeffizienten zu berechnen, mussten mehrere Parameter berücksichtigt werden. Zuerst wurde der Fehler der gemessenen Diffusionskoeffizienten ermittelt, dazu wurde Gleichung 5.8 verwendet:

$$\frac{\Delta D_{meas}}{D_{meas}} = \sqrt{\left(\frac{E_a \cdot \Delta T}{R \cdot T^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot \Delta d}{\sqrt{4D_{meas}t}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{fit}}{D_{meas}}\right)^2} \quad [5.8]$$

Der erste Term der Gleichung gibt die Temperaturschwankungen wieder, R ist die ideale Gaskonstante. Die Temperatur war stabil, wenn die Interkalationsexperimente in temperaturregulierbarem Cryostat oder Ölbad vorgenommen wurden (± 1 K). Die Temperatur der Thermostaten wurde jeweils mit einem Alkoholthermometer kontrolliert. Experimente, die bei Raumtemperatur vorgenommen wurden, unterlagen Schwankungen, über Nacht fiel die Temperatur leicht. Die Temperatur wurde stichprobenartig zwei Monate lang aufgezeichnet und ergab Schwankungen von maximal 2 K.

Der zweite Term unter der Wurzel gibt die Interkalationsdauer und als Fehler die Zeit wieder, während der die Probe weder in der BuLi-Lösung noch eingekühlt war. Es werden hier für das Abbrechen des Versuches, die Zeit der Reinigung der Probe, die Zeit des Einkühlens in flüssigem Stickstoff, das Auftauen und Einbringen in die Laser-Ablationszelle 10 min angenommen. Wurde die Messzelle nicht gekühlt, verlängert sich der Fehler der Zeit um die Messzeit (20 min bis 1 h).

Der dritte Term unter der Wurzel gibt die Länge des Profils wieder. Je länger das Profil, desto kleiner der Fehler dieses Terms. Des Weiteren wird hier die Ungenauigkeit des Ortes berücksichtigt, die von der Leitung von Messzelle zum Analysengerät herrührt.

Der vierte Term beinhaltet den statistischen Angleichungsfehler des Rechenprogramms. Die Abweichung der Daten des Profils mit der Angleichung der Fehlerfunktion wird hier angegeben.

Der Fehler des korrigierten Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus Gleichung 5.9:

$$\frac{\Delta D_{\parallel a/b}}{D_{\parallel a/b}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta D_{meas}}{D_{meas}}\right)^2 + \left(\frac{(-0,007784 - 0,11685 \cdot z) \cdot \Delta z}{1 - 0,007784 \cdot z - 0,3640 \cdot z^2}\right)^2} \quad [5.9]$$

wobei

$$\Delta z = z \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta \varnothing}{\varnothing}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \cdot \Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \cdot \Delta D_{meas}}{D_{meas}}\right)^2} \quad [5.10]$$

entspricht [74].

Wenn mehrere Diffusionskoeffizienten für gleiche Interkalationsbedingungen (außer der Interkalationsdauer) aus unterschiedlichen Profilen berechnet wurden, wurde der statistische Fehler mit der Standardabweichung σ berechnet.

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{1}{\#-1} \sum_{i=1}^{\#} (D_{i,\parallel a/b} - \overline{D_{\parallel a/b}})^2} \quad [5.11]$$

wobei $\#$ die Anzahl der Werte wiedergibt, D_i ist der Diffusionskoeffizient des i -ten Elementes und $\overline{D_{\parallel a/b}}$ ist der Mittelwert aller berechneten Diffusionskoeffizienten.

5.12.2 Auswertung des Isotopenaustauschs

Die erhaltenen Intensitäten der Signale für ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ wurden untergrundkorrigiert. Die Intensitäten wurden über den Standard NIST 610 in Gewichtsprozent umgerechnet. In dem NIST 610 sind unter Annahme eines natürlichen Isotopenverhältnisses 36,4 ppm ${}^6\text{Li}$ und 443,6 ppm ${}^7\text{Li}$ zu finden [108]. Mittels der Intensitäten für Standard- und

Probenmessung konnte der Gehalt für jedes Isotop bestimmt werden. Titan konnte zur Normierung nicht gemessen werden, die erhaltenen Intensitäten können also ebenfalls Schwankungen der Einstellungen der Analysengeräte und Probeninhomogenität aufzeigen.

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten werden die Austauschprofile so dargestellt, dass das Verhältnis der Signale $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen den Ort auf dem Kristall aufgetragen wird. Fehler der Diffusionskoeffizienten werden analog wie in Kapitel 5.12.1 beschrieben berechnet.

5.12.3 Auswertung der mit SIMS erhaltenen Daten

Um die Lithium-Gehaltsprofile senkrecht zur a/b -Ebene auszuwerten, wurden die SIMS-Daten normiert. Die Normierung erfolgte, indem alle Signale durch das ^{48}Ti -Signal dividiert wurden. Dadurch wurden Schwankungen der Signale, entstanden durch Instabilität der Geräteeinstellungen und Probeninhomogenität, heraus gerechnet. Zu Anfang der Probe wurden starke Signalschwankungen gemessen, bis das auf die Oberfläche aufgedampfte Gold vollständig abgetragen war. Erst dann setzte ein Verlauf der Daten ein, an welche die Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) angeglichen werden konnte. Aus der Angleichung wurden Diffusionskoeffizienten $D_{\perp a/b}$ erhalten. Der Fehler wurde mit Gleichung 5.7 ermittelt, wobei E_a für TiS_2 unbekannt ist und auf $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt wurde. Die Aktivierungsenergien wurden für die anderen Systeme in diesem Projekt näherungsweise bestimmt. Der Fehler der Ortsauflösung Δd wurde auf $\pm 20 \text{ nm}$, ΔT auf $\pm 2 \text{ K}$ und Δt auf $\pm 2 \text{ h}$ festgelegt. Für das System TiSe_2 wurde der Fehler für Δd auf $\pm 2 \mu\text{m}$ erhöht.

Das mittels ToF-SIMS erhaltene Profil wurde von der erhaltenen Intensitätsverteilung in Pixeln berechnet. Die Zählraten aller Pixel in b -Richtung wurden aufsummiert und gegen die Summe der Pixel in a -Richtung bis zu einer Distanz von $250 \mu\text{m}$ aufgetragen. Die Orientierungen des Kristalls a und b sind wie beschrieben identisch und wurden hier einmalig zur Anschaulichkeit festgelegt, um sich auf dem Kristall zu orientieren. Die Abbildung der zugehörigen Intensitäten wird in Kapitel 6.3.2 dargestellt. Die erhaltenen Lithium-Werte wurden gegen die von ^{48}Ti normiert, an die erhaltenen Daten wurde Gleichung 3.12 angeglichen und so $D_{\parallel a/b}$ erhalten. $\Delta D_{\parallel a/b}$ wurde ebenfalls mittels Gleichung 5.8 ermittelt. Der Fehler der Auflösung wurde mit $4 \mu\text{m}$ berechnet.

Die Berechnung der Daten gemessen mit der EMPA erfolgte analog, der Fehler der Ortsauflösung wurde ebenfalls mit $4 \mu\text{m}$ berechnet.

6 Beeinträchtigungen der Untersuchung zur Diffusion

Es wurden Hunderte von unterschiedlichen Einkristallen interkaliert und untersucht. Diese Einkristalle unterschieden sich durch Form, Größe und Defekte. Diese Faktoren haben individuelle Effekte auf Lithium-Gehaltsprofile, die nach der Interkalation untersucht werden. Des Weiteren wurden die untersuchten Kristalle durch die Interkalation mit BuLi-Lösung korrodiert. Durch die Korrosion wurde die Untersuchung von Lithium-Diffusion erschwert.

In diesem Kapitel werden anhand vieler Abbildungen Kristalldefekte und Korrosion verdeutlicht. Die Aufsicht auf die plättchenförmigen Einkristalle wird im Folgenden als „Oberfläche“ beschrieben. Die Oberfläche stellt die Aufsicht auf die a/b -Ebene der Kristalle dar. Die Seitenansicht wird als Kante bezeichnet. Die Kante zeigt die Aufsicht auf die c -Achse und eine weitere der identischen Orientierungen der a - bzw. b -Achse.

6.1 Betrachtung der Einkristalle vor der Interkalation

6.1.1 Betrachtung der Oberfläche der Einkristalle vor der Interkalation

Die verschiedenen Einkristalle wurden wie gewachsen für die Interkalation verwendet, in Vierecke geschnitten oder in Araldit 2020[®] Epoxidkleber eingebettet, wobei eine Kante zur Diffusion mit einem fs-Laser freigeschnitten wurde. In Abbildung 6.1 werden Beispiele von unterschiedlich präparierten TiS₂-Einkristallen mit störungsfreier Oberfläche dargestellt.

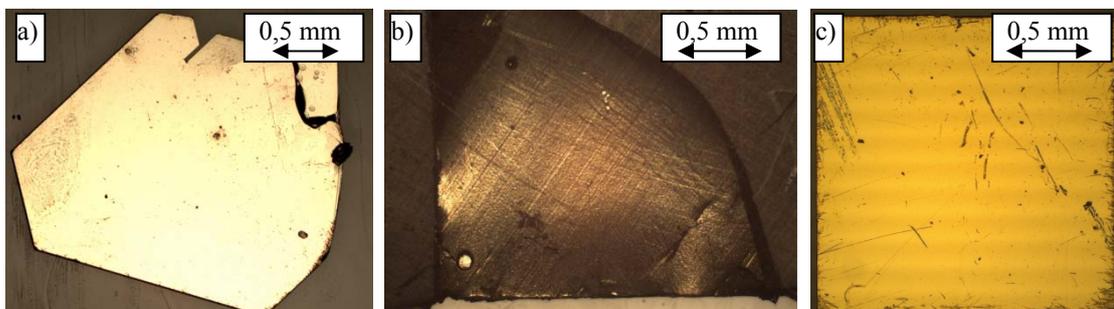


Abbildung 6.1: Unterschiedliche Präparationen der TiS₂-Einkristalle a) Natürlich gewachsener Einkristall b) Einkristall natürlich gewachsen und eingebettet c) in Viereck geschnittener Einkristall. Die unterschiedlichen Farben resultieren aus einer unterschiedlichen Belichtung im Lichtmikroskop.

Die untersuchten Kristalle unterschieden sich durch ihre Farbe. Die unterschiedlichen Mischkristalle $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ werden in Abbildung 6.2 in einer mit y aufsteigender Reihenfolge dargestellt, die Farbe verändert sich kontinuierlich von gold (TiS_2) zu violett (TiSe_2), TiTe_2 ist silbrig glänzend.

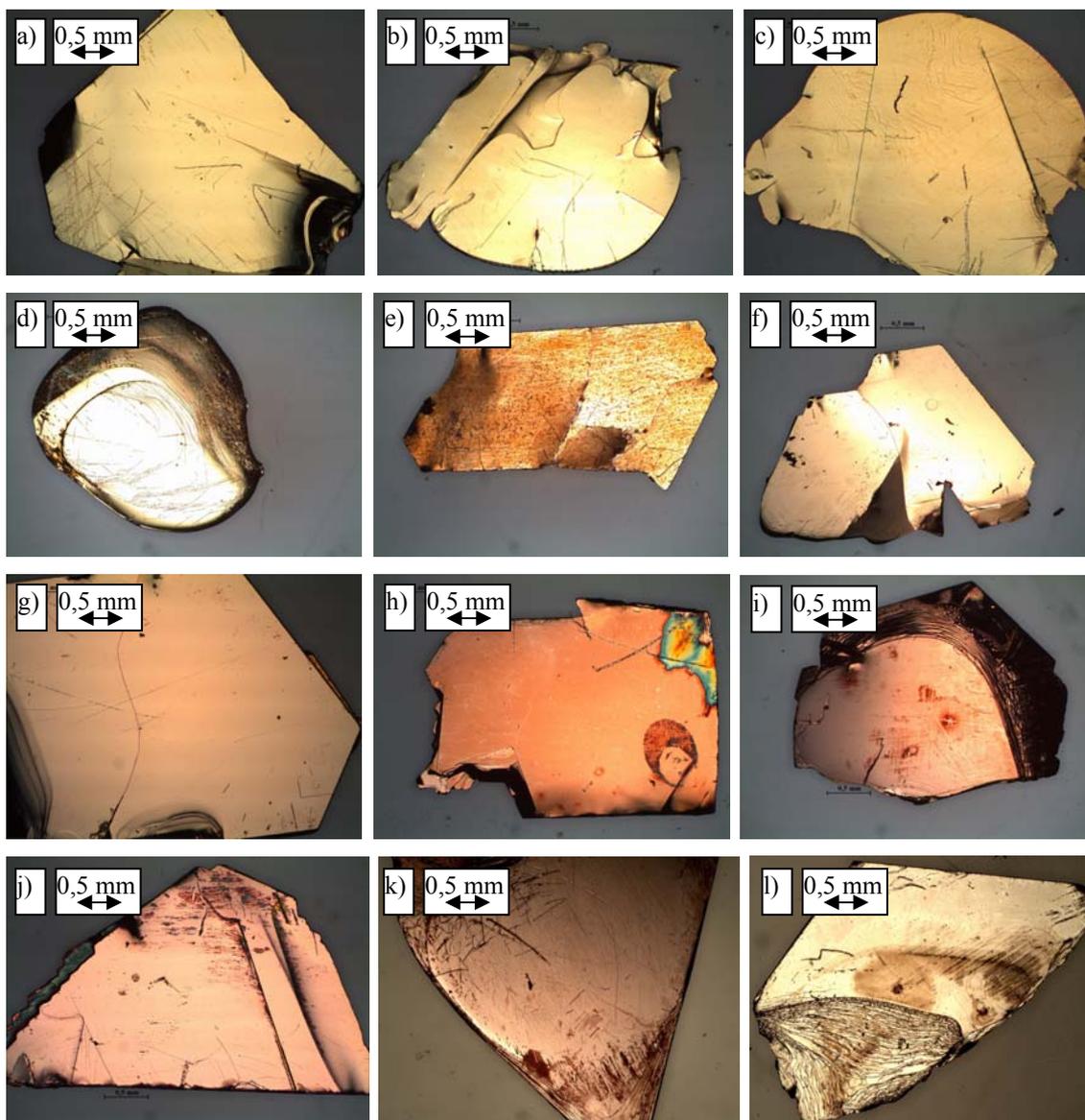


Abbildung 6.2: Die verschiedenfarbigen Kristalle, die zur Interkalation verwendet wurden. a) TiS_2 -Einkristall, b) MK1, c) MK2, d) MK3, e) MK4, f) MK5, g) MK6, h) MK7, i) MK8, j) MK9, k) TiSe_2 , l) TiTe_2 .

Die Mischkristalle wurden systematisch benannt. Der Mischkristall $\text{TiS}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$ wurde als MK1 bezeichnet, der Mischkristall $\text{TiS}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$ als MK2, der Mischkristall $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ als MK3. Diese Nummerierung erfolgte bis zum Mischkristall $\text{TiS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$ mit der Bezeichnung MK9 (s. Kapitel 5). Die vielfachen Ansätze zur Synthese der unterschiedlichen Mischkristalle waren nicht für einen Mischkristall identisch, daher

wurden leichte Variationen der Anionen-Zusammensetzungen erhalten. Für $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ handelte es sich um eine Abweichung des stöchiometrischen Faktors y für S ($2 - y$) und Se von $\Delta y = \pm 0,05$. Beispiele für unterschiedliche Analysen der nicht interkalierten Mischkristalle befinden sich im Anhang C-F.

Die optisch störungsfreien Einkristalle, die groß genug für die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit waren, machten wenige Prozent einer Synthesecharge aus. Besonders schwierig war es, geeignete MK7 und TiSe_2 -Einkristalle herzustellen. Es wurden daher ebenfalls Einkristalle für Interkalations-Experimente verwendet, welche nur an einer Kristallkante eine störungsfreie Oberfläche und Kante aufwiesen. Eine Vielzahl von Störungen auf den Oberflächen, welche die Diffusion beeinflussen können, wurde beobachtet. Anhand von mikroskopischen Aufnahmen wurden Stufen, Korngrenzen, Poren und eine Wellung der Oberfläche gefunden (Abbildungen 6.3 und 6.4).

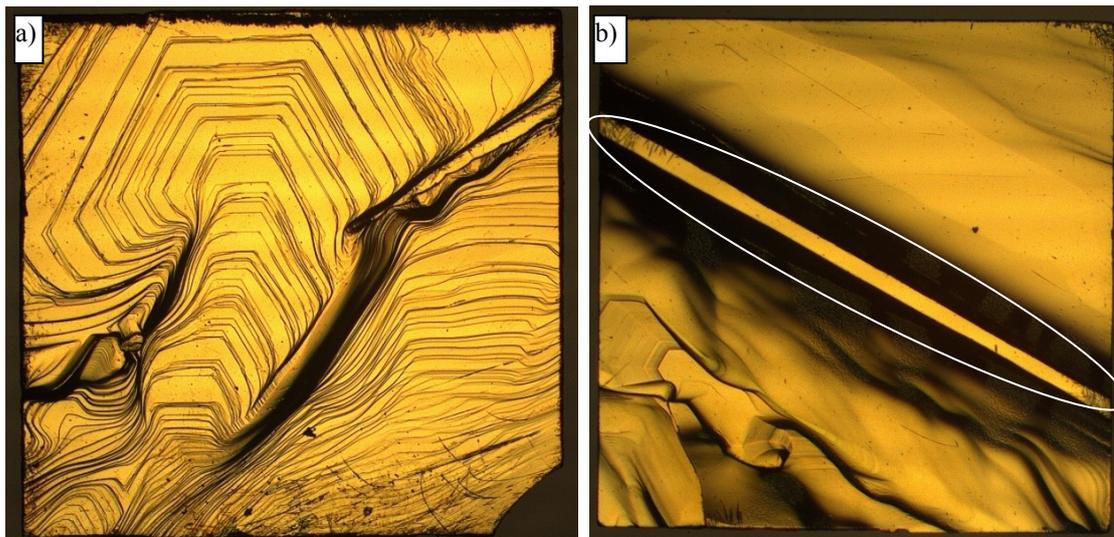


Abbildung 6.3: a) Stufen und b) Korngrenzen (von Ellipse umgeben) in TiS_2 -Einkristallen. Die Kantenlänge der dargestellten Quadrate beträgt je 2 mm.

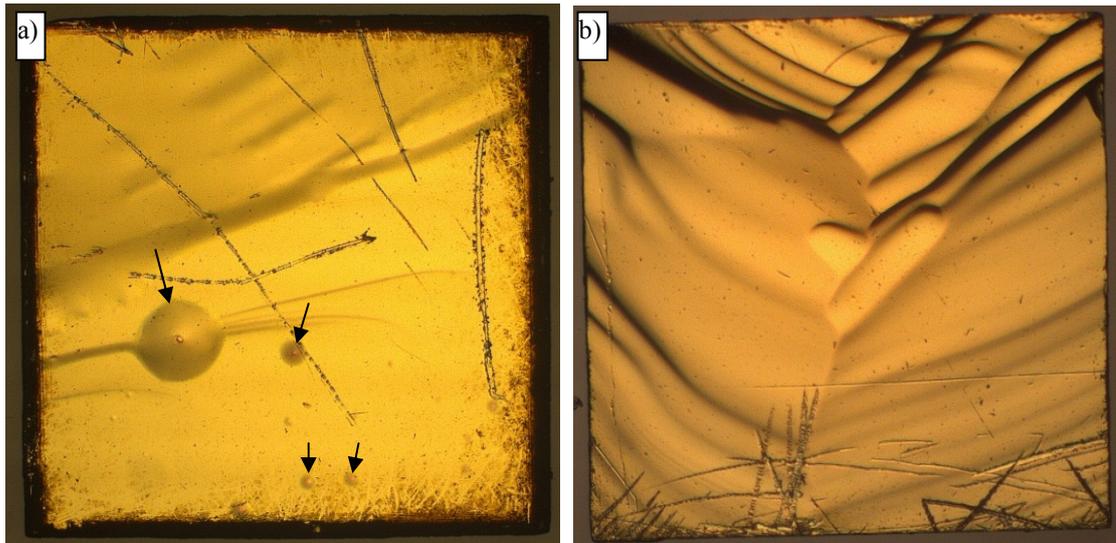


Abbildung 6.4: a) Poren (Pfeile) und b) Wellungen auf der Oberfläche eines TiS_2 -Einkristalls. Die Kantenlänge der dargestellten Quadrate beträgt je 2 mm.

Auf dem Einkristall TiTe_2 waren zusätzlich zu den beschriebenen Defekten ebenfalls Superstrukturen in Form von Dreiecken und kleinen Kristallkeimen zu beobachten (Abbildung 6.5).

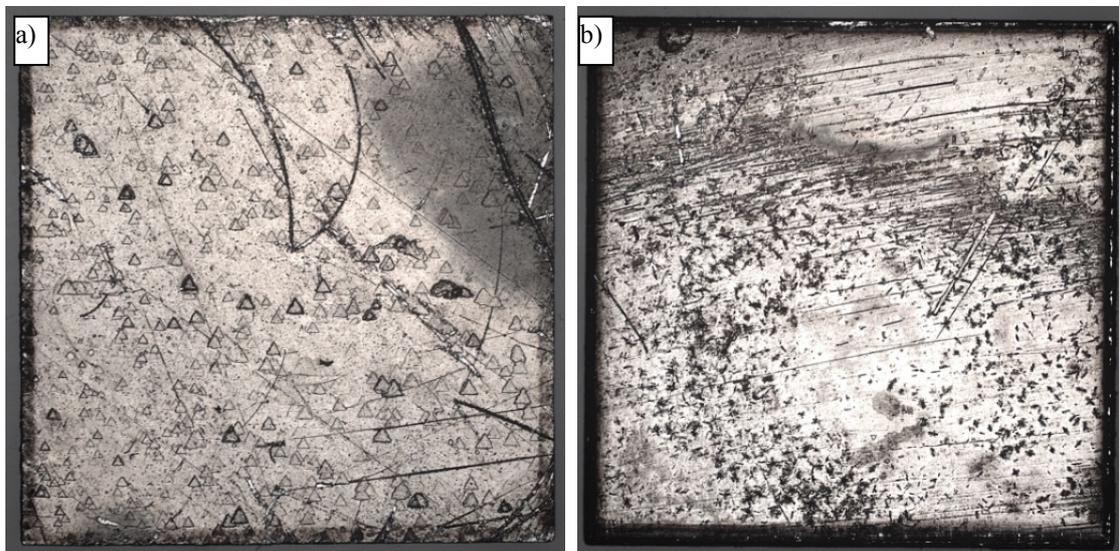


Abbildung 6.5: a) TiTe_2 -Einkristall mit dreieckigen Superstrukturen. a) TiTe_2 -Einkristall mit kleinen Störungen (kleine schwarze Bereiche), die über die Oberfläche verteilt sind. Die Kantenlängen beider Vierecke betragen jeweils 2 mm.

TITOV *et al.* (2011) beschrieben die Superstrukturen in Form von Dreiecken bei TiTe_2 [120]. Dort wurden sie bei TEM-Untersuchungen in nanometergroßer Form gefunden. Die Dreiecke traten innerhalb dieser Dissertation des Öfteren in mikrometergroßer Form auf. Sie hatten keinen offensichtlichen Effekt auf die detektierten Diffusionsprofile, falls

sie einen Effekt hatten, wurde dieser von anderen Störungen überlagert.

Durch die Störungen der Oberfläche unterschieden sich die einzelnen Einkristalle stark in ihrer Beschaffenheit; jede Störung kann einen Einfluss auf die Interkalations-Experimente haben. Eine interkalierte Probe mit Stufen verfälschte die LA-Messung, da mit jeder Stufe ein weiteres, wenn auch kleines, Profil gemessen wurde. In Poren kann sich die BuLi-Lösung ansammeln, welches beim Messen mittels LA zu lokal hohen Signalintensitäten für Lithium führen kann. Daher wurden die Kristallkanten, die auf Diffusion untersucht werden sollten, vorher betrachtet und anhand der Beschaffenheit ausgewählt (Abbildung 6.6).

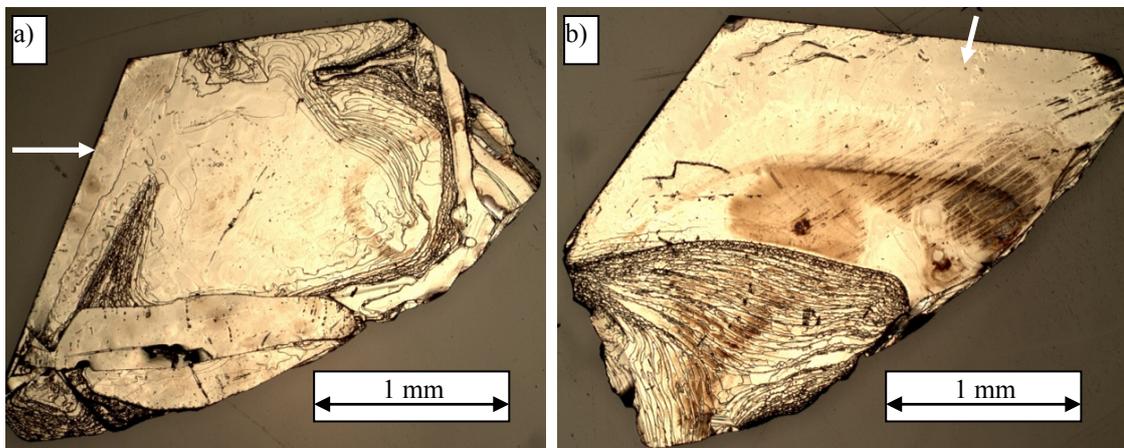


Abbildung 6.6: Natürlich gewachsener TiTe_2 -Einkristall; die Oberflächen sind von beiden Seiten (a und b) gezeigt. Die mit dem Pfeil markierte Kante wurde nach der Interkalation für Untersuchungen auf das Diffusionsverhalten von Lithium ausgewählt. Entlang der Stufen wird der Einkristall nicht untersucht.

Der gezeigte TiTe_2 -Einkristall weist viele Stufen auf, nur eine Seite (Pfeil in Abbildung 6.6) ist für die Untersuchung der Lithium-Diffusion geeignet.

6.1.2 Betrachtung der Kante der Einkristalle vor der Interkalation

Bei Betrachtung der Kante der Kristalle vor der Interkalation sind ebenfalls unterschiedliche Störungen sichtbar. Ungefähr 80 % aller beobachteten Kanten gleichen der in Abbildung 6.7 dargestellten. Die Kristalldicke variierte für alle Einkristalle zwischen 30 und 300 μm .

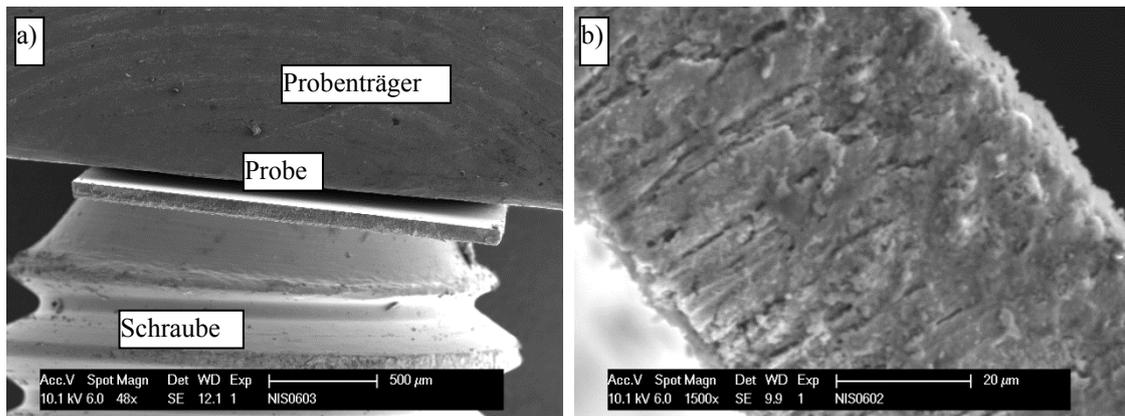


Abbildung 6.7: Typische Kristallkanten a) Übersicht mit Schraube und Probenträger b) TiS_2 -Kante in höherer Auflösung mit Spuren des Laserschnitts.

In Abbildung 6.7 sind geringfügige Unregelmäßigkeiten nicht zu erkennen, da die Probe mit Partikeln, die bei einem Laserablationsschnitt aus Probenmaterial entstehen, belegt ist. Bisweilen konnte der Verlauf der Schichten beobachtet werden (Abbildung 6.8).

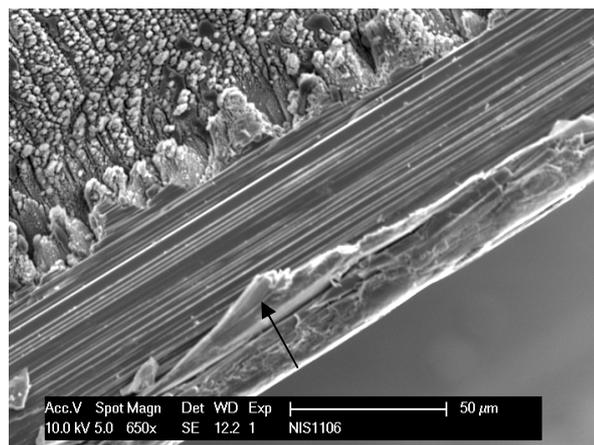


Abbildung 6.8: Freigeschnittene Kante eines TiS_2 -Einkristalls mit sichtbaren Schichten. Ein Bruch der Schichten ist an den herausstehenden unteren Schichten zu beobachten (Pfeil).

Dieser Sachverhalt wurde beobachtet, wenn die Probe nicht vollständig mit dem Laser geschnitten wurde, sondern anteilig brach. Bei einem solchen Bruch kann beobachtet werden, ob Risse und Spalten in der Mikrostruktur der Kante vorliegen, welche die

Lithium-Einlagerung beeinflussen könnten - oder ob die Kante vor der Interkalation relativ störungsfrei ist. Die von LA-Partikeln freie Probenkante in Abbildung 6.8 sieht im Mikrobereich defektfrei und gleichmäßig aus, der Verlauf der Schichten ist gut sichtbar. In 20 % der betrachteten Kristallkanten wiesen diese Risse, Spalten (Abbildung 6.9), Stufen und Versetzungen auf.

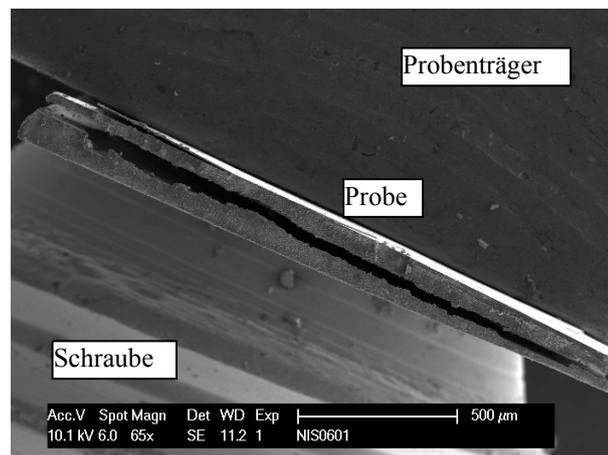


Abbildung 6.9: Kristallkante, gehalten durch Schraube und Probenträger, mit großem Spalt quer über die Probe [78].

Eine Probe mit Spalten und Rissen zeigte bei einer Lithiumeinlagerung nicht nur Diffusionsvorgänge auf, sondern auch andere physikalische Prozesse wie das Hineinlaufen der BuLi-Lösung in den Kristall. Die Messung einer extrem großen Spalte, wie in Abbildung 6.9 dargestellt, ergab besonders hohe, verfälschte Werte für den stöchiometrischen Faktor x ; dieser gibt an, wieviel Lithium pro Formeleinheit TiS_2 interkaliert wurde. Proben mit großen Spalten wurden nicht für Interkalations-Experimente verwendet. Proben mit kleineren Spalten haben den gleichen Effekt wie große. Diese Proben wurden allerdings verwendet, da die Spalten durch die LA-Partikel nicht zu erkennen waren. Ein großer Teil misslungener Experimente ist auf das Vorkommen solcher Spalten zurückzuführen.

Teilweise wurden Werte für den stöchiometrischen Faktor x und die Kenndaten der Diffusion durch Kristallkanten verfälscht, die sich durch Stufen zu einer Seite hin verschmälerten (Abbildung 6.10).

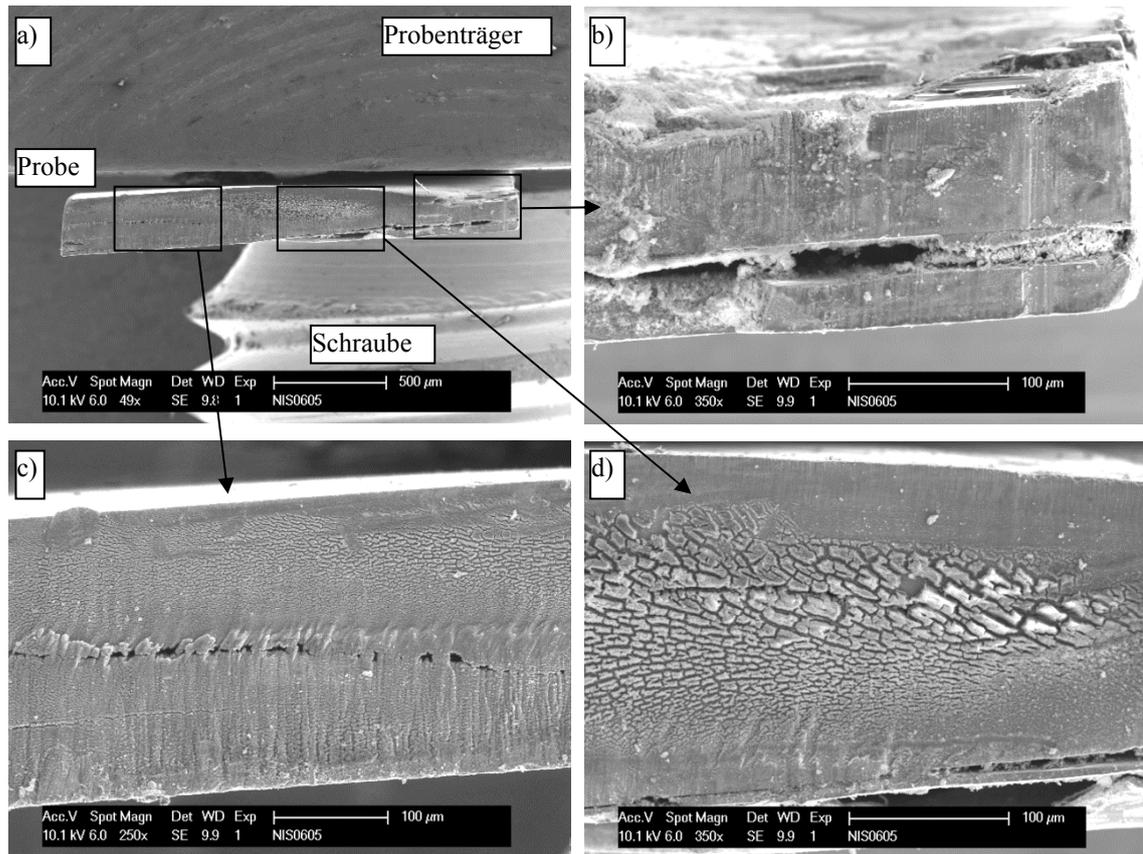


Abbildung 6.10: Kristallkante, die sich durch Stufen auf einer Seite verschmälert, gehalten von Schraube und Probenträger a) Gesamtüberblick über die Kante mit Probenträger und Schraube b) rechte, verschmälerte Kante des Kristalls mit Spalt c) ein Spalt, der durch Partikel verdeckt wird d) Ausschnitt der Ansicht der Kante mit Ansammlung von Laserschnittpartikeln.

Der in Abbildung 6.10c gezeigte, durch Partikel halb verdeckte Spalt zeigt nochmals auf, dass Spalten, die kleiner als $10\ \mu\text{m}$ sind, von den Laserspuren verdeckt werden. Dadurch war der Vergleich der Schichten vor und nach der Interkalation nur erschwert möglich.

In seltenen Fällen wiesen die untersuchten Einkristallkanten eine Vielzahl von Störungen auf (Abbildung 6.11).

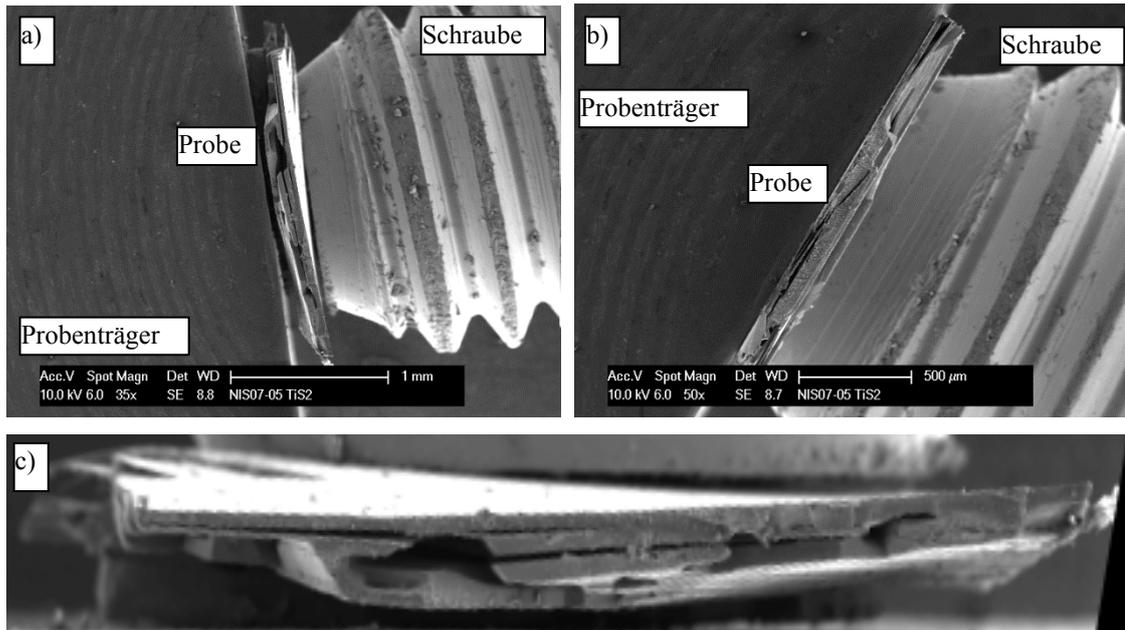


Abbildung 6.11: Ein TiS_2 -Einkristall mit vielen Störungen. a) Überblick der Kante mit Probenträger und Schraube b) Überblick einer weiteren Kante derselben Probe. In c) ist die Probe aus a) ausgeschnitten, vergrößert und gedreht zur besseren Veranschaulichung dargestellt.

Der in Abbildung 6.11 dargestellte Kristall kann wegen der Störungen nach durchgeführter Lithium-Interkalation kein Diffusionsprofil aufzeigen. Der Kristall ist durch die gravierende Beschädigung für weitere Experimente unbrauchbar. Stufen, Poren, Spalten und weitere Störungen sind zu erkennen. Durch die Spalten liefe bei einer Interkalation BuLi-Lösung in den Kristall, welches sich besonders in den Poren ansammeln würde.

Die Betrachtung der unterschiedlichen Kristalle zeigt, wie wichtig die Kristallauswahl für den Erfolg der Experimente ist.

6.2 Korrosion der Proben während der Interkalation

6.2.1 Die Korrosion der Kristalloberfläche

Nach erfolgter Interkalation wiesen viele Proben Korrosionserscheinungen auf. Dies lag an der Reaktion der BuLi-Lösung mit dem Kristall und der mit der Interkalation verbundenen Expansion des Wirtsgitters. Der Kristall wurde von n-Hexan alleine weder korrodiert noch verändert, dies konnte anhand eines Blindversuchs (mit TiS_2 , $T = 293 \text{ K}$, $t = 30 \text{ d}$) bestätigt werden. Besonders Ecken und Kanten der Kristalle werden im besonderen Maße von der BuLi-Lösung angegriffen. Jedes betrachtete Einkristallsystem korrodiert bei der Interkalation mit BuLi-Lösung anders. Die Korrosion der Oberfläche von TiS_2 wird in den folgenden Abbildungen für Interkalations-Experimente mit $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dargestellt. Die Abbildungen 6.12 - 6.14 zeigen typische Fallbeispiele mit der Aufsicht parallel zur c -Achse des Kristalls. Nach einer Interkalationsdauer von zwei Tagen bei Raumtemperatur zeigt sich nur ein marginaler Effekt des BuLi auf die Kristalloberfläche (Abbildung 6.12).

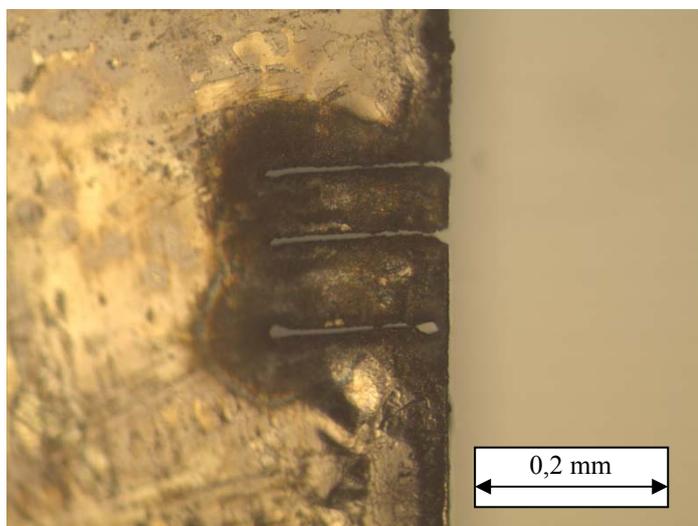


Abbildung 6.12: TiS_2 -Einkristall, welcher zwei Tage interkaliert und mittels Laserablation untersucht wurde, sodass Ablationsspuren sichtbar sind. Die Oberfläche zeigt in Richtung der Kante eine leichte Korrosion, ansonsten ist sie intakt (Probe 2,5TIS2db, $T = 293 \text{ K}$, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Die Probenoberfläche der Probe 2,5TIS2db zeigt bei einer Interkalationsdauer von zwei Tagen bei $d > 0,5 \text{ mm}$ keine Frakturen auf, es konnten Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Die Daten der Experimente sind unter dem jeweiligen Probenamen im Anhang A zu finden.

Nach vier Tagen ist die Oberfläche entlang der Kristallkante deutlich korrodiert

(Abbildung 6.13). Die Frakturen zeigen häufig eine geometrische Ausrichtung von 60° -Winkeln untereinander, die dem hexagonalen Gitter entsprechen.

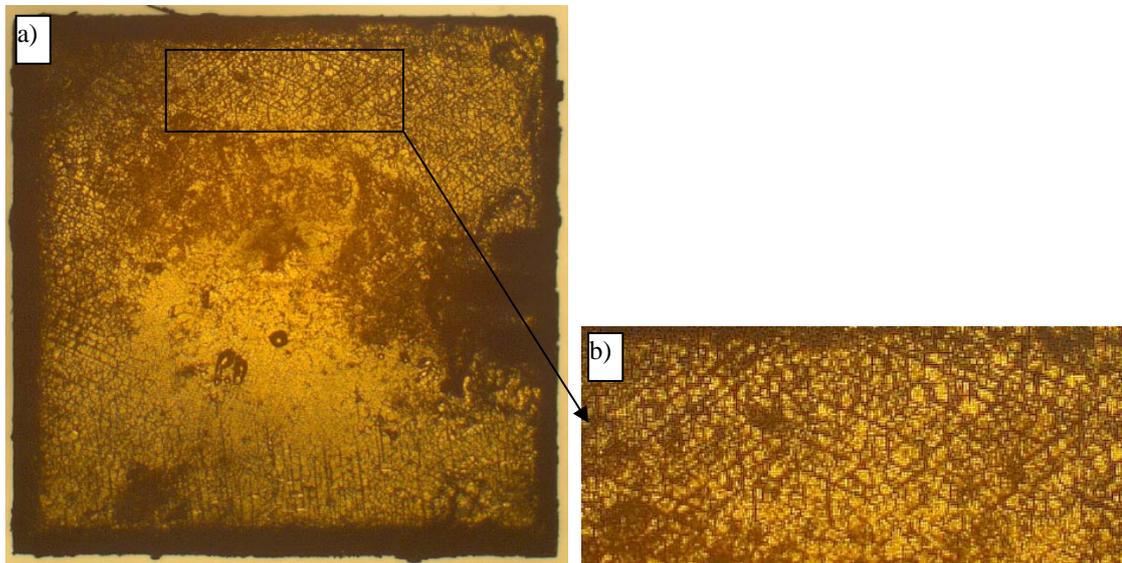


Abbildung 6.13: TiS_2 -Einkristall, welcher vier Tage interkaliert und mittels Laserablation untersucht wurde. In Richtung der Kristallkante ist Korrosion in Form von Rissen zu sehen. Die Laserablationslinien zeigen den analysierten Bereich. Die Kantenlänge des Vierecks beträgt 2 mm b) vergrößerter Ausschnitt, die Frakturen zeigen teilweise eine Symmetrie auf (Probe 2,5TIS4db, $T = 293 \text{ K}$, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Nach einer Interkalationsdauer von sechs Tagen ist die gesamte Kristalloberfläche mit einem feinen Netz aus Rissen bedeckt (Abbildung 6.14), eine geometrische Ausrichtung der Frakturen ist weniger sichtbar.

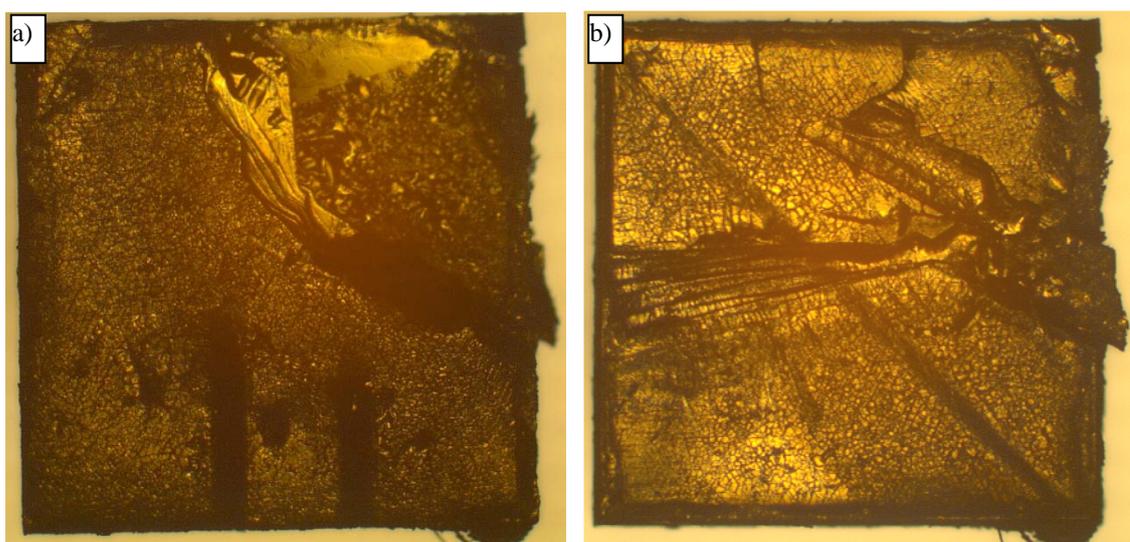


Abbildung 6.14: Vorder- und Rückseite eines TiS_2 -Einkristalls, welcher sechs Tage bei $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert und mittels Laserablation untersucht wurde. Die Oberfläche zeigt von beiden Seiten Korrosion in Form von Rissen, die über die ganze Probe verteilt sind. Die obere, rechte Ecke trennt sich von dem Kristall ab. Die Kantenlänge des Vierecks beträgt 2 mm (Probe 2,5TIS4db, $T = 293 \text{ K}$).

Nach einer Interkalation von sechs Tagen bei einer Temperatur von 323 K und einer BuLi-Konzentration von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zeigt ein TiS_2 -Einkristall nach einer einmonatigen Homogenisierung bei 313 K eine stark gewellte Oberfläche auf (Abbildung 6.15).

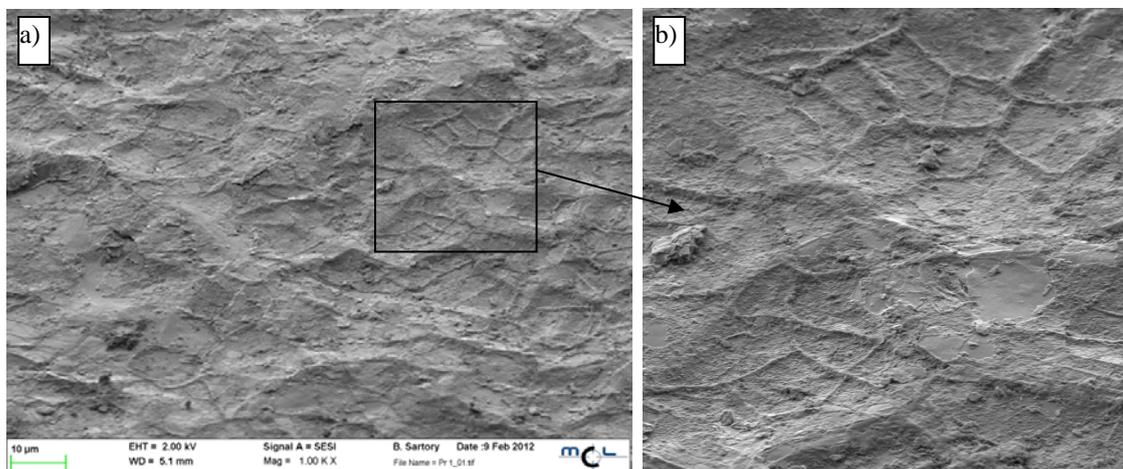


Abbildung 6.15: a) FIB-REM-Aufnahmen einer nichteingebetteten, korrodierten TiS_2 -Proben-Oberfläche, die bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,5<x>1}\text{TiS}_2$ interkaliert ist b) Ausschnitt der Oberfläche (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 323 \text{ K}$, $> 30 \text{ d}$ bei 313 K gelagert).

Auf der Oberfläche sind Strukturen der Korrosion erkennbar, in Form von teils geometrischen Erhebungen (Abbildung 6.15b). Es wäre möglich, dass unter der betrachteten Schicht die Schichten gerissen sind und so Kanäle bilden, in welchen das Lithium besonders gut transportiert werden kann. Die Risse sind ca. $1 \mu\text{m}$ groß. Die Wellung der Oberfläche kann dadurch entstanden sein, dass die Schichten durch die örtlich verschiedene Lithium-Einlagerung unterschiedlich expandierten.

Die unterschiedlichen Mischkristalle wurden alle in Araldit 2020[®] Epoxidharz eingebettet und eine Kante zur Diffusion freigeschnitten. Aus den Abbildungen 6.16 bis 6.19 ist zu erkennen, dass die Korrosion der Probenoberfläche mit fortschreitender Interkalationsdauer zunimmt.

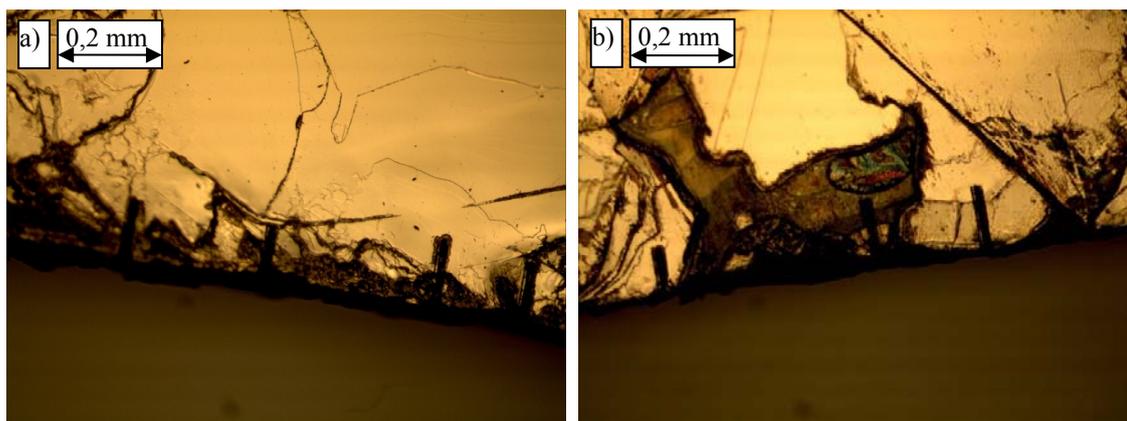


Abbildung 6.16: $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ -Probe TMK3.28, mittels Skalpell in zwei Hälften gespalten. Auf beiden Hälften sind Ablationsspuren sichtbar. a) leicht korrodierte Kante b) weniger korrodierte Kante, mittig im Bild (schwarzer Fleck), lief entlang von Korngrenzen BuLi-Lösung in die Probe (Probe TMK3.28, $T = 288 \text{ K}$, $t = 8,5 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Proben, die bei mittlerer Temperatur und niedriger BuLi-Konzentration interkaliert wurden, zeigten leicht korrodierte Kanten, es ergaben sich sehr kurze Lithium-Gehaltsprofile (Abbildung 6.16). Bei längerer Interkalationsdauer und niedrigerer Temperatur ist die Kante stärker korrodiert (Abbildung 6.17).

Die Farbe der Mischkristalle veränderte sich mit zunehmender Interkalation von gold bzw. violett über grau zu schwarz (Abbildung 6.17). Je dunkler die Farbe, desto höher war der Lithium-Gehalt, wie in Form der erhaltenen Lithium-Gehaltsprofile zu erkennen war.

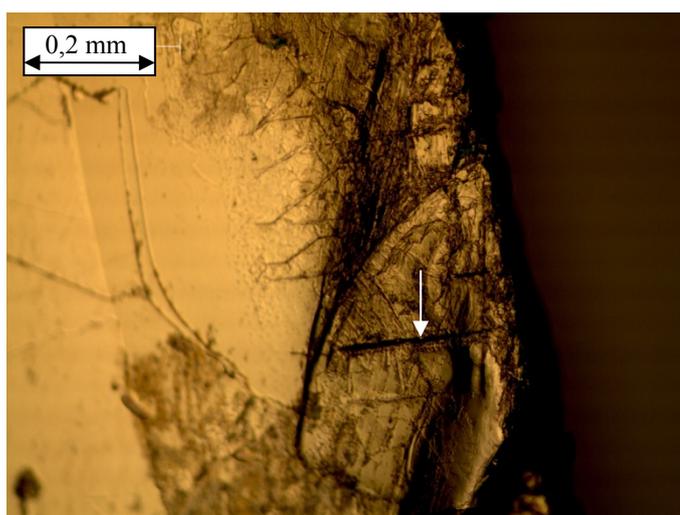


Abbildung 6.17: Korrodierte $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ -Kante bei Interkalation der Probe mit niedriger BuLi-Konzentration. Oberflächliche Frakturen sind über die Kante verteilt, die Farbe ändert sich von gelblich zu grau. Der schmale Strich im rechten Winkel zur Kante stellt eine Ablationslinie dar (Pfeil) (Probe TMK3.26b, $T = 264 \text{ K}$, $t = 21 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Werden unterschiedliche Mischkristalle bei unterschiedlicher Interkalationsdauer und

ansonsten gleichen Versuchsbedingungen verglichen, ergeben sich ähnliche Eindrücke der Korrosion für alle Mischkristalle, außer für den TiSSe-Mischkristall MK5 (Abbildung 6.18 - 6.22).

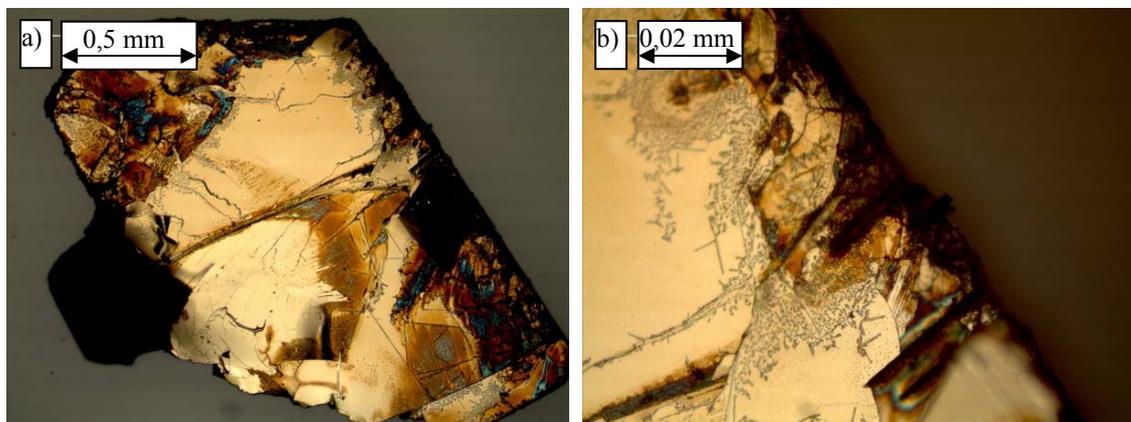


Abbildung 6.18: TiS_{1,6}Se_{0,4}-Mischkristall (MK2) nach zwei Tagen Interkalation. a) Überblick über den gesamten Kristall, die Kante im Bild unten rechts ist stark korrodiert, während oben kleine Mikrofrakturen zu finden sind (vergrößert dargestellt in b) (Probe 1.6MK2_2d, $T = 295$ K, $t = 2$ d, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Die Kante einer TiS_{1,6}Se_{0,4}-Probe (MK2), die zwei Tage bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert wurde, ist von Mikrofrakturen durchzogen (Abbildung 6.18b), während an anderer Stelle die BuLi-Lösung den Kristall weitgehender korrodierte (Abbildung 6.18a, untere Kante).

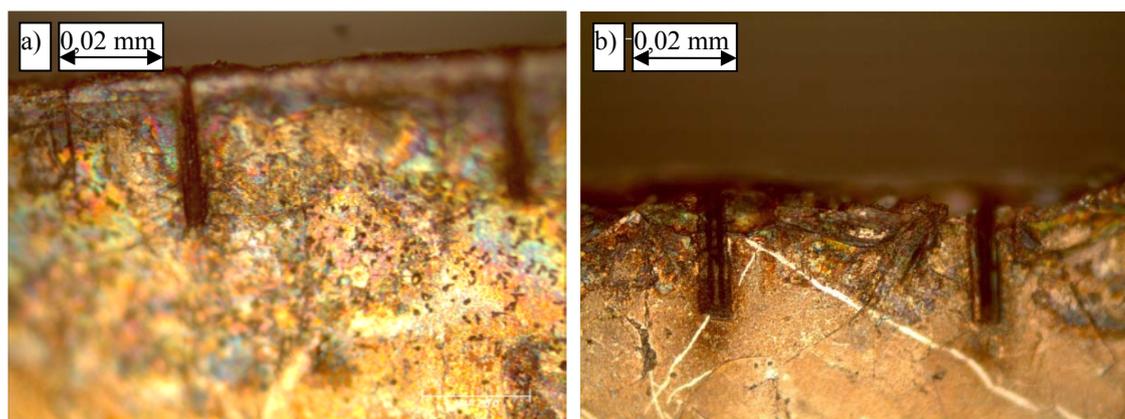


Abbildung 6.19: a) Verfärbte Kristallkante von MK5 nach drei Tagen Interkalation (Probe 1.6MK5_3d, $T = 294$ K, $t = 3$ d, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) b) Leicht korrodierte Kristallkante von MK6 nach zwei Tagen Interkalation (Probe 1.6MK6_2d, $T = 294$ K, $t = 2$ d, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Die TiSSe-Mischkristalle (MK5) waren generell weniger korrodiert als die Mischkristalle TiS_{1,2}Se_{0,8} (MK4) und TiS_{0,8}Se_{1,2} (MK6) (Abbildung 6.19). Die Mischkristalle MK1-3, 5 und 8 hielten der Korrosion gut stand; nur an einer Stelle mit

vielen Defekten oder bei langer Interkalationsdauer waren sie stark beschädigt. Besonders stark korrodierte ebenfalls der $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristall MK7 (Abbildung 6.20).

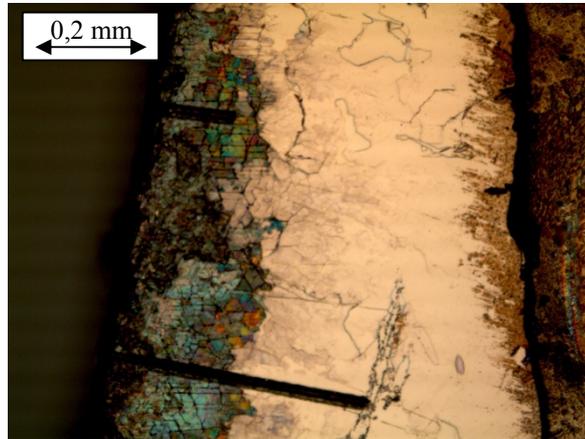


Abbildung 6.20: Stark korrodierte Kristallkante eines $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristalls (MK7) nach vier Tagen Interkalation (Probe 1.6MK7_4d, $T = 294 \text{ K}$, $t = 4 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Eine Probe des $\text{TiS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ -Mischkristalls MK8 zeigt sich nach einer Interkalationsdauer von 2 d kaum, dagegen nach 4 d erheblich korrodiert (Abbildung 6.21).

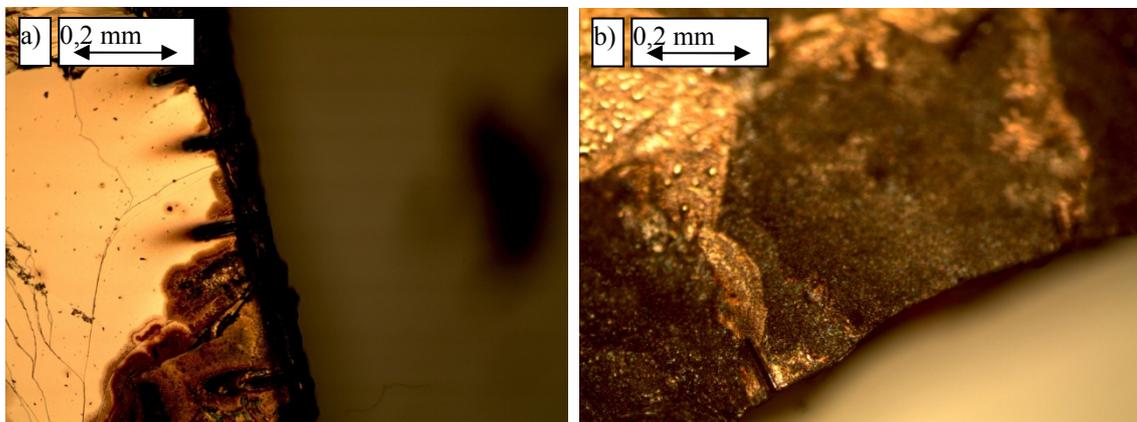


Abbildung 6.21: Kristallkanten eines $\text{TiS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ -Mischkristalls (MK8) a) Wenig korrodierte Kante nach zwei Tagen Interkalation, der schwarze Fleck zeigt das Hereinlaufen der BuLi-Lösung (Probe 1.6MK8_2d, $T = 294 \text{ K}$, $t = 2 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) b) Stark korrodierte Kristallkante des MK6 nach vier Tagen Interkalation (Probe 1.6MK8_4d, $T = 294 \text{ K}$, $t = 4 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Inhomogene Korrosion entlang verschiedener Korngrenzen konnte auf dem $\text{TiS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$ -Mischkristall MK9 beobachtet werden, teilweise zerfiel die Kante, während sie an anderen Positionen intakt blieb (Abbildung 6.22).

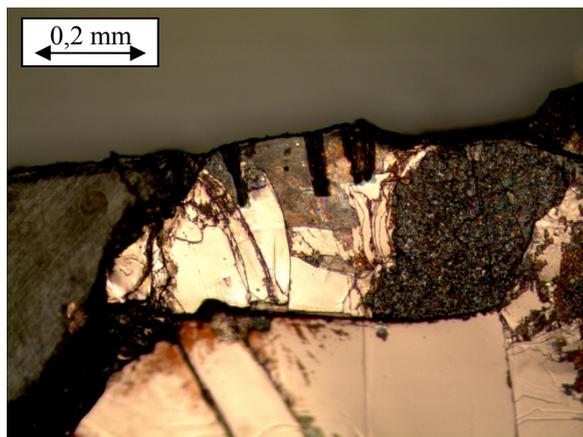


Abbildung 6.22: Inhomogene Interkalation, teilweise zerfallende Kristallkante des Mischkristalls MK9. (Probe 1.6MK9_4d, $T = 294 \text{ K}$, $t = 4 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Das Korrosionsverhalten war dem des TiSe_2 sehr ähnlich. TiSe_2 interkalierte Lithium zu Anfang gemäßigt, dann schnell unter Farbänderung. Mit hohem Interkalationsgrad wurden die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten in einem Maße gestört, dass der Einkristall auseinander scherte und/oder zerfiel. Von ca. 100 Experimenten waren daher lediglich 35 auswertbar. Die unterschiedlichen Bereiche auf ein- und demselben Einkristall variierten wie auch die TiS_2 -Einkristalle stark in ihrer Beschaffenheit, dies hatte direkte Auswirkungen auf die erhaltenen Lithium-Gehaltsprofile. Manche Bereiche der Kristallkante waren nach der Interkalation stark expandiert oder zerfallen, während andere erhalten blieben. Es war schwierig, TiSe_2 -Einkristalle mit störungsfreier Oberfläche zu synthetisieren. Pro Ampulle fanden sich nur wenige, für die Untersuchungen geeignete Einkristalle.

Die Versuchsbedingungen für die Interkalation der Einkristalle waren schwierig einzustellen; die Einkristalle wurden bei extremen Bedingungen, also hoher Temperatur ($> 300 \text{ K}$), langer Interkalationsdauer ($> 5 \text{ d}$) und/oder hoher BuLi-Konzentration ($> 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), stark korrodiert. Bei milden Bedingungen (niedrigen Temperaturen, kurzer Interkalationsdauer und/oder niedrigen BuLi-Konzentration) waren die Lithium-Gehaltsprofile häufig zu kurz, um sie auszuwerten. Die Korrosion beeinträchtigte die Untersuchungen der intrakristallinen Diffusion, da statt Lithium-Diffusionsprofilen schwankende Datenverläufe gemessen wurden.

Die TiSe_2 -Einkristalle wurden, wie für TiS_2 und TiTe_2 , natürlich gewachsen, in Vierecke geschnitten und in Kleber umhüllt verwendet. Die unterschiedlichen Präparationen hatten für TiSe_2 die größten Effekte von allen untersuchten Kristallen. Die Verwendung von Kleber begrenzte eine Korrosion der Oberfläche. Die natürlich gewachsenen und in Vierecke geschnittenen Einkristalle wurden durch die

BuLi-Lösung stark beschädigt, die Schichten scherten auseinander und/oder korrodierten stark (Abbildung 6.23).

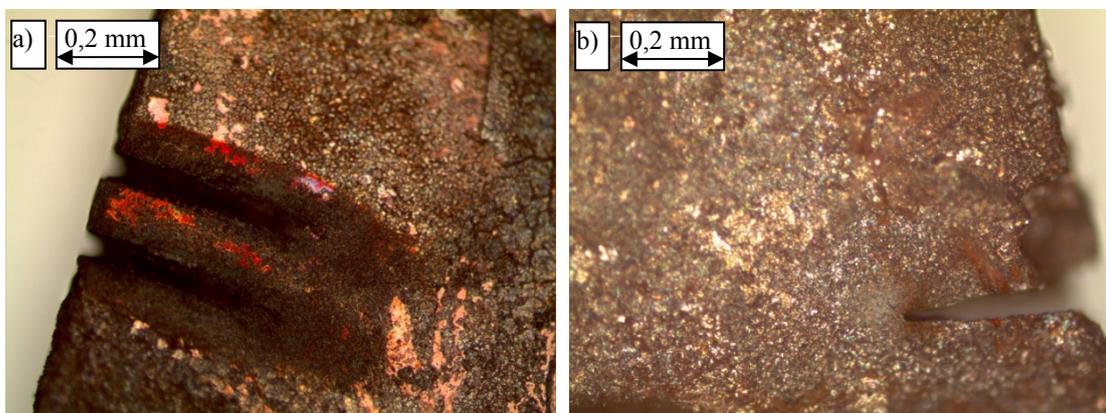


Abbildung 6.23: Oberflächen von in Vierecke geschnittenen, interkalierten TiSe_2 -Einkristallen mit Ablationsspuren. Die Probe, gezeigt in a), wurde einen Tag kürzer interkaliert als die Probe gezeigt in b). a) Die obersten Schichten sind stark beschädigt und blättern ab. Die Farbe verändert sich von violett zu schwarz-grau (Probe 1.6TISE.3d, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$). b) Interkalierter, spröder und dunkler Kristall, die Korrosion ist nicht nur oberflächlich. (Probe 1.6TISE.4d Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 4 \text{ d}$, $T = 297 \text{ K}$).

In Abbildung 6.23 sind zwei Kristallkanten von nicht eingeklebten Proben dargestellt. Beide Proben wurden bei ähnlichen Bedingungen interkaliert, die Interkalationsdauer war für die Probe in Abbildung 6.23b einen Tag länger. Es ist in a) unter der angegriffenen Oberfläche anhand violetter Flächen, wo obere Schichten abgeplatzt sind, zu sehen, dass tiefer gelegene Schichten intakt sind. In b) sind diese ebenfalls korrodiert. Dies kann auch an den Laser-Ablationsspuren gesehen werden, die korrodierte Kante besteht in Abbildung 6.23b aus schwach zusammengehaltenen Partikeln, welche in Nähe der Einwirkung des Laserstrahls aus der Probe abbrechen. In Abbildung 6.23a halten die Schichten zusammen, sodass nur die direkt vom Laserstrahl getroffenen Positionen entfernt werden.

Starke Korrosion war sowohl bei langer Interkalationsdauer bei Raumtemperatur als auch bei kurzer Interkalationsdauer bei hoher Temperatur zu beobachten. Ein deutlicher Effekt der Konzentration der BuLi-Lösung konnte optisch nicht beobachtet werden, da die Proben bei allen Konzentrationen stark beschädigt wurden. Dennoch sind die ersten Millimeter einer Kristallkante bei Interkalation mit hoher BuLi-Konzentration ($5 - 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) stärker angegriffener als bei Interkalation mit niedriger ($0,8 - 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Aus dieser starken Korrosion ergibt sich die Notwendigkeit des Einbettens mit Epoxidharz. Die eingeklebten Einkristalle wurden dadurch ebenfalls stabilisiert. Oft

wurde die Kante stark beschädigt, doch der gesamte Einkristall zerfiel nicht (Abbildungen 6.24 - 6.26).

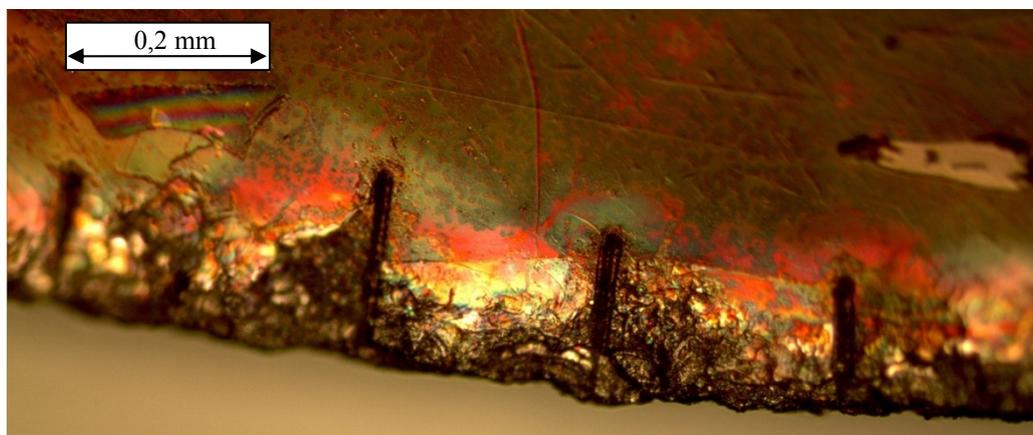


Abbildung 6.24: Kante eines Einkristalls, welcher mit Kleber umhüllt war. Der Einkristall wurde vor der LA-Untersuchung gespalten, sodass kein Kleber auf der untersuchten Oberfläche zu sehen ist. (Einkristall TTISE25, $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ d}$, $T = 289 \text{ K}$).

Die Kristallkante der Probe TTISE25 wurde von der konzentrierten BuLi-Lösung korrodiert, unter Einwirkung des Lasers platzten größere Stücke der Kante ab (Abbildung 6.24). Die Oberfläche, die weiter von der Kante entfernt ist, ist intakt.

Die Hälfte der TiSe_2 -Einkristalle, aus welchen Diffusions-Profile erhalten wurden, ergaben mikroskopische Aufnahmen ähnlich der in Abbildung 6.24 dargestellten, interkalierten Probe TTISE25. Bei der Interkalation war nur die Konzentration der BuLi-Lösung hoch, die restlichen Interkalationsbedingungen sind relativ mild ($t = 1 \text{ d}$, $T = 289 \text{ K}$).

Bei eingeklebten Einkristallen ließ sich die Interkalation oft optisch verfolgen. Je höher der Interkalationsgrad war, desto dunkler verfärbte sich der Einkristall (Abbildung 6.25).

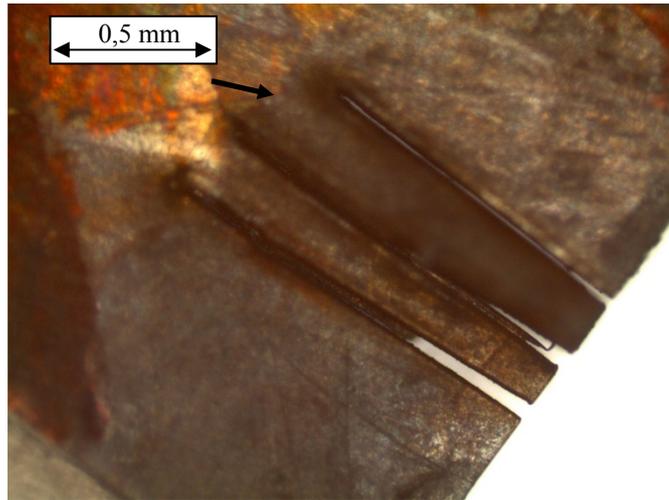


Abbildung 6.25: Mit Epoxidkleber geschützter, aufgeschnittener Einkristall. Es ist farblich erkennbar, dass das Lithium wie eine Front in den Einkristall eindringt, der Einkristall wird in der interkalierten Zone schwarz-grau. Das Ende dieser Front ist mit einem Pfeil markiert (Probe 1.6TISE2db Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 2 \text{ d}$, $T = 297 \text{ K}$).

Aus der Probe 1.6TISE2db ergaben sich unterschiedliche, hohe Diffusionskoeffizienten, welche von $(2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bis $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ variierten. Dass diese Werte hoch sind, wird in Kapitel 8 gezeigt. Die hohen Diffusionskoeffizienten wurden durch den Einfluss der Korrosion erhalten.

Es ließ sich optisch gut beurteilen, wenn eine Probe bis zur Zerstörung korrodiert wurde. Dies war wichtig für die Festlegung des Nullpunkts. Die Kante des Kristalls zerlegte sich in einem solchen Fall in schwarze Partikel mit hohem Lithiumgehalt (Abbildung 6.26).

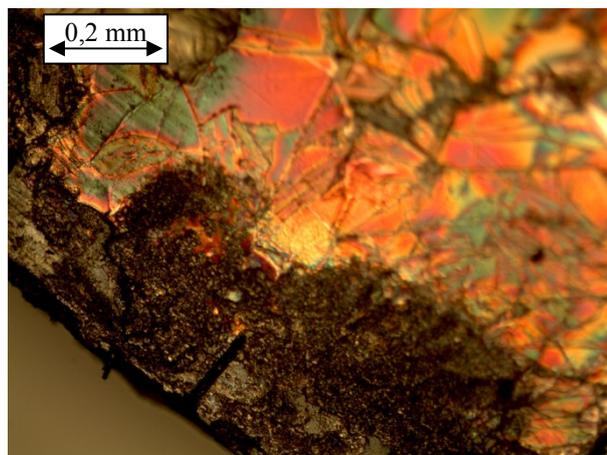


Abbildung 6.26: Einkristall, welcher keine Diffusionsfront aufweist, sondern Korrosion. Im dunklen Randbereich ist das Lithium inhomogen verteilt, ein Lithium-Gehaltsprofil wurde nicht erhalten (Probe TTISE43, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ d}$, $T = 288 \text{ K}$).

In einer Probe wie TTISE43 konnte keine Diffusion mehr beobachtet werden, sondern nur noch der Zerstörungsgrad. Ein Diffusionskoeffizient war nicht zu bestimmen. Diese Art von Korrosion war häufig nicht wie eine Front in den Kristall zu erkennen, sondern halbkreisförmig von einem Punkt ausgehend.

Die Korrosion geht, im Vergleich mit der Profillänge, von der Kante her sehr tief in den Kristall hinein. Der korrodierte Bereich kann als eine Vergrößerung der Phase verstanden werden, welche den Einkristall mit zu interkalierendem Lithium versorgt. Der effektive Nullpunkt des Profils wandert mit zunehmender Korrosion kontinuierlich ins Innere des Kristalls. Der Nullpunkt $d = 0 \mu\text{m}$ für die iterative Angleichung mittels Gleichung 3.11 wurde dort festgelegt, wo der korrodierte Kristallbereich aufhörte. Dadurch kann er nicht mehr klar definiert werden, was große Auswirkung auf die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten hat.

Die unterschiedlichen Einkristalle sahen nach der Interkalation bei verschiedenen Bedingungen unterschiedlich aus. Die Mischkristalle korrodierten in der BuLi-Lösung allgemein weniger stark als TiSe_2 -Einkristalle.

TiTe_2 -Einkristalle interkalierten Lithium zu Anfang gemäßigt. Die erhaltenen Lithium-Gehaltsprofile bei kurzer Interkalationsdauer sind alle sehr kurz. Ab einem bestimmten Interkalationsgrad wurden die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den TiTe_2 -Schichten so gestört, dass der Kristall zu einer schwarzen, pulvrigen Substanz zerfiel. Vor dem Zerfall wurde der Kristall teilweise bis zu einer Grenzzusammensetzung interkaliert. Es war wichtig, bei den Versuchen den Moment abzapfen, bei dem der Einkristall noch nicht zerfiel oder die Kante des Kristalls zerbröselte. Wegen dieses Problems war es nur selten möglich, lange Profile zu bekommen, die nur die Diffusion wiedergaben. Von über 100 Versuchen gelangen ca. 25.

In den Abbildungen 6.27 – 6.28 ist die Abhängigkeit der Korrosion des Einkristalls mit der Interkalationsdauer bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dargestellt. Die Proben wurden nach der Analyse mikroskopiert und weisen daher Ablationsspuren auf. Mit zunehmender Interkalationsdauer nimmt die Korrosion deutlich zu.

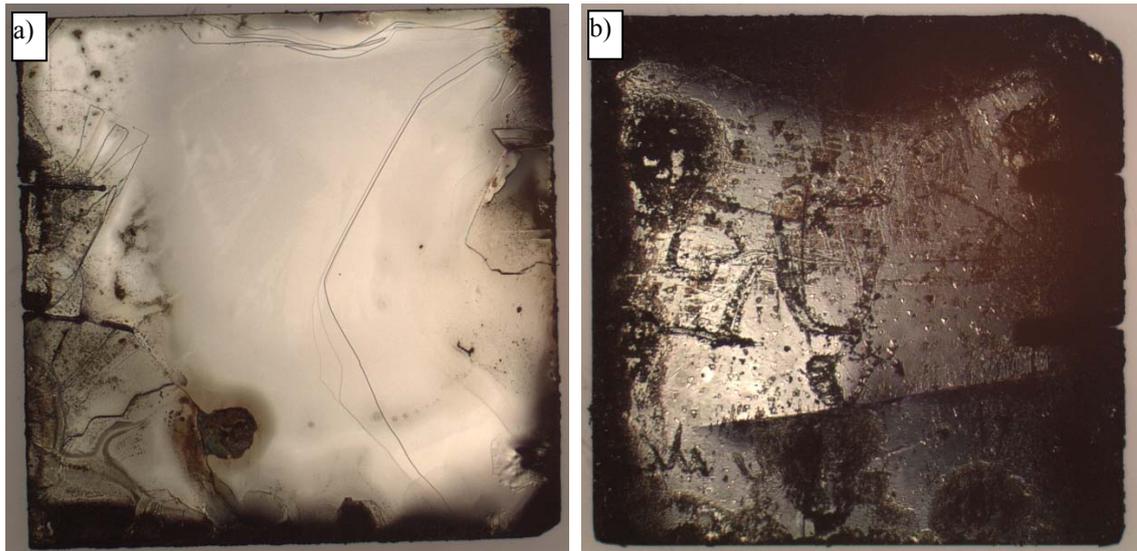


Abbildung 6.27: a) TiTe₂-Einkristall, der zwei Tage lang bei Raumtemperatur einer BuLi-Lösung mit einer Konzentration von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ausgesetzt war. Die Oberfläche sowie die Kanten sind intakt (Probe 1,6TITE2d). b) TiTe₂-Einkristall, der drei Tage lang bei Raumtemperatur der BuLi-Lösung gleicher Konzentration ausgesetzt war. Die Oberfläche ist intakt, die Kanten sind bis zu einer Grenzzusammensetzung interkaliert und fangen an zu korrodieren (Probe 1,6TITE3d). Die Kantenlänge beider Vierecke beträgt 2 mm.



Abbildung 6.28: TiTe₂-Einkristall, der acht Tage lang bei Raumtemperatur der BuLi-Lösung mit einer Konzentration von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ausgesetzt war. Die Oberfläche ist in der Mitte intakt, die Kanten sind korrodiert, sie zerfallen. Die Kantenlänge des Vierecks beträgt 2 mm (Probe 1,6TITE8d).

Die Korrosion zeigt eine ähnliche Korrelation bei Variation der Temperatur, wobei mit der Temperatur - wie in den Versuchsreihen mit TiS₂ und TiSe₂ beschrieben - die Interkalationsdauer angepasst wurde. Bei höherer Temperatur ist die Korrosion allgemein stärker als bei tiefer Temperatur. Auch hier werden für den besseren Vergleich Experimente bei $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ gezeigt (Abbildung 6.29).

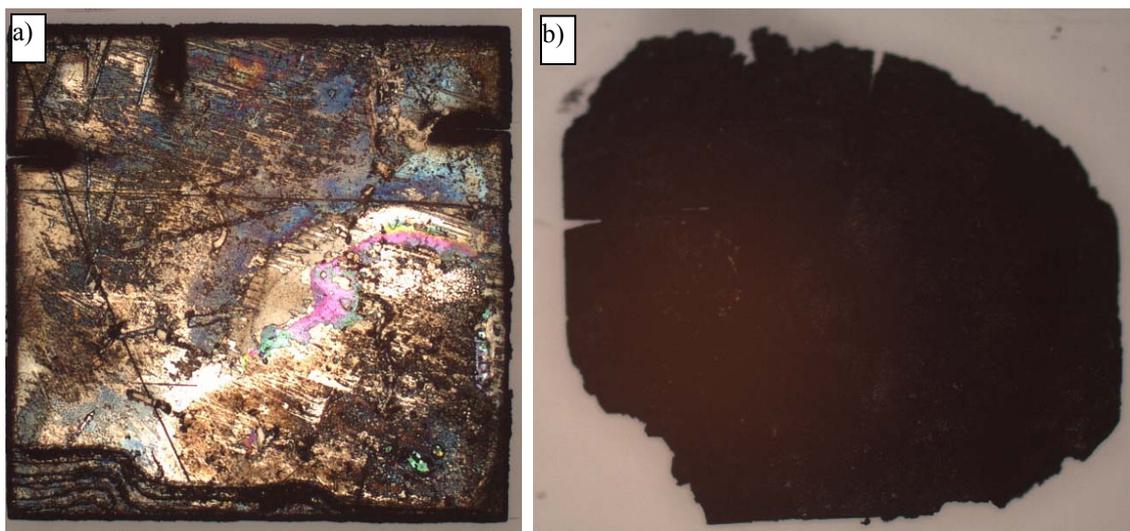


Abbildung 6.29: a) TiTe_2 -Einkristall, der 31 Tage lang bei $T=247$ K der BuLi-Lösung mit einer Konzentration von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ausgesetzt war. Die Oberfläche sowie die Kanten sind intakt (Probe TTITE08). b) TiTe_2 -Einkristall, der zwei Tage lang bei $T=313$ K der BuLi-Lösung gleicher Konzentration ausgesetzt war. Die Oberfläche und die Kanten sind stark korrodiert, sie zerfallen teilweise. Die Kantenlängen der Vierecke betragen jeweils 2 mm (Probe TTITE14).

Beim Vergleich der zwei in Vierecke geschnittenen TiTe_2 -Einkristalle, die bei $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 247 und 313 K interkaliert wurden, ergibt sich ein großer Unterschied der Korrosion, obwohl die Interkalationsdauer mit steigender Temperatur kürzer war (Abbildung 6.28). Bei niedriger Temperatur wurde die Probe TTITE08 mild interkaliert und blieb intakt. Mit der Probe TTITE08 erhaltene Diffusionskoeffizienten sind mit einem hohen Fehler (57-97 %) behaftet, da die Diffusionsprofile kurz sind. Mit Probe TTITE14 wurde kein Diffusionsprofil erhalten, da die Korrosion zu weit fortgeschritten war.

Bei Variation der Konzentration zeigt sich analog, dass die Korrosion mit zunehmender BuLi-Konzentration ausgeprägter ist. Eingeklebte TiTe_2 -Proben bei hohen Temperaturen und kurzer Interkalationsdauer widerstehen der Korrosion bei einer Konzentration der BuLi-Lösung von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, bei einer Konzentration der BuLi-Lösung von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dagegen nicht (Abbildung 6.30).

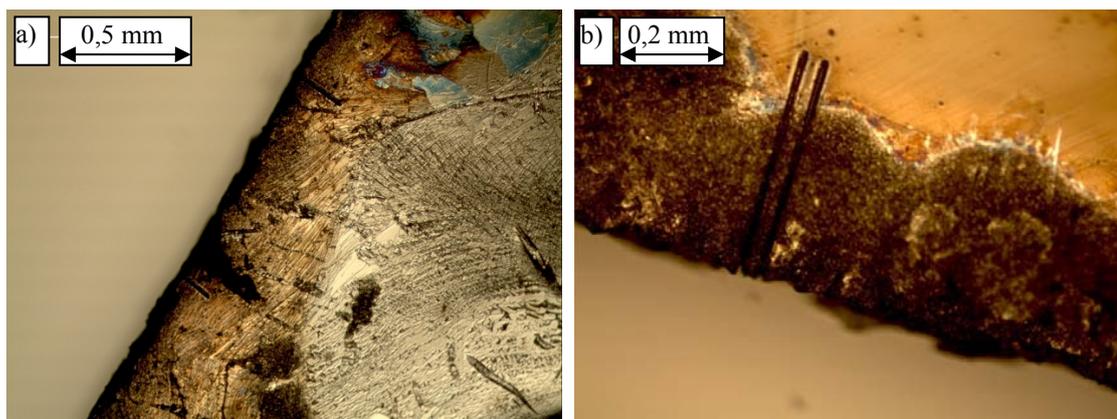


Abbildung 6.30: Ehemals eingeklebte, aufgespaltene TiTe_2 -Einkristalle, die für 0,21 d bei $T = 323 \text{ K}$ interkaliert wurden. a) Interkalation der Probe TTITE39 mittels BuLi-Lösung mit einer Konzentration von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die inhomogen verlaufende Interkalation kann über die Kante optisch beobachtet werden. Die Probenkante verfärbt sich b) Probe TTITE31, die mit $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert wurde. Die inhomogen verlaufende Interkalation kann über die korrodierte Kante optisch beobachtet werden.

Lithium diffundierte parallel zur Kante der Probe TTITE39 wie eine Front in den Einkristall hinein, die Farbe änderte sich dabei von silbrig zu golden. Bei weiterer Interkalation wurden die Kanten schwarz. Vergleichbar zu dem Experiment aus Abbildung 6.30a wurde zur Interkalation der Probe TTITE31, dargestellt in Abbildung 6.30b, eine BuLi-Lösung von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ verwendet, während Temperatur und Interkalationsdauer gleich sind. Aus den erhaltenen Lithium-Gehaltsprofile des Versuches TTITE39 mit einer BuLi-Konzentration von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ konnten Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Die Lithium-Gehaltsprofile des Versuches TTITE31 sind stark beschädigt, obwohl die Oberfläche des Kristalls aus dem Versuch mit höherer BuLi-Konzentration störungsfreier aussieht. Eine steigende Konzentration der BuLi-Lösung hat einen ähnlich destruktiven Einfluss wie eine steigende Interkalationsdauer.

6.2.2 Die Korrosion der Kristallkante

Die Kanten weiten sich entlang der Schichten auf, Risse entstehen und werden größer, es entstehen Spannungen, die schließlich auch senkrecht zu den Schichten Risse bilden. Anhand von REM-Aufnahmen wird die Korrosion der Kristallkanten verdeutlicht.

In Abbildung 6.31 ist ein Einkristall vor und nach der Interkalation dargestellt. Er wurde acht Tage mit einer BuLi-Lösung der Konzentration von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bei Raumtemperatur interkaliert. Trotz des unterschiedlichen Größenmaßstabs der Bilder ist eine Expansion der Probe durch die Lithium-Einlagerung sichtbar, sowie eine Korrosion

der Strukturen.

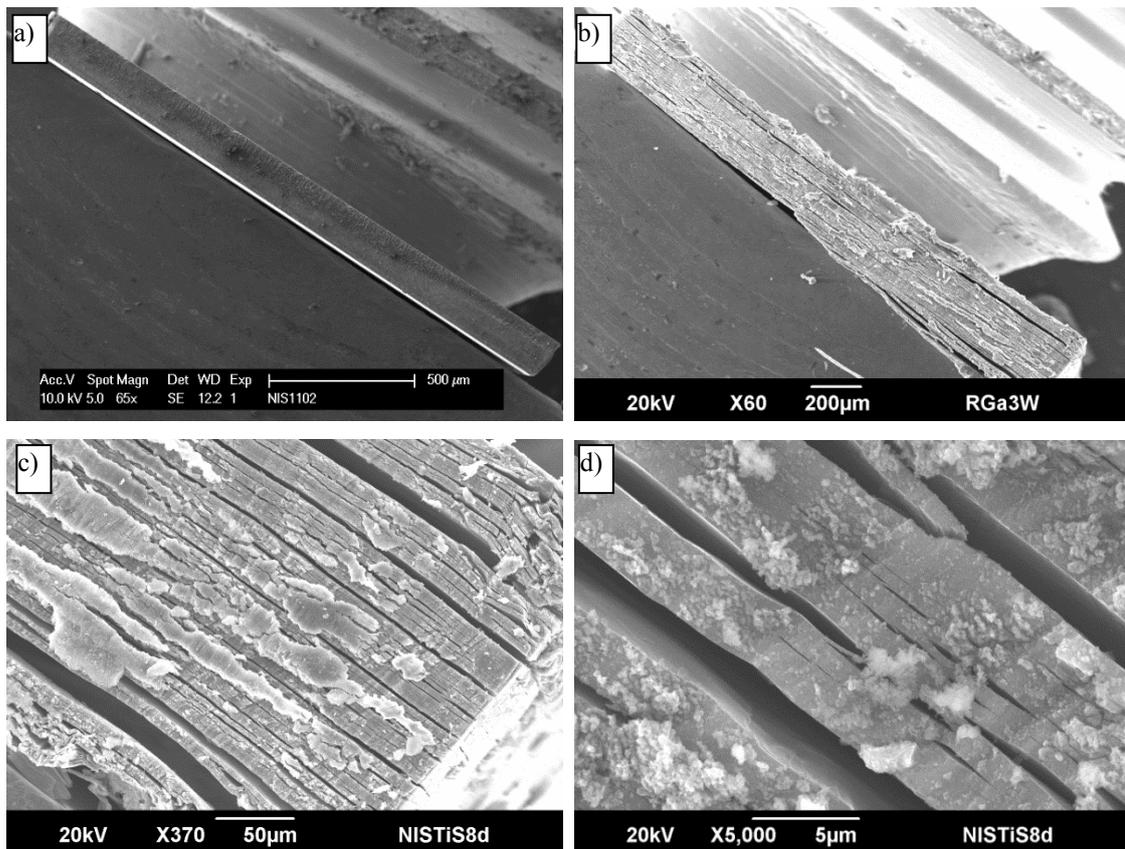


Abbildung 6.31: Kristallkante eines TiS_2 -Einkristalls vor und nach der Interkalation
 a) Gesamtübersicht über den Kristall vor der Interkalation b) Überblick der Kristallkante nach der Interkalation c) Teilaufnahme der rechten Ecke d) Ausschnitte, die die Zerstörung der Mikrostrukturen aufzeigen (Probe NISTIS8, $t = 8$ d, $T = 294$ K, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Die Probe NISTIS8d wurde durch die Interkalation parallel zu den Schichten aufgerissen. Die Risse sind ungleichmäßig verteilt und variieren in ihrer Länge von wenigen bis zu mehreren hundert Mikrometern (Abbildung 6.31). Große Risse mit einer Länge von über hundert Mikrometern waren möglicherweise schon vor der Interkalation im Kristall zu finden und wurden durch den Interkalationsprozess geweitet.

In den Experimenten mit $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ konnte die Korrosion der Kristallkante schon nach einer Reaktionszeit von einer Stunde in weitgehendem Maße beobachtet werden (Abbildung 6.32).

Die Kante der Probe aus Abbildung 6.32 ist senkrecht zu den Schichten in nur einer Stunde um den Faktor 1,2 expandiert worden.

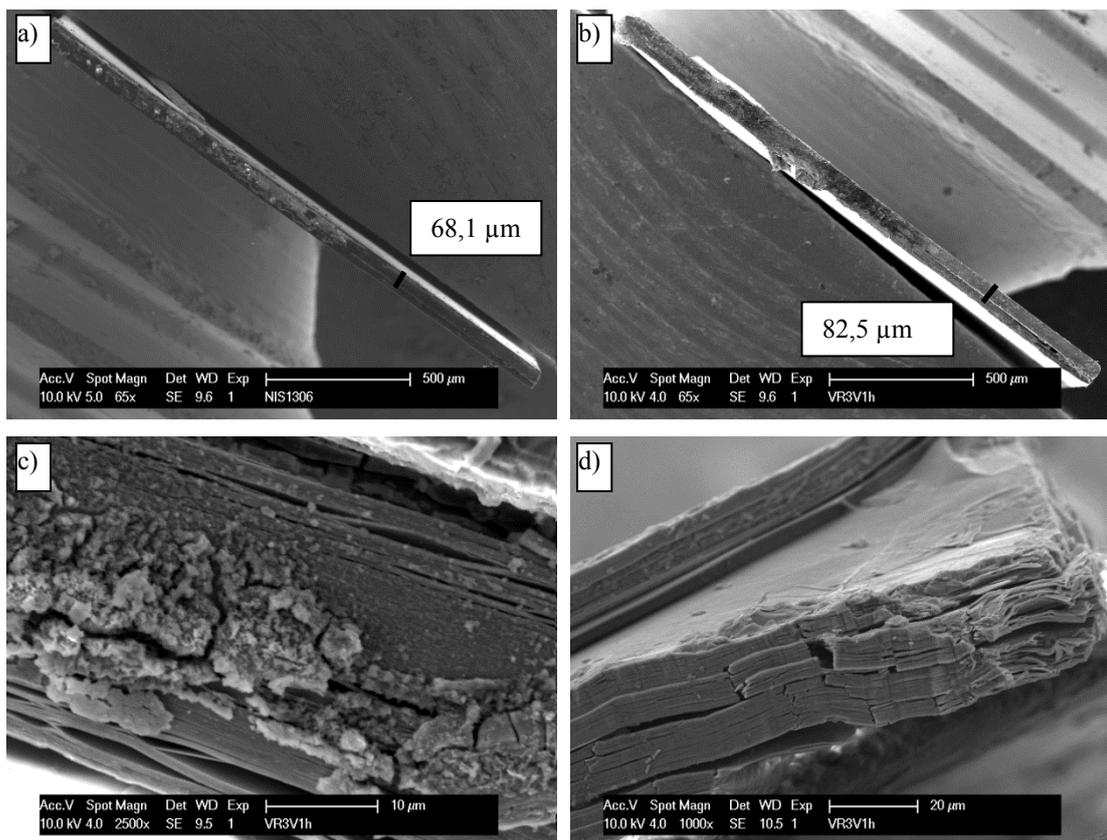


Abbildung 6.32: Kristallkante eines TiS_2 -Einkristalls a) vor und b) nach der Interkalation, wobei die Breite ausgemessen wurde (Balken). c) Ausschnitt aus b), Expansion der Schichten in höherer Auflösung d) Ecke einer anderen Kante derselben Probe, die Schichten sind gerissen ($t = 1 \text{ h}$, $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Das Einbetten der Kristalle in Epoxidkleber verhinderte die Korrosion der Probe an der Kante nicht, da diese unmittelbar der BuLi-Lösung ausgesetzt war und ohne eine Systemexpansion keine Interkalation stattfindet. Der Epoxidkleber schützte aber die Probenoberfläche vor der Korrosion.

Bei Betrachtung der Schichten einer homogen interkalierten Probe zeigt sich ebenfalls eine starke Beschädigung der Struktur durch lokal unterschiedlich expandierte Schichten. Der gezeigte Krater wurde im Kristallinneren durch den Fokussierten Ionenstrahl erzeugt (Abbildung 6.33).

Ein nicht interkalierter TiS_2 -Kristall zeigte solche Risse nicht auf. Rechts in Abbildung 6.33 ist eine Wölbung der Schichten zu erkennen, welche sich bis auf die Oberfläche auswirkt (vgl. Abbildung 6.15 der gleichen Probe). Das entstandene Loch (Pfeil) und die umgebenden, gerissenen Schichten könnte ein Teil der Strukturen sein, welche in Abbildung 6.15 gefunden wurden, die Größe beträgt ca. $1 \mu\text{m}$. Durch solche Strukturen könnte Lithium besonders schnell transportiert werden.

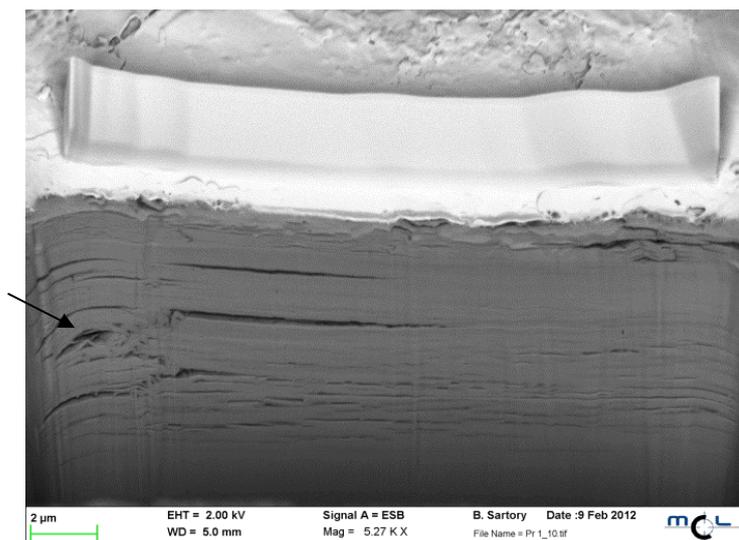


Abbildung 6.33: FIB-REM-Aufnahmen einer nichteingebetteten Probe, die bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,5 < x < 1} \text{TiS}_2$ interkaliert ist. Gezeigt sind Schichten im Innern eines TiS_2 -Einkristalls mit einem vor Gallium-Ionen schützenden Platin-Film auf der Oberfläche. Der Pfeil zeigt einen besonders beschädigten Bereich auf (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 323 \text{ K}$, $> 30 \text{ d}$ bei 313 K gelagert).

Die Befunde der Korrosion bestätigen die mikroskopische Untersuchung der Lithium-Interkalation in TiS_2 von CHIANELLI *et al.* (1976), in welcher Kristalle mit einem Durchmesser von $> 0.1 \text{ mm}$ Risse und Spalten aufweisen [109]. Die Versuchsbedingungen waren denen in dieser Arbeit ähnlich (Raumtemperatur, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Lösungsmittel n-Hexan).

In Abbildung 6.34 ist eine in ein Viereck geschnittener TiSe_2 -Einkristalls nach einer Interkalation von acht Tagen mit $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bei Raumtemperatur mit Aufblick auf die Kante gezeigt.

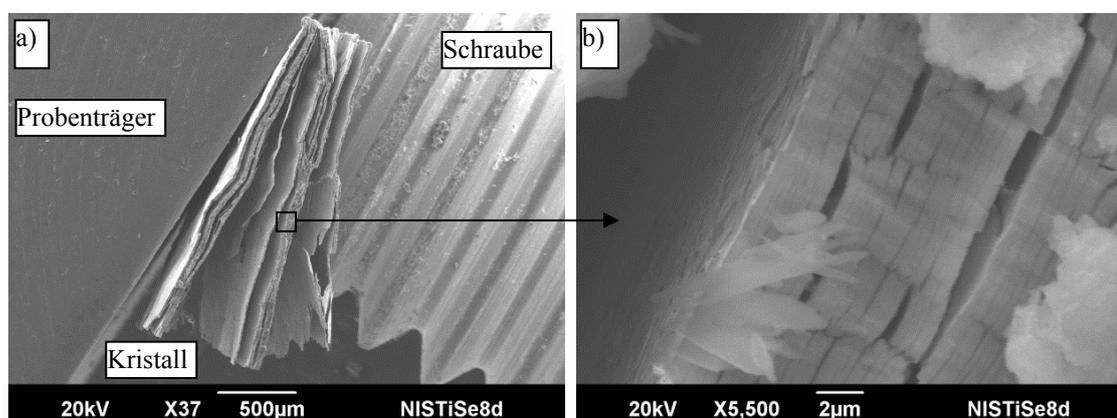


Abbildung 6.34: Aufsicht auf die c -Achse des TiSe_2 -Einkristalls. a) Überblick. Rechts hält die Schraube des Probenträgers den Einkristall. Der viereckig geschnittene Einkristall wurde 8 Tage bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert. Die Schichten scheren auseinander. b) Die Mikrostrukturen der Schichten des Einkristalls sind gerissen (Probe NISTiSe8d).

Die Probe NISTiSe8d ist sichtbar korrodiert, in der Makro- sowie in der Mikrostruktur. Bei einer solch stark beschädigten Probe kann der Lithium-Transport durch Diffusion nur zu einem geringen Anteil beobachtet werden. Stattdessen läuft die BuLi-Lösung in den Einkristall hinein, sodass bei einer Messung mittels LA-ICP-OES oder LA-ICP-MS hohe Lithium-Signale erhalten werden.

Eine Kante eines TiTe_2 -Einkristalls, welcher ebenfalls acht Tage bei einer Konzentration der BuLi-Lösung von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert wurde, zeigt auf, dass die Schichten während der Interkalation ebenfalls expandierten, rissen und zerfielen (Abbildung 6.35).

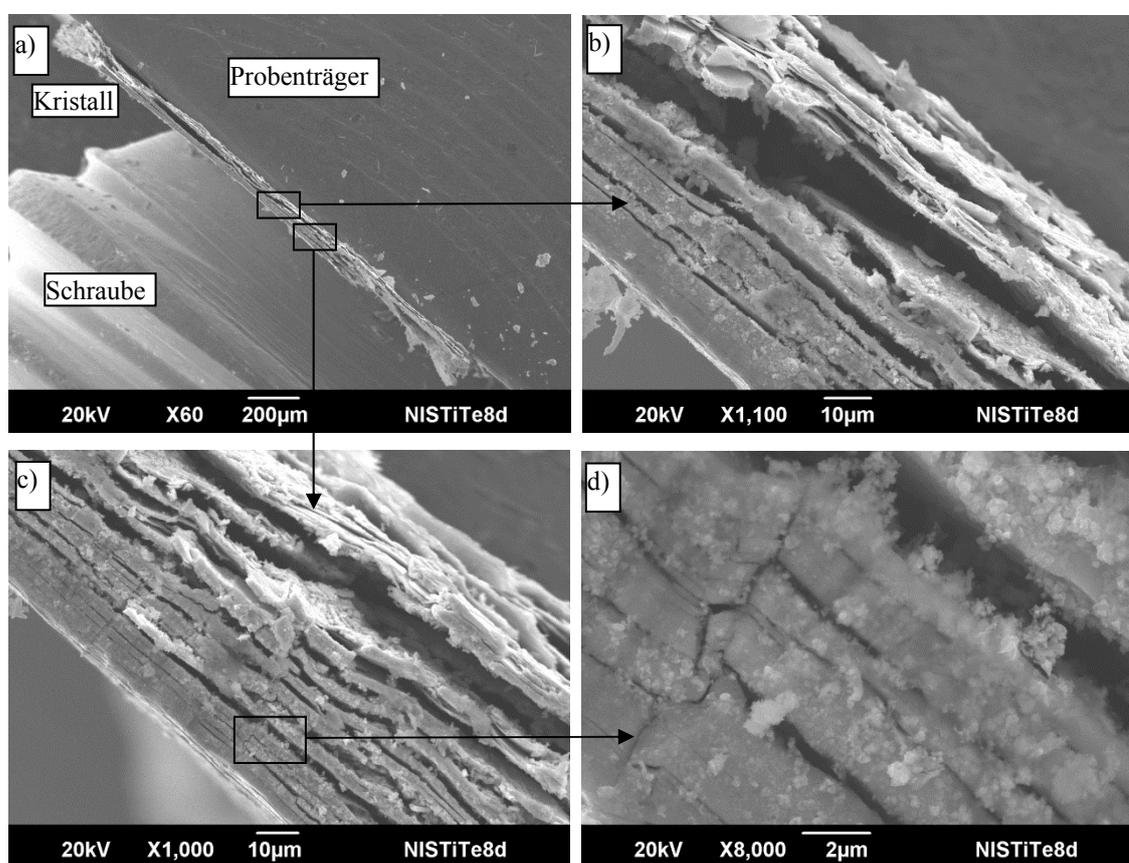


Abbildung 6.35: Aufsicht auf die c -Achse des viereckig geschnittenen TiTe_2 -Einkristalls, der für acht Tage bei Raumtemperatur in einer BuLi-Lösung mit einer Konzentration von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert wurde. a) Übersicht mit Schraube des Probenträgers und Probenträger b) und c) zeigen Ausschnitte der stark korrodierten Kristallkante. d) Auch die Mikrostrukturen sind stark beschädigt (Probe NISTITE8d).

Eine starke Beschädigung der Schichtstrukturen ist der Probe NISTITE8d ist ersichtlich. Die Partikel können vom Zerfall des Einkristalls oder vom Laserschnitt herrühren.

Bei einem Vergleich der Kanten der verschiedenen Kristalle TiS_2 , TiSe_2 und TiTe_2 wird deutlich, dass TiSe_2 durch die Interkalation mit BuLi-Lösung am stärksten korrodiert wird und TiTe_2 schneller als die anderen Kristalle zerfällt. Je stärker ein System

korrodiert, desto mehr schwanken erhaltene Datenpunkte zur Diffusion; die Ungenauigkeit der Ergebnisse wird erhöht. Die Ergebnisse werden systematisch zu scheinbar größeren Diffusionskoeffizienten verfälscht.

7 Lithium-Interkalation in Titan(IV)-sulfid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Lithium-Interkalation in TiS_2 dargestellt.

7.1 Interkalation parallel zur a/b -Ebene

7.1.1 Inhomogenität der Lithium-Gehaltsprofile

Auf einer Probe wurden zum Überprüfen der Reproduzierbarkeit mehrere Diffusionsprofile gemessen. Die Profile sind aufgrund der Inhomogenität der Probe unterschiedlich. Eine Probe, auf der drei Profile aufgenommen wurden, ist in Abbildung 7.1 gezeigt.

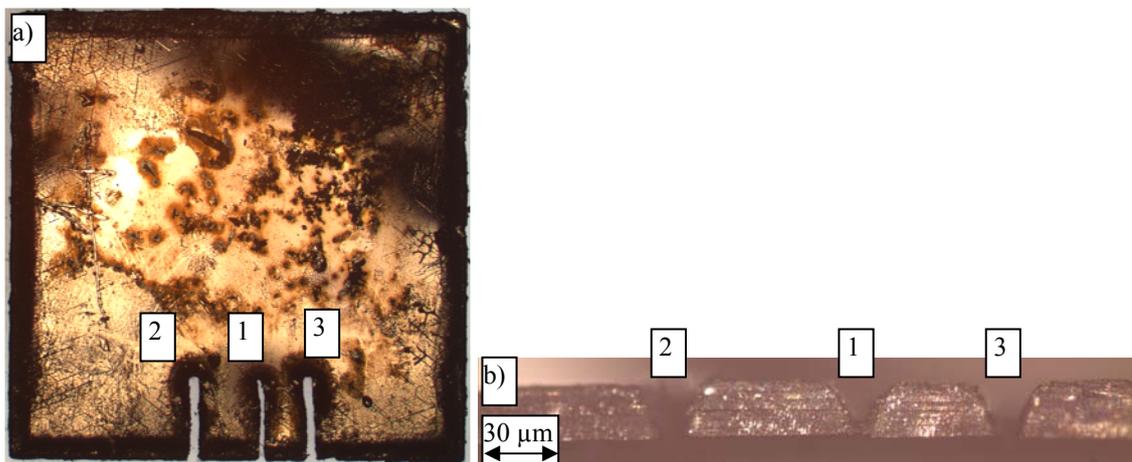


Abbildung 7.1: TiS_2 -Kristall mit drei Laserablationsriefen, die den mittels Laserablation analysierten Ort anzeigen. a) Aufsicht auf die Oberfläche und b) Kristallkante mit den Laserspuren. Die Kantenlänge des quadratisch geschnittenen Einkristalls beträgt 2 mm (Probe NIST9, $T = 265 \text{ K}$, $t = 13 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Die Ablation geht durch den Kristall NIST9 komplett durch (Abbildung 7.1), da der Kristall dünn ist. Dadurch wurde die Oberfläche zweimal gemessen. Bei einer stark korrodierten Oberfläche verfälscht dies die erhaltenen Profile. Als Unterlage für die Ablation wurden Titan- und Lithium-freie Glasplättchen verwendet. Glas wird wegen seiner geringen Absorption des gewählten Lasertrahls kaum ablatiert, sodass die Profile dadurch nicht verfälscht werden konnten.

Die drei erhaltenen Profile der Probe NIST9 sind unterschiedlich lang und ergeben somit unterschiedliche stöchiometrische Faktoren am Rand des Kristalls ($x_{\text{S}}(\text{Li})$). Der Abstand der Laserablationslinien wurde groß genug gewählt, dass Ablagerungen, die

durch die Messmethode bedingt sind, nicht gemessen wurden. Obwohl der Abstand der einzelnen Laserablationslinien zueinander weniger als $100\ \mu\text{m}$ beträgt, unterscheiden sich die aus der iterativen Anpassung der Profile erhaltenen Diffusionskoeffizienten um den Faktor drei. Für das erste Profil ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(2,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-16}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, aus Profil 2 einer von $(4,8 \pm 2,4) \cdot 10^{-16}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und Profil 3 einer von $(6,4 \pm 3,2) \cdot 10^{-16}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Abbildung 7.2).

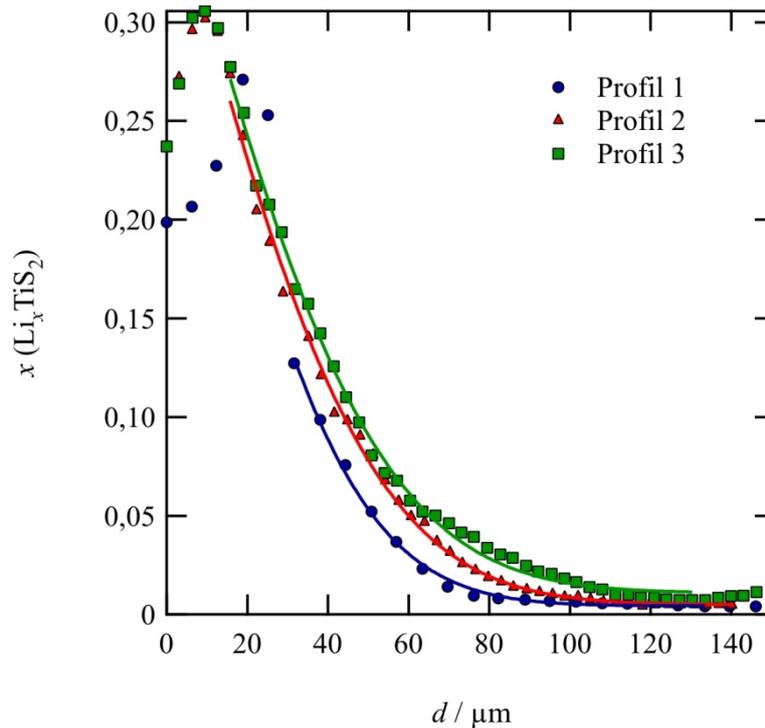


Abbildung 7.2: Stöchiometrischer Faktor x aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Drei Diffusionsprofile wurden auf der Probe aus Abbildung 7.14 gemessen. Die Linien entsprechen dem Teil der Datenpunkte, der iterativ angepasst wurde, sie sind gleichfarbig wie die zugehörigen Datenpunkte (Probe NIST9, $T = 265\ \text{K}$, $t = 13\ \text{d}$, $c_{\text{BuLi}} = 2,5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Die Anpassung von Gleichung 3.11 an die Datenpunkte startet dort, wo ein profilartiger Verlauf zu beobachten ist. Die Ablationsgeschwindigkeit für Profil 1 war doppelt so hoch wie die von Profil 2 und 3, daher beinhaltet es weniger Datenpunkte.

7.1.2 Vergleich der Diffusionsprofile erhalten aus LA-ICP-OES und ToF-SIMS-Messungen

Lithium-Gehaltsprofile, die mittels LA-ICP-OES erhaltenen wurden, haben aufgrund des großen Durchmessers des Laserstrahls, wie in Kapitel 5 beschrieben, eine relativ schlechte Auflösung. Daher wurde eine Probe mittels ToF-SIMS [103] bei der Arbeitsgruppe ARLINGHAUS in Münster untersucht, um die Methode der Laser-Ablation zu verifizieren. Mit der ToF-SIMS wurde nur die Oberfläche untersucht und höchstens eine Schicht des Titanchalkogenids abgetragen. Mittels LA wird nur eine definierte Linie entlang der *c*-Achse des Kristalls untersucht (Abbildung 7.3).

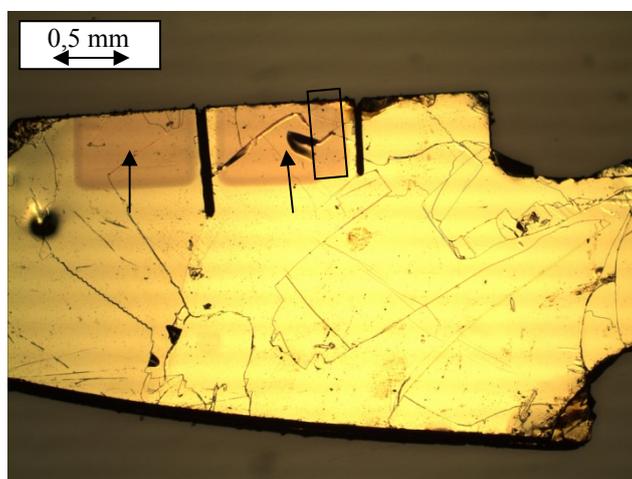


Abbildung 7.3: TiS₂-Einkristall, welcher mit LA-ICP-OES sowie ToF-SIMS untersucht wurde. Die Rillen stellen die Spuren des Lasers dar, die dunklen Vierecke die mit Bi₃⁺-beschoffenen Bereiche der ToF-SIMS (siehe Pfeile). Der eingerahmte Bereich zeigt die Oberfläche, welche zur Ermittlung des gezeigten Lithium-Gehaltsprofils verwendet wurde.

Die Spuren, welche beide Analysemethoden hinterließen, sind auf dem Kristall deutlich sichtbar. Der schwarz eingerahmte Bereich in Abbildung 7.3 zeigt die Oberfläche, welche zur Ermittlung des im Folgenden betrachteten Lithium-Gehaltsprofils verwendet wurde. Auf den anderen, leicht dunkleren Bereichen wurden Voreinstellungen durchgeführt.

Mittels ToF-SIMS wurde die Verteilung der Elemente auf der Probenoberfläche untersucht. Dabei wurden alle Isotope aller Elemente bis 400 u untersucht. Die Probe war sehr rein: außer Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff wurden nur wenig andere Elemente, die nicht mit der Probe im Zusammenhang stehen, detektiert. Dargestellt werden hier der Übersichtlichkeit halber nur die Isotope der Elemente ⁴⁸Ti, ³²S und ⁶Li (Abbildung 7.4).

Die Verteilung der Elemente auf der Probenoberfläche ist für ^{48}Ti und ^{32}S homogen, wie in Abbildung 7.17 in Form von unterschiedlichen Helligkeiten dargestellt ist. Wegen seiner Nähe zum $^{16}\text{O}_2^+$ -Signal (nicht gezeigt) erscheint ^{32}S in der Abbildung dunkler als ^{48}Ti .

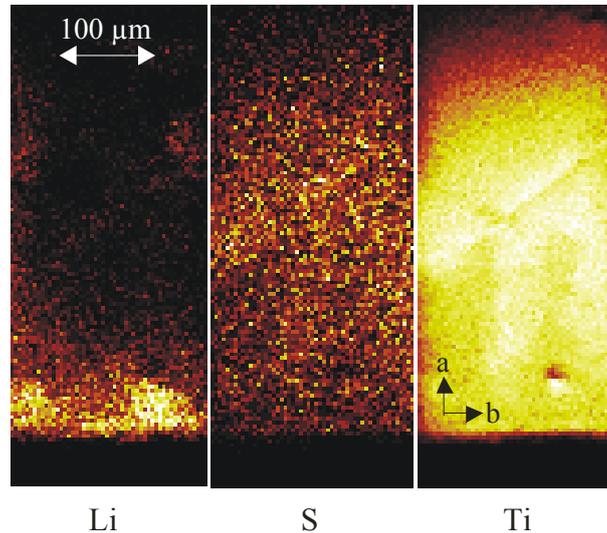


Abbildung 7.4: Ortsaufgelöster Ausschnitt der ToF-SIMS-Darstellung der Verteilung von Lithium-, Titan- und Schwefel-Isotopen einer Lithium-interkalierten Probe direkt neben einer Ablationsspur (nicht gezeigt). Die untere Kante war der BuLi-Lösung ausgesetzt, dort zeigt sich eine hohe Lithium-Anreicherung. Die gezeigte Rasterfläche ist $214 \times 500 \mu\text{m}^2$ groß, die hellste Farbe steht für die höchste Intensität. Die gewählten Massen der dargestellten Elemente sind $M_{\text{Li}} = 6,02 \text{ u}$, $M_{\text{S}} = 31,98 \text{ u}$, $M_{\text{Ti}} = 47,95 \text{ u}$ (Probe NIST24, $T = 303 \text{ K}$, $t = 1 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Aus Abbildung 7.4 wird ersichtlich, dass Lithium nicht homogen in den Kristall eingelagert wird, die Interkalation variiert in Abhängigkeit vom Ort. An verschiedenen Stellen entlang der Kristallkante ergeben sich unterschiedliche Intensitäten für das Lithium. Auch für die Untersuchungen mittels LA ergeben sich an verschiedenen Orten auf demselben Kristall unterschiedliche Lithium-Gehalte, wie in Kapitel 7.1.1 gezeigt. Aufgrund der Inhomogenität der Probenstellen ergeben sich unterschiedliche Lithium-Gehaltsprofile bei Messungen mittels Laserablation. Für die verschiedenen Messungen ergeben sich aufgrund dieser Schwankungen ebenfalls unterschiedliche Lithium-Gehaltsprofile, „Fit“ steht in Abbildung 7.5 für die iterative Anpassung (Abbildung 7.5).

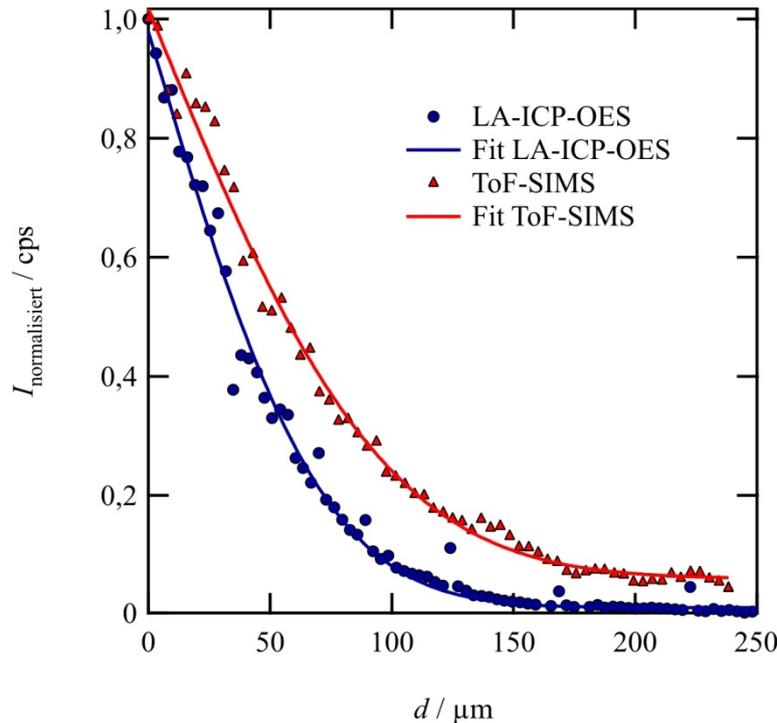


Abbildung 7.5: Vergleich der Lithium-Gehaltsprofile erhalten mittels LA-ICP-OES und ToF-SIMS. Dargestellt werden die normalisierten Intensitäten, da die Probe in der ToF-SIMS nicht gegen einen Standard kalibriert wurde. Der Gehalt des Lithiums ist bei hohem d wegen unterschiedlicher Messbedingungen hoch. Der Durchmesser des Laserstrahls lag bei ca. $20 \mu\text{m}$, die Auflösung des ToF-SIMS-Profiles bei $> 4 \mu\text{m}$ (Probe NIST24, $T = 303 \text{ K}$, $t = 1 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) [74].

Die mit LA-ICP-OES und mit ToF-SIMS gemessenen Profile sind nicht identisch (Abbildung 7.5), dies kann an der Inhomogenität des verwendeten Kristalls liegen. Mit jeder auftretenden Kristallstörung ändert sich das Diffusionsverhalten. Ein weiterer Fehler ist in der Zeit zu finden, in welcher der Kristall nicht interkaliert und nicht in flüssigem Stickstoff gelagert war. Die LA-ICP-OES-Profile wurden zuerst gemessen, die Probenpräparation sowie das Herausnehmen aus der Ablationszelle fanden bei Raumtemperatur statt. Dies waren nur wenige Minuten, in denen die Diffusion weiter fortschreiten konnte, bevor der Kristall mittels ToF-SIMS untersucht wurde. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten von $(1,77 \pm 0,52) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für die LA-ICP-OES-Messung und $(3,35 \pm 0,81) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für die der ToF-SIMS sind dennoch in guter Übereinstimmung miteinander, sie unterscheiden sich um den Faktor 2. Lithium-Gehaltsprofile einer Probe, die nur mittels LA-ICP-OES-Messung ermittelt wurden, unterschieden sich häufig stärker.

Für die ToF-SIMS Messung wurde kein externer Standard gemessen, sodass keine quantitativen Werte bestimmt werden konnten. Das LA-ICP-OES-Profil, welches neben der Oberfläche lag, aus welcher das ToF-SIMS-Profil gemessen wurde, ergab einen stöchiometrischen Faktor $x_{\text{S}}(\text{Li})$ von 0,168 an der Kante des Kristalls.

Die gut übereinstimmende iterative Anpassung dieses Profils bei niedrigen x - und hohen d -Werten steht im Kontrast zu Hypothesen von VAN DER VEN *et al.* (2008) [110]. Dort wird eine systematische, negative Abweichung der gemessenen Daten von der iterativen Anpassung (Gleichung 3.11) erwartet, wenn die Werte für sinkende Diffusionskoeffizienten niedrigere Werte für x ergeben.

Die Untersuchungen per ToF-SIMS geben ebenfalls Aufschluss darüber, dass der Einfluss des Ortes in Zusammenhang mit der Inhomogenität der Lithium-Interkalation einen signifikanten Einfluss hat.

7.1.3 Vergleich der Diffusionsprofile erhalten aus LA-ICP-OES und EMPA-Messungen

Neben ToF-SIMS-, LA-ICP-OES- und LA-ICP-MS-Analysen wurde untersucht, ob Lithium-Gehaltsprofile mittels EMPA zu messen sind. Mit einer EMPA kann aufgrund der Messmethode kein Lithium direkt detektiert werden. Lithium wird aus diesem Grund indirekt durch die Verdünnung des TiS_2 ermittelt, also aus der Differenz der Messung von reinem TiS_2 und interkaliertem Li_xTiS_2 . Die *by difference*-Methode ist in der Literatur zur Bestimmung von Wasser in Mineralien gängig [145]. Eine Abweichung von 100 % der gemessenen Atome eines in der Basis bekannten Materials ist dort auf Wasserstoff zurückzuführen. Werden Elemente nicht detektiert, wie es bei Lithium der Fall ist, so werden in dem hier vorliegenden Fall für TiS_2 geringere Anteile an Titan- und Schwefelatomen gemessen. Die EMPA-Messmethode wies jedoch kein hohes Auflösungsvermögen dieser Differenz auf, sodass der Lithium-Gehalt mittels EMPA nicht zu ermitteln ist. Ebenfalls sind die Summen der Stoffmengenanteile bei EMPA-Messungen von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig, diese können sich bei den interkalierten Proben systematisch mit Defekten ändern.

Das EMPA-Profil wurde, wie auch das Profil der ToF-SIMS-Messung, direkt neben einer Ablationsspur gemessen (Abbildung 7.6).

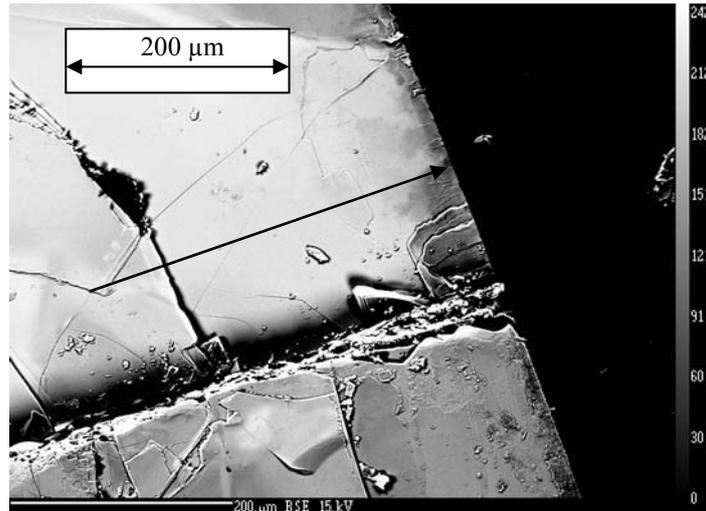


Abbildung 7.6: Verlauf des Profils (Pfeil), ermittelt mittels EMPA. Die Ablationsspur des LA-ICP-OES-Profiles befindet sich unterhalb des Pfeils (Probe NIST25, $T = 313\text{ K}$, $t = 1\text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Es ergeben sich sehr unterschiedliche Profile für die untersuchte Probe (Abbildung 7.7).

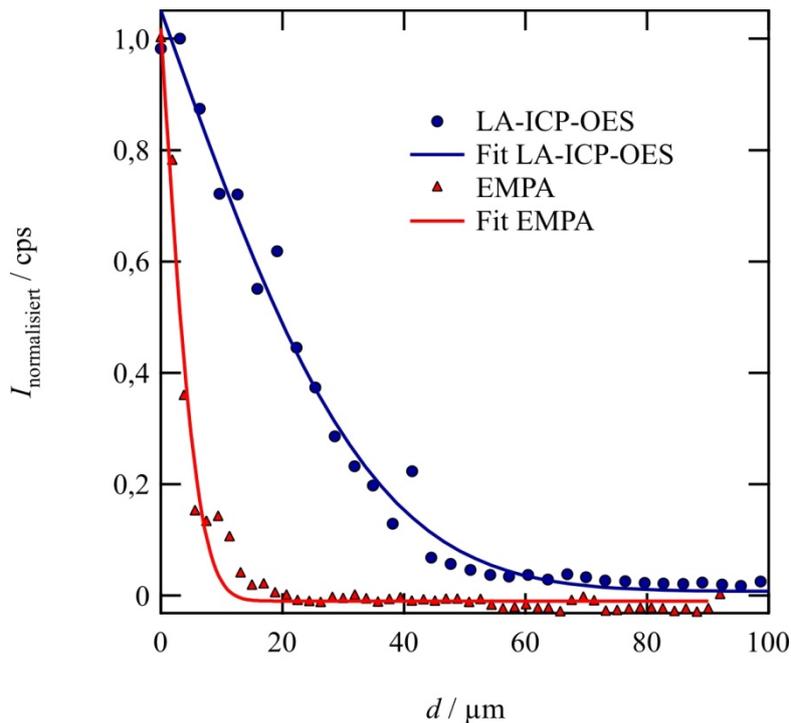


Abbildung 7.7: Normalisierte Intensität der Lithium-Signale aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante; gezeigt ist der Vergleich zweier erhaltener Profile mittels LA-ICP-OES und EMPA. Die Intensität der EMPA-Analyse wurde durch indirekte Lithium-Messungen ermittelt (Probe NIST25, $T = 313\text{ K}$, $t = 1\text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Das EMPA-Profil ist wesentlich kürzer als das LA-ICP-OES-Profil. Das LA-ICP-OES-Profil ergibt für den Diffusionskoeffizienten einen Wert von $(4,26 \pm 2,34) \cdot 10^{-15}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, das EMPA-Profil ergibt einen Wert von $(1,3 \pm 32,3) \cdot 10^{-16}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Wegen der indirekten

Bestimmung des Lithium-Gehaltes scheidet die EMPA als Analysemethode zur Darstellung der Lithium-Gehaltsprofile aus.

7.1.4 Variation der Interkalationsdauer

Die Zeitabhängigkeit der Lithium-Diffusion in TiS_2 -Einkristalle wurde bei Raumtemperatur untersucht, diese variierte von 293 bis 295 K. Im Allgemeinen werden die Profile mit der Interkalationsdauer länger, die Diffusionskoeffizienten ergeben ähnliche Werte. Dies zeigt, dass die Lithium-Interkalation ein hauptsächlich diffusionskontrollierter Mechanismus ist. Dennoch streuen die ermittelten Diffusionskoeffizienten um einen Faktor zehn um den Mittelwert (Abbildung 7.8).

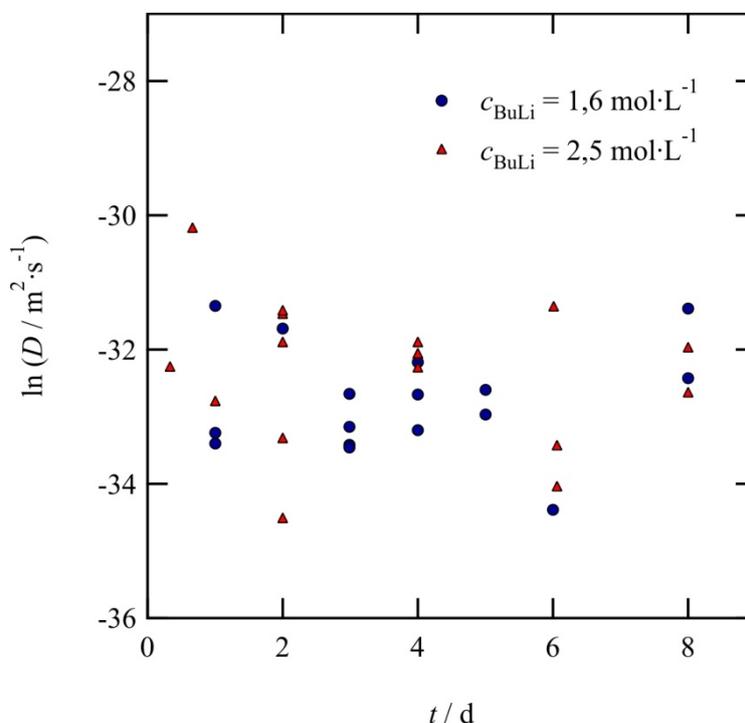


Abbildung 7.8: Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen die Interkalationsdauer für zwei unterschiedliche BuLi-Konzentrationen bei Raumtemperatur. Die Fehlerbereiche der einzelnen Werte sind im Anhang A aufgelistet. Es ergeben sich für $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für die Diffusion in der a/b -Ebene ein mittlerer Wert von $\ln D = 32,4$ und für $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ein höherer Wert von $\ln D = 32,1$.

Es ergeben sich für $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für die Diffusion in der a/b -Ebene ein mittlerer, nicht logarithmierter Wert von $(8,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und für $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ein höherer Wert von $(1,1 \pm 7,6) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Trotz hoher Standardabweichungen um den Mittelwert der einzelnen Diffusionskoeffizienten ist ein deutlicher Trend ersichtlich. Dieser zeigt, dass die Diffusionskoeffizienten mit steigender Konzentration der BuLi-

Lösung ansteigen (Abbildung 7.9). Die scheinbare Diffusivität bei $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ist zwei Größenordnungen höher als für $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

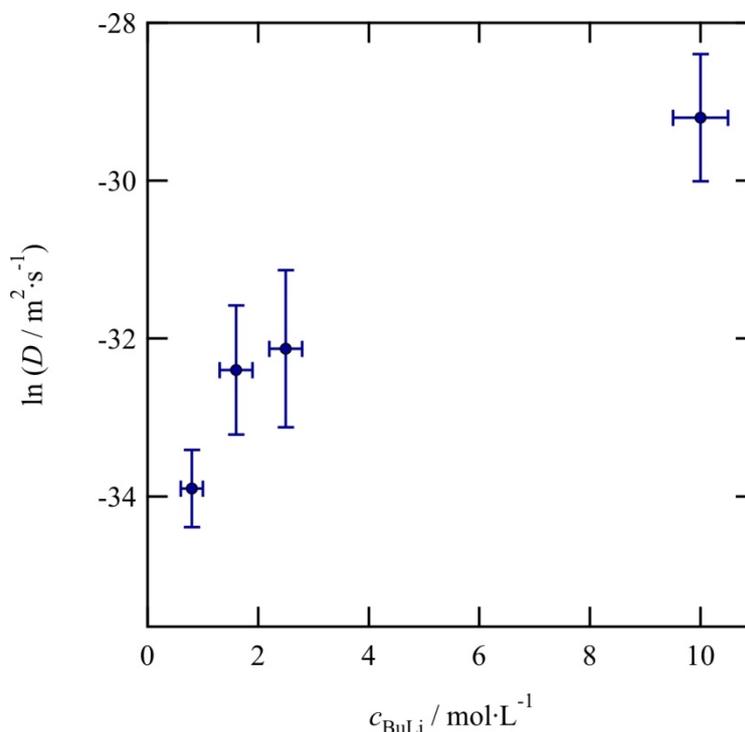


Abbildung 7.9: Abhängigkeit des Mittelwerts der Diffusionskoeffizienten von unterschiedlichen BuLi-Konzentration ermittelt bei Raumtemperatur. Die Fehlerbalken entsprechen auf der $\ln D$ -Achse der Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten und auf der c_{BuLi} -Achse der Abweichung der BuLi-Konzentration, die mittels Titration ermittelt wurde.

Mit den mittleren Diffusionskoeffizienten wurde ermittelt, dass für $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mehr als 6000 Tage bei Raumtemperatur nötig sind, um einen Kristall der Größe $2 \times 2 \text{ mm}^2$ vollständig zu interkalieren. Mit $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sind 60 Tage nötig. Diese Berechnungen basieren auf dem Kriterium $\sqrt{4Dt} = 2 \text{ mm}$ und der Annahme konstanter Diffusionsbedingungen. Experimentell ist dies nicht zu beobachten, da der Kristall nach Ablauf weniger Wochen so stark korrodiert, dass er sich zersetzt. Bei manchen Kristallen wird bereits nach wenigen Tagen eine Lithium-Einlagerung mit $x \approx 1$ im Kristall ermittelt, wobei sich diese nur selten homogen über den Kristall zeigt. Meist zeigen sich stark schwankende Werte für x ($\pm 0,5$). Dies könnte ein Hinweis auf eine inhomogene Ansammlung des Lithiums im Kristall entlang von Mikrorissen sein oder durch unterschiedliche Störungen (s. Kapitel 6) im Kristall erklärt werden, in denen sich Lithium sammelt. Bei der Laserablation kann eine Auflösung von maximal $15 \mu\text{m}$ erhalten werden. Ein inselartiges Einlagern des Lithiums in den Kristall, welches nicht auf Korrosion sondern auf dem Phänomen des *stagings* begründet ist, wäre mit hoher

Wahrscheinlichkeit in wesentlich kleineren Domänen zu finden. Die Defekte im Kristallgitter können in der Mikrostruktur allerdings solch große Ausmaße annehmen, wie lichtmikroskopische und REM-Aufnahmen in Kapitel 6.1 zeigten.

Des Weiteren wurde im Rahmen der Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Interkalation von Lithium in TiS_2 ermittelt, dass der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ an der Kante des Kristalls sich nicht systematisch ändert (Abbildung 7.10). Der Wert $x_S(\text{Li})$ ist ein Parameter, der bei der Angleichung der Datenpunkte mittels Fehlerfunktion erhalten wurde.

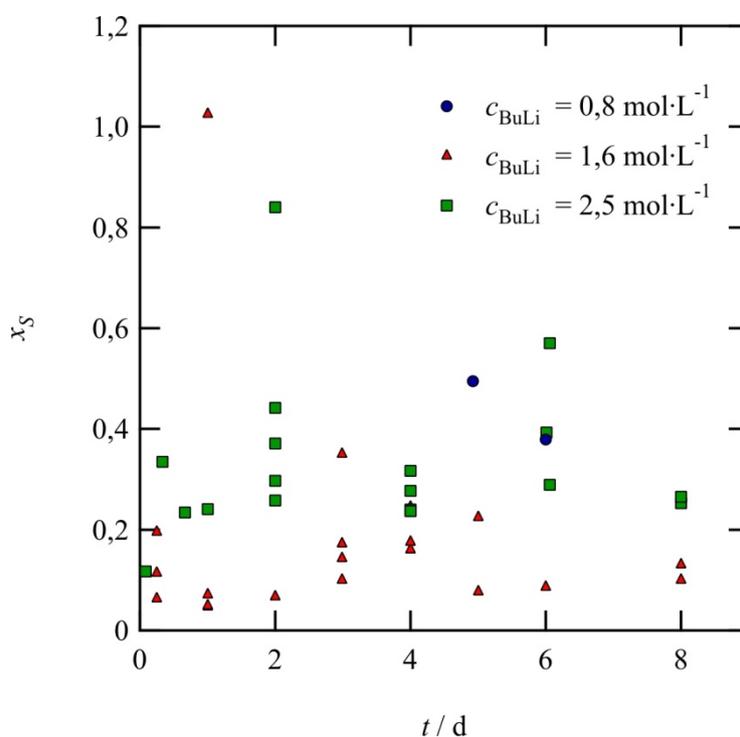


Abbildung 7.10: Der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ des Lithiums an der Kristallkante, aufgetragen gegen die Interkalationsdauer t bei Raumtemperatur.

Die Werte für $x_S(\text{Li})$ für $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sind häufig niedriger als die für $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die zwei erhaltenen Werte für $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegen dagegen wesentlich höher. Die Werte für $x_S(\text{Li})$ streuen stark und liegen meistens bei $x_S(\text{Li}) < 0,6$ (Abbildung 7.10). In der Literatur sind stöchiometrische Faktoren von $0,03 < x < 1$ zu finden [11-16, 28, 41]. Es ergibt sich bei Raumtemperatur für $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ein um die Verbindung $\text{Li}_{0,14}\text{TiS}_2$ schwankender Werte für $x_S(\text{Li})$. Für $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ schwankt der stöchiometrische Faktor des Lithiums um den Wert 0,33. Dass die stöchiometrischen Faktoren $x_S(\text{Li})$ an der Kristallkante für Experimente, erhalten mit $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, niedriger sind als mit $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, entspricht dem

Kriterium, dass die Konzentration der Lösung anhand des Gehalts der diffundierenden Spezies an dem Übergang flüssig/fest sichtbar wird.

Mit $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden nur die längsten Profile berücksichtigt, daher sind vor $t = 5 \text{ d}$ keine Datenpunkte abgebildet; bei kürzerer Interkalationsdauer sind die erhaltenen Profile zu kurz und damit zu stark von Fehlern behaftet. Es ist davon auszugehen, dass die abweichenden Werte der stöchiometrischen Faktoren der untersuchten Proben, interkaliert mit $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, eine Störung des Kristalls beinhalten, beispielsweise eine Spalte, die $x_{\text{S}}(\text{Li})$ scheinbar erhöht. Die Werte wurden nicht auf der gleichen Probe reproduziert, es wurde pro Probe nur ein auswertbarer Datensatz mit einem Profil erhalten, welches lang genug war.

7.1.5 Variation der Temperatur

Um eine Zeitabhängigkeit des stöchiometrischen Faktors x und der Diffusivität von der Temperatur zu untersuchen, wurden Experimente mit verschiedenen BuLi-Konzentrationen in einem Temperaturbereich von 247 K bis 323 K durchgeführt. Die Interkalationsdauer wurde dabei so angepasst, dass sich möglichst lange Profile bei minimaler Korrosion der Proben ergaben. Daher wurde die Interkalationsdauer bei hoher Temperatur kurz gewählt und bei niedriger Temperatur lang.

Die Auftragung von $x_S(\text{Li})$ gegen die Temperatur weist stark schwankende Werte auf (Abbildung 7.11).

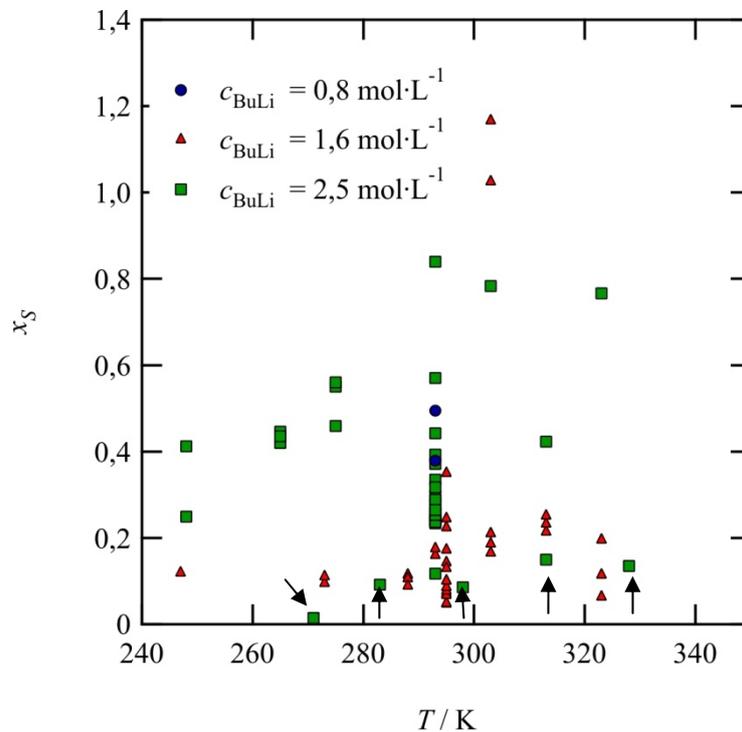


Abbildung 7.11: Abhängigkeit des stöchiometrischen Faktors $x_S(\text{Li})$ von der Temperatur bei unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen. Die fünf mit Pfeilen markierten Datenpunkte wurden an einem Messtag erhalten und weichen von den anderen ab (näheres siehe Text).

Die ermittelten Werte für $x_S(\text{Li})$ folgen dem groben Trend, dass mit steigender Temperatur höhere $x_S(\text{Li})$ -Werte erhalten werden (Abbildung 7.11). Unter den Datenpunkten erhalten mit $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sind Datenpunkte für $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sichtbar, welche mit steigender Temperatur eine Sättigungskurve ergeben. Diese besteht aus fünf einzelnen Datenpunkten, welche mit Pfeilen markiert sind. Diese Werte gehören der ersten Messung an, die mit einem Standard gemessen und quantifiziert wurde. Diese Datenpunkte weichen von den restlichen, erhalten bei $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

deutlich ab. Es kann sich hier um einen Messfehler handeln. Viele $x_S(\text{Li})$ -Werte, erhalten aus Experimenten mit $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, liegen niedriger als jene aus Experimenten mit $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Mit steigender Temperatur werden für unterschiedliche BuLi-Konzentrationen längere Lithium-Gehaltsprofile erhalten (Abbildung 7.12 und 7.13). Durch eine Auftragung von x gegen $d\sqrt{t}$ wurde der Effekt, der durch die unterschiedliche Interkalationsdauer bedingt ist, berechnet, sodass die Abhängigkeit von x mit der Temperatur dargestellt werden kann.

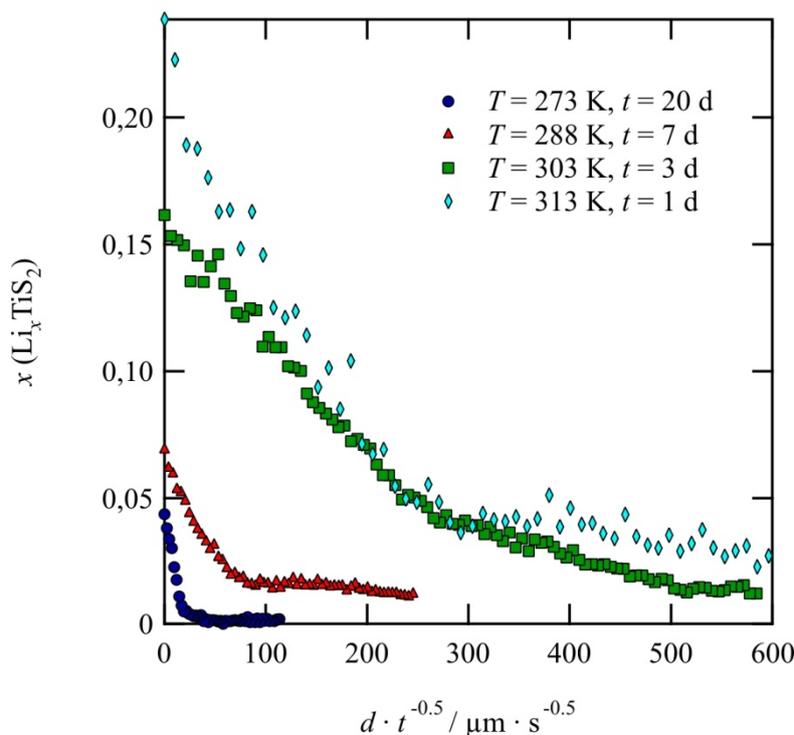


Abbildung 7.12: Der stöchiometrische Faktor x aufgetragen gegen $d\sqrt{t}$. Interkalationsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 273\text{-}313 \text{ K}$, $t = 1\text{-}20 \text{ d}$.

Mit steigender Temperatur werden die Profile, erhalten aus Experimenten mit $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, länger, sowie Werte für $x_S(\text{Li})$ größer. Für Lithium-Gehaltsprofile, erhalten aus Experimenten mit $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ergeben sich ähnliche Datenverläufe (Abbildung 7.13)

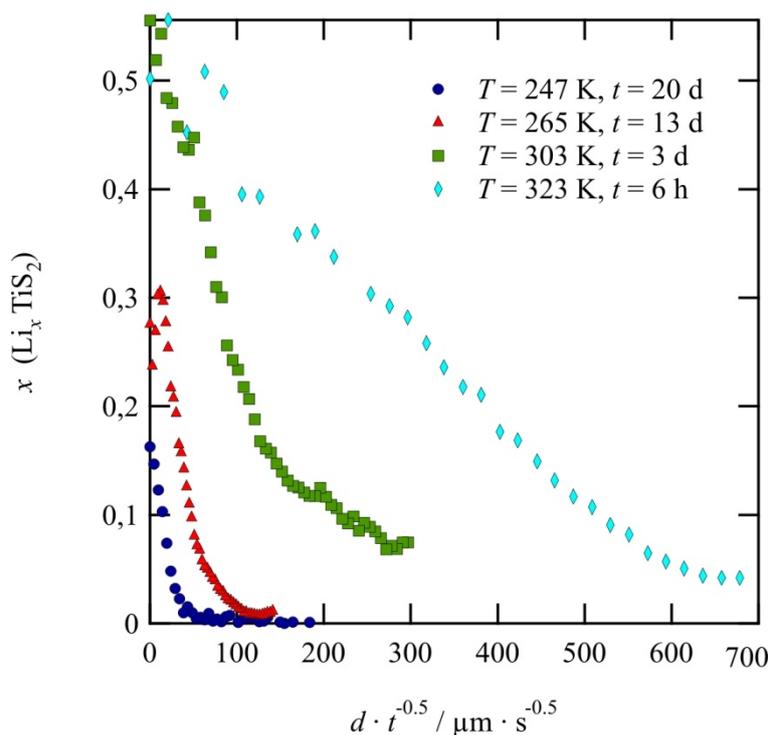


Abbildung 7.13: Der stöchiometrische Faktor x aufgetragen gegen $d\sqrt{t}$. Interkalationsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 247\text{-}323 \text{ K}$, $t = 6 \text{ h} - 20 \text{ d}$.

Mit steigender Temperatur werden die Profile länger, sowie Werte für $x_{\text{S}}(\text{Li})$ höher, wobei höhere $x_{\text{S}}(\text{Li})$ als in Abbildung 7.12 erhalten werden. In den meisten Experimenten ist $x_{\text{S}}(\text{Li})$ niedriger als 0,5 – was wesentlich niedriger als der theoretische Wert von 1 für die vollständige Interkalation ist. Dies bedeutet, dass an der Kristallkante weniger als die Hälfte der Oktaederplätze, die sich zur Lithium-Interkalation eignen, besetzt sind.

Mit der Temperatur steigende $x_{\text{S}}(\text{Li})$ -Werte zeigen, dass im Grenzbereich flüssig/fest (BuLi-Lösung zu Einkristall, s. Abbildung 3.7) mit steigender Temperatur die Diffusion schneller abläuft.

Für unterschiedliche Konzentrationen der BuLi-Lösung ergibt sich für die Lithium-Diffusivität ein stark positiver Trend mit steigender Temperatur, trotz starker Streuung der Diffusionskoeffizienten (Abbildung 7.14). Diese Beobachtung spricht für einen thermisch aktivierten Prozess, sodass eine Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3.12) an die Datenpunkte angeglichen werden kann.

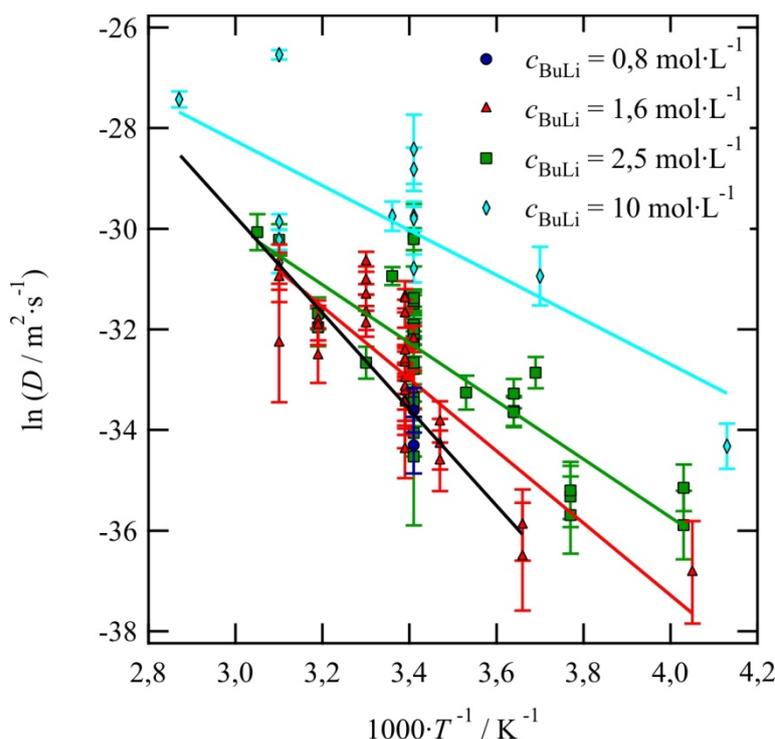


Abbildung 7.14: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen die Temperatur für unterschiedliche BuLi-Konzentrationen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus Gleichung 5.8. Die farbigen Linien entsprechen den Arrhenius-Anpassungen der gleichfarbigen Datenpunkte. Die schwarze Linie repräsentiert die Anpassung der niedrigsten Diffusionskoeffizienten.

Die erhaltenen Werte streuen stark. Für niedrige BuLi-Konzentrationen wurden vorwiegend niedrigere Diffusionskoeffizienten erhalten als für hohe BuLi-Konzentrationen. Die aus Abbildung 7.14 erhaltenen Steigungen der Arrhenius-Geraden ergeben unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Lithium-Diffusivität. Mit niedrigerer BuLi-Konzentration steigt die Aktivierungsenergie von $37 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) auf $60 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Die Fehler der einzelnen Aktivierungsenergien sind aufgrund der Streuung der erhaltenen Daten und der Betrachtung eines kleinen Temperaturbereichs hoch (Tabelle 7.1). Eine mögliche Erklärung für unterschiedliche Aktivierungsenergien bei unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen ist, dass hochkonzentrierte BuLi-Lösungen den Kristall stärker korrodieren als niedrigkonzentrierte (vgl. Kapitel 6). Entlang der entstehenden Risse bewegen sich Lithium-Ionen nicht nur mittels Diffusion durch den Kristall, sondern auch durch Migration entlang von Mikrofrakturen. Unpolare Lösungsmittel wie Hexan benetzen die TiS_2 -Oberflächen sehr gut, sodass das Lithium optimal mit der Lösung in die Mikrorisse hinein transportiert werden kann.

Die niedrigsten Diffusionskoeffizienten bei den gegebenen Temperaturen repräsentieren die Werte, die am stärksten durch intrakristalline Diffusion und durch wenig andere

Transportprozesse beeinflusst sind. Daher wurden die niedrigsten Diffusionskoeffizienten, die bei allen Konzentrationen erhalten wurden, mit der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3.12) für 273 – 348 K angepasst. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Wert ist wesentlich höher als die Werte, die für je eine BuLi-Konzentration erhalten wurden.

Tabelle 7.1: Arrhenius-Parameter und Kenndaten für die Lithium-Diffusion in TiS_2 -Einkristallen.

$c_{\text{BuLi}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	T -Bereich / K	$\ln (D_0 / \text{m}^2/\text{s}^{-1})$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,6	247-323	$-8,6 \pm 3,1$	$59,6 \pm 7,6$
2,5	265-328	$-12,6 \pm 2,1$	$48,9 \pm 5,1$
10	247-348	$-14,9 \pm 3,9$	$36,9 \pm 9,7$
---*	273-348	$-1,15 \pm 2,1$	$79,3 \pm 5,2$

*Angleichung der niedrigen Diffusionskoeffizienten

D_0 ist der präexponentielle Faktor und ergibt sich aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate. Er gibt an, wie schnell die Diffusion bei sehr hohen Temperaturen wäre.

7.1.6 Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion

Die Selbstdiffusion wurde mittels Lithium-Isotopenaustausch von ^6Li gegen ^7Li ermittelt. Dafür wurde eine mit einem Lithium-Isotop möglichst homogen interkalierte Probe benötigt. Aufgrund der Degradation der Probe war eine vollständige Interkalation mit $x \approx 1$ nicht möglich, also wurde der Interkalationsgrad geringer gehalten. Von acht Versuchen wurden mehrere Isotopen-Austauschverläufe auf sechs Proben erhalten. Nur zwei Proben ergaben ein solch ungestörtes Verhalten, dass aus einer iterativen Anpassung der Daten mit Gleichung 3.11 Diffusionskoeffizienten berechnet werden konnten. Oft wurde während dieser Versuchsreihe eine gestörte Diffusion des Lithiums in den Kristall beobachtet. Dies bedeutet, dass zwar ein Austausch stattfand, der mittels Fehlerfunktion ausgewertet werden konnte, welcher jedoch von Störungen überlagert wurde (Abbildung 7.15).

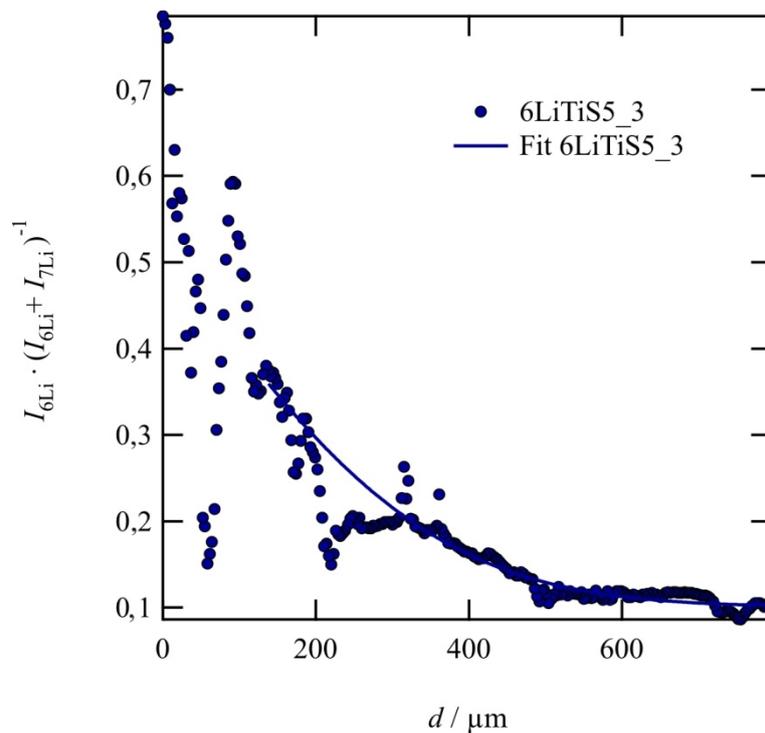


Abbildung 7.15: Der Anteil der Werte $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ aufgetragen gegen den Ort auf dem Kristall als Beispiel für ein gescheitertes Experiment aufgrund eines gestörten Austauschs der Lithiumisotope des interkalierten Einkristalls TiS_2 (Probe 6LiTiS05, Profil 3, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu6Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 7 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$).

Die Werte für $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ schwanken stark. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass einige der untersuchten Schichten Störungen aufweisen. Neben diesen defekten Schichten weist eine Vielzahl von Schichten allerdings ein fehlerloses Profil auf, welches durch die Schwankungen von $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ zu erkennen ist. Bei

dem Eliminieren der Störungen des Profils 6LiTiO_5 und der iterativen Anpassung mittels Gleichung 3.11 ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(8,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Es war zu erwarten, dass in keiner Probe nur ein Isotopenaustausch zu beobachten ist, da die Probe noch weiter interkaliert wird. Um diese überlagerten Prozesse darstellen zu können, wird die Summe der Lithium-Signale gebildet. Es ergäbe sich ein mit dem Abstand der Kristallkante abfallender Verlauf dieser Kurve, wenn das ^6Li -Isotop zusätzlich zur Austauschreaktion ein Diffusionsprofil ausbilden würde.

Beim Austausch durch ^6Li befindet sich an der Kante des Kristalls ($d = 0 \text{ }\mu\text{m}$) wenig ^7Li ($\sim 0,33 \%$), während viel ^6Li ($\sim 0,8 \%$) zu finden ist (Abbildung 7.16). Das ^7Li kommt im Inneren des Kristalls - wie für einen Austausch notwendig - häufiger vor.

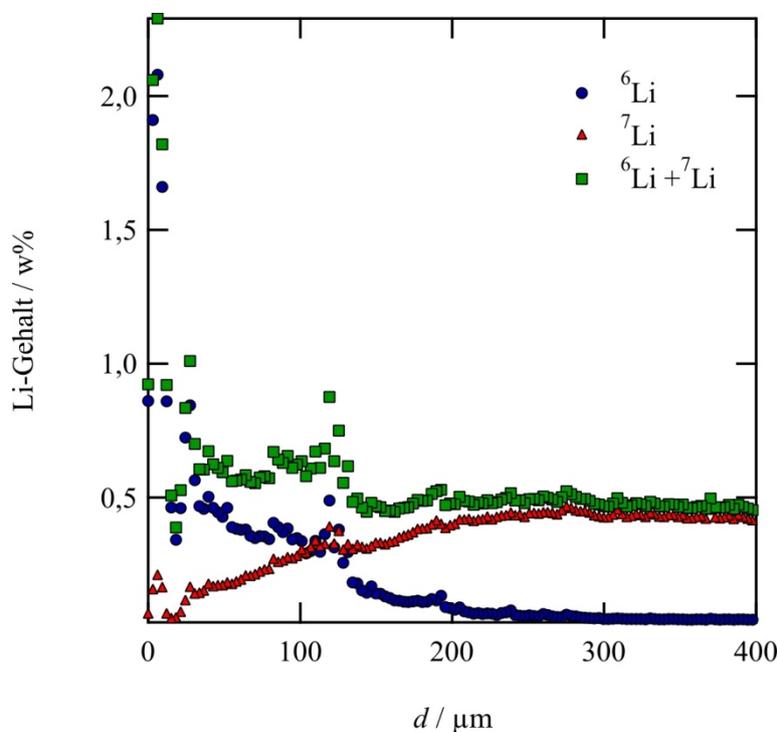


Abbildung 7.16: Der Gehalt der Lithiumisotope ^6Li und ^7Li aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante (Probe 6LiTiS_4 , Profil 4, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}^6\text{Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$).

Die Kante des Kristalls ist beschädigt, sodass der Gehalt der Lithiumisotope über die ersten Mikrometer stark streut (Abbildung 7.16). Aus den Werten der Summe der Isotope bildet sich ein nahezu konstanter Verlauf mit sichtbaren Störungen. Dies bedeutet, dass die ^6Li -Lithium-Gehaltsprofile vor allem durch Selbstdiffusion und nicht durch chemische Diffusion bestimmt werden. Dort, wo die Summe konstant ist, ergibt sich ein Mittelwert von $0,5 \text{ w\%}$ Lithium im Kristall, dieser Wert entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,1}\text{TiS}_2$. Das heißt, dass während der ersten Interkalation nur

wenig Lithium in die Probe gelangt ist.

Die gemessene Probe 6LiTiS_4 ist ebenso korrodiert, wie zuvor in Kapitel 6 gezeigte Proben, welche lange interkaliert wurden. Eine Korrosion tritt demnach schon bei einer Interkalation von wenig Lithium ($\text{Li}_{0,1}\text{TiS}_2$) ein (Abbildung 7.17). Es sind wenige Stufen zu erkennen, aber durchaus andere Defekte. Des Weiteren erscheint die Oberfläche fragil, da sie unter Einfluss des Lasers zerreißt. Hier sei wiederholt, dass ein fs-Laser minimale thermische Effekte auf die nicht ablatierte Probenumgebung hat.

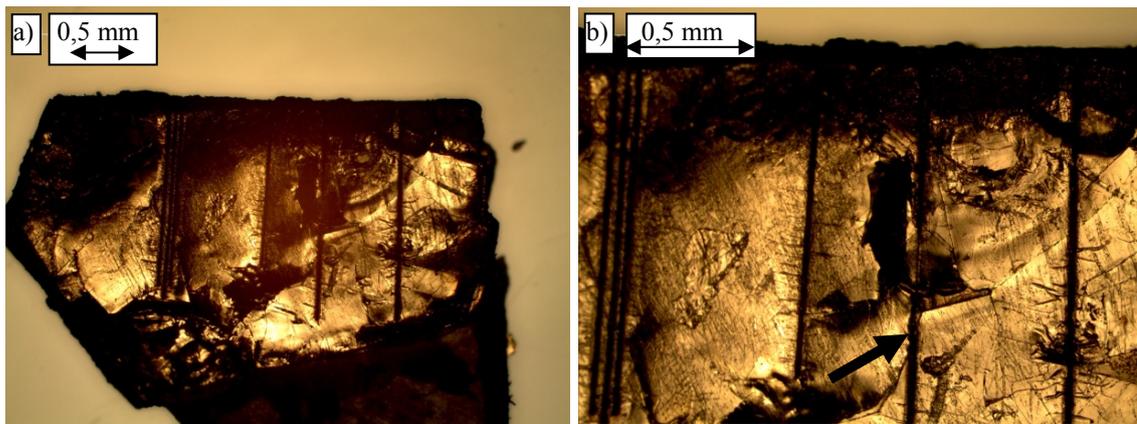


Abbildung 7.17: Probe 6LiTiS_4 gemessen mittels LA-ICP-MC-MS a) Übersicht mit den Laserablationsspuren, unten im Bild ist die Probe einbettete Epoxidharz zu sehen b) Detailaufnahme, gerissene Probenoberfläche. Die mit einem Pfeil markierte Ablationsspur wurde über defekte Schichten geleitet (Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}6\text{Li}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$).

Wird eine Ablationsspur über eine defekte Oberfläche gelegt, so ergibt sich ein Austausch mit sichtbaren Störungen. Defektfreie, nicht korrodierte Positionen sind in Probe 6LiTiS_4 kaum beobachtet worden. Mit der Probe 6LiTiS_4 ergibt sich folgender Verlauf für das Anteil der Signale $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$: Profil 4 in Abbildung 7.16 entspricht dem in Abbildung 7.18 gezeigten Austausch des gleichnamigen Profils, die anderen Profile finden sich an einer anderen Stelle des Kristalls.

Die Kurvenverläufe erfüllen die Randbedingungen für eine iterative Anpassung mit der Fehlerfunktion, es ergeben sich geringe Abweichungen der Daten mit dieser.

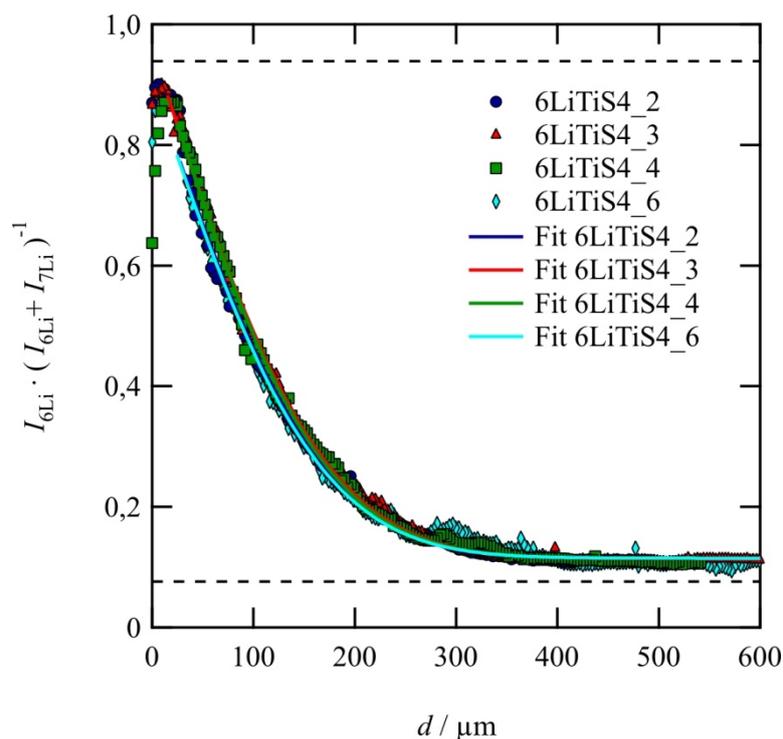


Abbildung 7.18: Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen die örtliche Entfernung von der Kristallkante. Sieben unterschiedliche Profile wurden an unterschiedlichen Orten aufgenommen, es sind vier gezeigt, die identisch verlaufen. Die gestrichelten Linien stellen das theoretische Isotopenverhältnis der Ausgangslösungen dar (Probe 6LiTiS_4 , Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}^6\text{Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$).

Die gestrichelten Linien stellen die zu erreichenden, theoretischen Grenzwerte des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ dar. Die obere Linie zeigt, wie viel ^6Li in dem angereicherten Bu^6Li zu finden ist. Dieser Wert (0,939) wird nicht erreicht. Die untere Linie gibt die Höhe des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ in Bu^7Li -Lösung mit natürlichem Isotopenverhältnis an. Dieser Wert (0,076) wird im Innern der Kristalle ebenfalls nicht erreicht. Dies kann verschiedene Gründe haben, welche im Folgenden erläutert werden.

Ein Isotopenaustausch kann nur stattfinden, wenn die Abgabe des Lithiums aus der Lösung reversibel verläuft. Das heißt, dass das Butylradikal sich nicht unbedingt mit einem weiteren Butylradikal kombinieren muss, sondern ebenfalls mit einem bereits interkaliertem Lithium von der Kante reagieren kann. Wenn in der Lösung mehr ^6Li vorhanden ist, in dem Kristall allerdings mehr ^7Li , so nimmt das Butylradikal aus der Lösung mit größerer Wahrscheinlichkeit ein ^7Li als eines der wenigen ^6Li aus dem Kristall. Dadurch wird die Bu^6Li -Lösung mit ^7Li angereichert. Dies kann die Ursache dafür sein, dass die Daten das theoretische Maximum (obere, gestrichelte Linie in Abbildung 7.18) nicht erreichen. Der theoretische, maximale Lithium-Gehalt wurde wegen des Verhaltens der Intensitäten der mit großem Strahldurchmesser gemessenen Elemente nicht erreicht. Daher wurde die Korrektur von $x_{\text{s}}(\text{Li})$ mittels einer

Modellrechnung eingeführt (s. Kapitel 5.12.1).

Des Weiteren ist der genaue Isotopengehalt der kommerziell erhältlichen BuLi-Lösung nicht bekannt. Es wurde angenommen, dass es sich um ein natürliches Isotopenverhältnis handelt. Da der Hersteller (Sigma Aldrich) auch viele isotopenan- und abgereicherte Lithiumprodukte anbietet [139], besteht die Möglichkeit, dass diese verarbeitet wurden. Dieser Sachverhalt könnte erklären, dass der untere Grenzwert nicht tangiert wird. Die Verwertung von angereichertem Lithium kann auch nur einzelne, gekaufte BuLi-Flaschen betreffen, da bei späteren Messungen der untere Grenzwert erreicht wurde. Der Fehler befindet sich aber im Rahmen der Kalibrationsungenauigkeit.

Ein ähnlich ungestörtes Profil, wie es in Abbildung 7.18 gezeigt ist, konnte auf einer weiteren Probe beobachtet werden (Abbildung 7.19).

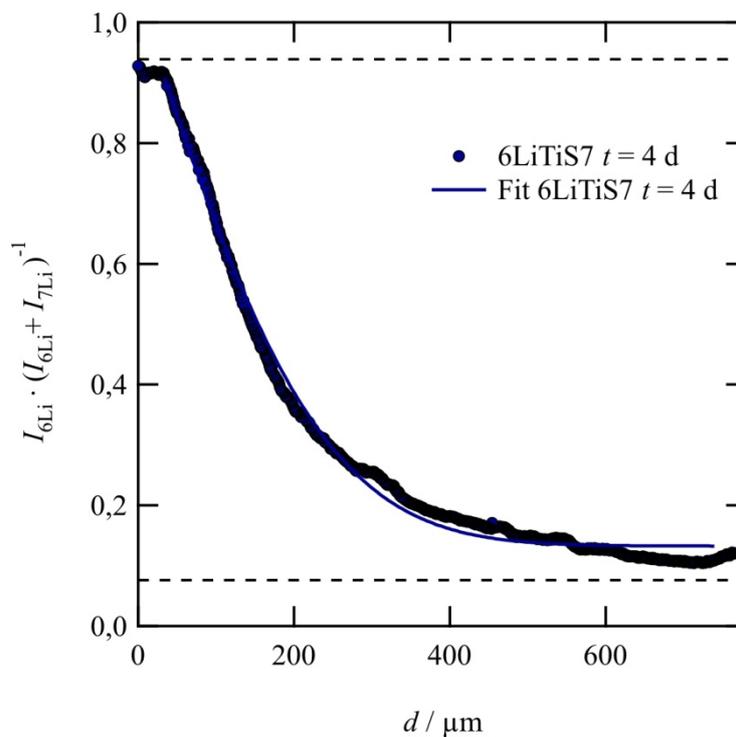


Abbildung 7.19: Anteil $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ aufgetragen gegen die örtliche Entfernung von der Kristallkante. (Probe 6LiTiS07, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu6Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t \approx 4 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Die Diffusionskoeffizienten der beiden Proben sind in Tabelle 7.2 wiedergegeben.

Tabelle 7.2: Diffusionskoeffizienten und Interkalationsdauer des Isotopenaustauschs des Lithiums im Einkristall TiS_2 .

Versuchs- und Profilname	t / d	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
6LiTiS7	4,3	$(4,68 \pm 0,55) \cdot 10^{-14}$
6LiTiS4_1	6,0	$(1,12 \pm 0,20) \cdot 10^{-14}$
6LiTiS4_2	6,0	$(1,63 \pm 0,20) \cdot 10^{-14}$
6LiTiS4_3	6,0	$(1,64 \pm 0,20) \cdot 10^{-14}$
6LiTiS4_4	6,0	$(1,58 \pm 0,20) \cdot 10^{-14}$
6LiTiS4_5	6,0	$(1,57 \pm 0,20) \cdot 10^{-14}$
6LiTiS4_6	6,0	$(1,39 \pm 0,18) \cdot 10^{-14}$
6LiTiS4_7	6,0	$(1,44 \pm 0,19) \cdot 10^{-14}$

Es ergibt sich ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(1,88 \pm 1,14) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der Fehler entspricht der Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten. Der Mittelwert kann nur als Richtwert der Selbstdiffusion betrachtet werden. Wenn auf Probe 6LiTiS7 ebenfalls sieben unbeschädigte Austauschprofile erhalten worden wären, würde sich der Mittelwert zu leicht höheren Werten verschieben. Dieser gemittelte Diffusionskoeffizient liegt ebenfalls niedriger als der, der für das geschädigte Profil aus Abbildung 7.28 erhalten wurde. Dies zeigt, dass durch die Beschädigung der Probe die Selbstdiffusion beschleunigt wurde.

Für die chemische Diffusion wurden bei Raumtemperatur für $c_{\text{Bu7Li}} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und für $c_{\text{Bu7Li}} = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(8,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten. Die Lithium-Selbstdiffusion verläuft schneller als die chemische Lithium-Diffusion in TiS_2 . Der größte Unterschied ist, dass das Lithium bei der chemischen Diffusion das Wirtsgitter expandieren muss, während die Selbstdiffusion in bereits geweiteten Systemen stattfindet. Der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit der chemischen und der Selbstdiffusion deutet darauf hin, dass die Expansion des Gitters unter Aufwendung größerer Energie stattfindet.

Die Konzentration des BuLi war bei dem Isotopenaustausch mit $c_{\text{Bu6Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gering, sodass weniger Butylradikale zur Reaktion miteinander zur Verfügung standen als bei höherer Konzentration. Es kann angenommen werden, dass sich bei der chemischen Interkalation mit geringen BuLi-Konzentrationen ebenfalls Butylradikale mit einem bereits interkalierten Lithium rekombinieren. Die Reaktion der Butylradikale

ist nicht nur abhängig von der Anzahl von Lithium-Ionen und den freien Plätzen an der Kristallkante, sondern auch der Sprungrate, mit welcher BuLi adsorbiert und wieder freigesetzt wird. Des Weiteren ist die Reaktion der Butylradikale mit einem bereits interkalierten Lithium-Ion eine Frage der Sprungfrequenz, mit welcher die Butylradikale von einer TiS_2 -Schicht mit Lithium an der direkten Kante zur nächsten springen können.

Bei der chemischen Interkalation von TiS_2 mit $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ fand eine Reaktion der Butylradikale möglicherweise häufiger mit einem interkalierten Lithium im Randbereich statt, als es bei hohen BuLi-Konzentrationen der Fall ist. Daher sollte der stöchiometrische Faktor für Lithium am Rand des Kristalls geringer sein. Ersteres konnte nur für $c_{\text{BuLi}} = 1,6 - 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ beobachtet werden. Dass die Profile bei $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ am kürzesten sind und bei $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ am längsten, wurde anhand der erhaltenen höheren Diffusionskoeffizienten eingehend gezeigt. Bei $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dürften die meisten entstehenden Butylradikale mit einem weiteren Butylradikal zu Oktan reagieren. Es werden also viele Lithiumionen in kurzer Zeit in die Kristallkante interkaliert, wobei Spannungen aufgebaut werden, weil die Ionen noch nicht weit in den Kristall diffundiert sind. Dadurch korrodiert der Kristall schneller; es entstehen Risse, wie in den Abbildungen in Kapitel 6 eingehend gezeigt wurde. Durch die Mikrofrakturen gelangt das Lithium weiter in den Kristall hinein, wobei ein längerer profilartiger Datenverlauf erhalten wird.

7.2 Interkalation senkrecht zur a/b -Ebene

Die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene wurde bei Temperaturen von 293 bis 323 K bei einer Konzentration der BuLi-Lösung von 2,5 oder 10 mol·L⁻¹ untersucht. Die SIMS-Messungen wurden in der Arbeitsgruppe SCHMIDT an der Technischen Universität in Clausthal-Zellerfeld durchgeführt [102]. In jeder Messung wurden die Isotope ⁶Li, ⁷Li, ³⁴S, ⁴⁸Ti und ¹⁹⁷Au gemessen (Abbildung 7.20).

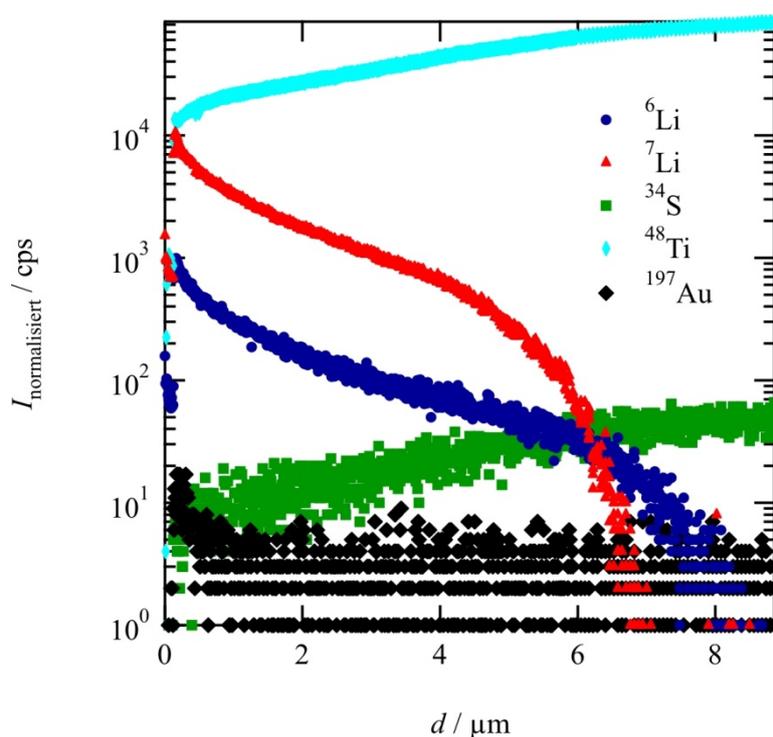


Abbildung 7.20: SIMS Messung der Probe CA0106, es wurden die Isotope ⁶Li, ⁷Li, ³⁴S und ⁴⁸Ti gemessen. Die Intensitäten der Isotope sind gegen die Eindringtiefe d in den Kristall aufgetragen.

Die Signale der Isotope ³⁴S und ⁴⁸Ti steigen von der Kristallkante bis in das Kristallinnere, während die Signale für ⁶Li und ⁷Li sinken (Abbildung 7.20). Das Signal für Gold geht innerhalb mehrerer hundert Nanometer in den Untergrund über. Solche Signalverläufe wurden in längerer oder kürzerer Form reproduzierbar bei allen Proben gemessen. Die steigenden Signalintensitäten der Isotope ³⁴S und ⁴⁸Ti haben ihre Begründung darin, dass zu Beginn der Messung sehr viel Lithium zu finden ist. Dadurch verändert sich die Matrix in der Probe, die Bindungskräfte verändern sich, was anfänglich zu einer anderen Sputterrate führen kann als gegen Ende der Messung. Ebenfalls ist es möglich, dass immer eine ähnliche Anzahl von Atomen aus der Probe herausgeschlagen wird. Daher wird TiS₂ zu Beginn der Messung weniger detektiert,

weil große Mengen an Lithium-Atomen in Oberflächennähe zu finden sind. Dieser Verdünnungs- oder Matrixeffekt zeigt sich reproduzierbar in allen TiS_2 -Proben. Um Schwankungen der Sputterrate und Kristallinhomogenität zu korrigieren, werden die Lithium-Signale durch das Ti-Signal dividiert. Der Verdünnungs- oder Matrixeffekt führt mit dieser Korrektur zu Abweichungen des Verlaufs der Fehlerfunktion. Daher kann in länger interkalierten Proben der Oberflächenbereich nicht mit der Fehlerfunktion angepasst werden. Dies allerdings bedingt die Veränderungen der Randbedingungen mittels iterativer Anpassung mit der Fehlerfunktion durch die Verschiebung des Nullpunktes.

Bei solchen Proben, die länger als sechs Tage der BuLi-Lösung ausgesetzt wurden, ist die Oberfläche korrodiert, es zeigt sich von der Oberfläche bis in mehrere Mikrometer Tiefe ein homogener Lithium-Gehalt (Abbildung 7.21).

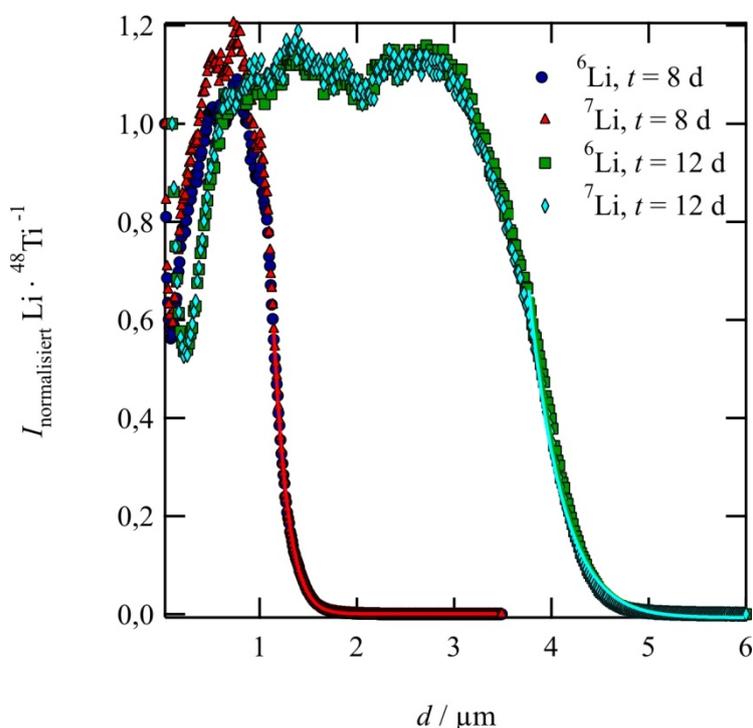


Abbildung 7.21: Normalisierte Intensitäten der Isotope ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ aufgetragen gegen die Eindringtiefe d . Gezeigt sind Profile von TiS_2 -Einkristallen, die acht und zwölf Tage lang der BuLi-Lösung ausgesetzt waren. Sie weisen stark korrodierte Oberflächen auf (Probe CA0108, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $t = 8 \text{ d}$; Probe CA0112, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 313 \text{ K}$, $t = 12 \text{ d}$).

Die Verläufe der Intensitäten der Proben CA0108 und CA0112 der normalisierten Lithium-Signale erwecken den Anschein, als würden sie erst sinken, dann steigen, schließlich einen Bogen beschreiben und zuletzt abfallen. Dieser Effekt resultiert größtenteils aus der Korrektur des Ti-Signals aufgrund des Matrix- und

Verdünnungseffekts. Real sinkt die Intensität der Lithiumsignale beider Isotope mit der Eindringtiefe.

Die Datenpunkte beschreiben ähnliche Verläufe für ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$. Bei Annahme einer gleichmäßigen Korrosion der Oberfläche kann der Nullpunkt für die Angleichung mittels Gleichung 3.11 verschoben werden. Die Zugänglichkeit des Lithiums durch die Mikrorisse, die bei der Korrosion entstehen, verschiebt die nicht korrodierte Oberfläche, in welcher Diffusion der maßgebende Transportprozess ist. Die Angleichung beginnt dort, wo der Datenverlauf dem einer Fehlerfunktion entspricht und kann theoretisch nur erfolgen, wenn sich die Dicke der Korrosionsschicht im Vergleich zur Profillänge mit der Zeit nur wenig verändert. In diesem Fall scheint die Dicke der Korrosionsschicht zeitabhängig zu sein. Die Korrosionsschicht ist wesentlich dicker als die Profile lang sind. Um die Diffusivität dennoch mit weiteren Experimenten vergleichen zu können, wurden Diffusionskoeffizienten ermittelt. Für Probe CA0108 ergibt sich damit ein Diffusionskoeffizient $D_{\perp a/b}$ von $(1,41 \pm 0,05) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^7\text{Li}$ und $(1,42 \pm 0,05) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^6\text{Li}$ bei 293 K; für die Probe CA0112 liegen sie bei $(6,95 \pm 0,12) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^7\text{Li}$ und bei $(6,89 \pm 0,12) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^6\text{Li}$.

In keiner Probe wurden im Rahmen des Fehlers systematische Abweichungen des Diffusionsverhaltens der beiden Lithiumisotope beobachtet. Der maximal beobachtete Isotopeneffekt sollte laut des Grahamschen Gesetzes $D_{6\text{Li}} \cdot D_{7\text{Li}}^{-1} = \sqrt{m_{7\text{Li}} \cdot m_{6\text{Li}}^{-1}}$ acht Prozent betragen. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion der elektrischen Interkalation von Lithium-Isotopen in Graphit ist laut YANESE *et al.* (2003) im Faktor 1 zu 1,007 bzw. 1 zu 1,025 unterschiedlich [111]. FUJIE *et al.* (1986) haben einen Unterschied von 1 zu 1,049 bis 1 zu 1,062 gefunden [112]. Wegen der weitgreifenden Korrosion der Einkristalle konnte kein Isotopeneffekt beobachtet werden, da die Profile nicht lang genug wurden, um sich deutlich voneinander zu unterscheiden.

In Abbildung 7.22 werden drei ${}^7\text{Li}$ -Gehaltsprofile von unterschiedlichen Proben gezeigt, welche mit einer BuLi-Konzentration von $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ interkaliert wurden. In allen Profilen ist in den Schichten nahe der Oberfläche ein wesentlich höherer Lithium-Gehalt zu finden als in tiefer gelegenen. Dieser starke Lithium-Gradient in der Probe ist abhängig von der Oberflächenkorrosion. Diese ist durch Migration entlang von Mikrorissen in der *a/b*-Ebene, sowie Absorption von LiOH zu erklären. Für die Experimente bei 293 und 313 K ergeben sich nach einer Distanz von $0,2 \mu\text{m}$ Lithium-Gehalte in der Probe, die mit Gleichung 3.1 gefittet werden konnten (Abbildung 7.22).

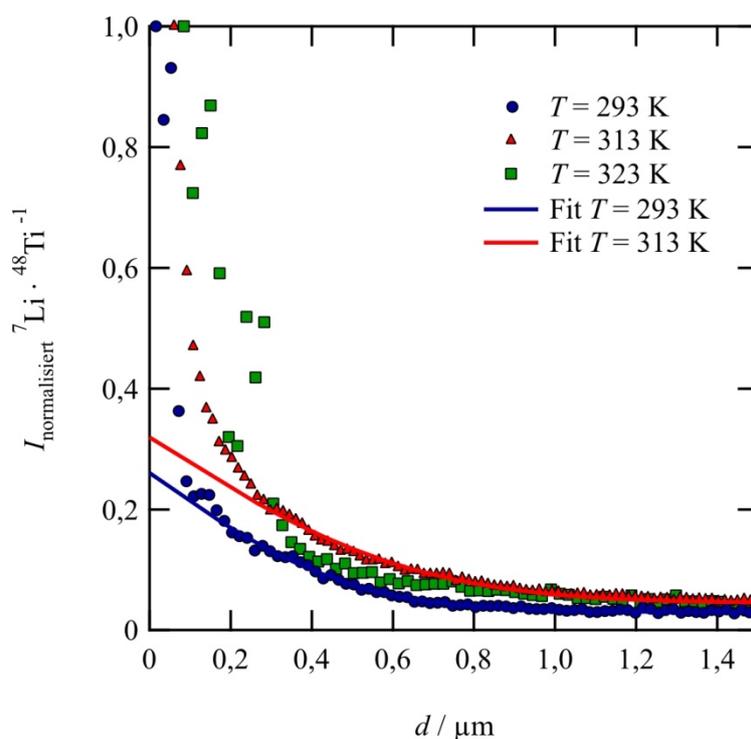


Abbildung 7.22: Diffusionsprofile senkrecht zu der a/b -Ebene. Die Intensitäten der Signale sind für einen besseren Vergleich auf eins normiert und gegen die Eindringtiefe in den Kristall aufgetragen. Die Fits der Fehlerfunktion sind in der gleichen Farbe wie die ihrer Datenpunkte dargestellt (Probe CA0101, CA0302, CA0303, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 293 - 323 \text{ K}$, $t = 1 \text{ d}$).

Mit den iterativen Angleichungen mittels Gleichung 3.11 ergeben sich Diffusionskoeffizienten $D_{\perp a/b}$ von $(8,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^7\text{Li}$ und $(8,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^6\text{Li}$ bei 293 K; für eine Temperatur von 313 K liegen sie bei $(1,51 \pm 0,19) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^7\text{Li}$ und bei $(1,32 \pm 0,16) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für ${}^6\text{Li}$. In beiden Experimenten stimmen die Diffusionskoeffizienten beider Isotope im Rahmen der Fehler überein. Diese Diffusionskoeffizienten liegen höher als die der korrodierten Proben mit $t \geq 8 \text{ d}$.

Das Profil der Probe CA0303, welche bei 323 K interkaliert wurde, zeigt eine große Abweichung von den anderen Experimenten; das Lithium ist tiefer in den Einkristall eingedrungen, der Lithium-Gehalt nimmt langsamer ab als bei den anderen Profilen. Dieses Profil konnte nicht mit der Fehlerfunktion ausgewertet werden und zeigt den Einfluss anderer Transportprozesse als bei intrakristalliner Diffusion. Wahrscheinlich wurde dieser Einkristall bei der Interkalation tiefgehend beschädigt. Dieses Experiment konnte nicht ausgewertet werden. Wegen der Probleme bei den Messungen konnte keine Temperaturabhängigkeit untersucht werden.

Auch bei Raumtemperatur wurden mehrere Profile aufgenommen. Das Profil der Probe Probe CA0106 für eine sechstägige Interkalation ist wegen Matrixeffekten und/oder der

Verdünnung so verändert, dass es keinen Fehlerfunktionsverlauf aufweist. Es lässt sich lediglich erkennen, dass bei langer Interkalationsdauer längere Profile erhalten werden, wie es bei einem diffusionsgesteuerten Prozess der Fall ist (Abbildung 7.23).

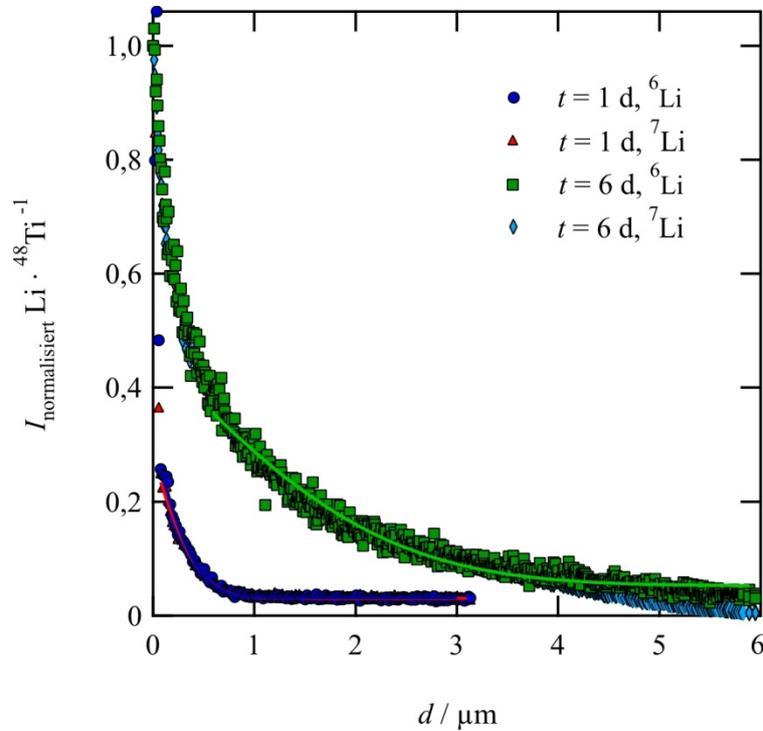


Abbildung 7.23: Normalisierte Intensität aufgetragen gegen die Eindringtiefe d in den Einkristall. Variation der Interkalationsdauer. Die Daten bei $t = 1$ d entsprechen denen aus Abbildung 7.22. Bei $t = 6$ d wurde in Zusammenhang mit dem Verdünnungseffekt ein stark von der Fehlerfunktion abweichendes Profil gefunden (Probe CA0101, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $t = 1$ d, Probe CA0106, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $t = 6$ d).

Die Lithium-Gehaltsprofile beider Isotope bei einer Interkalationsdauer von sechs Tagen weichen stark von dem Verlauf der Fehlerfunktion ab. Sie zeigen den Einfluss anderer Transportprozesse als bei vorwiegend intrakristalliner Diffusion. Wahrscheinlich wurde dieser Einkristall bei der Interkalation tiefgehend beschädigt. Dieses Experiment konnte nicht ausgewertet werden. Die Probe CA0106 zeigte jedoch keine Spuren von Korrosion auf (Abbildung 7.23).

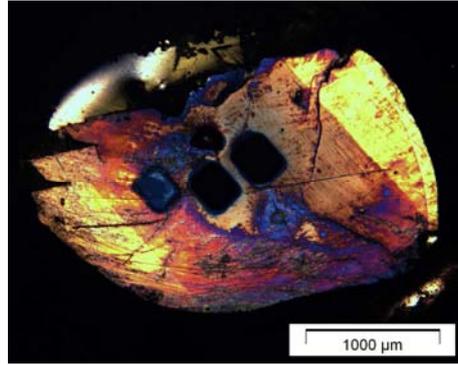


Abbildung 7.24: Goldbesputterte Probe nach der SIMS-Messung mit Messkratern (Probe CA0106, $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$, $t = 6 \text{ d}$).

Nicht auswertbare Profile wurden auch für die anderen Experimentreihen erhalten, vor allem für hohe BuLi-Konzentrationen und hohe Temperaturen. Alle Proben, die bei $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ interkaliert wurden, sind korrodiert, sodass keine Lithium-Gehaltsprofile erhalten wurden, die den Randbedingungen der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) entsprachen.

Aus den zwei erfolgreichen Experimenten lässt sich schließen, dass die Lithiumdiffusion senkrecht zur a/b -Ebene vier Größenordnungen geringer ist als die in der a/b -Ebene (Abbildung 7.25). Dieser Sachverhalt wurde in der Literatur vermutet [16].

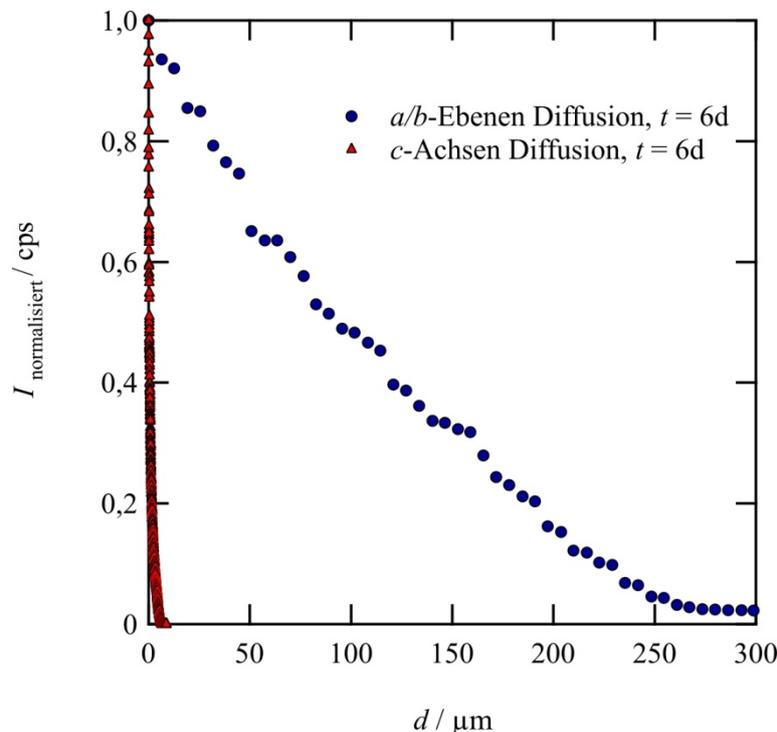


Abbildung 7.25: Normalisierte Intensität zweier Datenverläufe der Lithium-Interkalation in den unterschiedlichen Orientierungen des Einkristalls aufgetragen gegen den Ort. Die Experimente fanden bei identischer Interkalationsdauer ($t = 6 \text{ d}$) und BuLi-Konzentration ($c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) statt.

7.3 Betrachtung eines interkalierten Einkristalls mittels TEM

Im Rahmen des Aufenthaltes an der Montanuniversität Leoben in der Arbeitsgruppe MAYRHOFER und LEITNER wurde eine elektronentransparente Lamelle mittels FIB-REM hergestellt und anschließend im TEM betrachtet (Abbildung 7.26).

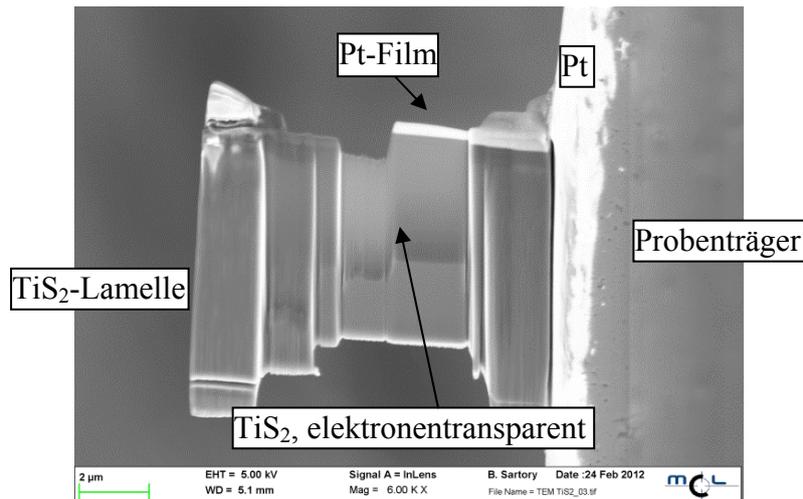


Abbildung 7.26: REM-Aufnahme einer elektronentransparenten TEM-Lamelle aus TiS_2 , welche mit Platin auf einen Kupfer-Träger befestigt. Oberhalb der Lamelle ist ein heller, schützender Platin-Film zu erkennen, der im linken Teil der Lamelle abgebrochen ist.

Es sollte erforscht werden, ob bei einer Lithium-interkalierten Probe Regionen zu beobachten sind, welche die theoretischen Berechnungen zur Bildung geordneter Strukturen bestätigen könnten. In TEM-Aufnahmen von CHERNS *et al.* (1983) [114] zu der Verbindung $\text{Li}_{0,5}\text{TiS}_2$ sind an einigen Stellen Veränderungen zu erkennen; ähnliche Regionen konnten auch in dieser Arbeit beobachtet werden. Es konnte keine vollständig interkalierte Probe mittels TEM und 3D-APT analysiert werden, da diese für eine Präparation zur TEM-Lamelle, wie in Abbildung 7.27 gezeigt, zu fragil gewesen ist. Die Schichten scheren bei der Präparation einer wenige Nanometer breiten Lamelle oder Spitze auseinander.

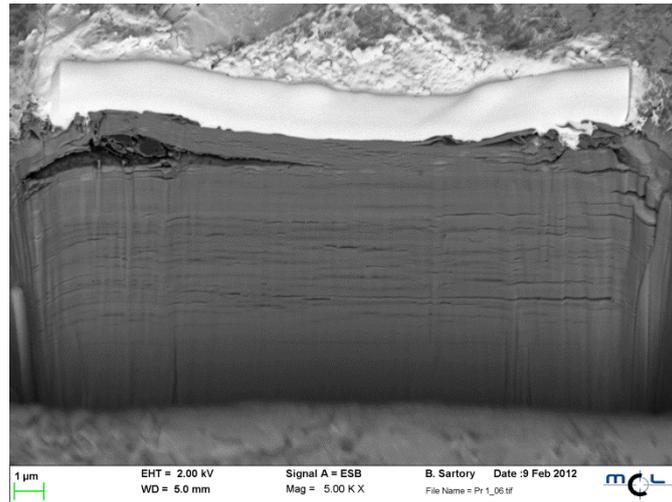


Abbildung 7.27: FIB-REM-Aufnahme des Inneren einer interkalierten Probe mit einer fluktuierenden Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,5<x>1}\text{TiS}_2$. Die Abbildung zeigt die beschädigten Schichten im Inneren des Einkristalls und einen vor Ga-Ionen schützenden Pt-Film auf der Oberfläche (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 323 \text{ K}$, ein Monat bei 313 K gelagert).

Daher wurde ein Einkristall ausgewählt, der homogen und mit geringerem Lithiumanteil interkaliert war ($\text{Li}_{0,2}\text{TiS}_2$). Die Lithiumverteilung schwankte laut LA-ICP-OES-Messungen um diesen Wert. Für TiS_2 -Einkristalle kann das Beugungsmuster der hexagonalen Struktur aufgenommen werden (Abbildung 7.28).

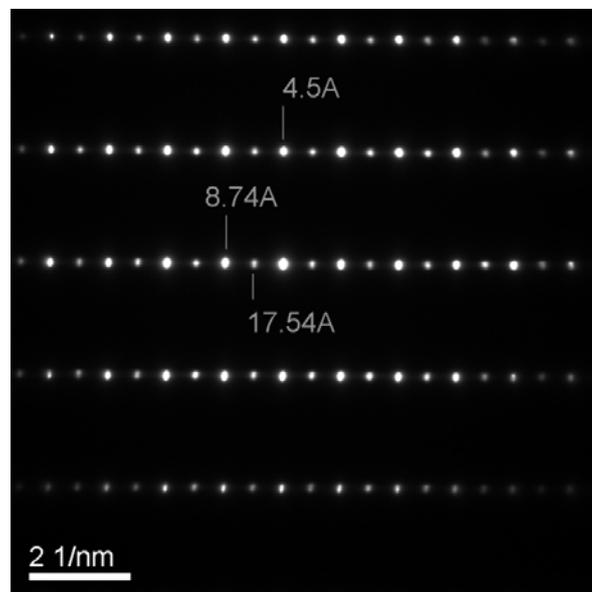


Abbildung 7.28: Beugungsmuster der hexagonalen Struktur des TiS_2 -Einkristalls entlang der Orientierung (110). Die einzelnen Schichten sind gut sichtbar, sie haben einen Abstand von $17,54 \cdot 3^{-1} = 5,85 \text{ \AA}$ zueinander. Dieser Wert entspricht dem einer interkalierten Probe von $\text{Li}_{0,15}\text{TiS}_2$ (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 2 \text{ d}$, $T = 323 \text{ K}$, ein Monat bei 313 K gelagert).

Mit diesem können die Abstände der Atome zueinander gemessen werden, wobei die

Abstände der Schichten zueinander mit dem dreifachen Abstand (17,54 Å) gemessen wurden, der Abstand der Schichten zueinander beträgt 5,85 Å. Mit Ausmessen des Mehrfachen des Abstandes wird die Messung genauer, da sich der Fehler mit größerer Messdistanz minimiert. Für einen TiS_2 -Einkristall beträgt die c -Achse 5,69 Å [115]. Er nimmt laut CLERK *et al.* (1997) für eine Verbindung von LiTiS_2 bis zu 0,4 Å zu, dieser Wert wurde mittels periodischen Hartree-Fock-Studien berechnet [116]. Laut DAHN *et al.* (1982), THOMPSON *et al.* (1981) und UCHIDA *et al.* (1987) weitet sich das System zu Beginn der Interkalation stark auf [69-71]. Ab einer Stöchiometrie von $\text{Li}_{0,5}\text{TiS}_2$ stagniert die Expansion [68]. Die Expansion dieser Probe beträgt laut Beugungsmuster 0,16 Å, dies entspricht laut dem von WANG *et al.* (1990) von allen Studien zusammengefassten Kurvenverlauf der Expansion gegen den stöchiometrischen Faktor einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,15}\text{TiS}_2$ [68].

Die TEM-Aufnahmen von Li_xTiS_2 zeigen einen gleichmäßigen Schichtabstand und keine Anzeichen von sogenannten *staging* Strukturen (Abbildung 7.29).

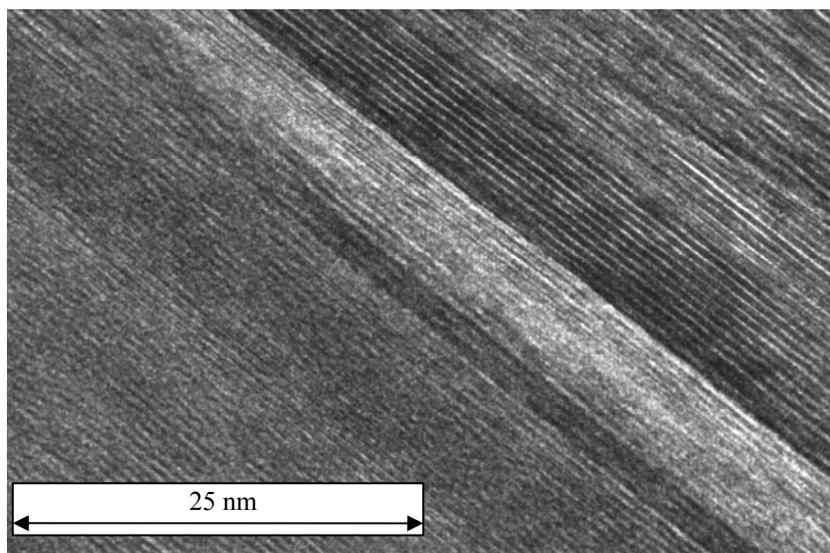


Abbildung 7.29: TEM-Aufnahme von Li_xTiS_2 . Eine regelmäßige Schädigung der Struktur ist auf diesem Bild nicht zu erkennen (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 2 \text{ d}$, $T = 323 \text{ K}$, einen Monat bei 313 K gelagert).

An manchen Stellen sind geweitete Bereiche zu beobachten (Pfeile in Abbildung 7.30). Diese Unregelmäßigkeiten sind keinesfalls ein Beweis für durch Lithium geweitete Strukturen; sie können ebenfalls von der Schädigung der Lamellenoberfläche durch die Gallium-Ionen herrühren.

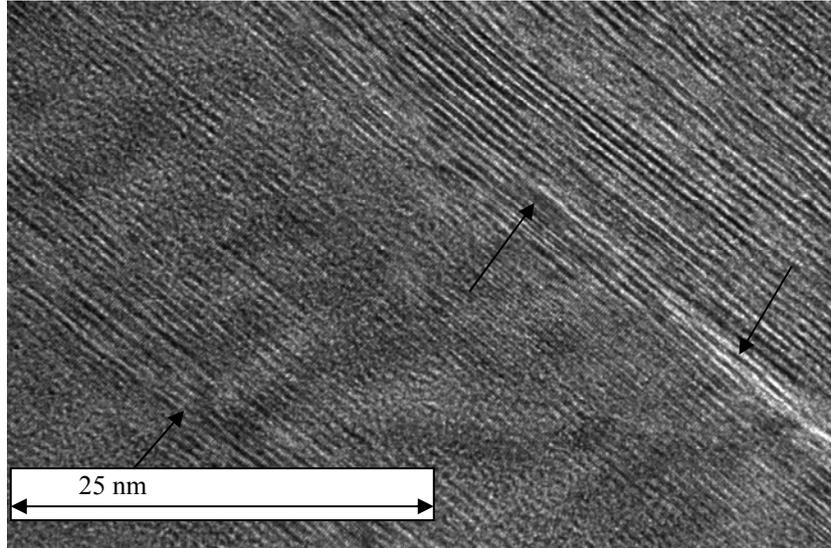


Abbildung 7.30: TEM-Aufnahme von Li_xTiS_2 mit sichtbaren Schädigungen der Struktur. (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 2 \text{ d}$, $T = 323 \text{ K}$, ein Monat bei 313 K gelagert).

Um eine regelmäßige Schädigung der Struktur nachzuweisen, wurde eine Fourier-Transformation durchgeführt (Abbildung 7.31). Die grauen Bereiche entsprechen den von dem regelmäßigen Gitter abweichenden Arealen.

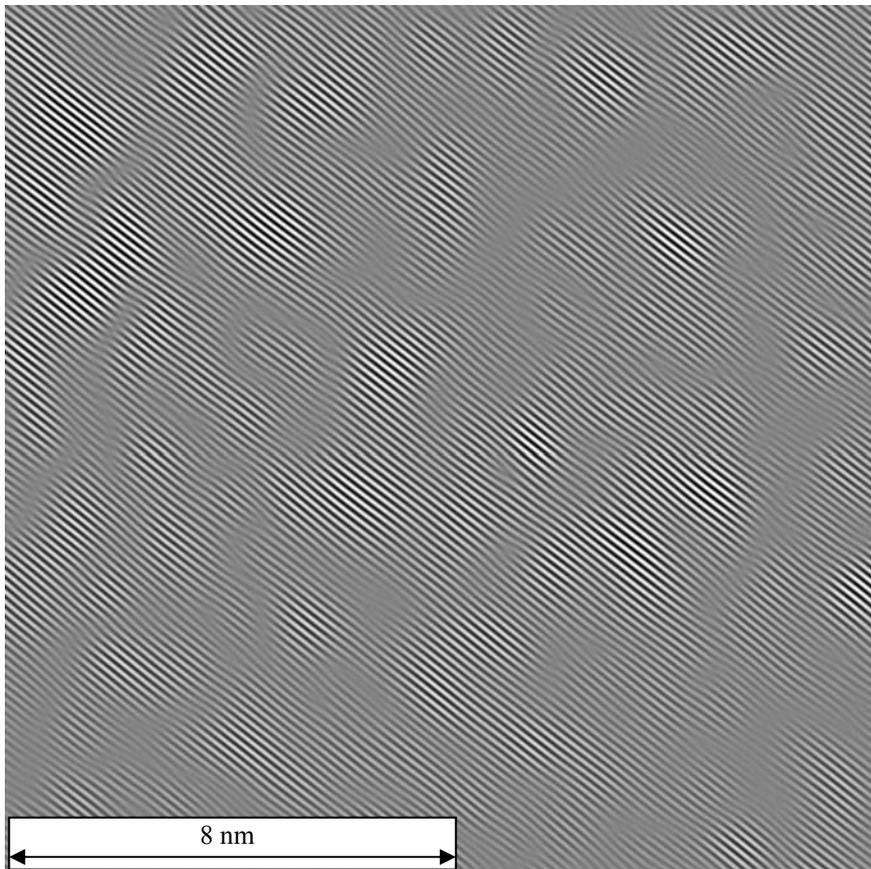


Abbildung 7.31: Aufnahme der Fourier-Transformation, um Störungen in dem TiS_2 -Gitter besser herauszustellen. Die grauen Bereiche sind die von dem Gitter abweichenden Areale, d.h. Unregelmäßigkeiten sind verdeutlicht.

Die Abweichungen können sowohl von Schädigungen der Oberfläche durch Gallium-Ionen sowie von Kristalldefekten herrühren. Unwahrscheinlicher ist es, dass sie die Anordnung von Lithium im Gitter wiedergeben.

7.4 Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in TiS_2

Die TiS_2 -Einkristalle wurden in der BuLi-Lösung je nach Versuchsbedingungen beschädigt, wobei Interkalationsdauer, Konzentration und Temperatur entscheidende Faktoren waren. Das Einbetten in Epoxidkleber bewirkte, dass mehr Einkristalle auswertbare Resultate lieferten.

Trotz der Korrosion blieb ein ausreichendes Zeitfenster für die Anpassung der Versuchsbedingungen, in denen Diffusion beobachtet werden konnte. Es ergaben sich unterschiedliche Datenverläufe für Messungen auf derselben Probe und aus diesen Lithium-Gehaltsprofile, die zu verschiedenen Diffusionskoeffizienten führten. Um die Methode der Laserablation zu verifizieren, wurde eine Probe mittels ToF-SIMS gemessen, die, verglichen mit den durch LA-ICP-OES erhaltenen Gehaltsprofilen, ähnlich hohe Abweichungen durch die Inhomogenität der Proben aufzeigte. Eine Überprüfung des Profilverlaufes durch EMPA-Messungen war nicht möglich.

Die Diffusion in den verschiedenen Orientierungen des Einkristalls ergab verschiedene Werte. Bei Raumtemperatur wurde aus Experimenten mit $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ein chemischer Diffusionskoeffizient in der a/b -Ebene von $(1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt. Dieser steigt nicht linear bis zu $(2,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bei $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ an. Die Konzentrationsabhängigkeit ergab sich nicht nur aus der besseren Verfügbarkeit des Lithiums an den Grenzflächen der Einkristalle, sondern ebenfalls aus der erhöhten Korrosion bei höherer BuLi-Konzentration.

Des Weiteren wurde ermittelt, dass die Werte des stöchiometrischen Faktors $x_{\text{S}}(\text{Li})$ an der Kante der TiS_2 -Einkristalle - aus Experimenten bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ - um die Verbindung $\text{Li}_{0,14}\text{TiS}_2$ schwankten; bei $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden höhere Werte für $x_{\text{S}}(\text{Li})$ erhalten, sie schwankten um eine Verbindung von $\text{Li}_{0,33}\text{TiS}_2$.

Darüber hinaus wurde der stöchiometrische Faktor $x_{\text{S}}(\text{Li})$ an der Kante des Kristalls ebenfalls auf Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Untersuchungen zeigten

steigende $x_S(\text{Li})$ -Werte mit steigenden Temperaturen. Bei $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ veränderte sich die Zusammensetzung von $\text{Li}_{\sim 0,25}\text{TiS}_2$ zu $\text{Li}_{\sim 0,8}\text{TiS}_2$. Bei $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ war diese Steigung deutlich geringer, die Zusammensetzung stieg von $\text{Li}_{\sim 0,1}\text{TiS}_2$ auf $\text{Li}_{\sim 0,2}\text{TiS}_2$.

Zur Bestimmung von Aktivierungsenergien wurden für die Diffusion in der a/b -Ebene Arrhenius-Beziehungen bei unterschiedlichen Konzentrationen der BuLi-Lösung ermittelt. Für sinkende Konzentrationen wurden in der a/b -Ebene steigende Aktivierungsenergien von $37 - 60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Ebenfalls wurde die Aktivierungsenergie der niedrigsten Diffusionskoeffizienten ermittelt, wobei diese für den Transportprozess gilt, der größtenteils chemische, intrakristalline Diffusion wiedergibt. Der Wert liegt mit $79 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vergleichsweise hoch. In der Literatur werden Werte für die Selbstdiffusion des Lithiums in TiS_2 von $17 - 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden [11-16].

Für die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene wurde bei Raumtemperatur und einer Verwendung von $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ein Diffusionskoeffizient von $D_{\perp a/b} = (8,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ für ^7Li und von $(8,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ für ^6Li berechnet. Damit ist die Diffusion parallel zur a/b -Ebene, wie bereits von FOLINSBEE *et al.* (1986) vermutet [16], vier Größenordnungen schneller als die senkrecht zu ihr. Eine Aktivierungsenergie der Diffusion senkrecht zu den Schichten konnte aufgrund der Korrosion der Oberfläche nicht berechnet werden.

Für die Selbstdiffusion, die aus Lithium-Isotopenaustauschexperimenten ermittelt wurde, ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(1,88 \pm 1,14) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt im Vergleich zu den Werten für eine BuLi-Konzentration $> 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, erhalten mit dem Verlauf der Arrhenius-Geraden, überein. Für die Selbstdiffusion lag die Konzentration des Bu^6Li bei $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Für die chemische Diffusion ergaben sich bei geringen Konzentrationen ($c_{\text{BuLi}} = 0,8 - 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) niedrigere Diffusionskoeffizienten. Bei hohen Konzentrationen der BuLi-Lösung hingegen wurden höhere Diffusionskoeffizienten als für die Selbstdiffusion berechnet. Der wichtigste Unterschied der chemischen und der Selbstdiffusion ist, dass das Einkristallgitter für die Selbstdiffusion bereits expandiert wurde, während für die chemische Diffusion in einem noch nicht geweiteten System untersucht wurde. Am Anfang kommt es bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,5}\text{TiS}_2$ zu einer starken Expansion des TiS_2 -Gitters. Bei höherer Zusammensetzung ($x > 0,5$) ändern sich die Gitterparameter der c -Achse kaum [32-35, 68].

Bei einem Lithium-Isotopenaustausch von einer flüssigen zur festen Phase musste garantiert sein, dass das Lithium von der einen in die andere Phase gelangt. Da ein Lithium-Isotopenaustausch stattfand, kann daraus abgeleitet werden, dass die Butylradikale, welche ihr Lithium an das Wirtsgitter abgegeben haben, nicht unbedingt miteinander reagierten; sie konnten sich ebenfalls reversibel mit einem Lithium-Ion aus dem TiS_2 -Einkristall rekombinieren. Die Konzentration der BuLi-Lösung war bei der Selbstdiffusion niedrig, sodass weniger Butylradikale zur Reaktion miteinander zur Verfügung standen. Es kann angenommen werden, dass bei der chemischen Interkalation mit geringen BuLi-Konzentrationen ebenfalls Butylradikale mit Lithium aus dem Kristallgitter reagierten. Bei der chemischen Interkalation in TiS_2 unter Verwendung $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ reagierten die Butylradikale wahrscheinlich häufiger mit einem interkalierten Lithium im Randbereich, als es bei hohen Konzentrationen der Fall war. Daher sollte der stöchiometrische Faktor für Lithium bei niedrigen BuLi-Konzentrationen am Rand geringer sein. Ersteres konnte aufgrund der häufig auftretenden Störungen nur für Experimente bei $c_{\text{BuLi}} = 1,6 - 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ beobachtet werden. Die Lithium-Gehaltsprofile waren bei Verwendung von $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ am kürzesten und bei Verwendung von $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ am längsten. Bei $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ reagierten die meisten entstandenen Butylradikale mit einem weiteren Butylradikal zu Oktan. Es wurden also viele Lithium-Ionen in kurzer Zeit in die Kristallkante interkaliert. Bei diesem Vorgang wurden Spannungen aufgebaut, weil die Lithium-Ionen den direkten Platz an der Kante nicht sofort freigaben. Dadurch korrodierte der Einkristall schneller, es entstehen Risse. Durch die Mikrofrakturen gelangt das Lithium weiter in den Einkristall hinein und somit ergibt die Messung einen längeren, profilartigen Gehaltsverlauf des Lithiums.

Isotopeneffekte konnten aufgrund des hohen Fehlers nicht beobachtet werden. Obwohl der größtmögliche Effekt mittels des Grahamschen Gesetzes $D_{6\text{Li}} \cdot D_{7\text{Li}}^{-1} = \sqrt{m_{7\text{Li}} \cdot m_{6\text{Li}}^{-1}}$ 8 % beträgt, konnte er weder mit ToF-SIMS, noch mit SIMS oder mit LA-ICP-MC-MS ermittelt werden. Ein Grund dafür ist, dass die minimal erhaltenen Fehler der ermittelten Werte bei 20 % liegen.

8 Lithium-Interkalation in Titan(IV)-selenid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Lithium-Interkalation des Systems TiSe_2 dargestellt.

8.1 Lithium-Interkalation des TiSe_2 parallel zur a/b -Ebene

8.1.1 Variation der Diffusionskoeffizienten in einer Probe

Einzelne TiSe_2 -Einkristalle waren, wie bereits in Kapitel 6 gezeigt, in ihrer Beschaffenheit voneinander unterschiedlich. Es ergaben sich für eine Probe pro untersuchter Laser-Ablationslinie mehrere Diffusionskoeffizienten, sowie unterschiedliche stöchiometrische Faktoren an der Kante desselben Einkristalls ($x_s(\text{Li})$). Dies ist u.a. mit der Lage des effektiven Nullpunktes der Angleichung mittels Gleichung 3.11 zu erklären. Der Übergang der korrodierten Kante zum weitgehend ungestörten Kristall ist – wie in Kapitel 6 beschrieben – häufig nicht klar definiert. Der Diffusionskoeffizient verändert sich bei einer Verschiebung des Nullpunktes um $50\ \mu\text{m}$ um 20 %. Anbetracht der bereits großen, erhaltenen Fehler der Diffusionskoeffizienten ist der Beitrag der Korrosion groß und wird in der Fehlerberechnung berücksichtigt. Oft ließ sich ein stöchiometrischer Anteil von 2 - 3 Lithium-Atomen pro Formeleinheit TiSe_2 an der Kante wiederfinden. Wenn dies der Fall war, waren die Kristallkanten häufig in einem solchen Maß korrodiert, dass Lithium am Einkristall auch absorbiert vorlag und die Expansion der Schichten schon weit vorangeschritten war. Für ein intaktes Kristallsystem ist es nicht möglich, mehr als ein Li-Ion pro Formeleinheit TiSe_2 aufzunehmen. Wenn die Kristallkante korrodiert, aber nicht zerfallen war, so ergab sich teilweise zu Beginn des Lithium-Gehaltsprofils ein Plateau mit homogenem Lithium-Gehalt (Abbildung 8.1).

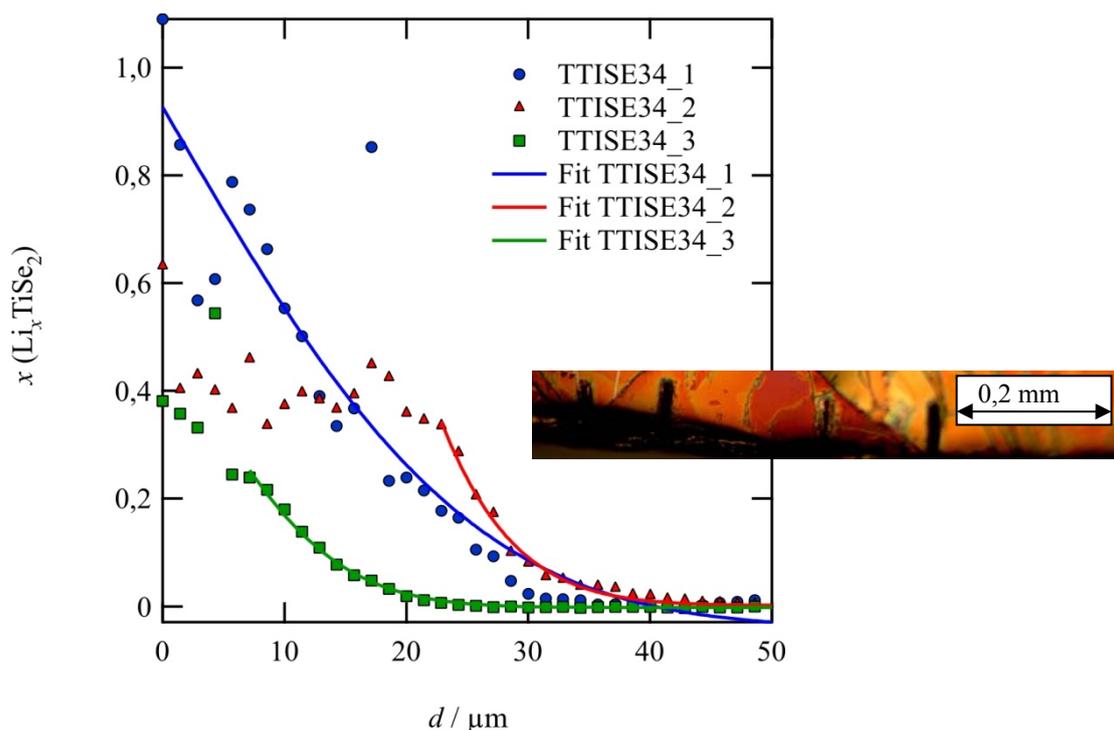


Abbildung 8.1: Stöchiometrischer Faktor x aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Unterschiedliche Profile wurden auf einer Probe erhalten. $x_S(\text{Li})$ ist pro Profil unterschiedlich ($0,4 < x_S(\text{Li}) < 1$). Die Profile sind alle zu kurz und teilweise gestört. Die Kristallkante, auf welcher diese aufgenommen wurden, ist mit abgebildet (TTISE34, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 20 \text{ d}$, $T = 259 \text{ K}$).

Die Profile aus Abbildung 8.1 sind alle zu kurz, um Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, da sie sich in ihrer Länge nicht wesentlich von der Größe des Laserstrahldurchmessers unterscheiden. Sie stellen Beispiele für ein misslungenes Experiment dar. TTISE34_2 ist weniger als reines Diffusionsprofil zu verstehen als ein Bereich, in welchem die Kante durch weitere Transportprozesse der Interkalation bis zu einem Grenzgehalt interkaliert und korrodiert wurde.

Gelungene Experimente ergeben längere Profile, die dem Verlauf der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) entsprechen (Abbildung 8.2).

Auf Probe TTISE22 wurden mehrere auswertbare Diffusionsprofile gemessen (Abbildung 8.2). Die Probe wurde mit einem kleinen Durchmesser des Laserspots gemessen ($\varnothing = 15 \mu\text{m}$). Ebenfalls befand sich das Maximum des Lithium-Signals dort, wo der Laserstrahl bereits zu 75 % die Probe verlassen hatte. Wegen dieser Gründe war ein Abflachen der Profile gegen $d = 0 \mu\text{m}$ nicht zu beobachten. Allerdings variieren die verschiedenen Diffusionskoeffizienten, erhalten aus den Angleichungen der unterschiedlichen Lithium-Gehaltsprofile der Probe TTISE22, um den Faktor 5 (Tabelle 8.1). Dies deutet auf teilweise gestörte Profile und/oder lokal unterschiedliche

Randbedingungen hin. Bereits für eine Probe wurden solch große Variationen der Kenndaten der Diffusion gefunden. Dadurch wird deutlich, dass die im Folgenden dargestellten Abhängigkeiten mit großen Standardabweichungen ermittelt wurden.

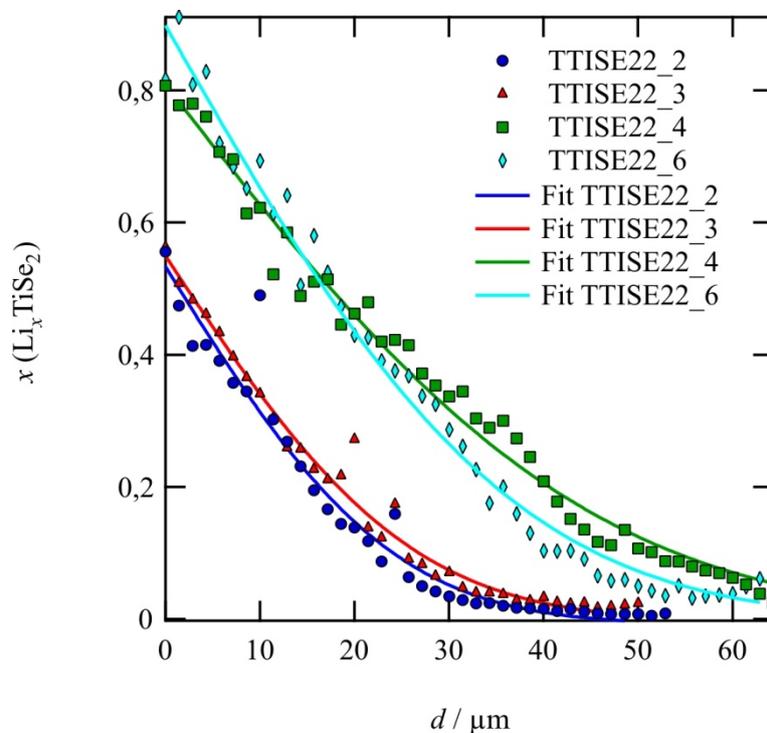


Abbildung 8.2: Der stöchiometrische Faktor x aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Gezeigt sind vier unterschiedliche Profile, die auf einer Probe aufgenommen wurden (TTISE22, eingeklebt, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 11 \text{ d}$, $T = 242 \text{ K}$).

Tabelle 8.1: unterschiedliche Diffusionskoeffizienten und stöchiometrische Faktoren für Li an der Kante auf demselben TiSe_2 -Einkristall (TTISE22, eingeklebt, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 11 \text{ d}$, $T = 242 \text{ K}$).

Profil	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$x_{\text{s}}(\text{Li})$
TTISE22_2	$(1,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-16}$	0,53
TTISE22_3	$(2,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-16}$	0,55
TTISE22_4	$(8,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-16}$	0,79
TTISE22_6	$(5,3 \pm 1,7) \cdot 10^{-16}$	0,89

8.1.2 Variation der Interkalationsdauer

Die Abhängigkeit der Diffusivität und des stöchiometrischen Faktors x von der Zeit wurde für die Lithium-Interkalation in TiSe_2 mit der a/b -Ebene bei Raumtemperatur

untersucht. Die Temperatur schwankte während der Versuche zwischen 293 und 297 K. Mit Werten von Dicke- und Wiegemessungen konnte die prozentuale Gewichts- und Diczunahme bei nicht eingeklebten, viereckigen Proben erhalten werden. Die Werte lassen eine eindeutige Abhängigkeit der Interkalationsdauer und der Lithiumeinlagerung feststellen (Abbildung 8.3) und sind ein weiteres Beispiel für die starke Beschädigung des TiSe_2 durch die Interkalation. Für die Fehlerberechnung wurde für das Gewicht ein Fehler von 0,1 mg angenommen und für das Ermitteln der Expansion ein Fehler von 0,1 mm, obwohl die Fehlerangaben der Gerätehersteller bei $1 \mu\text{g}$ und $1 \mu\text{m}$ liegen. Während der Interkalation trennten sich teilweise kleinere Einheiten des Einkristalls ab, sodass Gewicht und Dicke verfälscht werden konnten. Ebenfalls sind die verschiedenen Stellen auf einem Einkristall nicht gleich expandiert, daher wurde der Fehler der Dicke höher als die Angaben der Gerätehersteller angenommen.

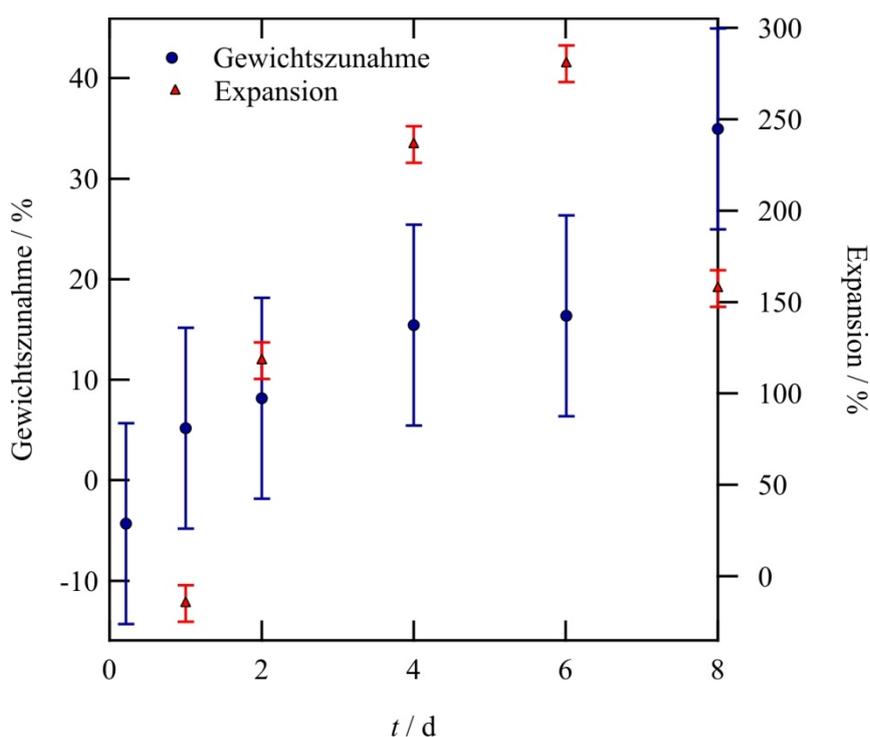


Abbildung 8.3: Abhängigkeit der Interkalationsdauer von Gewicht und Expansion von interkalierten, in Vierecke geschnittenen Einkristallen (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 0,2 - 8 \text{ d}$, $T = 293 - 296 \text{ K}$).

Der beschriebene Kurvenverlauf in Abbildung 8.3 von Gewicht und Expansion mit der Interkalationsdauer ist degressiv und folgt dem Verlauf einer Sättigungskurve. Ein Datenpunkt zeigt eine negative Expansion, ein anderer eine negative Gewichts- und Diczunahme, was darauf hindeutet, dass sich Bereiche des Einkristalls abgelöst haben. Die hohen

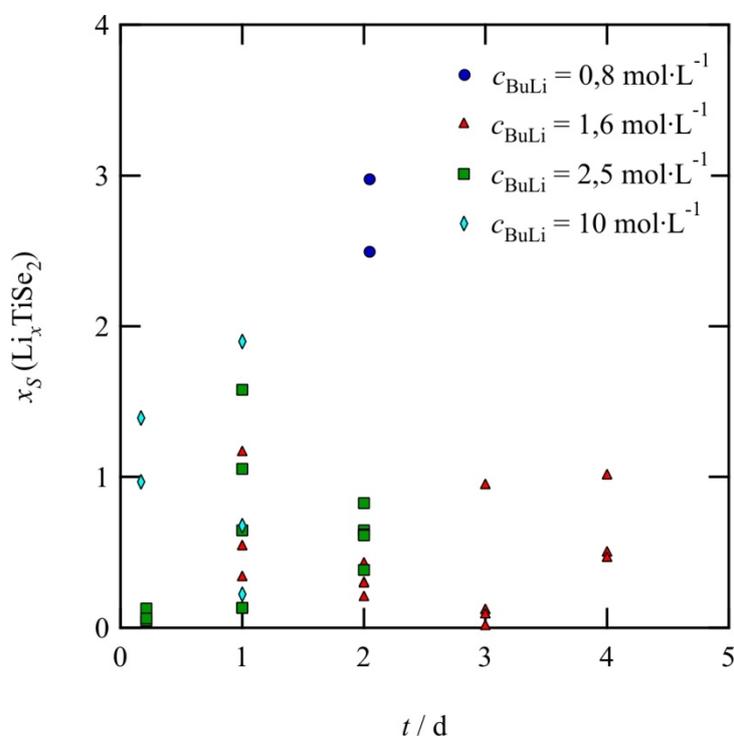
Schwankungen der Expansion sind dadurch zu erklären, dass die Kristalle nicht an identischen Positionen vor und nach den Interkalationsexperimenten gemessen wurden. Die Betrachtung der Aufnahme des Lithiums auf diese Weise zeigt, dass nicht nur Interkalationsprozesse beobachtet wurden. Lithium ist mit einer atomaren Masse von $6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr leicht und mit einem Atomradius von 157 pm [95] sehr klein, es sollte - wie bei allen anderen betrachteten Kristallsystemen - nicht möglich sein, durch Wäge- und Dickemessungen Abhängigkeiten mit der Interkalationsdauer zu erhalten. Die erhaltenen Werte für die Gewichtszunahme sind hoch. Sie zeigen, dass ein TiSe_2 -Einkristall bei einer Gewichtszunahme von 35% pro TiSe_2 -Einheit nicht nur Li interkaliert - dies entspräche 10 Lithium-Ionen pro TiSe_2 -Einheit - sondern möglicherweise auch Lösungsmittel aufnehmen kann. Die in Frage kommenden Lösungsmittel sind Hexan und Ethanol vom Interkalations- und Reinigungsprozess. Wenn der letzte Wert aus Abbildung 8.3 als ein Ausreißer verstanden wird, bei dem womöglich besonders viel Lösungsmittel aufgenommen wurde, so blieben mit einer Gewichtszunahme von 17% immer noch 5 Lithium-Ionen pro TiSe_2 -Einheit. In der Literatur ist eine solche Verbindung nicht beschrieben, die maximale Zusammensetzung für Li_xTiSe_2 in der Literatur wird von SCHELLENBERGER *et al.* (1995) mit $x \gg 0,6$ bezeichnet, was in diesem Fall $x > 1$ bedeutet [117]. Die Einkristalle werden mit langer Interkalationsdauer extrem beschädigt. Der Einkristall $2.5\text{TiSe}8\text{d}.1$ bei $t = 8 \text{ d}$ wurde in Kapitel 6 als REM-Aufnahme gezeigt. Lithium liegt in Rissen und Spalten möglicherweise als LiOH absorbiert vor, dies zeigte ein leichter weißer Belag an der Kristallkante an. Bezeichnend ist ebenfalls, dass bei einer Analyse mittels Laser-Ablation nur von dem Einkristall $2.5\text{TiSe}1\text{d}.1$ bei $t = 1 \text{ d}$ noch Lithium-Gehaltsprofile erhalten werden konnten. Für beide Profile wurde ebenfalls der Wert des stöchiometrischen Faktors $x_s(\text{Li})$ an der Kante des Kristalls ermittelt, dieser liegt bei $0,13$. Andere Proben bei gleichen Versuchsbedingungen ($c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$) ergaben allerdings für $x_s(\text{Li})$ einen sehr hohen Wert von $1,57$. Dies zeigt wiederholt, wie abhängig die Messungen vom gewählten Ort für die Analyse auf der Probe und wie heterogen die Kristallbeschaffenheit waren. Die Laserablations-Messungen werden mittels hochauflösender Kamera verfolgt. Ein stark geschädigter Ort auf dem Kristall wurde nur beispielhaft gemessen, ansonsten nicht angesteuert. Alle Werte der Abbildung 8.3 sind in Tabelle 8.2 wiedergegeben.

Tabelle 8.2: Werte der Lithium-Interkalationsdauer, Expansion und Gewichtszunahme erhalten mit viereckig geschnittenen, nicht eingeklebten TiSe_2 -Einkristallen ($c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$).

Probenname	t / d	Expansion / %	Gewichtszunahme / %
2.5TiSe5h	0,21	---	-4,31
2.5TiSe1d	1,00	-14,91	5,18
2.5TiSe2d	2,00	117,93	8,14
2.5TiSe4d	4,00	236,23	15,44
2.5TiSe6d	6,01	280,42	16,35
2.5TiSe8d	8,00	157,34	34,94

Die Werte zur Expansion und Gewichtszunahme verdeutlichen, dass hohe Werte für x und für den Diffusionskoeffizienten nur scheinbare Diffusion wiedergeben. Nur die niedrigsten Werte geben vorwiegend intrakristalline Diffusion wieder.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Zeit-Abhängigkeit des Li-Gehaltes an der Kante des Kristalls untersucht, der Lithium-Gehalt wurde - wie für TiS_2 auch - durch die Einpunktkalibration mittels des synthetisierten Standards erhalten (Abbildung 8.4).

**Abbildung 8.4:** Der stöchiometrische Faktor $x_s(\text{Li})$, aufgetragen gegen die Interkalationsdauer bei unterschiedlichen Konzentrationen. Für die Werte von $x_s(\text{Li})$ wurden 5 Proben von nichteingebetteten Vierecken berücksichtigt und 11 Proben von eingebetteten Einkristallen. Die abweichenden Werte für $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 2 \text{ d}$ wurden mit einer eingebetteten Proben erhalten.

Der Beginn eines angeglichenen Profils wird durch den stöchiometrischen Faktor $x_S(\text{Li})$ gekennzeichnet. Bezeichnend für das System TiSe_2 ist es, dass die Experimente nicht länger als vier Tage dauern durften, um auswertbare Profile zu erhalten, andernfalls waren die Proben stark korrodiert. Die meisten Experimente gelangen in einer Zeitspanne von fünf Stunden bis 2 Tagen. Eine Zunahme des Gehaltes an Li an der Kante des Kristalls mit der Zeit konnte nicht beobachtet werden. Es kann kein Trend angegeben werden, der eine Aussage zuließe, wie viel Lithium sich pro Formeleinheit TiSe_2 wiederfinden lässt.

Der stöchiometrische Faktor des Li an der Kante der Einkristalle $x_S(\text{Li})$ streut über einen großen Bereich (Abbildung 8.4). Für hohe Konzentrationen der BuLi-Lösung wurden nur Diffusionskoeffizienten bei geringer Interkalationsdauer erhalten; eine längere Interkalationsdauer führte nur bei niedriger BuLi-Konzentration zu Profilen, die die Bedingungen der Fehlerfunktion erfüllen. Dies bestätigt eine zunehmende Korrosion mit zunehmender Konzentration der BuLi-Lösung. Die meisten Diffusionsprofile, die mit $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erhalten wurden, waren zu kurz, um im Rahmen eines vertretbaren Fehlers aufgetragen zu werden. So sind nur zwei, nach oben abweichende Werte für $x_S(\text{Li})$ erhalten worden. Sie geben durch Korrosion gestörte Werte wieder.

Die Diffusionskoeffizienten der gleichen Experimentreihe sind sich im Rahmen der Fehler - wie für einen diffusiongesteuerten Prozess üblich - bei unterschiedlicher Interkalationsdauer ähnlich (Abbildung 8.5).

Für die Abhängigkeit der Konzentration von der Interkalationsdauer ist ein schwacher Trend sichtbar: für hohe Konzentrationen werden etwas höhere, scheinbare Diffusionskoeffizienten erhalten. Bei längerer Interkalationsdauer wurden keine effektiven Diffusionskoeffizienten für hohe BuLi-Konzentrationen erhalten, da die gesamten Proben stark korrodiert waren. Höhere, effektive Diffusionskoeffizienten zeigen wahrscheinlich durch Spalten und Stufenversetzungen verfälschte Diffusion auf. Die langsamste, vorwiegend intrakristalline Diffusion wird in wenig gestörten Einkristallen erhalten. Bei Berücksichtigung der vier niedrigsten Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus einer Mittelung ein Wert von $(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der Fehler entspricht der Standardabweichung der verschiedenen Diffusionskoeffizienten zueinander.

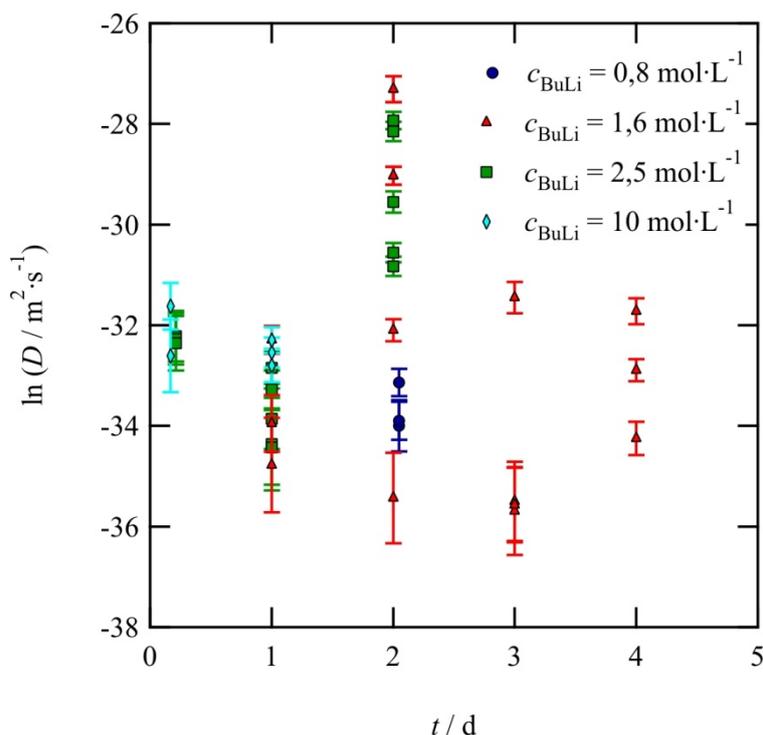


Abbildung 8.5: Logarithmierte Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen die Interkalationsdauer t bei unterschiedlichen Konzentrationen der BuLi-Lösung und bei Raumtemperatur ($293\text{K} \leq T \leq 296\text{K}$). Die Fehler wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt. Für die Werte von $\ln D$ wurden 5 Proben von nichteingebetteten Vierecken berücksichtigt und 11 Proben von eingebetteten Einkristallen. Die nach oben abweichenden Werte bei $t = 2\text{ d}$ wurden mit zwei eingebetteten Proben erhalten.

Mit diesem Diffusionskoeffizient ergibt sich, dass ein $2 \times 2\text{ mm}$ großer Einkristall in 171 Jahren voll interkaliert ist, wenn das Kriterium $\sqrt{4Dt} = 2\text{ mm}$ ist. Das wäre realistisch nicht zu beobachten, da der Einkristall nach ungefähr 10 Tagen zerfallen wäre.

Bei einer Auftragung der mittleren Diffusionskoeffizienten gegen die unterschiedlichen Konzentrationen der BuLi-Lösung ergibt sich, dass Werte für höhere BuLi-Konzentrationen höhere Diffusionskoeffizienten ergeben. Dies ist im Rahmen der erhaltenen Standardabweichungen grob sichtbar (Abbildung 8.6).

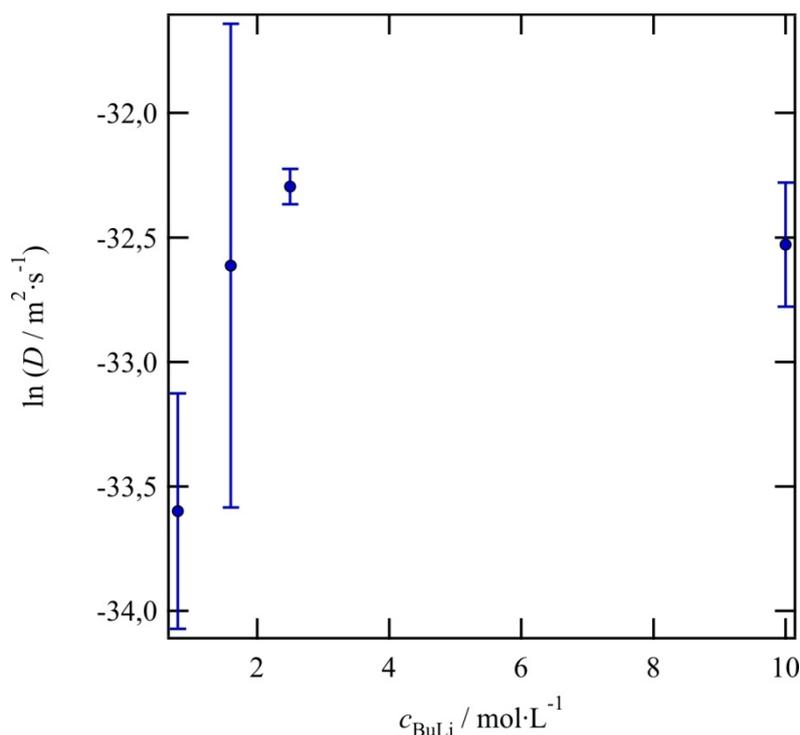


Abbildung 8.6: Mittlere Diffusionskoeffizienten, bei Raumtemperatur erhalten, aufgetragen gegen die Konzentration der BuLi-Lösung. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung.

Für die Mittelung der Diffusionskoeffizienten wurden alle ermittelten Diffusionskoeffizienten berücksichtigt, auch die nach oben hin abweichenden Werte. Dies zeigt sich in der großen erhaltenen Standardabweichung der einzelnen Datenpunkte. Je geringer die Konzentration der BuLi-Lösung, desto mehr Diffusionskoeffizienten konnten ermittelt werden, die intrakristalline Diffusion wiedergeben, da die Proben geringfügiger korrodiert waren. Da sie dennoch teilweise von Korrosion betroffen waren, ergeben sich für geringe BuLi-Konzentrationen höhere Standardabweichungen. Je höher die BuLi-Konzentration in den Experimenten war, desto stärker sind die Kristalle von Korrosion beeinflusst. Dies zeigt sich an den höheren, effektiven Diffusionskoeffizienten für höhere BuLi-Konzentrationen.

8.1.3 Variation der Temperatur

Für die Experimentreihe mit einer Variation der Temperatur bei verschiedenen BuLi-Konzentrationen wurden Experimente zwischen 242 K und 323 K durchgeführt. Die Dauer der Experimente wurde so gewählt, dass die Lithium-Gehaltsprofile möglichst lang und die Korrosion der Proben gering waren. Das heißt, dass die Interkalationsdauer bei tiefer Temperatur lang (bis zu 30 d) und bei hoher Temperatur kurz (ab 5 h) war.

Der stöchiometrische Anteil des Lithiums $x_S(\text{Li})$ pro Formeleinheit TiSe_2 ergab keine Korrelation mit der Temperatur. Dies wurde in zwei verschiedenen Experimentreihen gezeigt. Einmal wurde durch Bestimmen des Gewichts und Ausmessen der Expansion von nicht eingebetteten, in Vierecke geschnittenen Einkristallen der gesamte stöchiometrische Faktor x der Probe ermittelt. Des Weiteren wurde der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ an der Kante eingebetteter Einkristalle im Zusammenhang mit der Temperatur betrachtet. Eine Abhängigkeit mit der Temperatur ist in beiden Fällen nicht sichtbar (Abbildungen 8.7 und 8.8).

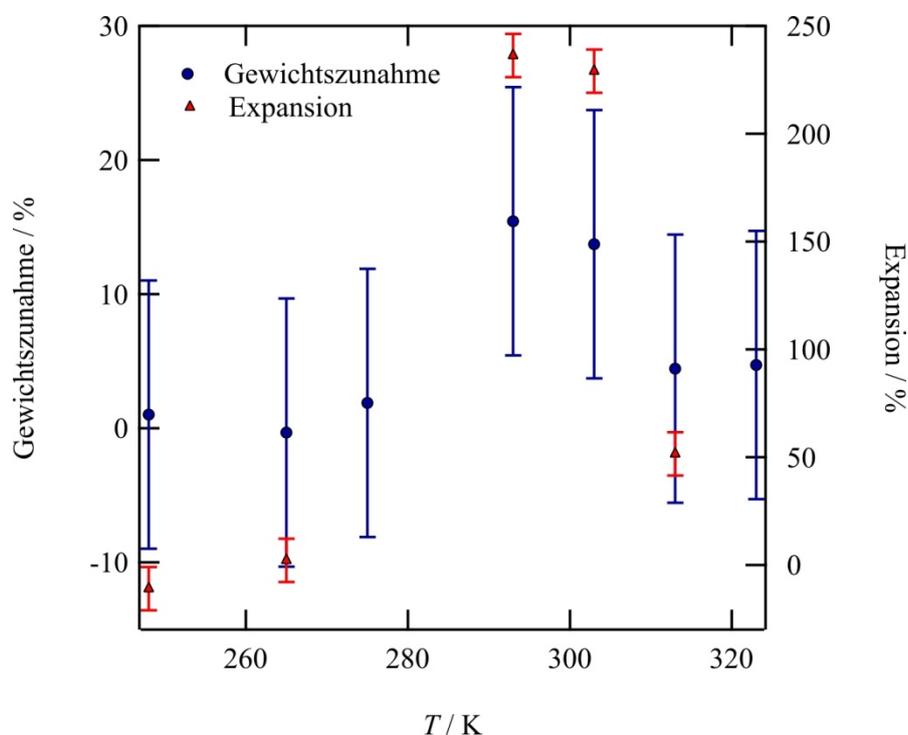


Abbildung 8.7: Gewichtszunahme und Expansion der Schichten, aufgetragen gegen die Temperatur. Die Fehler wurden mit $\pm 0,1$ mg und $\pm 0,1$ mm berechnet. Die Einkristalle, interkaliert bei 275 K und 323 K, zerfielen in mehrere Teile, die noch gewogen werden konnten, aber nicht mehr ausgemessen.

Die Gewichtszunahme und Expansion der Einkristalle, inklusive der dazugehörigen Fehlerberechnungen, wurden wie in Kapitel 8.1.2 beschrieben ermittelt. Ein Datenpunkt zeigt eine negative Expansion an, was darauf hindeutet, dass sich Teile des Einkristalls abgelöst haben. Die hohen Schwankungen der Expansion sind dadurch zu erklären, dass die Kristalle nicht an identischen Positionen vor und nach den Interkalationsexperimenten gemessen wurden.

Die Werte für $x_S(\text{Li})$, aufgetragen gegen die Temperatur, schwanken stark (Abbildung 8.8).

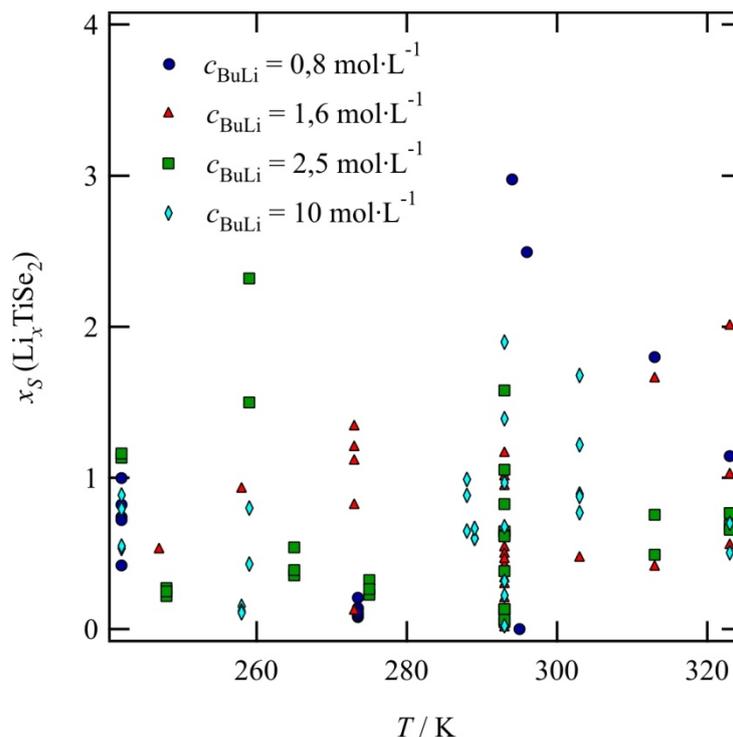


Abbildung 8.8: Der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ des Lithiums an der Kante des Einkristalls ($d = 0 \mu\text{m}$), aufgetragen gegen die Temperatur. Durch Korrosion kann nur die scheinbare Kante angegeben werden. Die Werte wurden aus Experimenten mit unterschiedlicher BuLi-Konzentration erhalten.

Eine Konzentrationsabhängigkeit lässt sich auch hier nicht beobachten, die Interkalation verhält sich bei allen Konzentrationen der BuLi-Lösung ähnlich gestört (Abbildung 8.8). Die extrapolierten Werte sind häufig unter der fehlerhaften Annahme entstanden, dass das Profil bis zur Kante durch intrakristalline Diffusion gesteuert ist. Deswegen sind die $x_S(\text{Li})$ -Werte aufgrund starker Korrosion der Kristalle weniger aussagekräftig als die Profile für sich. Wenn diese direkt miteinander verglichen werden, so ergibt sich deutlich, dass die Temperatur ein Ausschlag gebender Faktor über den Lithium-Gehalt der Probe ist (Abbildung 8.9).

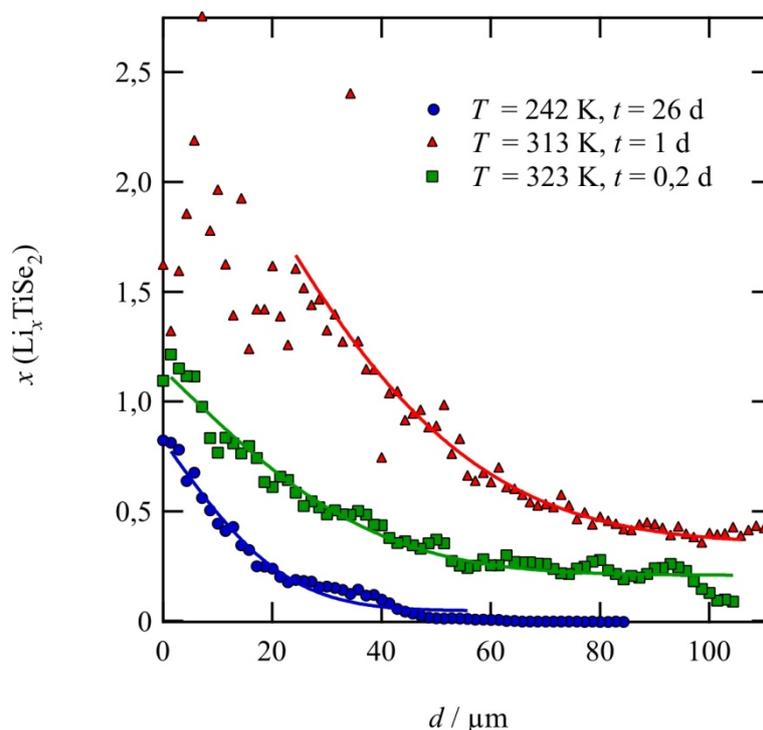


Abbildung 8.9: Diffusionsprofile, erhalten bei unterschiedlicher Interkalationsdauer und Temperatur. Alle Profile wurden mit der gleichen Konzentration der BuLi-Lösung erhalten (Versuche TTISE50, TTISE55 und TTISE56, $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Bei höheren Temperaturen wird meistens mehr Lithium pro Formeleinheit TiSe_2 eingelagert als bei tiefen Temperaturen (Abbildung 8.9), auch wenn sich die Werte für $x_{\text{S}}(\text{Li})$ an der Kristallkante sehr ähnlich sind. Die ausgewählten Profile belegen diesen Trend, es gab jedoch auch davon abweichende Profile. Des Weiteren sind die Profile in ihrem Verlauf teilweise gestört, kleine unregelmäßige Abweichungen mit dem Verlauf der Angleichung mit der Fehlerfunktion sind sichtbar. Ideale Datenverläufe ohne geringe Abweichungen wurden selten erhalten.

Werden die unterschiedlichen logarithmierten Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, ergibt sich ein sinkender Verlauf der Datenpunkte. Dies spricht für einen thermisch aktivierten Prozess, sodass mit Gleichung 3.13 eine Arrhenius-Beziehung aufgestellt werden kann (Abbildung 8.10).

Die Daten der Diffusionskoeffizienten streuen für alle BuLi-Konzentrationen über einen großen Bereich. Deswegen wurden alle niedrigen Diffusionskoeffizienten gefittet, welche - wie bereits erläutert - vorwiegend intrakristalline Diffusion wiedergeben. Die Parameter der Arrhenius-Beziehung sind in Tabelle 8.3 gelistet.

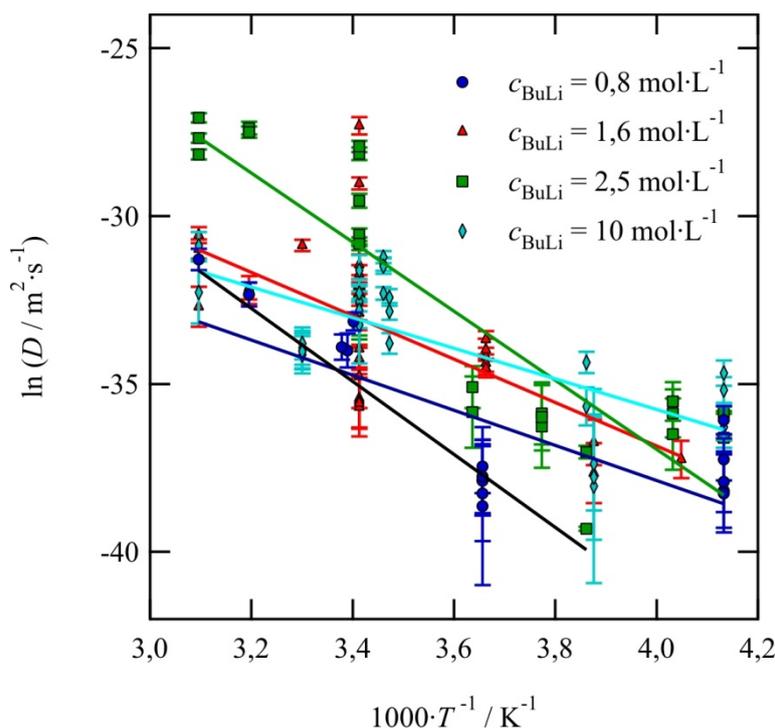


Abbildung 8.10: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Die der jeweiligen BuLi-Konzentration entsprechenden farbigen Linien geben die Arrhenius-Geraden wieder. Die schwarze Linie ergibt sich aus der iterativen Anpassung aller niedrigen Diffusionskoeffizienten.

Die erhaltenen Daten der Aktivierungsenergie streuen von $37,7$ bis $78,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über einen großen Bereich für alle Konzentrationen ohne erkennbaren Trend, was ein weiterer Beleg für die geringe Qualität der erhaltenen Datenpunkte aufgrund starker Korrosion ist. Die Aktivierungsenergie von $90,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, berechnet aus allen niedrigen Diffusionskoeffizienten liegt wesentlich höher als die anderen ermittelten Aktivierungsenergien für verschiedene Konzentrationen der BuLi-Lösung.

Tabelle 8.3: Arrhenius Parameter für die Lithium Diffusion in TiSe_2 -Einkristalle

$c_{\text{BuLi}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	T -Bereich / K	$\ln(D_0 / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,8	242-323	$-17,9 \pm 4,6$	$43,5 \pm 10,3$
1,6	247-323	$-11,0 \pm 5,6$	$53,6 \pm 13,1$
2,5	242-323	$0,7 \pm 4,0$	$78,5 \pm 9,1$
10	242-323	$-17,7 \pm 3,0$	$37,7 \pm 7,0$
---*	258-323	$2,0 \pm 1,7$	$90,4 \pm 4,2$

*Anpassung aller niedrigen Diffusionskoeffizienten.

8.1.4 Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion

Die Li-Selbstdiffusion wurde mittels Isotopenaustauschexperimenten untersucht (s. Kapitel 5.5 und 5.12.2). Aufgrund der beschriebenen Probleme durch die Korrosion war es schwierig, einen Isotopenaustausch des Lithiums in dem System TiSe_2 durchzuführen. Zuerst musste ein Einkristall mit Bu^7Li homogen interkaliert werden. Wurde die Zeitspanne zu lang gewählt, wurde der TiSe_2 -Einkristall beschädigt, doch die intrakristalline Diffusion ist langsam und benötigt die maximal mögliche Zeit. Von sechzehn Isotopenaustausch-Versuchen wurden drei Austauschprofile aus zwei Experimenten erhalten, die nur soweit gestört waren, dass sie noch die Randbedingungen für eine Angleichung mit der Fehlerfunktion erfüllten. Aus diesen wurden Diffusionskoeffizienten berechnet.

Oft wurde gestörte Li-Einlagerung in den Einkristall beobachtet. Es ergibt sich dann zwar ein Austausch, aber kein Kurvenverlauf, der Randbedingungen für den Fit mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) entspricht (Abbildung 8.11).

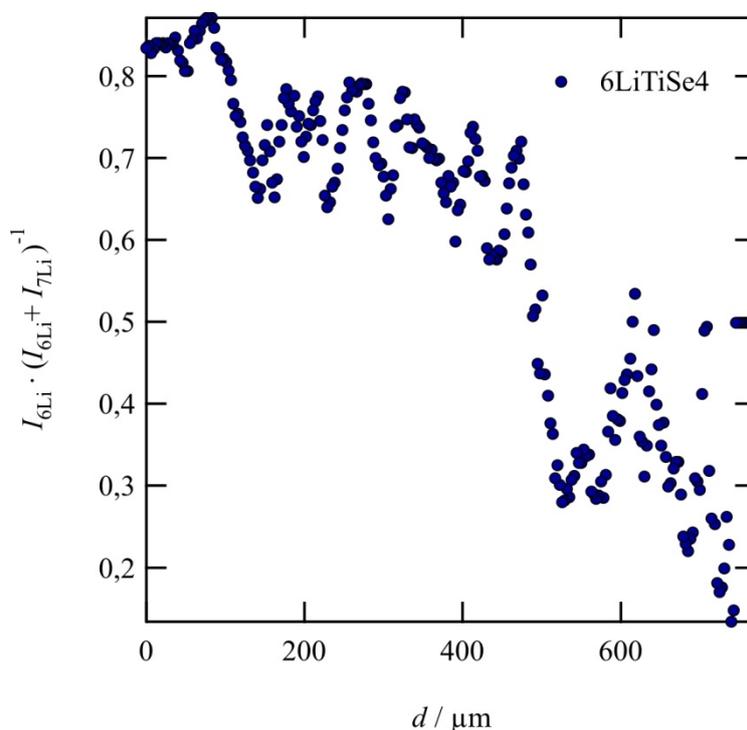


Abbildung 8.11: Anteil der Signale $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$, aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Inhomogener Austausch der Lithiumisotope und Hineinlaufen der Bu^6Li -Lösung in den interkalierten Einkristall TiSe_2 (Probe $6\text{LiTiSe}04$, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 394 \text{ K}$).

Das Li-Signal zeigt eine starke Oszillation des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ (Abbildung 8.11). Diese Inhomogenität der Li-Verteilung im TiSe_2 -Gitter kann unterschiedliche Ursachen

haben: sie könnten durch Störungen im Einkristall entstehen oder durch inselartige-Strukturen (s. Kapitel 3.2.3). Ersteres ist wahrscheinlicher, da inselartige Strukturen einer Li-Einlagerung mittels Laser-Ablation nicht aufgelöst werden können, wenn sie nicht mindestens 20 μm groß sind und Korrosion vielfach beobachtet wurde. Es war in keiner Probe nur ein Isotopenaustausch zu beobachten, sondern auch immer eine überwiegende, überlagerte Interkalation (Abbildung 8.12). Dies ist vor allem an dem sinkenden Verlauf der Datenpunkte sichtbar, welche die Summe beider Lithium-Isotope wiedergeben.

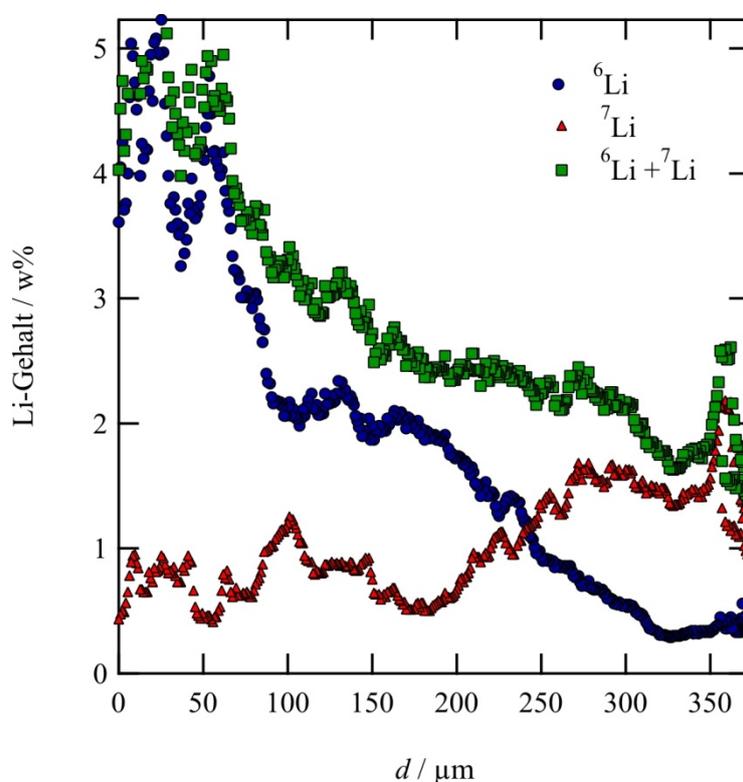


Abbildung 8.12: Lithium-Gehalt, aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Austausch der Lithiumisotope und fortgesetzte Interkalation des Einkristalls (Probe 6LiTiSe_8 , Profil 1, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

An der Kante des Einkristalls ($d = 0 \mu\text{m}$) befindet sich wenig ^7Li ($\sim 0,8 \text{ w}\%$) und viel ^6Li ($\sim 4,5 \text{ w}\%$). Das ^7Li kommt im Innern des Einkristalls häufiger vor. $3,3 \text{ w}\%$ Lithium entsprechen einer Zusammensetzung von LiTiSe_2 . An der direkten Kante wird durch Korrosion und fortschreitende Interkalation eine höhere Belegung mit Li gefunden. Im Inneren des Einkristalls ist eine um $\text{Li}_{0,7}\text{TiSe}_2$ schwankende Zusammensetzung zu finden. Mit diesem Austausch ergibt sich folgendes Bild für den Anteil der Signale $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$; Profil 1 entspricht dem in Abbildung 8.13 gezeigten, gleichnamigen Austausch, Profil 2 findet sich an einer anderen Stelle des Einkristalls und gilt als nicht

auszuwertender Kurvenverlauf.

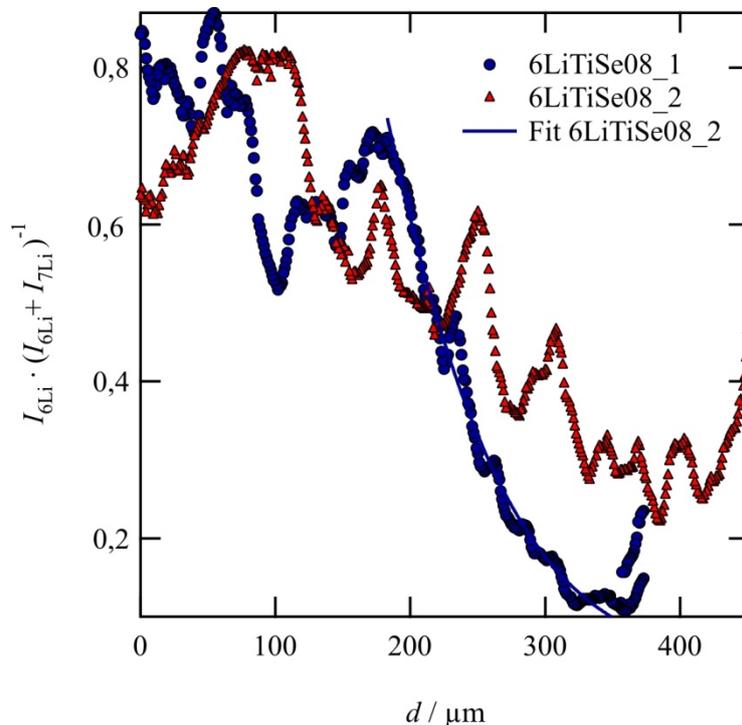


Abbildung 8.13: Anteil $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$, aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Die Profile wurden an unterschiedlichen Orten der Probe aufgenommen (Probe 6LiTiSe08, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Stark gestörte Verläufe des Austausches wurden erhalten, nur der hintere Teil von Profil 1 konnte für die iterative Berechnung des Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Der Diffusionskoeffizient wurde mit großem Fehler berechnet, da die Randbedingung, dass die Kante den Anfang der Datenanpassung darstellt, durch Korrosion nicht erfüllt ist. Der korrodierte Bereich stellt eine Vergrößerung der Phase dar, welche den unbeschädigten Einkristall mit Lithium versorgt. Dadurch verschiebt sich der Nullpunkt für die Angleichung mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) in das Kristallinnere. Bessere Profile wurden mit der Probe 6LiTiSe06 erhalten (Abbildung 8.14).

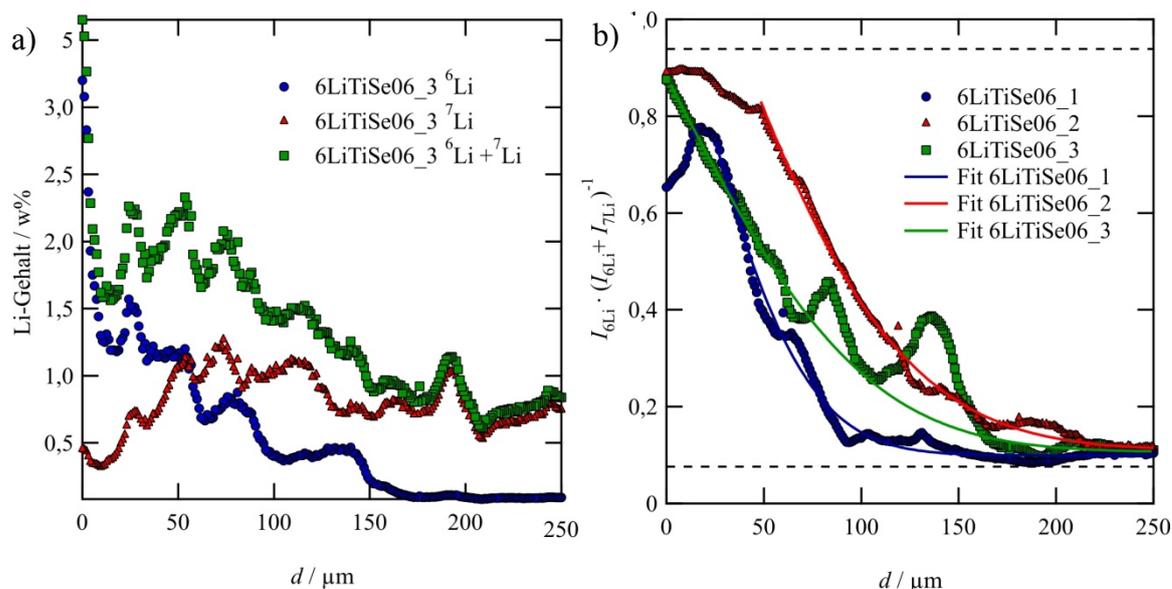


Abbildung 8.14: a) Lithium-Gehalt des Profils 3 der Probe 6LiTiSe06, aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . b) Anteil $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d , gezeigt sind drei unterschiedlich gestörte Profile aufgenommen an unterschiedlichen Orten (Probe 6LiTiSe06, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Die Probe 6LiTiSe06 wurde bei der ersten Interkalation mit ca. 1 w% Lithium besetzt, da ungefähr dieser Gehalt im Innern des Kristalls gemessen wurde. Dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,3}\text{TiSe}_2$. An dem Verlauf der Summe beider Isotope für Profil 3 ergibt sich ein abfallender Trend, was bedeutet, dass zusätzlich zur Selbstdiffusion überlagerte Interkalation beobachtet werden kann (Abbildung 8.14a). In der Nähe der Kante des Einkristalls ergibt sich ein um 2 w% fluktuierender Verlauf der Summe der beiden Isotope, dies entspricht einer Verbindung von $\text{Li}_{0,6}\text{TiSe}_2$. Die direkte Kante ($d = 0 \mu\text{m}$) ist korrodiert, dort ist ein hoher Lithium-Gehalt zu beobachten. Die Daten für ${}^7\text{Li}$ zeigen, dass der ${}^7\text{Li}$ -Gehalt in Nähe der Kristallkante verarmt ist und die ersten 50 μm einen steigenden Datenverlauf ergeben. Anschließend zeigen die Daten oszillierende Werte im Innern des Einkristalls. Aus den Daten des ${}^6\text{Li}$ ergibt sich ein sinkender Kurvenverlauf mit sichtbaren Störungen. Aus dem ins Innere des Kristalls sinkenden ${}^7\text{Li}$ -Gehalt, in Kombination mit einem zunehmenden ${}^6\text{Li}$ -Gehalt, lässt sich ein gelungener Isotopenaustausch schließen. Diese Störungen sind ebenfalls im Verlauf des Anteils der Signale $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ ersichtlich (Abbildung 8.14b). Diese Abweichungen werden erhalten, wenn einige Positionen und Schichten des Kristalls beschädigt sind. In diese Störungen, welche Effekte gemessener Poren oder Risse darstellen können, kann besonders viel Lithium gelangen. Die Profile 1 und 2 zeigen weniger Störungen. Aus dem Anteil der Signale $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ ergeben sich Kurvenverläufe, die den

Randbedingungen der Fehlerfunktion entsprechen. Die nach oben abweichenden Störungen werden für die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten nicht mit berücksichtigt, da sie nicht von Diffusion, sondern von Defekten oder Korrosion herrühren. Aus den gezeigten Lithium-Gehaltsprofilen können so Diffusionskoeffizienten ermittelt werden, obwohl die Profilverläufe gestört sind. Die Diffusionskoeffizienten von Selbstdiffusion mit überlagerter Interkalation der beiden Proben 6LiTiSe_8 und 6LiTiSe_6 sind in Tabelle 8.4 wiedergegeben. Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um den Faktor 3.

Tabelle 8.4: Kenndaten des Isotopenaustauschs des Lithiums im Einkristall TiSe_2 . Der Fehler der Diffusionskoeffizienten wurde mittels Gleichung 5.8 berechnet.

Versuchsname	Profilnummer	t / d	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
6LiTiSe_8	1	5,76	$(2,16 \pm 4,26) \cdot 10^{-14}$
6LiTiSe_6	1	3,19	$(4,49 \pm 2,01) \cdot 10^{-15}$
6LiTiSe_6	2	3,19	$(1,32 \pm 0,37) \cdot 10^{-14}$
6LiTiSe_6	3	3,19	$(1,16 \pm 0,35) \cdot 10^{-14}$

Es ergibt sich für die Selbstdiffusion mit überlagerter chemischer Diffusion ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(1,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, der Fehler entspricht der Standardabweichung dieses Diffusionskoeffizienten. Dieser Wert liegt wesentlich höher als der Diffusionskoeffizient der chemischen Diffusion bei Raumtemperatur. Bei Raumtemperatur ergibt sich für alle Konzentrationen für die Diffusion in der a/b -Ebene ein Diffusionskoeffizient von $(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Der Unterschied der chemischen und der Selbstdiffusion in diesem Beispiel könnte sein, dass das TiSe_2 -Gitter bei der Selbstdiffusion bereits korrodiert wurde und ^6Li entlang von Mikrorissen leichter in die Probe gelangt. Profile, welche von Korrosion betroffen waren, ergaben allerdings eher Datenverläufe wie in Abbildung 8.11 gezeigt. Wenn die Diffusionskoeffizienten nicht auf Korrosion zurückzuführen sind, ergibt sich mit den erhaltenen Werten eine schnellere Selbstdiffusion als die chemische Diffusion.

8.2 Interkalation senkrecht zur a/b -Ebene

Die Interkalation mit der c -Achse, senkrecht zur a/b -Ebene, wurde mit Einkristallen untersucht, deren mit Epoxidharz versiegelte Kante die Interkalation mit der a/b -Ebene verhindern sollte. Die Oberflächen wurden stark angegriffen (Abbildung 8.15), sodass es in keinem Experiment möglich war, ausschließlich Diffusion zu beobachten.

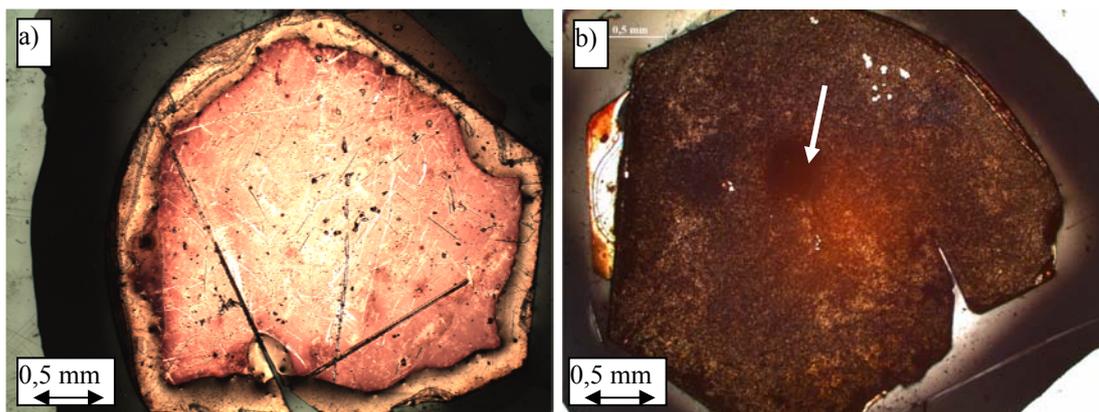


Abbildung 8.15: Einkristall, dessen Kanten mit Epoxidkleber versiegelt wurden a) vor und b) nach dem Experiment. Die Oberfläche des Einkristalls ist nach der Behandlung mit BuLi angegriffen. Der schwarze, mit einem Pfeil markierte Fleck entspricht dem Krater, der durch Materialabtragung in der SIMS entstand. Links daneben ist der Testkrater zu erkennen (CATISE4d, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 4 \text{ d}$, $T = 293 \text{ K}$).

Die ersten Schichten wurden bei der Interkalation systematisch zerstört, das Innere des Einkristalls blieb dagegen frei von Lithium. Da in dieser Experimentreihe kein Standard gemessen wurde, konnten keine quantitativen Aussagen getroffen werden. Im Massenspektrometer wurden die Isotope ^6Li , ^7Li , ^{48}Ti und ^{77}Se analysiert und die Lithium-Signale gegen das ^{48}Ti -Signal normalisiert, um Gerätefehler und Inhomogenität der Probe auszuschließen (Abbildung 8.16).

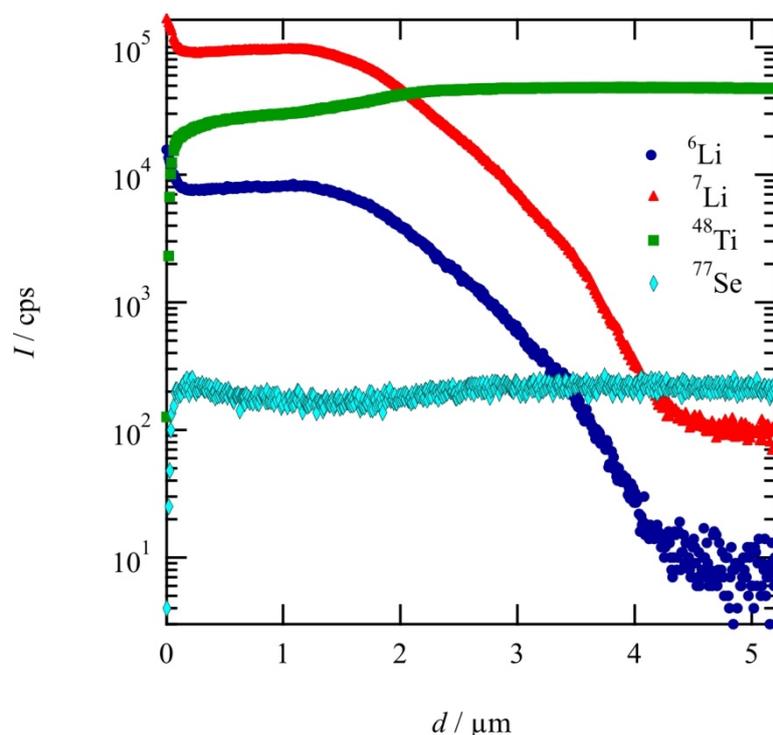


Abbildung 8.16: Intensität der SIMS Messung in Zählimpulsen pro Sekunde (cps) der Signale, logarithmisch aufgetragen gegen die Eindringtiefe senkrecht zur a/b -Ebene des Einkristalls. Die Integrationszeit von ${}^6\text{Li}$ betrug das Zehnfache von ${}^7\text{Li}$ (Versuch CATISE1d, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ d}$, $T = 293 \text{ K}$).

Die beiden natürlichen Lithium-Isotope zeigen keinen Unterschied im Diffusionsverhalten, die erhaltenen Signale der Lithium-Isotope beschreiben einen identischen Kurvenverlauf (Abbildung 8.16). Das ${}^6\text{Li}$ -Isotop wurde mit der zehnfachen Integrationszeit des ${}^7\text{Li}$ -Isotops gemessen, sodass seine Signalintensität – trotz des in der Natur zwölfmal geringeren Vorkommens – höher liegt. Zu Beginn ist viel Lithium auf der Oberfläche zu finden, welches nicht nur interkaliert, sondern auch im TiSe_2 -Gitter absorbiert vorliegt. Das Signal des Titans steigt zu Beginn der Messung. Dies liegt an dem im Kapitel 7.2 beschriebenen Matrixeffekt und/oder der Verdünnung des Einkristalls durch Lithium. Das Selen-Signal beschreibt eine andere Kurve als das Titan, dies war reproduzierbar. Welche Effekte hier beteiligt sind, kann nicht abschließend geklärt werden. So hat es den Anschein, dass sich Selen am Rand anreichert. KAMARATOS *et al.* (2002) haben beobachtet, dass Lithium, aufgedampft auf die Oberfläche von TiSe_2 , das TiSe_2 -Gitter zerstört [118]. Das Lithium reagiert mit Selen zu Li_2Se in folgender Reaktion:



Dies betrifft allerdings nur die Selen-Atome der Oberfläche, also einen Bereich von wenigen Angström, die mit SIMS nicht aufgelöst werden können. Diese Reaktion erklärt den Kurvenverlauf des Selen-Signals in Abbildung 8.16 allerdings unzureichend. Auch der Matrix-, bzw. Verdünnungseffekt ist weniger stark zu beobachten. Eine Erklärung dafür könnten andere Verbindungen sein, welche die Signale des Selens überlagern. Gold wird auf die Probe gedampft, um die Leitfähigkeit der Kleberoberfläche zu garantieren und um die Leitfähigkeit der Probenoberfläche zu erhöhen. Die Probe wurde des Weiteren mit negativ geladenem, isotonenangereichertem Sauerstoff beschossen und abgetragen. Eine $^{18}\text{O}^{197}\text{Au}^{3+}$ -Verbindung läge mit 76,66 u in dem Massenbereich des ^{77}Se , welches die exakte Masse 76,92 u besitzt [100, 101]. Diese Verbindungen könnten fälschlicherweise als ^{77}Se detektiert und somit nah der Probenoberfläche als hohes Selen-Signal interpretiert werden. Des Weiteren erklärt die Korrelation der beiden Massen, dass der anfänglich hohe Gehalt des Selens wieder abnimmt, denn die Goldschicht war einige Nanometer dick. Erst nach mehreren hundert Nanometern geht das Goldsignal in den Untergrund über (Analog zu Abbildung 7.20). An dieser Stelle, bei der das Selen-Signal abnimmt, käme der Matrixeffekt, bzw. die Verdünnung des Selens durch Lithium zum Tragen - und das Verschwinden des Goldsignals. Anschließend steigt es durch den Matrix- bzw. den Verdünnungseffekt wieder an.

Durch den Matrix-, bzw. Verdünnungseffekt des Titan-Signals entsteht bei der Normierung Li/Ti in den Abbildungen 8.17 und 8.18 der Eindruck, dass zuerst der Gehalt des Lithiums mit tieferem Eindringen in den Kristall abnimmt. Dann nimmt der Lithium-Gehalt in der Probe wieder zu, beschreibt einen Bogen und geht in das Profil über. Dieser anfängliche Lithium-Gehalt in der Probe wird also durch den Matrix-, bzw. Verdünnungseffekt verfälscht wiedergegeben, während er in Wirklichkeit wie in Abbildung 8.17 konstant bleibt.

In zwei Versuchsreihen wurde die Abhängigkeit der Diffusivität von der Interkalationsdauer und der Temperatur untersucht. Sie waren auswertbar, allerdings mit großem Fehler, da die Oberflächen jeder Probe tiefgehend korrodiert waren. Die Korrosion der Oberfläche scheint mit der Interkalation gleichmäßig zuzunehmen. Eine Randbedingung für die iterative Anpassung der Daten mit der Fehlerfunktion wurde deswegen angepasst: der Nullpunkt wurde örtlich verschoben, bis der Signalverlauf zeigt, dass der Transport des Lithiums überwiegend durch Diffusion gesteuert wurde. Der Gehalt der diffundierenden Spezies an der Oberfläche der Probe sollte laut

Definition den Beginn der Anpassung mittels Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) festlegen. Die Oberfläche ist aufgrund von Korrosion allerdings als eine Vergrößerung der Phase zu verstehen, die den unbeschädigten Kristall mit Li versorgt. Für jede Probe, die auf Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene untersucht wurde, wird dabei gleich vorgegangen, sodass sich ein systematischer Fehler für alle Diffusionskoeffizienten ergibt.

Die Beschaffenheit der Probe spielt eine große Rolle. Die Oberfläche des Einkristalls der Probe CATISE1d war nach einer Interkalationsdauer von einem Tag tiefergehend angegriffen als der Einkristall CATISE2d nach einer Interkalationsdauer von zwei Tagen, welches sich am Profilbeginn zeigt (Abbildung 8.17). Der Profilbeginn wurde für den Versuch CATISE1d in einer größeren Eindringtiefe festgelegt als für den Versuch CATISE2d.

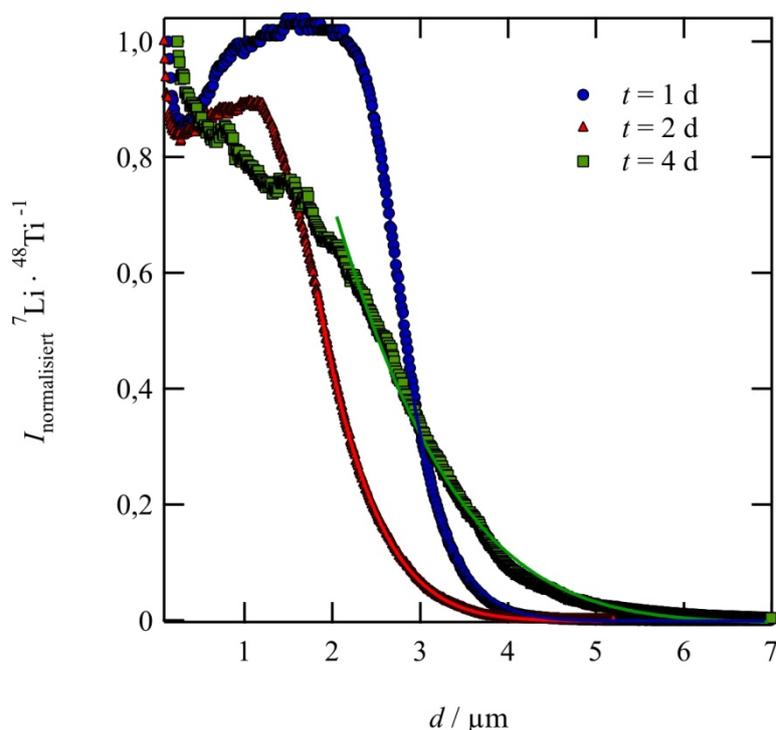


Abbildung 8.17: Normalisierte Intensität des ${}^7\text{Li}$, aufgetragen gegen die Eindringtiefe in den Einkristall TiSe_2 . Interkalation senkrecht zur a/b -Ebene bei Variation der Interkalationsdauer. Die Linien entsprechen der Anpassung mit der Fehlerfunktion, die Farben der Datenanpassungen entsprechen den gleichfarbigen Datenpunkten (Versuche CATISE1d, CATISE2d, CATISE4d, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1\text{-}4 \text{ d}$, $T = 293 \text{ K}$).

Die tiefgehende Korrosion der Oberfläche der Probe CATISE1d bei $t = 1 \text{ d}$ könnte darauf hindeuten, dass durch ein größeres Vorkommen von oberflächennahen Defekten das Lithium tiefer eindringen konnte. Die drei Profile aus Abbildung 8.17 zeigen alle

eine weitgehende Störung der Oberfläche auf, nach 1,8 bis 2,5 μm Tiefe setzt erst ein profilförmiger Datenverlauf des Lithiums ein. Es lässt sich weder beobachten, dass die Diffusion bei Variation der Interkalationsdauer in jeder Probe gleich schnell verläuft, noch dass die Oberfläche in gleichbleibender Geschwindigkeit zerstört wird. Allerdings sind die Diffusionskoeffizienten untereinander ähnlich (Tabelle 8.5), es ergibt sich ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, der Fehler entspricht der Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten zueinander.

Bei Variation der Temperatur sind aus den Graphen ebenfalls keine Trends einer langsameren oder schnelleren Diffusion in Form längerer Lithium-Gehaltsprofile ersichtlich (Abbildung 8.18).

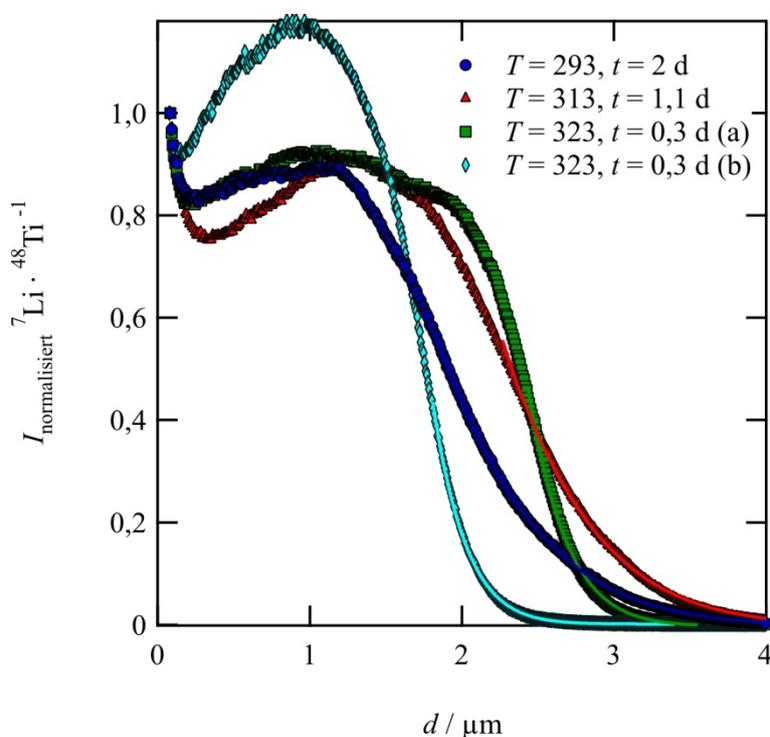


Abbildung 8.18: Normalisierte Intensität, aufgetragen gegen die Eindringtiefe d in den Einkristall TiSe_2 . Dargestellt ist die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene bei Variation der Temperatur und der Interkalationsdauer, die Farbe der iterativen Anpassung durch Gleichung 3.11 entspricht den gleichfarbigen Datenpunkten (Versuche CATISE2d, CATISE40, CATISE50, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 0,3 - 2 \text{ d}$, $T = 293 - 323 \text{ K}$).

Die vier Profile aus Abbildung 8.18 zeigen alle eine weitgehende Störung der Oberfläche auf; erst nach 1,8 bis 2,5 μm Tiefe setzt ein profilartiger Verlauf der normalisierten Li-Signale ein. Ab diesem Punkt können die Daten mit Gleichung 3.11 angepasst werden. Mit der Anpassung werden unterschiedliche Diffusionskoeffizienten berechnet (Tabelle 8.5).

Tabelle 8.5: Die mit SIMS-Messungen erhaltenen Diffusionskoeffizienten zur Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene von TiSe_2 -Einkristallen mit ihrem nach Gleichung 5.8 berechneten Fehler.

Versuchsname	T / K	t / d	$D_{\perp a/b} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
CATISE1d	293 ± 2	$1,00 \pm 0,08$	$(8,3 \pm 1,2) \cdot 10^{-18}$
CATISE2d	293 ± 2	$2,00 \pm 0,08$	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-18}$
CATISE4d	293 ± 2	$4,00 \pm 0,08$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-18}$
CATISE40	313 ± 1	$1,08 \pm 0,08$	$(9,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-18}$
CATISE50 (a)	323 ± 1	$0,260 \pm 0,08$	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-17}$
CATISE50 (b)	323 ± 1	$0,260 \pm 0,08$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$

Aus den Daten der Tabelle 8.5 lässt sich der logarithmierte Diffusionskoeffizient gegen die reziproke Temperatur auftragen (Abbildung 8.19). Es ergibt sich ein gleichmäßig sinkender Verlauf der erhaltenen Gerade, sodass unter der Annahme eines thermisch aktivierten Prozesses mit der Arrhenius-Beziehung (Gleichung 3.12) die Aktivierungsenergie der Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene ausgerechnet werden kann.

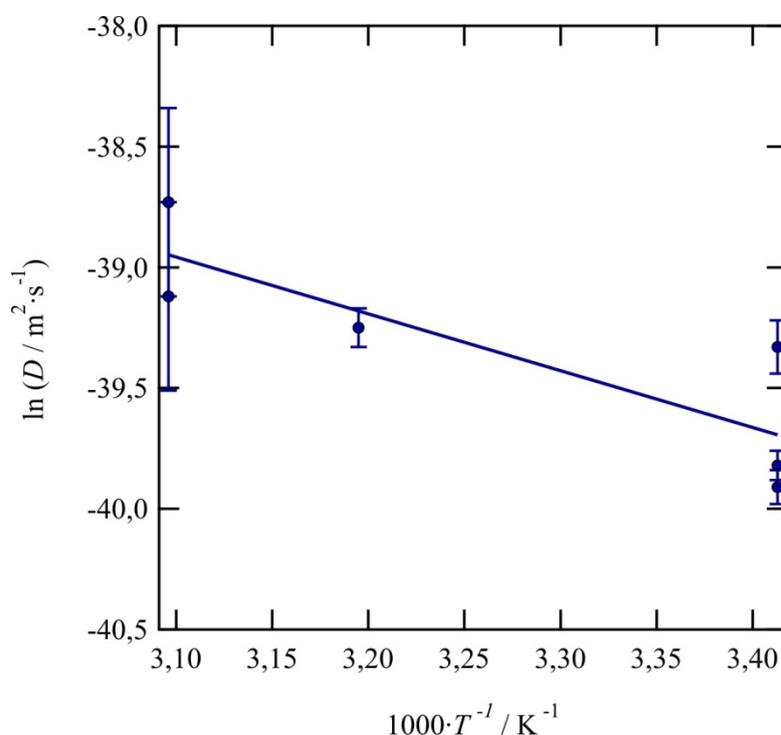


Abbildung 8.19: Arrhenius-Beziehung der Lithium-Interkalation in TiSe_2 -Einkristalle. Die dargestellten Fehler wurden mit Gleichung 5.8 berechnet. Es ergibt sich für einen Temperaturbereich von 293-323 K und $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine Aktivierungsenergie von $19,5 \pm 6,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für $\ln D_0$ ergibt sich ein Wert von $-31,7 \pm 2,4$.

Die Aktivierungsenergie von $19,5 \pm 6,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurde bei drei unterschiedlichen

Temperaturen über einen Temperaturbereich von 293 – 323 K ermittelt, aus Diffusionskoeffizienten, die mit einem Nullpunkt der Fehlerfunktion in einer Tiefe von einigen Mikrometern ermittelt wurden. Die Aktivierungsenergie kann durch den relativ kleinen, untersuchten Temperaturbereich stark fehlerbehaftet sein. Ein Prozess, der nach wenigen Stunden optisch zu verfolgen ist, kann keine allzu hohe, erwartete Aktivierungsenergie aufweisen, allerdings ist dies auf Korrosion und nicht auf Diffusion zurückzuführen. Die Zerstörung der Oberfläche und mit ihr die tiefer gehende Diffusion senkrecht zu den Schichten geht auch bei milden Interkalationsbedingungen, d.h. tiefer Temperatur und kurzer Interkalationsdauer vonstatten. Laut theoretischer Berechnungen von RAMIREZ *et al.* (2001) sollte die Aktivierungsenergie der Li-Diffusivität senkrecht zur *a/b*-Ebene bei $367 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegen [119]. Bei RAMIREZ *et al.* (2001) wurden wenige TiSe_2 -Schichten ohne Defekte und Korrosion betrachtet. Dieser Wert unterscheidet sich sehr stark von dem in dieser Arbeit ermittelten.

Die in dieser Arbeit ermittelte Aktivierungsenergie wäre mit einer Aktivierungsenergie von $19,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ senkrecht zur *a/b*-Ebene um den Faktor 3 geringer als die in der *a/b*-Ebene berechnete. Sie gibt jedoch eher die Korrosionsprozesse als die Diffusion wieder.

Eine Rolle bei der Beobachtung der Korrosion könnte ebenfalls die Größe der nichteingeklebten Fläche der Einkristalle spielen, auch wenn sich die Bindungsart der Atome mit den Orientierungen stark ändert. Für die Interkalation senkrecht zur *a/b*-Ebene steht beinahe die gesamte Oberfläche zur Verfügung, dies sind mindestens $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Für die Interkalation mit der *a/b*-Ebene steht eine Kante zur Verfügung, die maximal $3 \times 0,3 \text{ mm}^2$ beträgt. Es ergeben sich aus diesen Werten ein Oberflächenverhältnis von $4 : 0,9 \text{ mm}^2$. Die Kanten der Kristalle bieten wesentlich weniger Angriffsfläche als die Oberflächen. Des Weiteren ist die Oberfläche einer nicht eingebetteten TiSe_2 -Probe bei jeder Temperatur, welche höher als 253 K lag, angegriffen gewesen.

8.3 Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in TiSe_2

Die TiSe_2 -Einkristalle werden von der BuLi-Lösung erheblich korrodiert, wodurch stark schwankende stöchiometrische Faktoren des Lithiums und Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Versuchsbedingungen erhalten werden. Häufig konnte die Korrosion optisch verfolgt werden. Durch das Einbetten der Proben in Epoxidkleber konnten Diffusionskoeffizienten erhalten werden, während nichteingebettete Proben nur in wenigen Fällen zu Diffusionskoeffizienten führten. Für die stöchiometrischen Faktoren wurde größtenteils ein Wert von $x_{\text{S}}(\text{Li}) > 1$ beobachtet, welcher ebenfalls die Korrosion aufzeigt.

Die Ermittlung der Diffusion in den unterschiedlichen Orientierungen des TiSe_2 -Einkristalls ergab verschiedene Werte. Bei Raumtemperatur ergab sich bei Verwendung aller BuLi-Konzentrationen ein Diffusionskoeffizient in der a/b -Ebene von $(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ unter Berücksichtigung der niedrigsten Werte. Die Li-Selbstdiffusion wurde mittels Lithium-Isotopenaustausch ermittelt; für diese wurde ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(1,46 \pm 0,76) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert ist höher als der der chemischen Diffusion. Für die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene ergibt sich für Experimente bei $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(6,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Damit ist die Diffusion in den Schichten um mindestens zwei Größenordnungen schneller als senkrecht zur a/b -Ebene. Die Diffusion des Lithiums in einem TiSe_2 -Gitter verläuft konzentrationsunabhängig, die Kristalle korrodieren bei jeder c_{BuLi} stark.

Zudem wurden mittels Arrhenius-Beziehungen die Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion für die unterschiedlichen Kristallorientierungen ermittelt. Für alle Konzentrationen ergab sich in der a/b -Ebene ein Wert von $90,4 \pm 4,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene wurde für Experimente bei $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ berechnet, eine sehr niedrige Aktivierungsenergie von $19,5 \pm 6,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurde ermittelt. Durch die Korrosion kann ein theoretischer Wert von $367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [113] nicht belegt werden.

9 Lithium-Interkalation in Titan(IV)-tellurid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Lithium-Interkalation in TiTe_2 -Einkristalle dargestellt. Des Weiteren werden die Ergebnisse mit den ermittelten Daten mit denen von TiS_2 und TiSe_2 verglichen.

9.1 Interkalation parallel zur a/b -Ebene

9.1.1 Variation der Diffusionskoeffizienten in einer Probe

Aufgrund der inhomogenen Beschaffenheit der TiTe_2 -Einkristalle ergaben sich für je eine Probe aus unterschiedlichen Lithium-Gehaltsprofilen verschiedene Diffusionskoeffizienten, sowie unterschiedliche stöchiometrische Faktoren $x_{\text{S}}(\text{Li})$ (Abbildung 9.1).

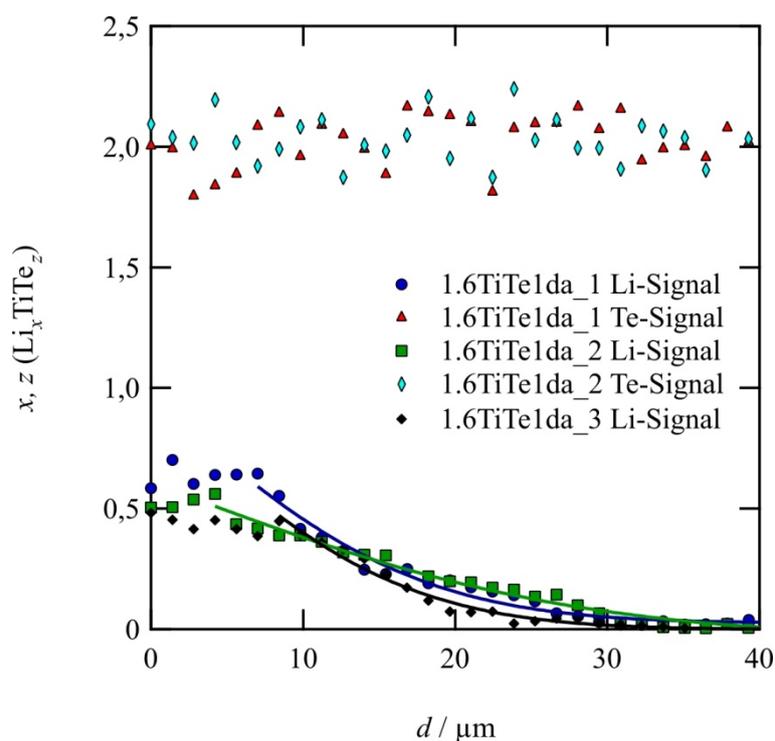


Abbildung 9.1: Stöchiometrischer Faktor des Lithiums x und des Tellurs z , aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Es befanden sich drei verschiedene Profile auf einer eingeklebten Probe; die Angleichung mittels Gleichung 3.11 ist in den gleichen Farben wie die Datenpunkte für Lithium dargestellt. Das Tellur-Signal wurde bei jeder Probe gemessen: das Signal schwankt um den Wert 2. Zur Übersichtlichkeit ist das Tellur-Signal nur für Profil 1 und 2 mit abgebildet (1,6TITE1da, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ d}$, $T = 276 \text{ K}$).

In Abbildung 9.1 werden drei unterschiedliche, kurze Lithium-Gehaltsprofile auf

derselben eingeklebten Probe gezeigt, die mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) angepasst wurden. Die Profile sind wegen ihrer Kürze im Verhältnis zum Durchmesser des Laserstrahls ($\varnothing = 17 \mu\text{m}$) mit einem hohen Fehler belegt. Selten waren die Kanten der Einkristalle so korrodiert, dass sich ein scheinbarer Anteil von mehr als einem Lithium-Atom pro Formeleinheit TiTe_2 am Rand des Einkristalls analysieren ließ. Da der Nullpunkt der Profilanpassung wegen der Abflachung erst nach wenigen Mikrometern gelegt werden konnte, ergeben sich sehr hohe stöchiometrische Faktoren $x_{\text{S}}(\text{Li})$. Mit der Profilanpassung des Lithium-Gehaltsprofils 1 ergibt sich ein stöchiometrischer Faktor $x_{\text{S}}(\text{Li})$ von 1,2; anhand der Abbildung 9.1 ein Wert für $x_{\text{S}}(\text{Li})$ von 0,6.

Bei jeder Probenmessung wurde neben Li und Ti-Signalen auch das Tellur-Signal gemessen, dieses Signal schwankt in Abbildung 9.1 um den Wert 2. Die Schwankungen könnten aufgrund einer kurzen Integrationszeit des Tellurs bei der Messung entstanden sein, die Integrationszeit war nicht so lang gewählt wie die der anderen Signale.

Bei hohen Temperaturen ergaben sich lange Profile. Drei Diffusionsprofile, aufgenommen an unterschiedlichen Orten derselben Probe, sind in Abbildung 9.2 gezeigt.

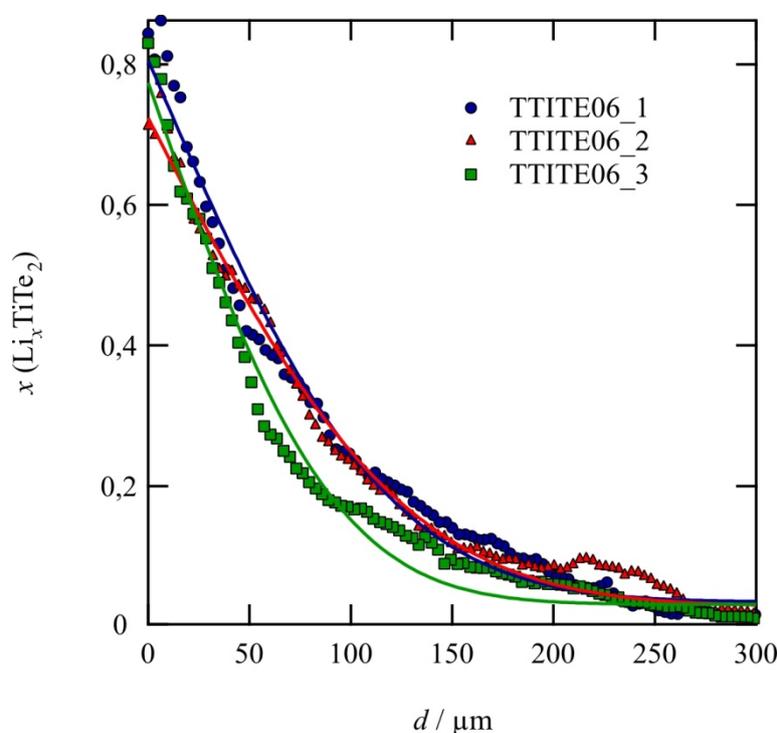


Abbildung 9.2: Stöchiometrischer Faktor des Lithiums x , aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d ; gezeigt sind drei verschiedene Lithium-Gehaltsprofile einer nichteingeklebten Probe, die Anpassungen mittels Gleichung 3.11 sind gleichfarbig wie die zugehörigen Datenpunkte dargestellt (TTITE06, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ d}$, $T = 313 \text{ K}$).

Systematische Abweichungen der Lithium-Gehaltsprofile und ihrer Angleichungen können beobachtet werden. Das zeigt, dass die Randbedingungen für den Fit teilweise nicht erfüllt sind. Lokal wurden größere Mengen Lithium bei $d > 100 \mu\text{m}$ gefunden, die auf Defekte und Risse im Kristallgitter zurückzuführen sein könnten. Das Abflachen des Li-Gehalts zur Kristallkante hin kann in diesem Beispiel nicht beobachtet werden. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen hat das Li-Signal der Probe TTITE06, wie in Abbildung 5.13 ebenfalls dargestellt, sein Maximum an der Stelle, an welcher der Laserstrahl die Probe schon zu 75 % verlassen hat. Des Weiteren konnten mit dem neuen Laser kleinere Laserstrahleinstellungen ($\varnothing = 15 \mu\text{m}$) und mit dem MS eine höhere Auflösung erzielt werden, sodass genauer gemessen werden konnte.

Es ergeben sich aus den Anpassungen der drei Datenverläufe unterschiedliche Diffusionskoeffizienten und stöchiometrische Faktoren für die Diffusion in der a/b -Ebene, obwohl die Profile sich sehr ähnlich sind (Tabelle 9.1).

Tabelle 9.1: unterschiedliche Diffusionskoeffizienten und stöchiometrische Faktoren auf einem TiTe_2 -Einkristall.

Profil	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$x_{\text{S}}(\text{Li})$
TTITE06_1	$(4,38 \pm 0,96) \cdot 10^{-14}$	0,806
TTITE06_2	$(4,98 \pm 1,05) \cdot 10^{-14}$	0,723
TTITE06_3	$(2,73 \pm 0,69) \cdot 10^{-14}$	0,774

Die einzelnen Diffusionskoeffizienten variieren in diesem Experiment um den Faktor 2. Anhand dieses Beispiels wird gezeigt, dass im Vergleich mit TiS_2 und TiSe_2 weniger große Schwankungen auf einer TiTe_2 -Probe erhalten wurden.

9.1.2 Variation der Interkalationsdauer

Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und des stöchiometrischen Faktors $x_{\text{S}}(\text{Li})$ von der Zeit wurde für die Lithium-Interkalation in TiTe_2 in der a/b -Ebene bei Raumtemperatur untersucht. Diese schwankte während der Versuche zwischen 293 K und 296 K. TiTe_2 zeigte ein anderes Diffusionsverhalten als die anderen untersuchten Kristalle. Kurze Lithium-Datenverläufe zeigten häufig normales Diffusionsverhalten in Form eines Profils auf. Lange Datenverläufe wiesen häufig an der Kante des Kristalls eine Grenzzusammensetzung („Plateau“) auf, diese ging erst nach mehreren

Mikrometern in ein Diffusionsprofil über (Abbildung 9.3). Häufig waren diese spät einsetzenden Lithium-Gehaltsprofile gestört.

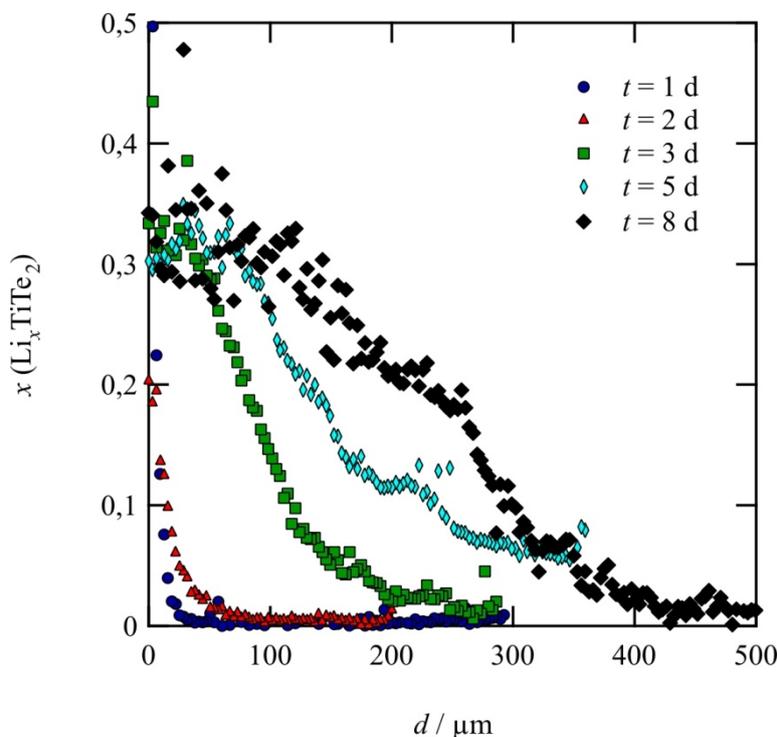


Abbildung 9.3: Der stöchiometrische Faktor x , aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Bei einer Interkalationsdauer von $t = 1 - 2$ d werden Diffusionsprofile ohne Plateau erhalten, diese sind allerdings sehr kurz (Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 - 8$ d, $T = 293 - 296$ K).

Der hintere Teil der Daten, dort wo die Sättigung in ein Profil übergeht (Abbildung 9.3), kann theoretisch mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) angepasst werden, es ergeben sich dann allerdings mit der Anpassung durch die Fehlerfunktion sehr hohe Werte für $x_{\text{S}}(\text{Li})$. Diese sind nicht aussagekräftig im Zusammenhang mit der stöchiometrischen Zusammensetzung an der Kante. Der Faktor $x_{\text{S}}(\text{Li})$ kann aber in jedem Profil bei $d = 0 \text{ }\mu\text{m}$ abgelesen werden.

Möglicherweise bildet sich bei TiTe_2 eine Grenzzusammensetzung, weil die erreichte Struktur um $\text{Li}_{0,3-0,4}\text{TiTe}_2$ besonders günstig ist. Die Grenzzusammensetzung schwankt allerdings stark um einen Mittelwert. Die Plateaus weisen nicht immer die gleiche Zusammensetzung auf und wurden nur in 75 % der Proben mit einer Interkalationsdauer von > 3 d beobachtet.

Wird der abgelesene stöchiometrische Faktor gegen die Zeit aufgetragen, wird keine Abhängigkeit von $x_{\text{S}}(\text{Li})$ beobachtet. Dies wurde zweimal dargestellt: einmal für Daten, welche teilweise zu einem Plateau führten (Abbildung 9.4a) und einmal für Daten, die

dieses nicht aufwiesen (Abbildung 9.4b)

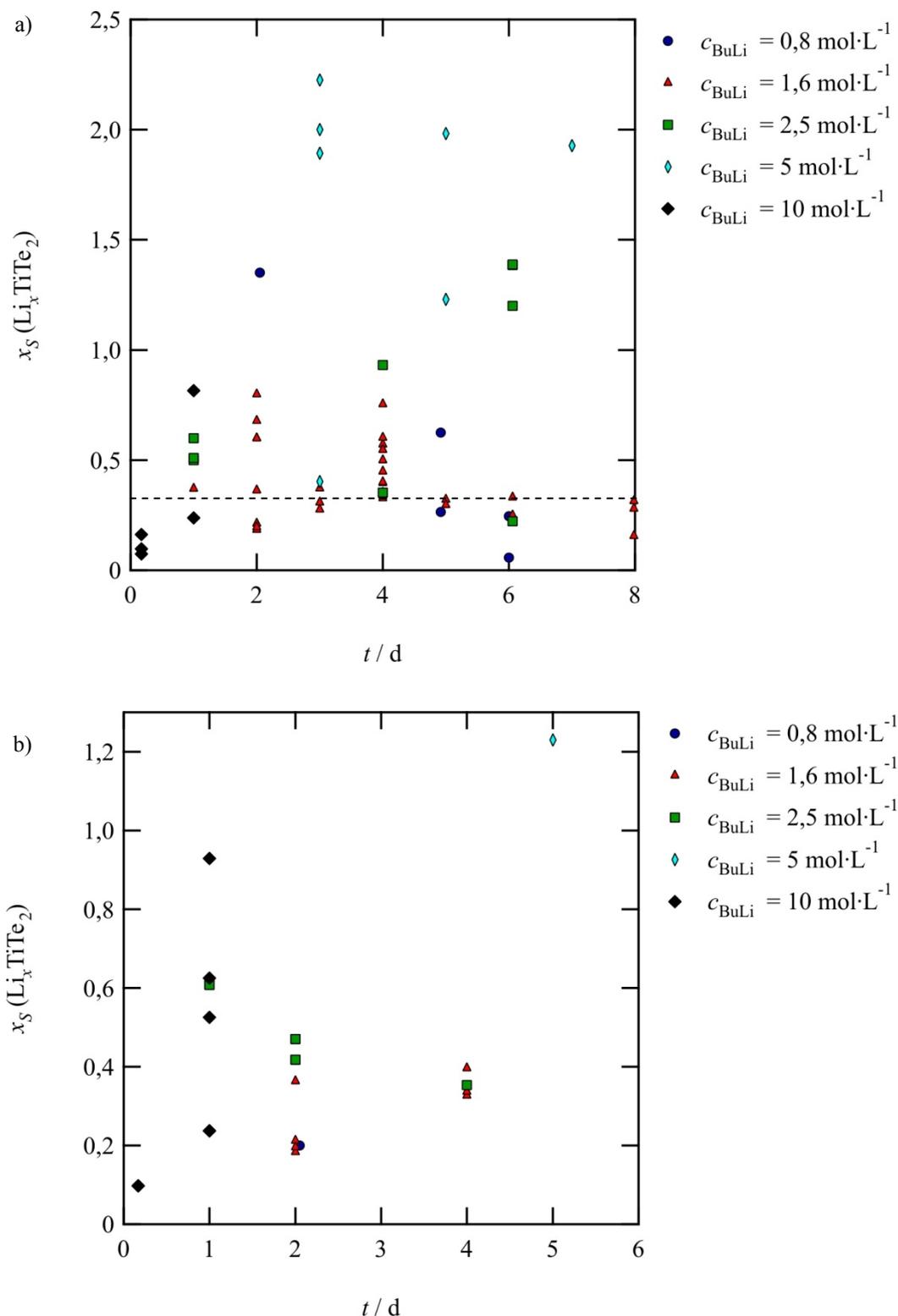


Abbildung 9.4: Der stöchiometrische Faktor an der Kante des Kristalls $x_S(\text{Li})$, aufgetragen gegen die Interkalationsdauer. a) Alle Daten, inklusive derer, aus denen wegen undefinierter Randbedingungen keine Diffusionskoeffizienten berechnet wurden. Viele Werte liegen bei $x_S(\text{Li}) \approx 0,35$; dieser Wert ist durch die gestrichelte Linie verdeutlicht. b) Darstellung aller Daten, aus denen ein Diffusionskoeffizient berechnet werden konnte mit $x_S(\text{Li})$ -Werten, die durch Gleichung 5.7 korrigiert wurden. Bei $t = 1 \text{ d}$ sind mehrere Datenpunkte verdeckt, da sie den gleichen Wert haben wie für $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Eine Konzentrationsabhängigkeit ist nicht sichtbar.

Die Plateaus konnten nur teilweise anhand mikroskopischer Aufnahmen auf Korrosion zurückgeführt werden und stellen damit nicht sehr deutlich eine Vergrößerung der Phase dar, die den unbeschädigten Kristall mit Lithium versorgt, wie es in Kapitel 8 der Fall war. Wegen der undefinierten Randbedingungen wurde kein Diffusionskoeffizient berechnet. In Abbildung 9.4 b werden ausschließlich die Werte von $x_S(\text{Li})$ abgebildet, bei welchen Daten zu Diffusionskoeffizienten führten, da sie ohne Plateau die Definition des Nullpunktes für eine Anpassung mit Gleichung 3.11 erfüllen.

Bei Datenverläufen, aus denen unter Erfüllung aller Randbedingungen mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden konnte, wurden die $x_S(\text{Li})$ -Werte nicht abgelesen. Sie wurden wie in Kapitel 5.12 beschrieben mittels Angleichungsparameter der Fehlerfunktion erhalten, der Einfluss des Laserstrahls und der Profillänge wurde durch Gleichung 5.7 korrigiert (Abbildung 9.4 b).

Alle Werte für den stöchiometrischen Faktor des Li, die höher als 1 sind, könnten durch Korrosion oder das Hineinlaufen der Lösung in den Kristall durch Defekte erklärt werden (s. Kapitel 6). Diese hohen Werte sind nicht durch das Eindringen in das Wirtsgitter von Li durch Diffusion zu erklären. Neun Datenpunkte in Abbildung 9.4a ergeben Werte für $x_S(\text{Li}) > 1$, die meisten davon wurden bei einer hohen BuLi-Konzentration von $c_{\text{BuLi}} = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erhalten, sodass Korrosionseinflüsse wahrscheinlich sind.

Ein stöchiometrischer Faktor von $x_S(\text{Li}) = 0,35 \pm 0,1$ für eine Formeleinheit TiTe_2 scheint besonders günstig zu sein, 24 Werte schwanken um diesen Wert. Er ist in Abbildung 9.4a anhand einer gestrichelten Linie hervorgehoben. Fünf Datenpunkte liegen bei $x_S(\text{Li}) \leq 0,25$ und 14 Datenpunkte bei $0,45 \geq x_S(\text{Li}) \geq 1$.

In Abbildung 9.4b, in welcher ausschließliche Datenpunkte abgebildet sind, die keine Grenzzusammensetzung aufzeigen, lässt sich kein Trend eines bevorzugten $x_S(\text{Li})$ -Wertes erkennen.

Aus den Daten, bei welchen keine Grenzzusammensetzung im Lithium-Gehaltsprofil erhalten wurde, konnten die Profile mit der Fehlerfunktion angepasst und bei unterschiedlicher Interkalationsdauer verschiedene Diffusionskoeffizienten erhalten werden (Abbildung 9.5).

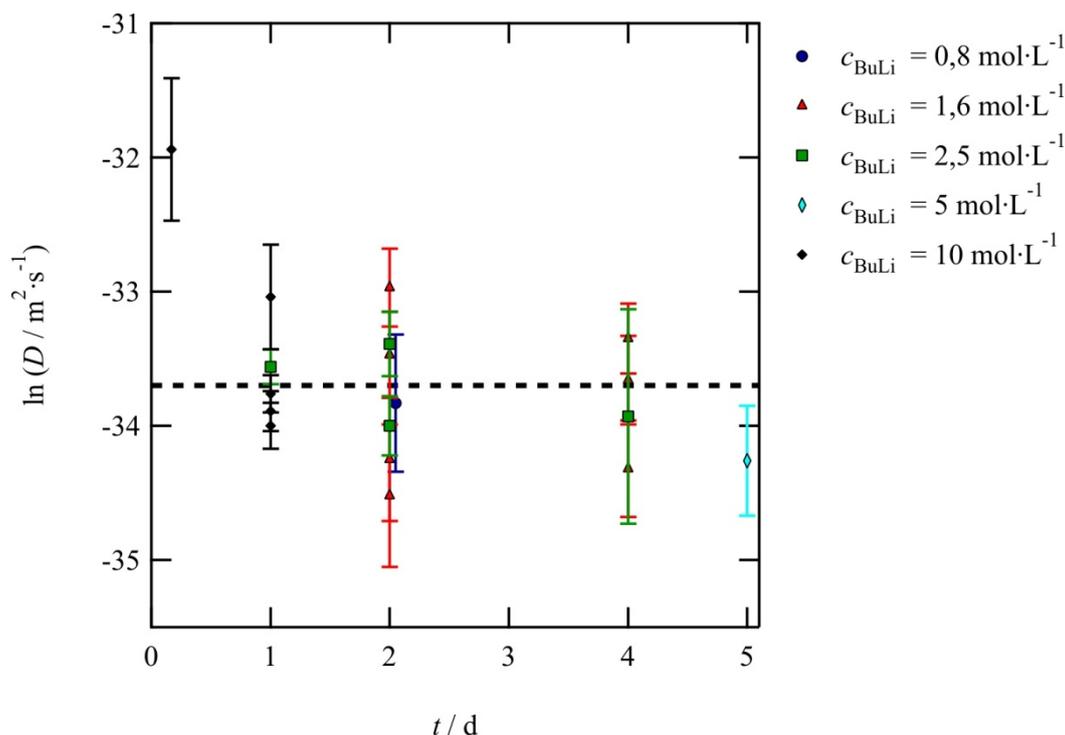


Abbildung 9.5: Abhängigkeit der logarithmisch aufgetragenen Diffusionskoeffizienten von der Zeit bei unterschiedlichen Konzentrationen der BuLi-Lösung. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert ohne den abweichenden Datenpunkt bei $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $t = 5 \text{ h}$ dar.

Proben, die kein Sättigungsplateau aufweisen, wurden nach einer Interkalationsdauer von zwei Tagen seltener beobachtet (Abbildung 9.5), deswegen sind bei $t > 2 \text{ d}$ nur wenige Datenpunkte abgebildet. Der nach oben hin ausreißende Wert bei $c_{\text{BuLi}} = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $t = 0,21 \text{ d}$ gibt wahrscheinlich nicht nur intrakristalline Diffusion wieder, sondern auch überlagerte, anderweitige Transportprozesse des Lithiums z.B. entlang von Spalten. Bis auf diesen Datenpunkt bleiben die Diffusionskoeffizienten im Rahmen der Fehler für alle BuLi-Konzentrationen ähnlich. Die erhaltenen Mittelwerte über alle Konzentrationen und ihre Standardabweichung werden für die unterschiedlichen Konzentrationen in Tabelle 9.2 wiedergegeben.

Tabelle 9.2: Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten und die Standardabweichung der einzelnen Diffusionskoeffizienten zueinander, erhalten bei Raumtemperatur und unterschiedlicher Interkalationsdauer ($0,2 \leq t \leq 5$) sowie Konzentration der BuLi-Lösung.

$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	#Datenpunkte	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
0,8	1	$(2,04 \pm 0,82)\cdot 10^{-15}$
1,6	9	$(1,68 \pm 0,50)\cdot 10^{-15}$
2,5	4	$(2,34 \pm 0,69)\cdot 10^{-15}$
5	1	$(1,32 \pm 0,44)\cdot 10^{-15}$
10	5	$(2,75 \pm 1,27)\cdot 10^{-15}$

Es wurde keine Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration gefunden. Es ergeben sich im Rahmen der Fehler gleiche Diffusionskoeffizienten für eine je unterschiedliche Interkalationsdauer, was für einen diffusionsgesteuerten Prozess spricht. Der Mittelwert der Diffusionskoeffizienten über alle Konzentrationen - außer dem nach oben hin ausreißenden Wert bei $c_{\text{BuLi}} = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $t = 0,21 \text{ d}$ - beträgt $(2,35 \pm 1,08)\cdot 10^{-15} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Der Fehler von 46 % entspricht der Standardabweichung der einzelnen Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten schwanken nicht so stark um einen Mittelwert wie die der Systeme TiS_2 und TiSe_2 , da die Proben für die Experimente, die zu einem Diffusionskoeffizienten führen, optisch wenig korrodiert waren. Mit dem Mittelwert des Diffusionskoeffizienten ergibt sich, dass ein $2 \times 2 \text{ mm}$ großer Einkristall bei Raumtemperatur nach 3900 Tagen (10,7 Jahre) voll interkaliert ist, wenn das Kriterium $\sqrt{4Dt} = 2 \text{ mm}$ ist. Das wäre realistisch nicht zu beobachten, da sich der Einkristall nach ca. einem Monat vollständig zersetzt hätte (s. Kapitel 6).

Beim Vergleich der Diffusivität des Lithiums mit den Schichtchalkogeniden TiQ_2 ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) - erhalten bei Experimenten bei verschiedener Interkalationsdauer - ergeben sich für niedrige BuLi-Konzentrationen untereinander sehr ähnliche Diffusionskoeffizienten. Bei höherer Konzentration unterscheidet sich die Diffusivität stark (Abbildung 9.6).

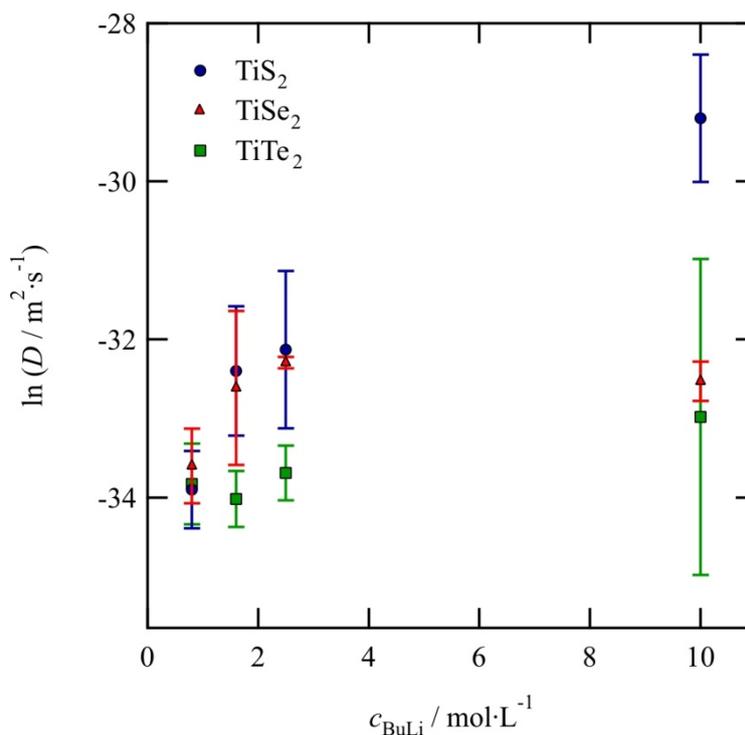


Abbildung 9.6: Abhängigkeit des Mittelwerts der Diffusionskoeffizienten von der BuLi-Konzentration bei Raumtemperatur. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten.

TiS₂ weist eine deutliche, vermeintliche Konzentrationsabhängigkeit der Lithium-Diffusivität auf. Mit TiSe₂-Einkristallen ist eine schwache scheinbare Konzentrationsabhängigkeit ersichtlich. Die TiTe₂-Einkristalle zeigen im Rahmen der Fehler keine Abhängigkeit der Lithium-Diffusivität von der Konzentration der BuLi-Lösung, allerdings werden Diffusionskoeffizienten erhalten, die über einen großen Bereich schwanken (Abbildung 9.6). Dies und die scheinbare Konzentrationsabhängigkeit können mit einer stärkeren Korrosion der Einkristalle bei höherer BuLi-Konzentration begründet werden. Mit höherer Konzentration verhält sich das Diffusionsmedium BuLi deutlich aggressiver und lässt mehr Risse in den Kristallen entstehen. Durch eine Migration des Lithiums entlang von Rissen erhöht es den Diffusionskoeffizienten scheinbar.

9.1.3 Variation der Temperatur

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Experimentreihen dargestellt, bei welchen die Temperatur für verschiedene BuLi-Konzentrationen variiert wurde. Für diese Versuchsreihen wurden Experimente in einem Temperaturbereich von 241 bis 323 K durchgeführt. Die Dauer der Experimente wurde so gewählt, dass die Profile möglichst

lang waren und die Korrosion der Proben gering. Das heißt, dass bei tiefer Temperatur die Interkalationsdauer lang (bis zu 31 d) und bei hoher Temperatur kurz (bis zu 5 h) war.

Der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ pro Formeleinheit TiTe_2 ergibt eine sichtbare Korrelation mit der Temperatur (Abbildung 9.7).

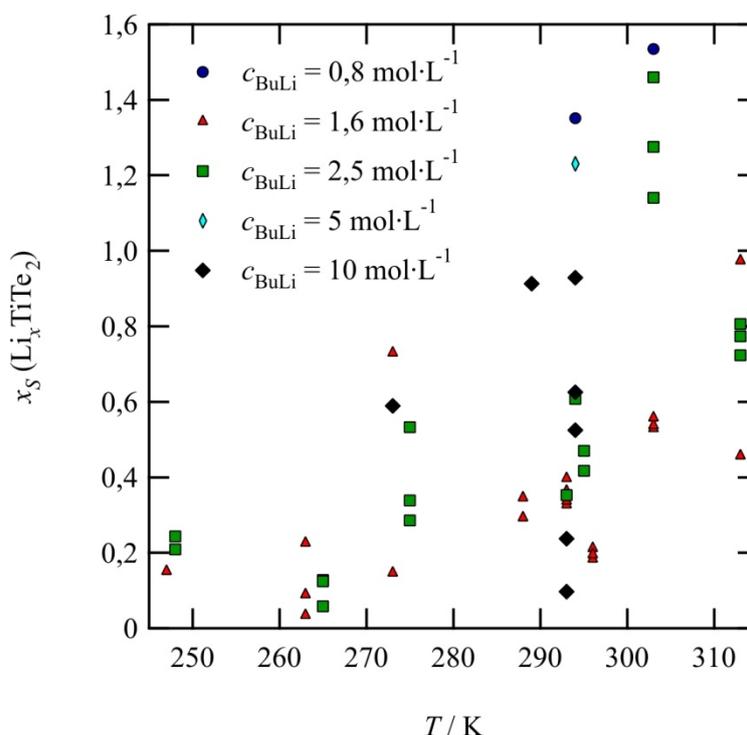


Abbildung 9.7: Der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ an der Kante des Kristalls TiTe_2 , aufgetragen gegen die Temperatur; die zugehörigen Interkalationsexperimente wurden bei unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen durchgeführt.

Der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ steigt mit der Temperatur (Abbildung 9.7). Analog wie bei TiS_2 und TiSe_2 werden die zugehörigen Profile mit steigender Temperatur und kürzerer Interkalationsdauer länger und der Lithium-Gehalt steigt. Die gezeigten $x_S(\text{Li})$ -Werte wurden nicht wie in Abbildung 9.4a abgelesen, sondern mit Gleichung 5.7 korrigiert, in welcher der Einfluss von Profillänge und Laserstrahldurchmesser berücksichtigt wird. Die Begründung für höhere $x_S(\text{Li})$ -Werte bei hohen Temperaturen könnte darin liegen, dass bei höheren Temperaturen die Schichten leichter expandiert werden und schneller größere Mengen Lithium eingelagert werden können.

Ein weiterer Einfluss auf diesen Befund ist, dass das Lithium in der Grenzschicht flüssig/fest (BuLi-Lösung/Einkristall) während der Interkalation bei höherer Temperatur mobiler ist als bei tiefen Temperaturen. Dadurch kann der Kristall schneller mit Li

versorgt werden. Demzufolge wiederum steht dem Einkristall bei höherer Temperatur mehr Li zur Interkalation zur Verfügung als bei tiefer Temperatur. Ebenfalls ist ein Trend zu sehen, dass niedrigere Konzentrationen der BuLi-Lösung niedrigere Werte für $x_S(\text{Li})$ ergeben. Die $x_S(\text{Li})$ -Werte für eine BuLi-Konzentration von $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zeigen diesen Trend nicht auf; sie liegen sehr hoch. Die $x_S(\text{Li})$ -Werte bei Raumtemperatur für eine BuLi-Konzentration von $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ weichen ebenfalls stark ab. Dies kann an der Korrosion des Randbereiches liegen.

Werden die unterschiedlichen, logarithmierten Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, so ergibt sich ein sinkender Trend der Datenpunkte, der für einen thermisch aktivierten Prozess der Li-Interkalation des TiTe_2 spricht. Deswegen wurde mit Gleichung 3.12 eine Arrhenius-Beziehung aufgestellt (Abbildung 9.8).

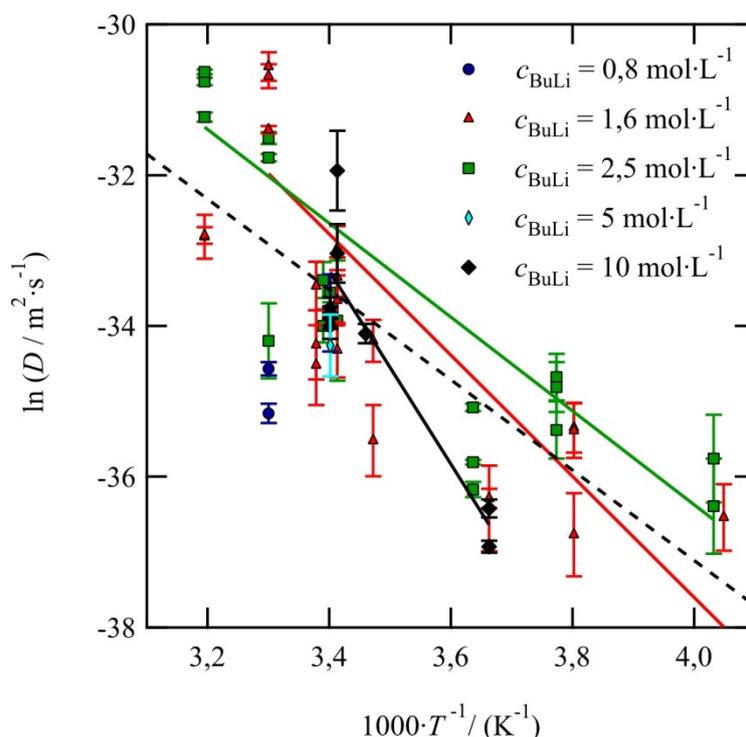


Abbildung 9.8: Logarithmus der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Die Fehlerbalken ergeben sich aus Gleichung 5.8. Die farbigen Geraden stehen für die jeweils in der gleichen Farbe gezeichnete Konzentration der BuLi-Lösungen. Die gestrichelte schwarze Linie ergibt sich aus der Anpassung durch die Arrhenius-Gleichung 3.12 von den niedrigsten Diffusionskoeffizienten.

Die Datenpunkte der einzelnen logarithmierten Diffusionskoeffizienten streuen für alle BuLi-Konzentrationen über einen großen Bereich (Abbildung 9.8). Aus den Streuungen der Daten bei einer Konzentration der BuLi-Lösung wird deutlich, wie stark einzelne

Daten die Trendlinie bestimmen. Dadurch werden die abgeleiteten, einzelnen Arrhenius-Parameter weniger aussagekräftig. Bei Berücksichtigung der jeweils niedrigeren Diffusionskoeffizienten ergäben sich größere Steigungen und höhere Aktivierungsenergien. Daher wurden die niedrigsten Diffusionskoeffizienten, erhalten bei allen BuLi-Konzentrationen, ebenfalls mit der Arrhenius-Gleichung 3.12 angepasst (schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 9.8). Diese geben die Aktivierungsenergie wieder, bei welcher intrakristalline Diffusionsprozesse vorwiegen. In Tabelle 9.3 sind die erhaltenen Parameter der Arrhenius-Beziehungen wiedergegeben.

Tabelle 9.3: Arrhenius-Parameter für die Lithium-Diffusion in TiTe_2 -Einkristallen.

$c_{\text{BuLi}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	T -Bereich / K	$\ln(D_0 / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,6	247-313	$-5,5 \pm 3,8$	$66,8 \pm 8,8$
2,5	248-313	$-11,5 \pm 4,1$	$51,7 \pm 9,6$
10	273-294	$-10,2 \pm 8,8$	$106,4 \pm 21,0$
---*	263-313	$-12,5 \pm 2,3$	$54,1 \pm 5,4$

*erhalten bei allen BuLi-Konzentrationen aus niedrigen Diffusionskoeffizienten.

Die erhaltenen Daten der Aktivierungsenergie streuen von $51,7$ bis $106,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über einen großen Bereich für alle Konzentrationen, ohne einen Trend erkennen zu lassen. Durch Korrosion und Defekte im Kristallgitter werden die einzelnen Diffusionskoeffizienten stark beeinflusst. Die Aktivierungsenergie, welche am meisten intrakristalline Diffusivität darstellt und bei allen BuLi-Konzentrationen berechnet wurde, ergibt einen Wert von $54,1 \pm 5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Bei einem Vergleich der Arrhenius-Geraden von TiQ_2 sind sich die Diffusionskoeffizienten bei niedriger BuLi-Konzentration sehr ähnlich (Abbildung 9.9). Bei einer höheren BuLi-Konzentration von $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ unterscheiden sich die Arrhenius-Beziehungen der Schichtchalkogenide. Die scheinbaren, einzelnen Diffusionskoeffizienten streuen für alle in dieser Arbeit untersuchten Schichtchalkogenide stark. Aufgrund der Streuung ist ein Unterschied des Diffusions- bzw. Korrosionsverhaltens nicht zu beobachten (Abbildung 9.10). Für einen besseren Vergleich wurden beide Abbildungen mit der gleichen Skala dargestellt.

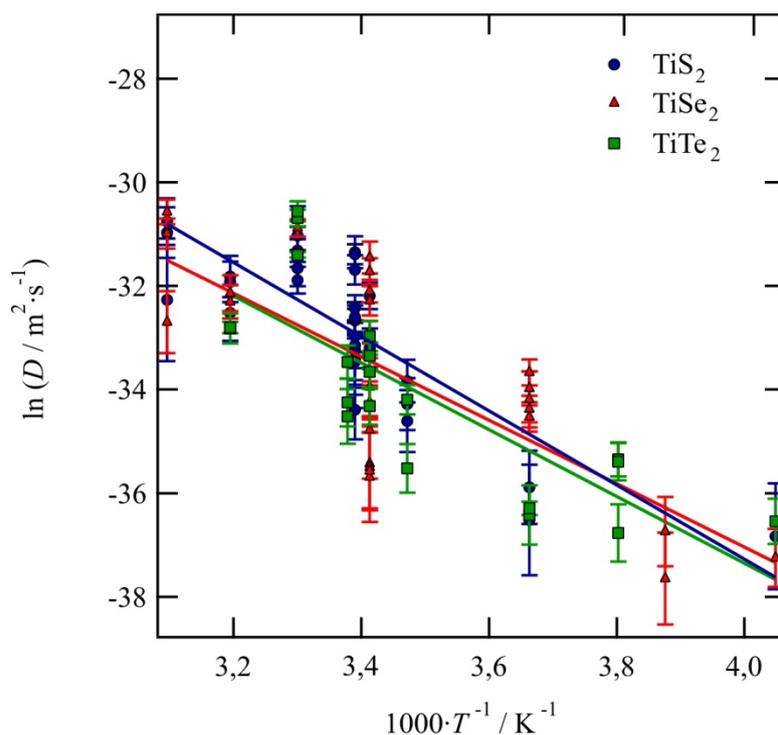


Abbildung 9.9: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Arrhenius-Abhängigkeiten bei einer BuLi-Konzentration von $1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für unterschiedliche Schichtchalkogenide. Die Fehlerbalken ergeben sich aus Gleichung 5.8.

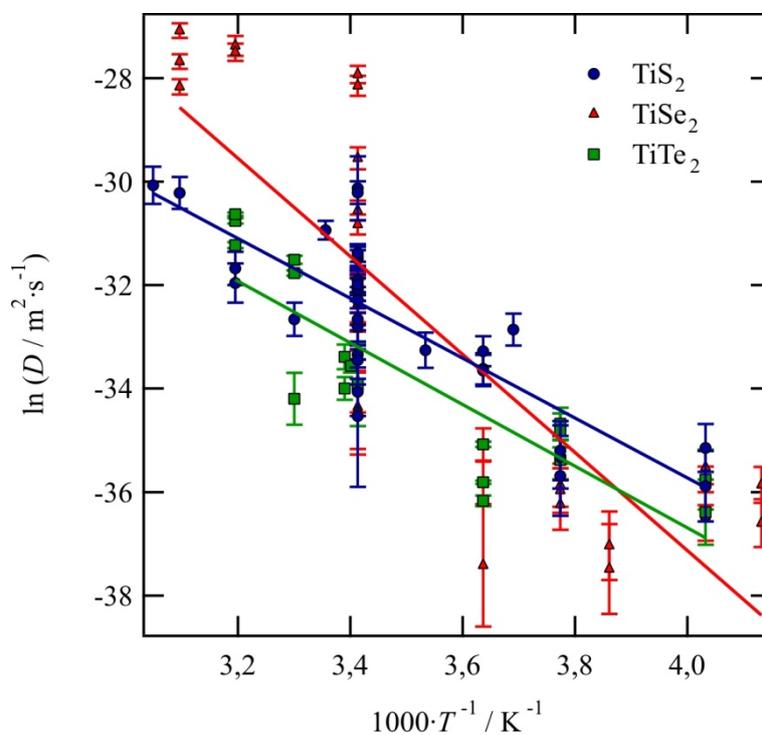


Abbildung 9.10: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Arrhenius-Abhängigkeiten bei einer BuLi-Konzentration von $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für unterschiedliche Schichtchalkogenide. Die Fehlerbalken ergeben sich aus Gleichung 5.8.

Bei der höchsten BuLi-Konzentration von $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hebt sich TiS_2 deutlich von

den anderen Kristallsystemen TiSe_2 und TiTe_2 ab; die scheinbaren Diffusionskoeffizienten streuen über einen sehr großen Bereich (Abbildung 9.11).

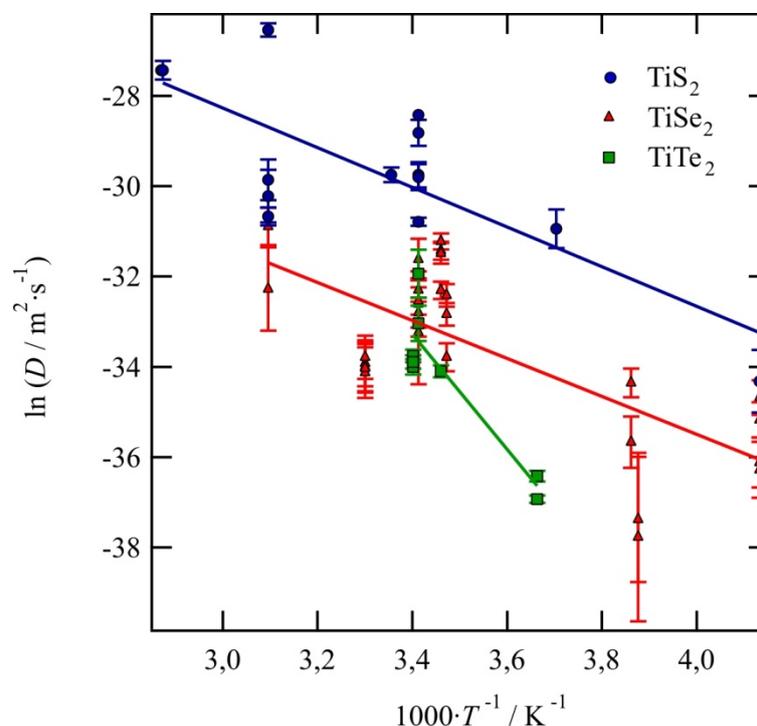


Abbildung 9.11: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Arrhenius-Abhängigkeiten bei einer BuLi-Konzentration von $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für unterschiedliche Schichtchalkogenide. Die Fehlerbalken ergeben sich aus Gleichung 5.8.

Bei höherer BuLi-Konzentration werden die Einkristalle häufig schneller korrodiert als bei niedriger; dies zeigt sich neben mikroskopischen Aufnahmen (Kapitel 6) an den stark schwankenden Werten der Diffusionskoeffizienten ab einer BuLi-Konzentration von $\geq 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. TiS_2 -Einkristalle sind anfälliger für Korrosion als TiTe_2 -Einkristalle. Die Transportprozesse der Lithium-Ionen in den verschiedenen Schichtchalkogeniden werden in unterschiedlichem Maße durch die Korrosion beeinflusst.

9.1.4 Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion

Die Li-Selbstdiffusion wurde mittels Isotopenaustausch-Experimenten untersucht (s. Kapitel 5.5 und 5.12.2). Von zwölf Versuchen wurden vier Austauschprofile auf zwei Proben erhalten, wovon nur eines halbwegs ungestört war. Gute Austauschprofile wurden nicht erhalten, auch dann nicht, wenn die Einkristalle äußerlich intakt aussahen und keine Defekte erkennbar waren.

Ein Isotopenaustausch-Experiment von ^6Li gegen ^7Li in einem TiTe_2 -Einkristall war

schwierig durchzuführen. Die intrakristalline Diffusion ist sehr langsam, aber bei längerer Interkalationsdauer zerfallen die Proben (s. Kapitel 6). Es konnte anfänglich nur eine geringe Menge Lithium in den Einkristall eingelagert werden. Dieses verteilte sich selten homogen in den Einkristallen. In manchen Proben ergaben sich zwei überlagerte Profile: ein kurzes für ^6Li und ein sehr langes für ^7Li . Letzteres deutet darauf hin, dass der Li-Gehalt nicht lang genug oder bei zu niedriger Temperatur homogenisiert wurde. Es wurde ebenfalls beobachtet, dass das ^7Li -Signal unterbrochen wurde und an einer anderen Laserposition wieder einsetzte. Dieses Phänomen kann auf äußerlich nicht sichtbare Defekte zurückgeführt werden; zum Beispiel könnten Korngrenzen die Diffusion unterbrechen.

Die meisten Experimente, welche ein Pseudo-Profil aufwiesen, waren nicht auszuwerten, da die Lithium-Signale sehr stark schwankten (Abbildung 9.12). Es ist nicht nur ein Austausch zu sehen, sondern ebenfalls chemische Diffusion. Dies kann anhand der Summe der Lithium-Gehalte nachvollzogen werden. Ergibt sich aus der Summe ein sinkender Verlauf, so wurde die Probe weiter interkaliert.

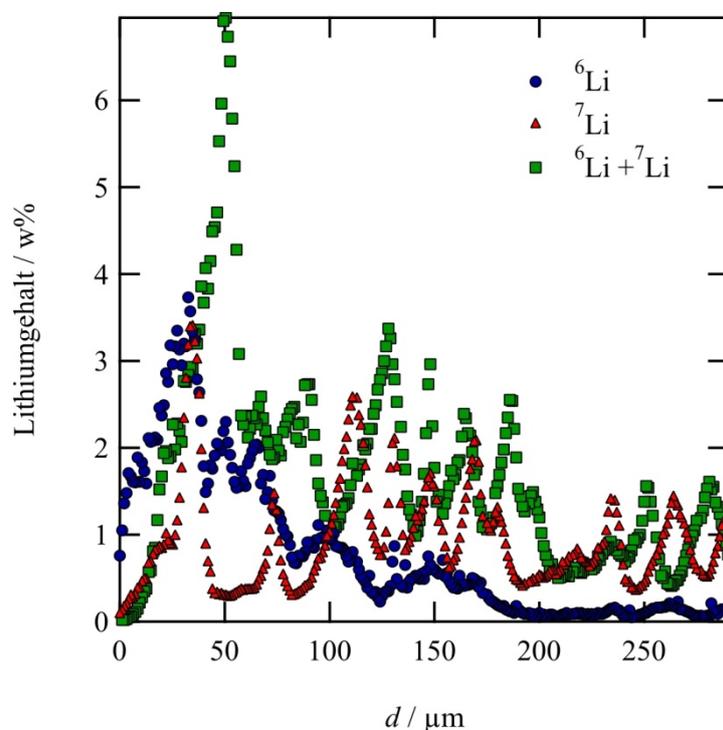


Abbildung 9.12: Lithium-Gehalt, aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Austausch und Interkalation des ^6Li -Isotops gegen das ^7Li -Isotop im Einkristall TiTe_2 (Probe 6LiTiTe_2 , Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}^6\text{Li}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 7 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

In Abbildung 9.12 ist ein häufig erhaltener, beschädigter Verlauf des

Isotopenaustauschs gezeigt. Beide Lithium-Isotope unterscheiden sich in dem oszillierenden Datenverlauf stark. Die schwankenden Lithium-Gehalte können nicht vollständig mit Kristallstörungen erklärt werden. 1,9 w% Lithium entsprechen einer Zusammensetzung von LiTiTe_2 . Im Inneren des Einkristalls ist eine um die Verbindung $\text{Li}_{0,6}\text{TiTe}_2$ schwankende Zusammensetzung zu finden. Um diesen Wert zu erhalten, werden die beiden Isotopensignale addiert. Da teilweise ein Lithium-Gehalt beobachtet wurde, der größer als 1,9 w% ist, kann davon ausgegangen werden, dass Korrosion eine wichtige Einflussgröße der Oszillation ist. Nicht jede Schicht wurde in gleichem Maße korrodiert, sodass durch die Schwankungen ebenfalls ein Isotopenaustausch zu erkennen ist. Die niedrigsten Datenpunkte kennzeichnen das Profil, nach oben abweichende Datenpunkte geben die Störung an. Durch die Oszillation ergibt sich mit derselben Probe ein fluktuierendes Austauschprofil (Abbildung 9.9).

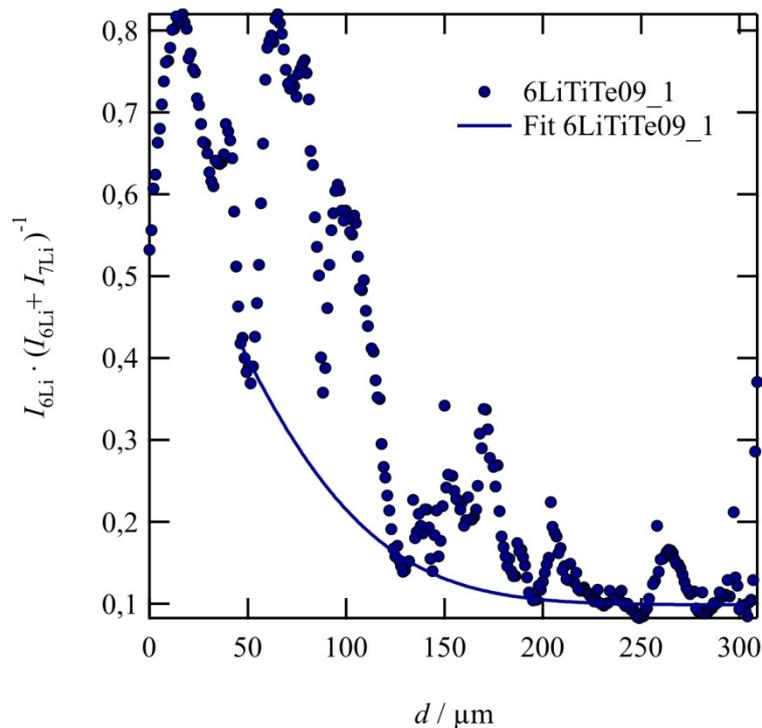


Abbildung 9.13: Anteil $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$, aufgetragen gegen den Abstand von der Kristallkante d . Die Angleichung des Profils ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Probe 6LiTiTe09, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu6Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 7 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Weniger stark schwankende Lithium-Gehaltsprofile wurden bei der Analyse von der Probe 6LiTiTe04 erhalten (Abbildung 9.14).

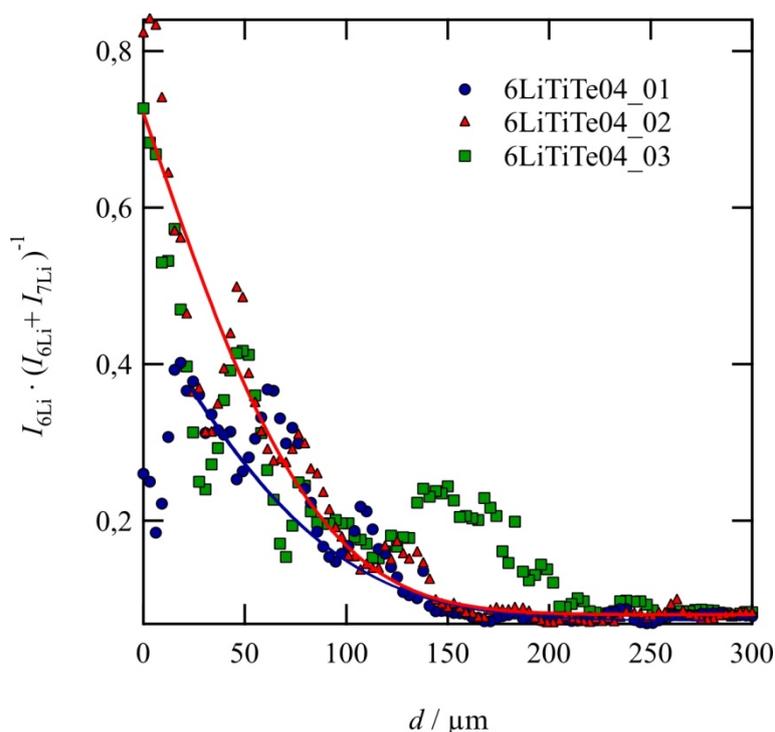


Abbildung 9.14: Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen den Abstand von der Kristallkante d . Die drei Profile wurden an unterschiedlichen Positionen des Kristalls aufgenommen. Die Profile 1 und 2 ergeben Diffusionskoeffizienten von $(5,65 \pm 1,2) \cdot 10^{-15}$ und $(5,23 \pm 0,92) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Probe 6LiTiTe04, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$).

Das Profil 2 der Probe 6LiTiTe04 zeigt wenig Oszillation auf. Es zeigt kaum systematische Abweichung zu der Angleichung mit der Fehlerfunktion. Das Profil 1 zeigt größere Abweichungen, es ergibt sich aber ein ähnlicher Diffusionskoeffizient wie aus einer Angleichung des Profils 2. Das Profil 2 der Probe 6LiTiTe04 repräsentiert mit einem Wert von $(5,23 \pm 0,92) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ am besten die Lithium-Selbstdiffusion in TiTe_2 , welche allerdings leicht von chemischer Diffusion überlagert wurde. Dieser Wert ist dem Diffusionskoeffizienten von $(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ des stark oszillierenden Profils der Probe 6LiTiTe09 ähnlich. Beide Werte sind dem Diffusionskoeffizient der chemischen Diffusion in der a/b -Ebene ähnlich, bei Raumtemperatur ergibt sich ein Wert von $(2,97 \pm 2,82) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser wurde über alle BuLi-Konzentrationen ermittelt.

Beim Vergleich der Li-Diffusion in der a/b -Ebene in die Schichtchalkogenide TiQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) zeigten vor allem die niedrigsten Diffusionskoeffizienten wenig Störung durch Korrosion auf. Deswegen können diese am besten mit der Selbstdiffusion verglichen werden (Abbildung 9.15).

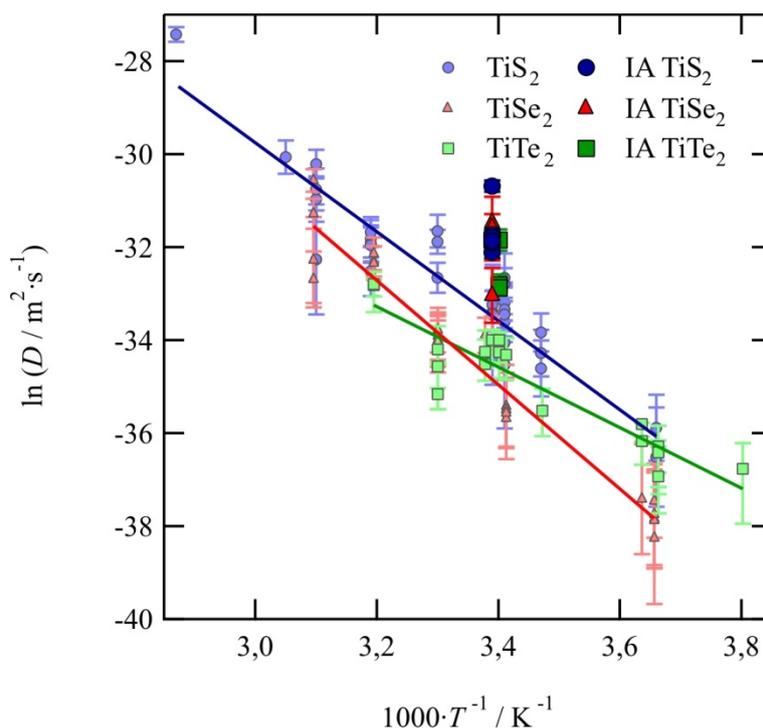


Abbildung 9.15: Logarithmus der niedrigsten Diffusionskoeffizienten, erhalten aus Experimenten mit unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Dargestellt sind die Arrhenius-Abhängigkeiten der chemischen Diffusion für die unterschiedlichen Schichtchalkogenide im Vergleich mit der Selbstdiffusion (IA). Die Fehler ergeben sich aus Gleichung 5.8. Die Linien entsprechen den Arrhenius-Geraden des gleichfarbigen Kristallsystems.

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion (Abbildung 9.15, größer dargestellt in kräftiger Farbe) liegen höher als die der chemischen Diffusion (kleiner dargestellt in blasser Farbe). Das heißt, dass in einem bereits interkalierten System die Interkalation schneller vonstattengeht. Dies könnte eine Folge von Störungen sein, die sich durch die Vorinterkalation und Homogenisierung ausbilden konnten. Allerdings wurde bei allen anderen untersuchten Kristallsystemen eine wesentlich höhere Li-Diffusivität der Selbstdiffusion gegenüber der chemischen Diffusion erhalten, die mit tiefen Diffusionskoeffizienten ermittelt wurden. Bei TiTe_2 liegen die Werte beider Diffusionsarten näher aneinander als für TiS_2 und TiSe_2 . Die Selbstdiffusion des Lithiums in TiSe_2 und TiTe_2 war von chemischer Diffusion überlagert.

Ein Unterschied der Diffusionsarten liegt in der Expansion des Kristallgitters, welche bei der chemischen Interkalation erfolgte und für die Selbstdiffusion nicht mehr nötig war. Daher ist eine andere Erklärung als die der Korrosion für unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten folgende: die Expansion der Schichten nimmt mit steigendem x zu und stagniert nicht, wie im Fall von Li_xTiS_2 bei $x < 0,5$ [32-35, 68, 72]. TiTe_2 weitet seine Gitterstruktur mit zunehmender Interkalation nicht analog zu TiS_2 und TiSe_2 . Dies könnte erklären, warum sich die Werte von Selbst- und chemischer

Diffusion für TiTe_2 ähnlicher sind. Bei überlagerter Selbst- und chemischer Diffusion für $\text{Li}_{0,6}\text{TiTe}_2$ wird mehr Energie zur Expansion der Schichten benötigt als bei $\text{Li}_{0,6}\text{TiS}_2$, wo das Gitter schon maximal geweitet ist. Es wurde eine niedrigere Aktivierungsenergie der chemischen Li-Diffusion in TiTe_2 ($54 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ermittelt als für TiS_2 ($79 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und TiSe_2 ($90 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Das heißt, dass die chemische Diffusion von Li in TiTe_2 unter geringerem energetischen Aufwand stattfindet als die der Systeme TiS_2 und TiSe_2 . Deswegen wird nicht nur eine energetisch niedriger liegende Selbstdiffusion, sondern auch weitere chemische Diffusion beobachtet. Im Fall von $\text{Li}_{0,04}\text{TiS}_2$ wurde, obwohl die Interkalation unvollständig war, nur Selbstdiffusion beobachtet, was auf die hohe Aktivierungsenergie der chemischen Diffusion zurückgeführt werden kann.

9.2 Interkalation senkrecht zur a/b -Ebene

Die Interkalation entlang der c -Achse, also senkrecht zu a/b -Ebene, wurde mit einer BuLi-Konzentration von $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ untersucht. Die Oberflächen der Proben wurden nur teilweise korrodiert, insgesamt blieben sie gut für die SIMS-Messungen erhalten (Abbildung 9.16).

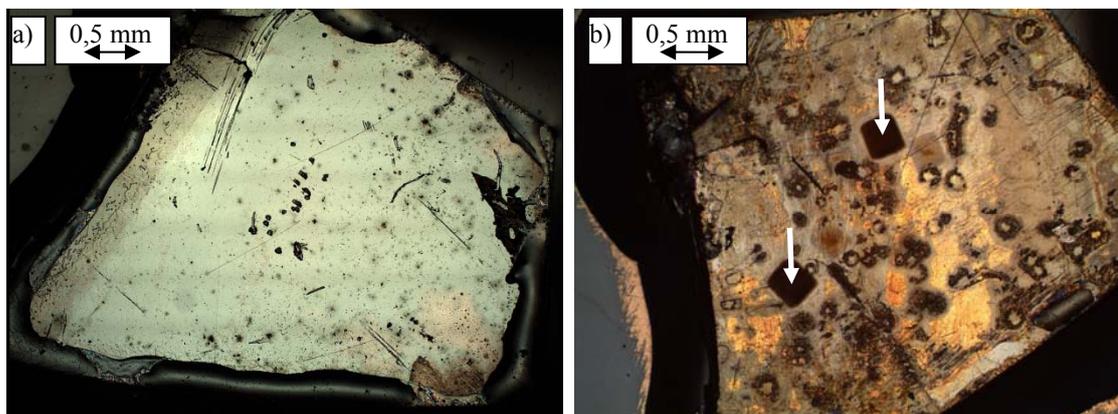


Abbildung 9.16: Eine Oberfläche eines Versuches a) vor dem Experiment und b) danach (mit Gold bedampft). Die Oberfläche ist nach dem Experiment leicht angegriffen. Gut sichtbar sind die viereckigen Krater von zwei unterschiedlichen SIMS-Messungen (Pfeile) (Versuch CATITE40, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1,1 \text{ d}$, $T = 313 \text{ K}$).

Die Interkalation mit der c -Achse wurde mit der SIMS der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld in der Arbeitsgruppe SCHMIDT untersucht. Es wurden die Isotope ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{48}\text{Ti}$ und ${}^{128}\text{Te}$ gemessen, wobei die beiden natürlichen Lithium-Isotope ${}^6\text{Li}$ und

^7Li keinerlei Unterschiede in ihrem Diffusionsverhalten zeigen (Abbildung 9.17).

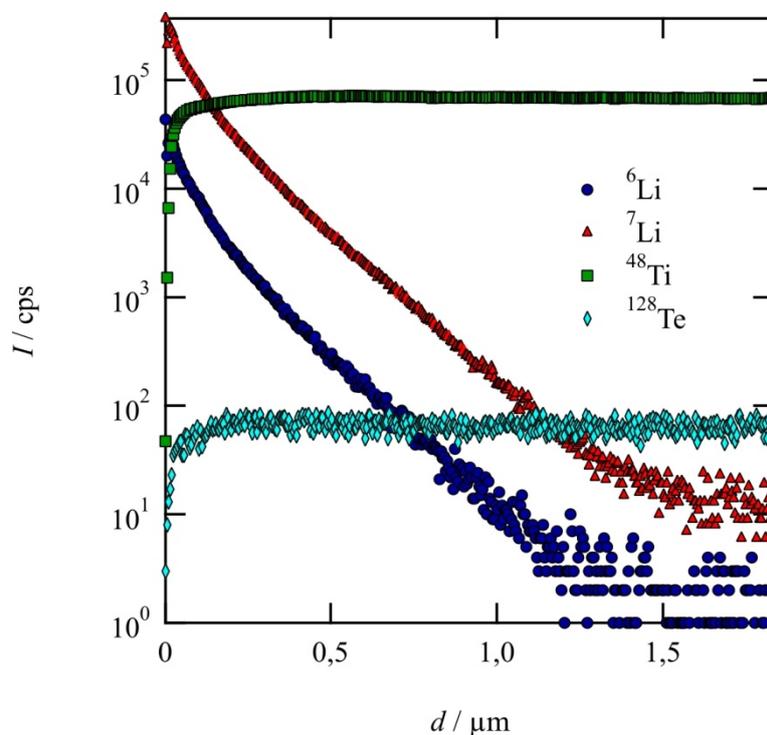


Abbildung 9.17: Intensität (Zählpulse pro Sekunde, cps) der Signale, logarithmisch aufgetragen gegen die Eindringtiefe in die Schichten des Einkristalls, gemessen mit SIMS. Die Integrationszeit des ^6Li ist im MS zehnmal höher als die des ^7Li , sodass die Signalintensität des ^6Li wegen des geringeren Vorkommens nur wenig geringer ist als die des ^7Li -Signals (Versuch CATITE1d, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 1 \text{ d}$, $T = 293 \text{ K}$).

Tellur und Titan zeigen jeweils bei $d > 0,2 \mu\text{m}$ einen konstanten Wert während der Messung (Abbildung 9.17). Bei geringer Eindringtiefe der O^- -Ionen in die Probe steigen die beiden Signale an, bis die aufgebrauchte Goldschicht vollständig entfernt ist (Analog zu Abbildung 7.20).

In zwei Versuchsreihen wurde die Abhängigkeit der Li-Diffusivität von der Zeit und von der Temperatur untersucht. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Intensitäten der Signale auf eins normalisiert. Erhaltene Datenverläufe bei Variation der Zeit sind in Abbildung 9.18 dargestellt.

Nach einer Interkalationsdauer von vier Tagen begann die Oberfläche der Probe zu korrodieren, sodass für Experimente mit $t \geq 4 \text{ d}$ kein Diffusionskoeffizient berechnet werden konnte. Die Untersuchung der Proben mit variierender Zeit ergibt im Rahmen der Fehler einen ähnlichen Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um den Faktor vier. Die Unterschiede der einzelnen Werte ergeben sich größtenteils aus der Inhomogenität eines Einkristalls, Defekte sind lokal

unterschiedlich. Die Diffusionskoeffizienten, die aus diesem Versuch berechnet wurden, sind in Tabelle 9.4 wiedergegeben. Es ergibt sich aus den Werten der Tabelle 9.4 ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(1,75 \pm 0,52) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dies bedeutet, dass die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene vier Größenordnungen langsamer ist als senkrecht zu ihr.

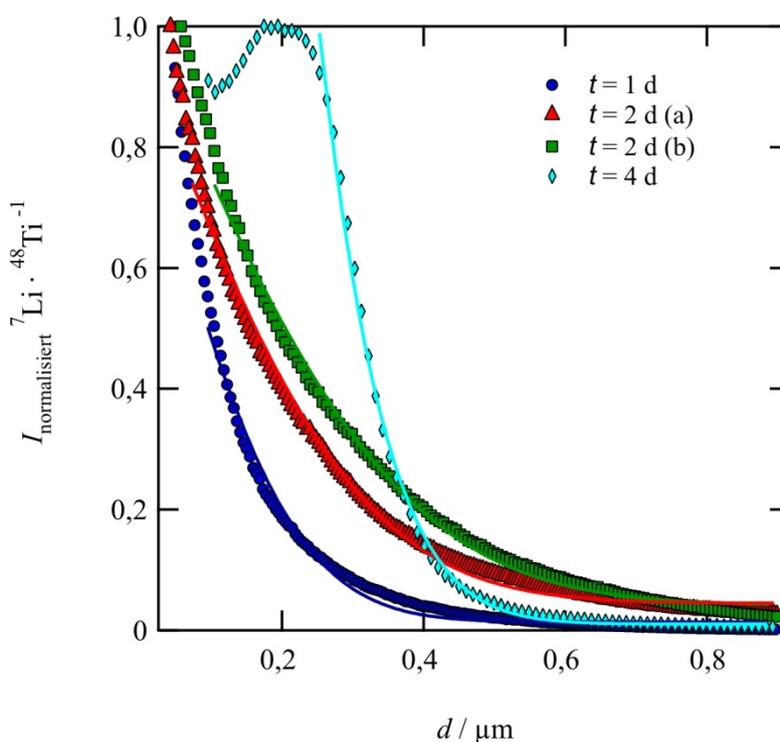


Abbildung 9.18: Normalisierte Intensität, aufgetragen gegen die Eindringtiefe d in den Einkristall TiTe_2 . Dargestellt ist die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene bei Variation der Interkalationsdauer. Der Versuch CATITE2d wurde zweimal durchgeführt, um auf Reproduzierbarkeit zu prüfen. Die Farbe der iterativen Anpassungen entspricht den gleichfarbigen Datenpunkten (Versuche CATITE1d, CATITE2da, CATITE2db, CATITE4d, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 1-4 \text{ d}$, $T = 293 \text{ K}$).

In einer weiteren Versuchsreihe wurden sowohl Temperatur als auch Interkalationsdauer variiert. In den Signalen sind trotz Zeitverkürzung mit steigender Temperatur keine deutlichen Unterschiede in dem Kurvenverlauf der Daten ersichtlich (Abbildung 9.19). Die vier Profile der Proben CATITE2d, CATITE40 und CATITE50 zeigen auf der Oberfläche ein anderes Diffusionsverhalten des Lithiums als bei größerer Eindringtiefe in den Einkristall. Dieses könnte von dem bereits in Kapitel 7.2 beschriebenen Matrix-bzw. Verdünnungseffekt durch die stärkere Lithium-Interkalation im Oberflächenbereich herrühren. Nach ca. 100 - 200 nm entspricht der Verlauf der Datenpunkte einer Fehlerfunktion, sodass Diffusionskoeffizienten aus einer Angleichung mittels Gleichung 3.11 erhalten werden konnten. Diese sind zusammen

mit den Versuchsbedingungen für beide Versuchsreihen in Tabelle 9.4 wiedergegeben.

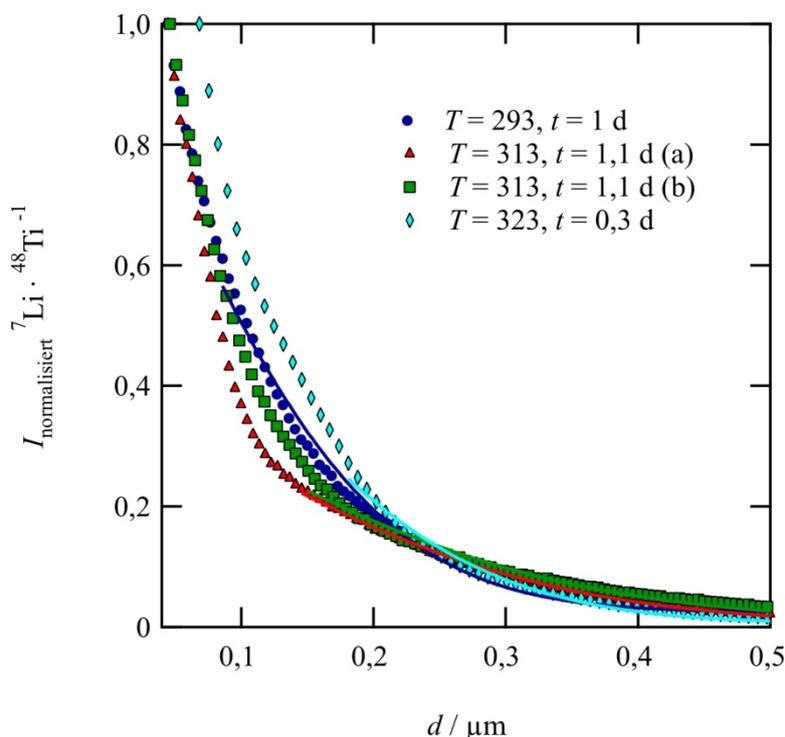


Abbildung 9.19: Normalisierte Intensität, aufgetragen gegen die Eindringtiefe in den Einkristall TiTe_2 . Dargestellt ist die Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene bei Variation der Temperatur, die Farbe der iterativen Anpassungen entspricht den gleichfarbigen Datenpunkten (Versuche CATITE2d, CATITE40, CATITE50, Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 0,3 - 2 \text{ d}$, $T = 293 - 323 \text{ K}$).

Tabelle 9.4: Kenndaten zur Li-Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene von TiTe_2 -Einkristallen. Der Fehler der Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus Gleichung 5.8.

Versuchsname	T / K	t / d	$D / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
CATITE1d	293 ± 2	$1,00 \pm 0,08$	$(1,27 \pm 0,18)\cdot 10^{-19}$
CATITE2d (a)	293 ± 2	$2,00 \pm 0,08$	$(1,66 \pm 0,20)\cdot 10^{-19}$
CATITE2d (b)	293 ± 2	$2,00 \pm 0,08$	$(2,31 \pm 0,27)\cdot 10^{-19}$
CATITE4d	293 ± 2	$4,00 \pm 0,08$	$(4,26 \pm 0,50)\cdot 10^{-20}$
CATITE40 (a)	313 ± 1	$1,08 \pm 0,08$	$(3,00 \pm 0,29)\cdot 10^{-19}$
CATITE40 (b)	313 ± 1	$1,08 \pm 0,08$	$(3,70 \pm 1,21)\cdot 10^{-19}$
CATITE50	323 ± 1	$0,26 \pm 0,08$	$(7,18 \pm 2,35)\cdot 10^{-19}$

Werden die unterschiedlichen, logarithmierten Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, so ergibt sich ein negativer Trend, der für einen thermisch aktivierten Prozess der Li-Interkalation des TiTe_2 spricht. Mit allen Daten kann eine Arrhenius-Beziehung aufgestellt werden (Abbildung 9.20)

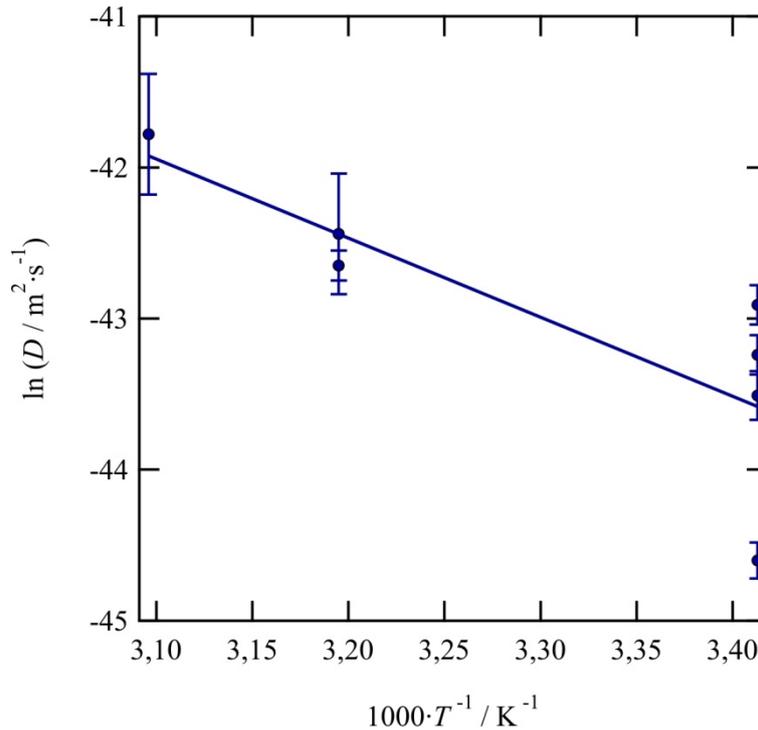


Abbildung 9.20: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Dargestellt ist die Arrhenius-Beziehung der Lithium-Interkalation in TiTe_2 -Einkristallen senkrecht zur a/b -Ebene. Die Fehler der Datenpunkte wurden mittels Gleichung 5.8 ermittelt. Es ergibt sich für einen Temperaturbereich von 293–323 K und $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine Aktivierungsenergie von $43,5 \pm 14,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für $\ln D_0$ ergibt sich ein Wert von $-25,7 \pm 5,7$.

Die Aktivierungsenergie von $43,5 \pm 14,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurde bei drei unterschiedlichen Temperaturen über einen Temperaturbereich von 293 – 323 K ermittelt. Die Aktivierungsenergie kann durch den relativ kleinen, untersuchten Temperaturbereich stark fehlerbehaftet sein. Die Anpassung der Arrhenius-Geraden stimmt relativ gut mit den Datenpunkten überein, doch die erhaltene Aktivierungsenergie ist unerwartet niedrig.

Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist demnach senkrecht zur a/b -Ebene mit $43,5 \pm 14,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Rahmen der Fehler ähnlich wie die berechnete in der a/b -Ebene ($54 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dies entspricht nicht den Erwartungen; die Energiebarriere für Li-Ionen-Sprünge durch die Schichten sollte sehr viel höher sein als die der Sprünge innerhalb der Schichten. Durch Defekte im Schichtgitter wird dieser Vorgang beschleunigt, allerdings sowohl für die Diffusion in der a/b -Ebene als auch senkrecht zu ihr, sodass dieser Effekt nicht maßgeblich sein dürfte. Es wurde schon nach einem Tag Interkalation bei Raumtemperatur ein relativ langes Lithium-Gehaltsprofil gemessen. Auch wenn der Vorgang der Li-Interkalation senkrecht zur a/b -Ebene sehr langsam ist, findet er dennoch statt.

Im Vergleich mit TiS_2 und TiSe_2 erfolgt die Lithium-Diffusion von TiTe_2 senkrecht zur

a/b-Ebene ungefähr um eine Größenordnung langsamer.

9.3 Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in TiTe_2

Die Li-Diffusion in den verschiedenen Orientierungen des TiTe_2 -Einkristalls ergibt unterschiedliche Diffusionskoeffizienten. Für die Diffusion in der *a/b*-Ebene beträgt er bei Raumtemperatur und allen verwendeten BuLi-Konzentrationen ein Wert von $(2,97 \pm 2,82) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Für die Selbstdiffusion ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dieser Wert liegt wenig höher als der der chemischen Diffusion. Für die Diffusion senkrecht zur *a/b*-Ebene wurde aus Experimenten bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(1,75 \pm 0,52) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt. Damit ist die Diffusion in den Schichten vier Größenordnungen schneller als senkrecht zur *a/b*-Ebene. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Diffusion des Lithiums in TiTe_2 konzentrationsunabhängig verläuft. TiTe_2 wurde bei Raumtemperatur häufig bis zu einer Grenzzusammensetzung von $0,30 < x < 0,5$ interkaliert, das Profil verschiebt sich dann in den Einkristall hinein. Abweichende Werte sind möglicherweise auf Spalten und Poren in der Probe zurückzuführen.

Bei der Diffusion in der *a/b*-Ebene des Einkristalls wurde eine starke Korrosion der Einkristalle bei einer Interkalation bei $t \geq 6 \text{ d}$ und Raumtemperatur beobachtet. Bei hohem Interkalationsgrad halten die Van-der-Waals-Wechselwirkungen die Kristallkanten nicht mehr zusammen, sodass diese unabhängig von einer Einbettung in Epoxidharz zerfallen. Die Oberfläche des Einkristalls wird dagegen kaum von der BuLi-Lösung angegriffen.

Außerdem wurden die Aktivierungsenergien mittels Arrhenius-Beziehungen für die unterschiedlichen Kristallorientierungen ermittelt. Aus den Diffusionskoeffizienten in der *a/b*-Ebene, welche größtenteils intrakristalline Diffusion wiedergeben, wurde ein mittlerer Wert von $54,1 \pm 5,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Die Diffusion senkrecht zur *a/b*-Ebene ergab für $c_{\text{BuLi}} = 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine Aktivierungsenergie von $43,5 \pm 14,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist demnach senkrecht zur *a/b*-Ebene unerwarteterweise niedriger als die in der *a/b*-Ebene.

10 Lithium-Interkalation in Mischkristallen

In diesem Kapitel wird die Lithium-Interkalation in die Mischkristalle $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0,4 \leq y \leq 1,8$; MK2-9) betrachtet.

10.1 Inhomogenität der Lithium-Gehaltsprofile

Die Mischkristalle zeigten ähnliche Verhaltensweisen wie ihre Ausgangsverbindungen TiS_2 und TiSe_2 auf. Die erhaltenen Lithium-Gehaltsprofile wurden alle mittels LA-ICP-MS erhalten und durch die Kalibration mit dem synthetisierten Standard (Anhang F) sowie mit den Einkristallen TiS_2 und TiSe_2 auf die stöchiometrischen Faktoren von Lithium, Schwefel, Titan und Selen umgerechnet.

Experimente mit dem Mischkristall $\text{TiS}_{1,8}\text{Se}_{0,2}$ (MK1) ergaben keine auswertbaren Daten, daher werden diese nicht aufgeführt. Dass mit dem MK1 keine Ergebnisse erhalten wurden, lag nicht an der Korrosion, sondern daran, dass sie sich nicht mit der a/b -Ebene spalten ließen, um Epoxidharz-freie Oberflächen zu messen.

Beispielhafte Datenverläufe, die aus Messungen und Kalibration erhalten wurden, sind in den Abbildungen 10.1 – 10.2 dargestellt. Das Titansignal ist nicht dargestellt, da dieses als interner Standard auf einen stöchiometrischen Faktor von eins normalisiert wurde und sich alle weiteren Element-Signale auf dieses beziehen. Anhand der Darstellung des Signalverlaufs der verschiedenen Proben - interkaliert bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ - können, wie bisher, Diskrepanzen der unterschiedlichen Lithium-Profile beobachtet werden. Dabei sind sowohl negative als auch positive Datenverläufe dargestellt. In den Abbildungen 10.1 – 10.2 sind teilweise zwei unterschiedliche Datenverläufe für Lithium gezeigt, um die Unterschiede der erhaltenen Profile hervorzuheben. Diese werden einmal in Form eines blauen Punktes und einmal in Form einer türkisfarbenen Raute dargestellt. Die Schwefel- und Selenwerte korrelieren dabei immer mit dem Datenverlauf des Lithiums in Form eines blauen Punktes. Ein Zusammenhang von Schwefel-, Selen- und Lithium-Signalen kann also nur mit dem Datenverlauf des blauen Punktes verfolgt werden.

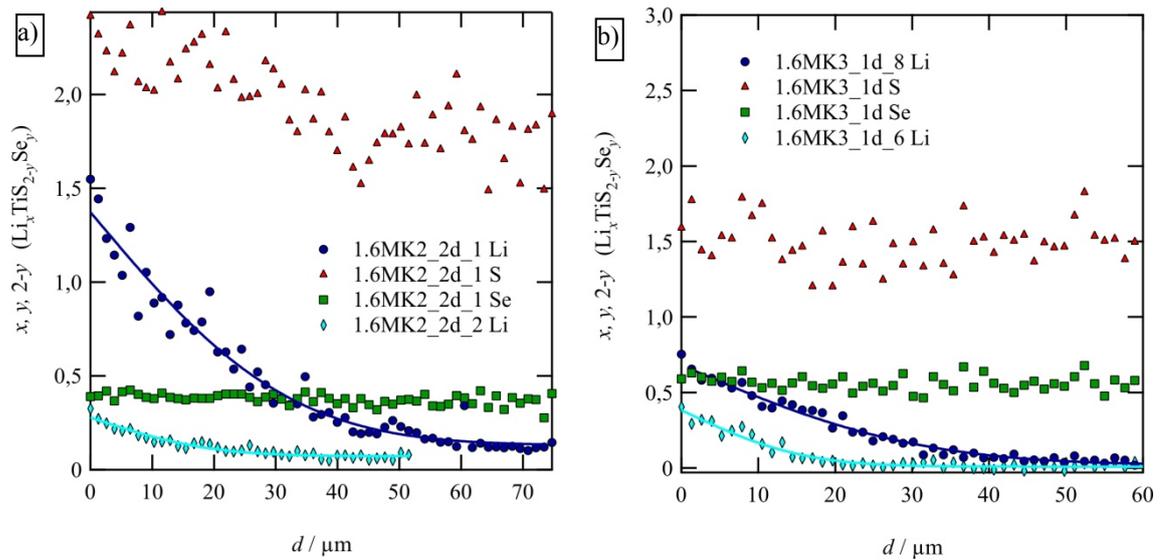


Abbildung 10.1: Die stöchiometrischen Faktoren x , y und $2-y$ für Lithium, Schwefel und Selen aufgetragen gegen den Abstand von der Kristallkante d . Die Schwefel- und Selen-Signale korrelieren mit dem Lithium-Gehaltsprofil, welches durch blaue Punkte dargestellt ist. Die Linien zeigen die Angleichung durch Gleichung 3.11 und sind gleichfarbig wie das zugehörige Lithium-Gehaltsprofil
a) Beispielhafte LA-ICP-MS-Messung für den Mischkristall $\text{TiS}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$ (MK2) (Probe 1.6MK2_2d, $T = 294 \text{ K}$, $t = 2 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). b) Beispielhafte LA-ICP-MS-Messung für den Mischkristall $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3) (Probe 1.6MK3_1d, $T = 294 \text{ K}$, $t = 1 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Mit der Probe 1.6MK2_2d und der Probe 1.6MK3_1d wurden u.a. zwei unterschiedliche Lithium-Gehaltsprofile erhalten. Aus der iterativen Angleichung durch Gleichung 3.11 der Lithium-Gehaltsprofile der Probe 1.6MK2_2d wurden unterschiedliche Diffusionskoeffizienten von $(1,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ für Profil 1 und $(5,6 \pm 5,4) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ für Profil 2 ermittelt. Profil 2 ist zu kurz und daher stark fehlerbehaftet. Im Inneren des Kristalls ($d > 40 \mu\text{m}$) kann die Zusammensetzung von $\text{TiS}_{1,6}\text{Se}_{0,4}$ gut nachvollzogen werden, an der Kante des Kristalls ($d = 0 \mu\text{m}$) allerdings nicht (Abbildung 10.1a).

Eine beispielhafte Messung des interkalierten Mischkristalls $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3) ist in Abbildung 10.1b gezeigt. Die Zusammensetzung von $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ kann gut abgelesen werden. Aus Profil 8 konnte ein Diffusionskoeffizient von $(3,6 \pm 2,2) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ermittelt werden. Das Profil 6 ist zu kurz im Verhältnis zu der Auflösung ($\varnothing = 15 \mu\text{m}$) und ergibt daher einen zu hohen Fehler bei Ermittlung eines Diffusionskoeffizienten.

In allen Experimenten ist ein zur Kristallkante ansteigender Datenverlauf des Schwefelsignals sichtbar, in manchen stärker als in anderen (Abbildung 10.1a). Schwefel sollte in allen Proben genauso homogen verteilt vorliegen wie Selen, nicht interkalierte Mischkristalle wiesen keine solchen Abweichungen beim Messen auf. Zur Kante eines jeden Kristalls steigt der Schwefelgehalt, als gäbe es eine Korrelation mit dem Lithium-Signal. Aufgrund des ubiquitär auftretenden Sauerstoffs ist eine Messung

von Schwefel im Massenspektrometer schwierig. Alle Mischkristalle wurden zur Umgehung dieses Problems bei mittlerer Auflösung gemessen. In dieser kann das Schwefelatom gut aufgelöst werden, somit überlappen die Schwefelsignale nicht mit dem des Sauerstoffs. Messungen in mittlerer Auflösung ergeben teils instabilere Signale als Messungen bei niedriger Auflösung, daher wurden die Einkristalle TiSe_2 und TiTe_2 in niedriger Auflösung gemessen. Wegen des Anstiegs des Schwefel-Signals während der Messungen der Proben wurden sowohl das ^{32}S - als auch das ^{34}S -Isotop gemessen. Bei beiden Isotopen konnte ein gleichartiger Anstieg des Signals beobachtet werden. Des Weiteren ist der Anstieg bei Messungen von einem unbehandelten TiS_2 - und $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Kristall nicht sichtbar. Diese wurden zur Überprüfung und zur Kalibration des Schwefelsignals bei jeder Messung als Standard verwendet, denn es gab keinen Standard mit vergleichbarer Matrix, auf welchem alle Elemente gleichzeitig vorkamen. Die Unterschiede zwischen den interkalierten Mischkristallen und einem TiS_2 - bzw. $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Einkristall liegen in der Interkalation und der Anionen-Zusammensetzung. Der Grund für den Anstieg des Schwefel-Signals zur Kante hin war also in diesen Unterschieden zu suchen.

Im Plasma des Massenspektrometers entstehen viele Verbindungen in geladener Form, die unter natürlichen Bedingungen nicht stabil sind. Zum Beispiel werden eine Vielzahl verschiedener Argon-Verbindungen detektiert. Auch andere Cluster entstehen. Die einzige Verbindung, die mit den Schwefelsignalen korreliert und eine Masse ergibt, die nicht bei mittlerer Auflösung von den Schwefelsignalen getrennt werden kann, ist der Cluster $^7\text{Li}^{77}\text{Se}^{12}\text{C}^{3+}$ für das $^{32}\text{S}^+$ - und $^7\text{Li}^{82}\text{Se}^{13}\text{C}^{3+}$ für das $^{34}\text{S}^+$ -Signal. Es ergeben sich Massen von 31,979 u ($^7\text{Li}^{77}\text{Se}^{12}\text{C}^{3+}$) zu 31,972 u ($^{32}\text{S}^+$) und von 33,977 u ($^7\text{Li}^{82}\text{Se}^{13}\text{C}^{3+}$) zu 33,969 u ($^{34}\text{S}^+$) [143]. Alle Isotope sind in der Messung vorhanden. Kohlenstoff ist wie Sauerstoff ubiquitär verteilt in Form von CO_2 und organischen Resten; während der Experimente und der Messung lagen keine Reinraumbedingungen vor. Die Probe wurde zudem mit n-Hexan als Lösungsmittel und mit Butyllithium als Lithium-Quelle interkaliert und danach mit Ethanol gewaschen. All diese Verbindungen stellen mögliche Kohlenstoffquellen innerhalb der Messungen dar.

Es kann des Weiteren beobachtet werden, dass bei einem hohen Lithium-Gehalt in der Probe das Schwefelsignal an der Kante des Kristalls weiter nach oben abweicht als bei niedrigerem (Abbildung 10.1 – 10.2). Dies ist eine weitere Bestätigung der These, dass die LiSeC -Cluster die Schwefelsignale beeinflussen.

Die Mischkristalle mit der Zusammensetzung TiSSe (MK5) zeigten selten Korrosionseffekte auf (Abbildung 10.2a, vgl. Kapitel 6). Die Mischkristalle $\text{TiS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ waren ihrem Verhalten dem des TiSe_2 ähnlich und wurden demnach schneller korrodiert. Bei ihnen wurden häufig hohe stöchiometrische Faktoren $x_s(\text{Li})$ an der Kante des Kristalls gemessen (Abbildung 10.2b).

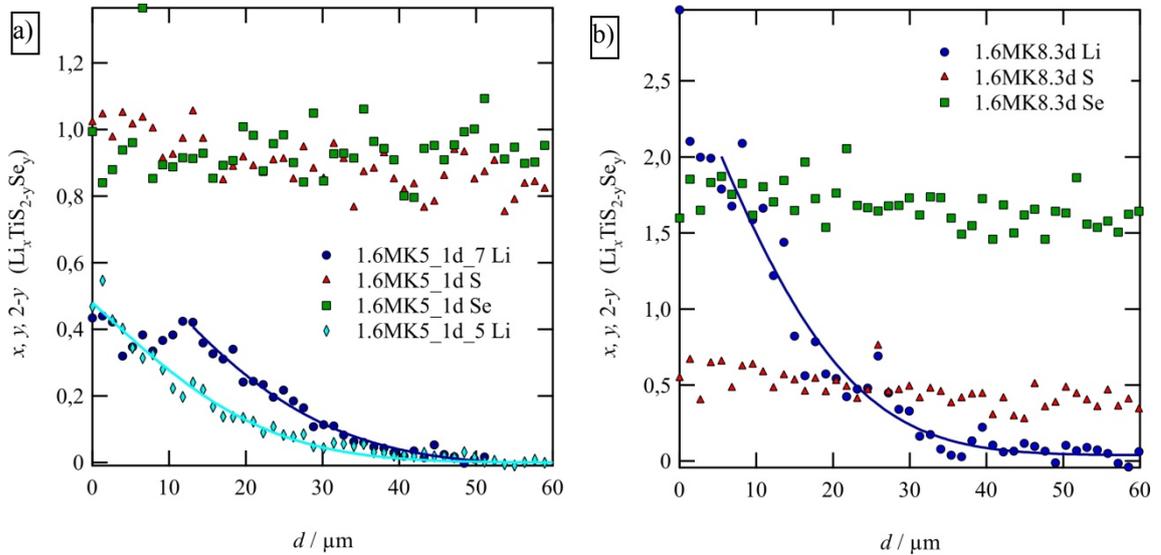


Abbildung 10.2: Die Stöchiometrische Faktoren x , $2-y$ und y für Lithium, Schwefel und Selen, aufgetragen gegen d . a) Beispielhafte Messung für den Mischkristall TiSSe (MK5) (Probe 1.6MK5_1d, $T = 293 \text{ K}$, $t = 1 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Beispielhafte Messung für den Mischkristall $\text{TiS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ (MK8) (Probe 1.6MK8_3d, $T = 295 \text{ K}$, $t = 3 \text{ d}$, $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Es konnten zwei unterschiedliche Lithium-Gehaltsprofile für Probe 1.6MK5_1d beobachtet werden. Profil 7 zeigt an der Kante einen stagnierten Lithium-Gehalt, Profil 5 dagegen nicht (Abbildung 10.2a). Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind auch hier unterschiedlich, für Profil 5 ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(1,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, für Profil 7 liegt er bei $(4,3 \pm 2,4) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Die Probe 1.6MK8_3d war durch Korrosion stark beschädigt, sodass auf dieser nur ein Lithium-Gehaltsprofil aufgenommen werden konnte, welches den Randbedingungen für die Anpassung mit einer Fehlerfunktion entspricht. Der ermittelte Diffusionskoeffizient liegt bei $(5,3 \pm 4,6) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Allerdings steigt der stöchiometrische Faktor auf einen Wert von $x_s(\text{Li}) \gg 1$. Möglicherweise sind die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten bei schnell korrodierenden Mischkristallen ($\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($y = 0,8$ und $1,2 \leq y \leq 1,8$ MK4, MK6-MK9) schwächer als bei Mischkristallen, die weniger korrodiert werden $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0,2 \leq y \leq 0,6$ und $y = 1$; MK1-MK3, MK5). Vielleicht wird in den Mischkristallen, die weniger korrodiert werden, eine bessere Ordnung der

Anionen erreicht. Es kann auch sein, dass bei den schnell korrodierenden Mischkristallen Superstrukturen mit zwei besetzten Tetraederlücken anstatt einer Oktaederlücke im Kristallsystem erhalten werden. Letzteres ist sehr unwahrscheinlich und wurde von SCHELLENBERGER *et al.* (1995) in Betracht gezogen, welcher ebenfalls hohe Werte für x in Li_xTiSe_2 erhielt [117].

Die Zusammensetzung von TiSSe (Abbildung 10.2a) und $\text{TiS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$ (Abbildung 10.2b) kann im Innern des Kristalls gut nachvollzogen werden. Der Selengehalt schwankt allerdings stark um einen Mittelwert. Die Ursache ist ein Teflon[®]-Schlauchwechsel, der während der unterschiedlichen Messtage vorgenommen wurde. Ein neuer Schlauch gast über lange Zeit aus, was in einem empfindlichen Massenspektrometer gut gemessen werden kann. In diesem Fall überlagert das $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ -Signal das des $^{77}\text{Se}^+$ -Signals. Da das Augenmerk nicht auf Selen lag und es dennoch aufgelöst werden konnte, wurde das Auswechseln des Schlauches trotz der vorhersehbaren Störung des Selen-Signals vorgenommen. Durch den Schlauchwechsel ergab sich außerdem der Vorteil, dass der generelle hohe Untergrund für Schwefel kurze Zeit geringer wurde und somit Schwefel mit geringeren Signal-Schwankungen gemessen werden konnte.

Die unterschiedlichen Werte der Abbildungen 10.1 – 10.2 zeigen, dass die im Folgenden dargestellten Abhängigkeiten wie für die bisher untersuchten Einkristalle große Schwankungen beinhalten.

10.2 Variation der Interkalationsdauer

Die Zeitabhängigkeit von der Lithium-Diffusion in die Mischkristalle wurde für alle Systeme bei einer BuLi-Konzentration von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und bei Raumtemperatur untersucht ($293 \text{ K} \leq T \leq 296 \text{ K}$). Bei Betrachtung des stöchiometrischen Faktors $x_{\text{S}}(\text{Li})$ an der Kante der Mischkristalle wurden häufig $x_{\text{S}}(\text{Li})$ -Werte > 1 gemessen.

Besonders hoch ist x_{S} bei den Mischkristallen MK4 und MK6 (Abbildung 10.3). Möglich ist, dass in diesen Verbindungen die Anordnung der Anionen die schwächsten Bindungen in der Van-der-Waals-Lücke, in welche sich das Lithium interkaliert, aufweisen.

In der Abbildung 10.3a wurden 15 Proben berücksichtigt, welche zu Lithium-Gehaltsprofilen führten, die den Randbedingungen einer Anpassung mittels Gleichung 3.11 entsprachen. In Abbildung 10.3b wurden die Ergebnisse von 13 Proben berücksichtigt.

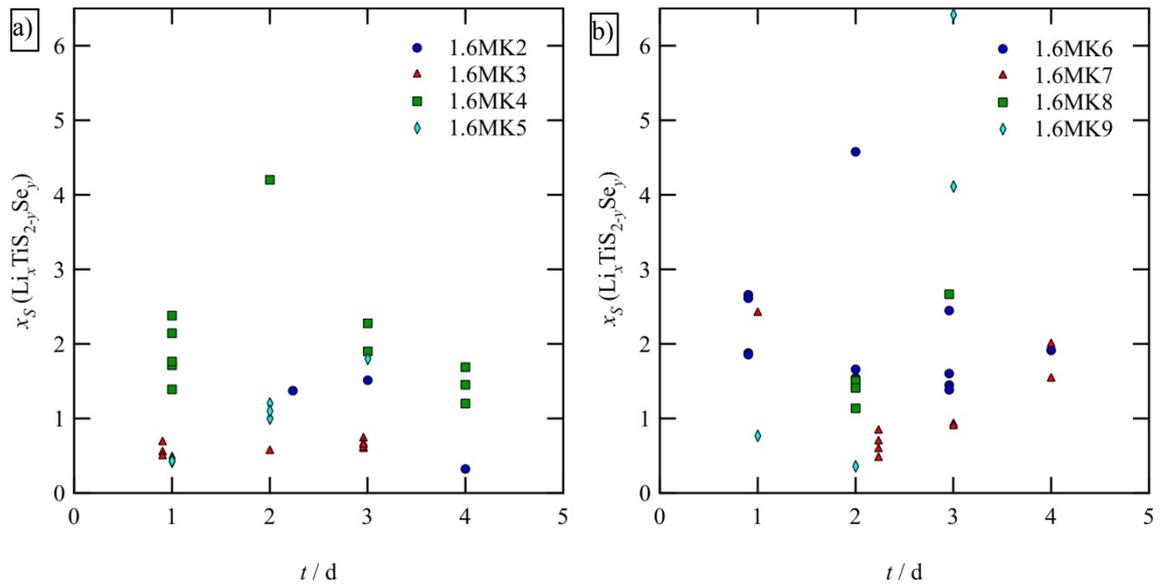


Abbildung 10.3: Der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$, aufgetragen gegen die Interkalationsdauer für a) $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($0,4 \geq y \geq 1$; MK2-5) und b) $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($1,2 \geq y \geq 1,8$; MK6-9). Die Werte für x_S streuen über einen großen Bereich.

Im Allgemeinen werden die Profile dieser insgesamt 28 Experimente mit zunehmender Interkalationsdauer länger. Die Diffusionskoeffizienten ergeben im Rahmen der Fehler ähnliche Werte. Dies entspricht den Ergebnissen mit den anderen untersuchten Kristallen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass Lithium-Interkalation ein diffusionskontrollierter Mechanismus ist (Abbildung 10.4).

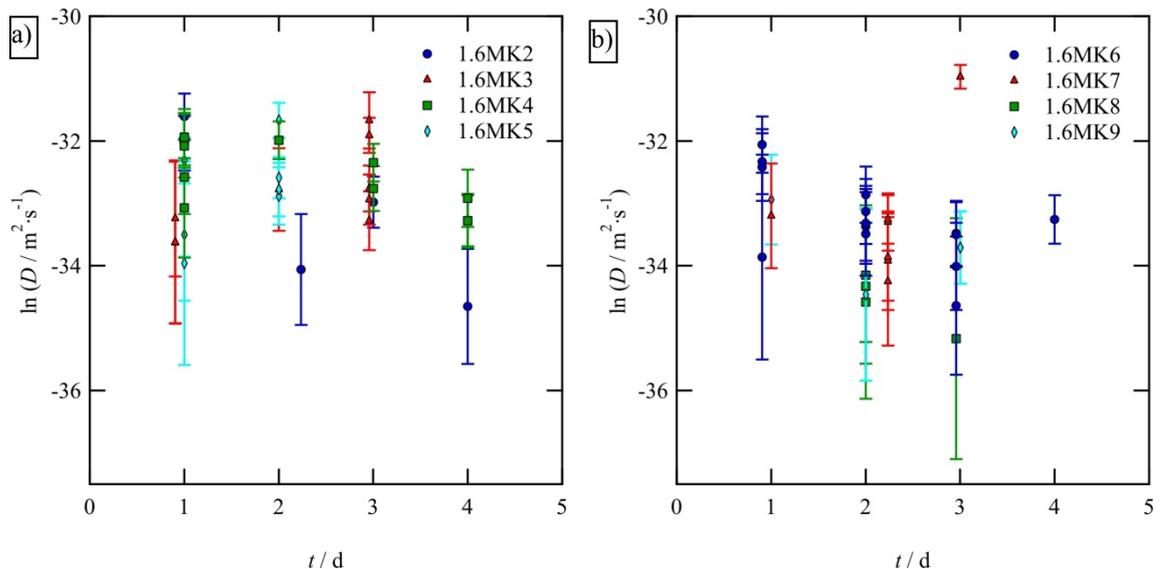


Abbildung 10.4: Logarithmierte Diffusionskoeffizienten für a) $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($0,4 \geq y \geq 1$; MK2-5) und b) $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($1,2 \geq y \geq 1,8$; MK6-9), aufgetragen gegen die Interkalationsdauer t . Die Fehlerbereiche wurden mit der Gleichung 5.8 ermittelt. Die Experimente erfolgten unter Verwendung einer BuLi-Konzentration von $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bei Raumtemperatur.

Die Diffusionskoeffizienten sinken mit steigendem Selengehalt. Dies ist bei Auftragung der logarithmierten Diffusionskoeffizienten gegen den stöchiometrischen Faktor y der Schwefel- bzw. Selenwerte ersichtlich (Abbildung 10.5). Für die Abbildung wurden die bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erhaltenen Werte von TiS_2 und TiSe_2 hinzugezogen.

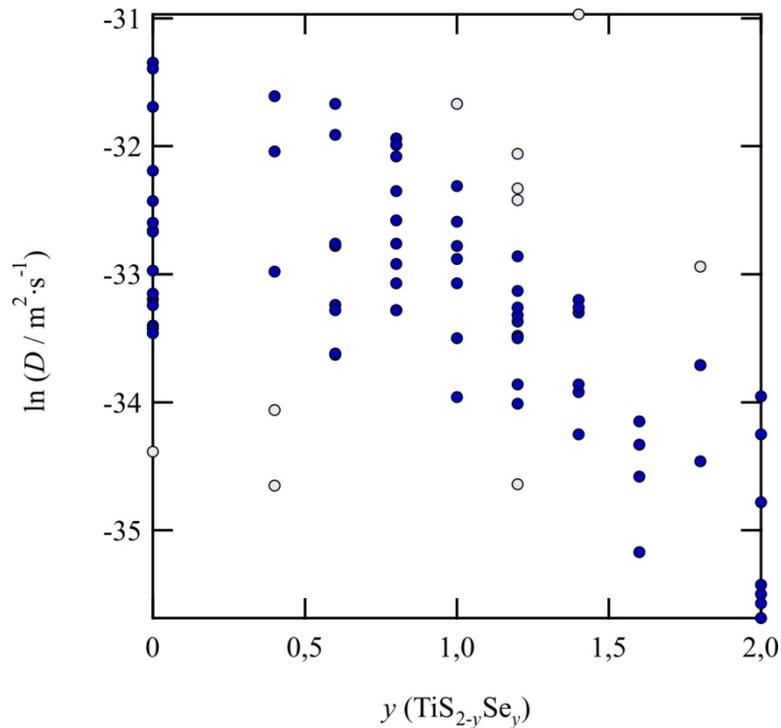


Abbildung 10.5: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten, erhalten bei Raumtemperatur, aufgetragen gegen den stöchiometrischen Faktor y für Schwefel und Selen für die Verbindungen $\text{Li}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$. Die Fehler der Diffusionskoeffizienten befinden sich im Anhang A. In Grau sind abweichenden Punkte dargestellt. Es ergeben sich 10 grau dargestellte, abweichende Diffusionskoeffizienten zu 75 dunkelblauen.

Die Lithium-Diffusivität verlangsamt sich mit steigendem Selengehalt. Wie auch bisher, wurden von dem Trend abweichende Datenpunkte erhalten. Sie wurden markiert, indem sie grau dargestellt wurden (Abbildung 10.5). Die höheren von ihnen wurden wahrscheinlich an Positionen des Kristalls erhalten, die von Korrosion beeinflusst waren. Die niedrigen, abweichenden Diffusionskoeffizienten wurden möglicherweise an Positionen gemessen, an welchen der Kristall nicht ausreichend in Kontakt mit der BuLi-Lösung stand.

Um eine eventuelle Änderung des Diffusionskoeffizienten bei höherer BuLi-Konzentration zu beobachten, wurden die $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($y = 0,6; 1$ und $1,4$; MK3, MK5, MK7) bei zwei unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen (1,6 und

5 mol·L⁻¹) und Raumtemperatur untersucht. Die Standardabweichungen der einzelnen mittleren, scheinbaren Diffusionskoeffizienten sind hoch und können dazu verwendet werden, die Störanfälligkeit der verschiedenen Mischkristalle durch Korrosion aufzuzeigen (Tabelle 10.1)

Tabelle 10.1: Diffusionskoeffizienten mit Standardabweichung von TiS_{2-y}Se_y-Einkristallen ($y = 0,6; 1$ und $1,4$; MK3, MK5, MK7), erhalten im Experiment bei zwei Konzentrationen der BuLi-Lösung und aus den niedrigsten Werten, erhalten bei beiden BuLi-Konzentrationen

Kristall	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (1,6 mol·L ⁻¹)	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (5 mol·L ⁻¹)	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (niedrig)
3 ($y = 0,6$)	$(6,7 \pm 5,4) \cdot 10^{-15}$	$(17,1 \pm 8,4) \cdot 10^{-15}$	$(4,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-15}$
5 ($y = 1$)	$(6,1 \pm 5,1) \cdot 10^{-15}$	$(9,5 \pm 4,0) \cdot 10^{-15}$	$(3,2 \pm 1,9) \cdot 10^{-15}$
7 ($y = 1,4$)	$(5,3 \pm 10,1) \cdot 10^{-15}$	$(3,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-15}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$

Besonders hoch ist die Standardabweichung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten beim Mischkristall MK7 (TiS_{0,6}Se_{1,4}). Dies entspricht den Beobachtungen, dass dieser leichter korrodiert wurde als andere Mischkristalle. Aus den niedrigsten Diffusionskoeffizienten für die drei Mischkristalle wurden ebenfalls Diffusionskoeffizienten berechnet, diese geben vorwiegend intrakristalline Diffusion wieder (Begründung: s. Kapitel 7, 8 und 9). Die niedrigsten Werte der Lithium-Diffusivität wurden für den Mischkristall TiS_{1,4}Se_{0,6} aus sechs von insgesamt zwölf Profilen berechnet. Für den Mischkristall TiS_{Se} wurden dafür fünf von 14 Diffusionskoeffizienten und für den Mischkristall TiS_{0,6}Se_{1,4} sechs von 16 Datenpunkten berücksichtigt.

Im Rahmen der Fehler ist nur für den Mischkristall TiS_{1,4}Se_{0,6} eine höhere, scheinbare Diffusivität bei höherer Konzentration der BuLi-Lösung erkennbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Mischkristall TiS_{1,4}Se_{0,6} bei höherer Konzentration leichter korrodiert wird als bei niedriger. Der Mischkristall TiS_{Se} ist dagegen gegenüber der BuLi-Lösung generell stabiler, während der Mischkristall TiS_{0,6}Se_{1,4} bei jeder Konzentration stark beschädigt wird.

Unter der Annahme, dass die niedrigsten Diffusionskoeffizienten die intrakristalline Diffusion am besten wiedergeben, wird in diesem Experiment bestätigt, dass die Lithium-Diffusivität mit steigendem Selengehalt abnimmt.

10.3 Variation der Temperatur

Um die Temperaturabhängigkeit der Lithium-Diffusivität zu untersuchen, wurden für drei verschiedene BuLi-Konzentrationen bei Temperaturen von 240 bis 323 K drei unterschiedliche $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($y = 0,6; 1$ und $1,4$; MK3, MK5, MK7) interkaliert. Die Interkalationsdauer wurde dabei so angepasst, dass sich möglichst lange Lithium-Gehaltsprofile bei minimaler Korrosion der Proben ergaben. Daher wurde die Interkalationsdauer bei hoher Temperatur lang und bei niedriger Temperatur kurz gewählt. Es wurden alle Daten verwendet, die mit der Gleichung 5.8 einen Fehler bis zu 80 % für die Diffusionskoeffizienten ergeben. Alle Daten mit den berechneten Fehlern befinden sich in Anhang A.

Der Gehalt des Lithiums am Rand der Mischkristalle korreliert nicht mit der Temperatur. Dies ist am Beispiel des $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ -Mischkristalls für verschiedene BuLi-Konzentrationen dargestellt (Abbildung 10.6).

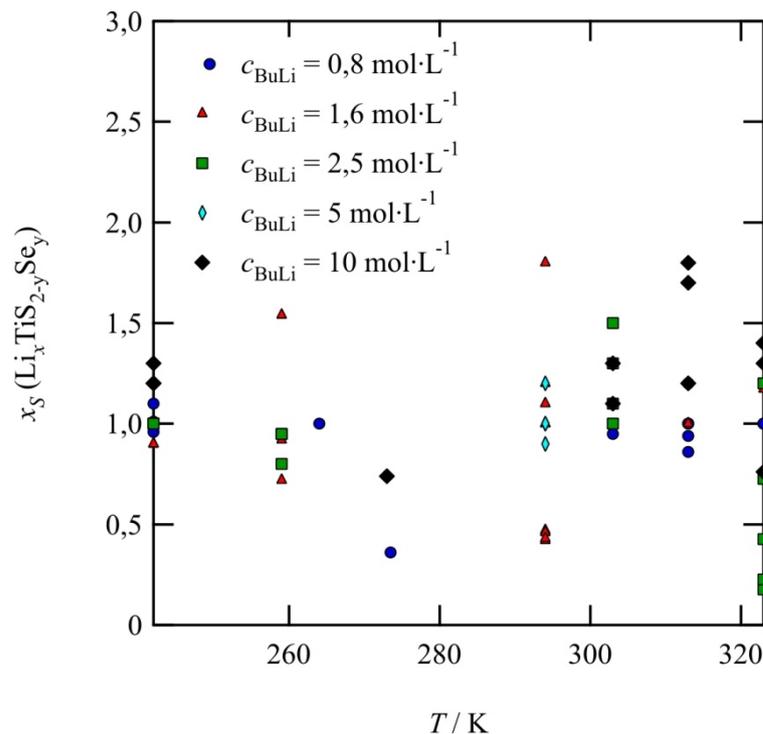


Abbildung 10.6: Der stöchiometrische Faktor x_S für Lithium an der Kristallkante des $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3), erhalten durch Experimente mit verschiedenen BuLi-Konzentrationen und unterschiedlicher Interkalationsdauer, aufgetragen gegen die Temperatur T .

Es ergeben sich hohe, stark streuende Werte für $x_S(\text{Li})$, diese liegen wie zuvor häufig höher als eins und weisen auf eine Korrosion der Kante hin.

Wenn der stöchiometrische Faktor $x_S(\text{Li})$ für alle $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Mischkristalle ($y = 0,6; 1$

und 1,4, MK3, MK5, MK7), bei denen die Temperatur variiert wurde, gegen die Temperatur aufgetragen wird, lässt sich kein Unterschied im Verhalten der verschiedenen Mischkristalle feststellen. Da keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet werden konnte, sind die Werte für alle Konzentrationen aufgetragen (Abbildung 10.7).

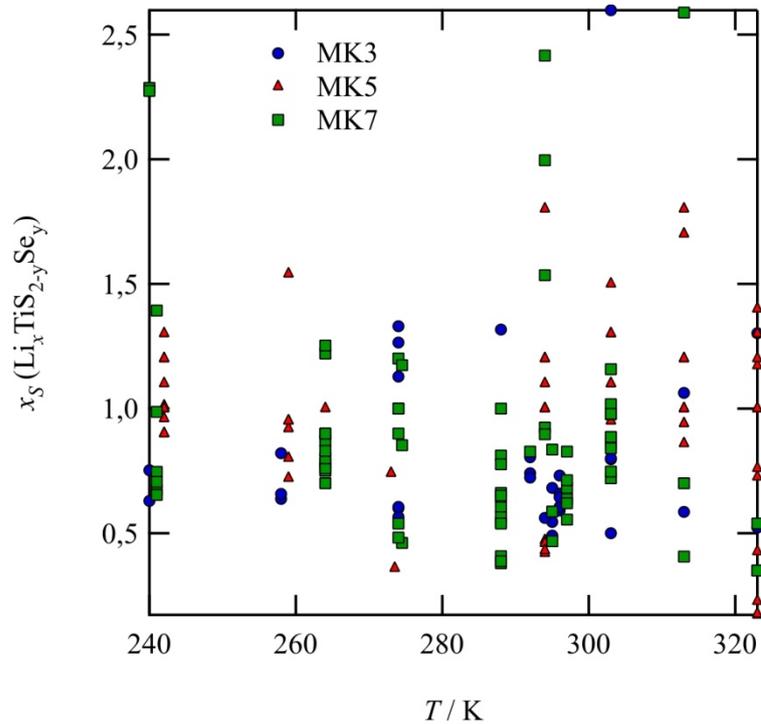


Abbildung 10.7: Der stöchiometrische Faktor x_S an der Kristallkante der $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($y = 0,6; 1$ und $1,4$; MK3, MK5, MK7), aufgetragen gegen die Temperatur für alle c_{BuLi} .

Es lässt sich weder ein Unterschied im Verhalten der Mischkristalle untereinander noch eine Temperaturabhängigkeit von $x_S(\text{Li})$ beobachten (Abbildung 10.13). Auch hier wurden hohe Werte für $x_S(\text{Li})$ beobachtet.

Die Temperaturabhängigkeit von der Lithium-Diffusivität ergibt für alle drei untersuchten Mischkristalle stark streuende Daten, dennoch sind für die Mischkristalle bei unterschiedlichen Konzentrationen der BuLi-Lösung deutlich steigende Trends mit zunehmender Temperatur zu erkennen (Abbildungen 10.8 - 10.11). Diese Beobachtung spricht für einen thermisch aktivierten Prozess, weshalb die Werte mit der Arrhenius-Gleichung ausgewertet und Aktivierungsenergien ermittelt wurden. Zum direkten Vergleich wurden alle Mischkristalle auf der gleichen Skala dargestellt.

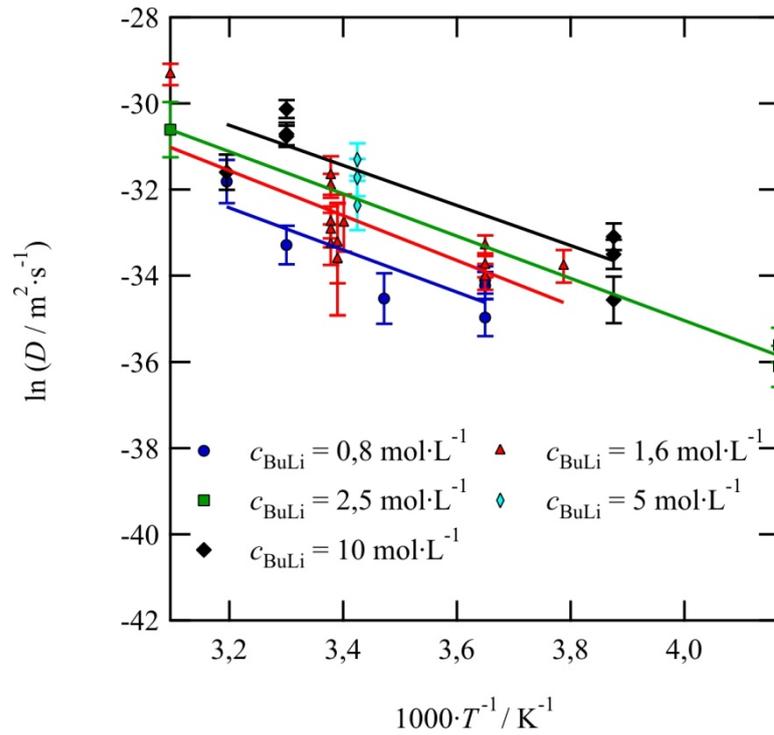


Abbildung 10.8: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten des Mischkristalls $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3), aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für unterschiedliche BuLi-Konzentrationen. Die farbigen Linien entsprechen der Arrhenius-Geraden der gleichfarbigen Datenpunkte. Die Fehler der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt (s. Anhang A).

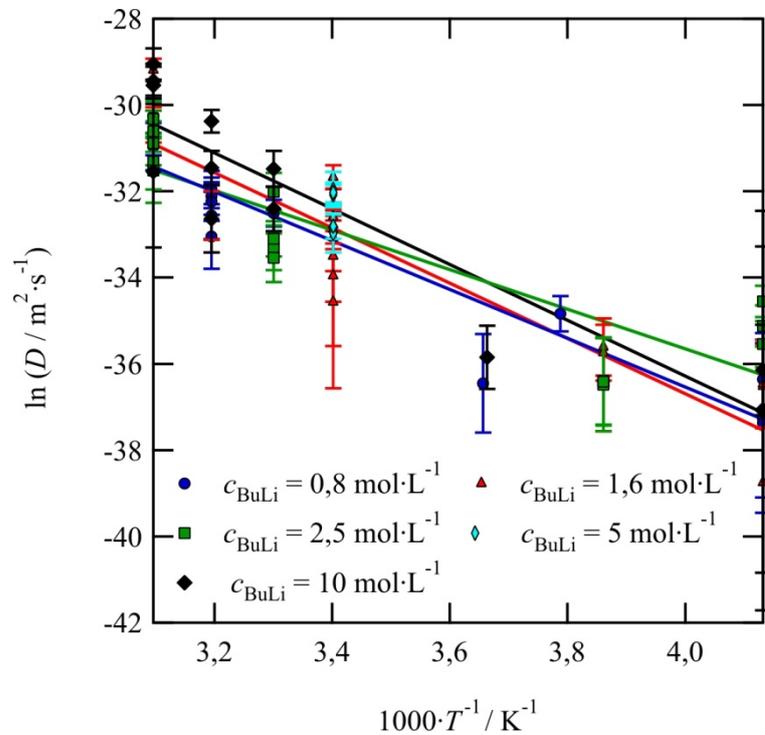


Abbildung 10.9: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten des Mischkristalls TiSSe (MK5), aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für unterschiedliche BuLi-Konzentrationen. Die farbigen Linien entsprechen der Arrhenius-Geraden der gleichfarbigen Datenpunkte. Die Fehler der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt (s. Anhang A).

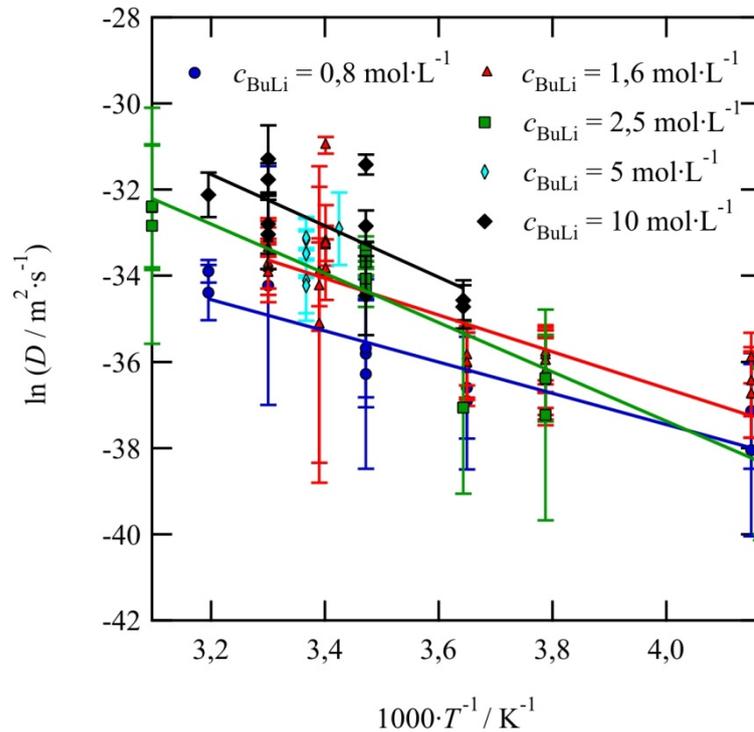


Abbildung 10.10: Logarithmus der Diffusionskoeffizienten des Mischkristalls $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ (MK7), aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für unterschiedliche BuLi-Konzentrationen. Die Fehler der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt (s. Anhang A). Die farbigen Linien entsprechen der Arrhenius-Geraden der gleichfarbigen Datenpunkte.

Die verschiedenen Aktivierungsenergien sind in Tabelle 10.2 aufgelistet.

Tabelle 10.2: Arrhenius-Parameter, ihre Standardabweichungen und Kenndaten für die chemische Lithium-Diffusion in $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristalle ($y = 0,6; 1$ und $1,4$, MK3, MK5, MK7).

MK	$c_{\text{BuLi}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	T -Bereich / K	$\ln(D_0 / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3	0,8	274-313	$-16,8 \pm 5,0$	$40,6 \pm 11,9$
3	1,6	264-323	$-14,9 \pm 4,7$	$43,4 \pm 11,2$
3	2,5	240-323	$-15,4 \pm 1,5$	$40,7 \pm 3,3$
3	10	258-313	$-15,6 \pm 3,6$	$38,6 \pm 8,4$
5	0,8	242-323	$-13,9 \pm 1,9$	$47,0 \pm 13,9$
5	1,6	242-323	$-11,1 \pm 2,4$	$53,2 \pm 11,1$
5	2,5	242-323	$-17,3 \pm 2,5$	$38,2 \pm 17,3$
5	10	242-323	$-10,4 \pm 2,5$	$53,7 \pm 10,4$
7	0,8	243-313	$-23,0 \pm 3,1$	$30,1 \pm 23,0$
7	1,6	243-303	$-19,6 \pm 2,0$	$35,4 \pm 19,6$
7	2,5	240-323	$-14,5 \pm 2,3$	$47,5 \pm 14,5$
7	10	275-313	$-12,58 \pm 7,2$	$49,6 \pm 12,6$

Bei der großen Streuung der Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Arrhenius-Beziehungen haben die einzelnen Aktivierungsenergien weniger Bedeutung. Durch diese kann allerdings ein Effekt durch Korrosion anschaulich gemacht werden.

Für den Mischkristall $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3) ergibt sich eine Abhängigkeit der Diffusivität von der Konzentration der BuLi-Lösung. Dies äußert sich jedoch nur für die Position der Arrhenius-Geraden, nicht aber für die Steigung, aus welcher die Aktivierungsenergie berechnet wird (Abbildung 10.8). Die höhere oder tiefere Position für die Gerade ist durch D_0 gekennzeichnet, wobei der Wert für $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ abweicht (Tabelle 10.2). Wie bereits in Kapitel 10.2 betrachtet, kann daraus hergeleitet werden, dass der Mischkristall $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ bei höherer BuLi-Konzentration stärker korrodiert wird. Im Gegensatz zu $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3) ist für den Mischkristall TiSSe (MK5) weder ein Trend der Aktivierungsenergie noch ein Trend bei D_0 mit steigender BuLi-Konzentration zu erkennen, die Diffusionskoeffizienten streuen kaum (Abbildung 10.9). Der Mischkristall ist, wie bereits beschrieben, wenig anfällig für Korrosion. Für den $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristall (MK7) ist eine umgekehrte Konzentrationsabhängigkeit erkennbar, die Steigung der Arrhenius-Geraden wird mit zunehmender Konzentration höher, was sich in tieferen berechneten Aktivierungsenergien äußert (Abbildung 10.10). Diffusionskoeffizienten, erhalten unter Verwendung höherer BuLi-Konzentrationen, können durch Korrosion niedrigere Aktivierungsenergien ergeben, höhere Aktivierungsenergien sollten nicht erhalten werden. Das gefundene Verhalten zeigt, dass zufällige Streuungen der Werte einen großen Einfluss auf die Ergebnisse haben. Der Mischkristall $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ wird von der BuLi-Lösung besonders stark korrodiert. Wie bereits erwähnt, könnte die Anionen-Anordnung bei den Korrosionsbetrachtungen eine wichtige Rolle spielen.

Zur Herstellung aller verwendeten TiSSe -Mischkristalle waren nur wenige CVT-Synthesechargen mit guter äußerer Beschaffenheit notwendig. Für die Herstellung der $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ -Mischkristalle wurden einige Synthesechargen mehr benötigt als für die Herstellung der TiSSe -Mischkristalle. Die Synthesechargen, in welchen $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristalle synthetisiert wurden, ergaben nur wenige Einkristalle, die im Mikrometerbereich defektfrei waren. Möglicherweise sind $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristalle durch die Anordnung der Anionen in sich unstrukturierter als TiSSe -Mischkristalle, sodass sich größere Schwankungen für die erhaltenen Werte ergeben.

Im Rahmen des Fehlerbereichs konnten für alle Mischkristalle ähnliche Aktivierungsenergien um $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ermittelt werden. Jedoch sind die Fehler der

einzelnen Aktivierungsenergien aufgrund der Streuung der Daten und der Betrachtung eines kleinen Temperaturbereichs hoch (Tabelle 10.2).

Bei Auftragung der niedrigsten Diffusionskoeffizienten aller Mischkristalle - erhalten bei verschiedenen BuLi-Konzentrationen - gegen die reziproke Temperatur, wird deutlich, dass die Neigung der Arrhenius-Geraden mit sinkendem Selengehalt größer wird. Bei steigendem Selengehalt nimmt die Steigung der Geraden ab (Abbildung 10.11).

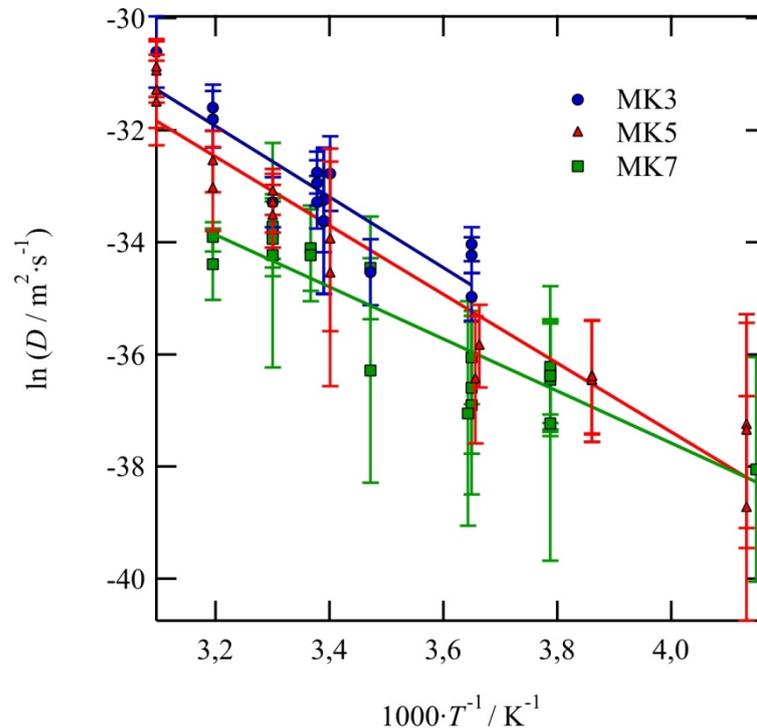


Abbildung 10.11: Auftragung aller niedrigen Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher $TiS_{2-y}Se_y$ -Einkristalle ($y = 0,6; 1$ und $1,4$) - erhalten durch Experimente mit unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen - gegen die reziproke Temperatur. Die Fehlerbereiche der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 berechnet.

Für die Auftragung der niedrigsten Diffusionskoeffizienten - erhalten in Experimenten mit unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen - wird angenommen, dass sie durch unbeschädigte Lithium-Gehaltsprofile wiedergegeben werden, weshalb diese am meisten intrakristalline Diffusion und wenig andere Transportprozesse aufzeigen. Diese Aktivierungsenergien sind höher als die Werte, die für je eine Konzentration erhalten wurden.

Die Steigung, aus welcher die Aktivierungsenergie berechnet wird, ist für alle dargestellten Mischkristalle ähnlich. Die Arrhenius-Parameter der niedrigsten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 10.3 aufgelistet.

Tabelle 10.3: Arrhenius-Parameter und ihre Standardabweichungen, errechnet aus den niedrigsten Diffusionskoeffizienten von $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristallen ($y = 0,6; 1$ und $1,4$, MK3, MK5, MK7), die in Experimenten mit verschiedenen BuLi-Konzentrationen ermittelt wurden.

MK	T -Bereich / K	$\ln(D_0 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3	275-323	$-11,7 \pm 2,9$	$52,5 \pm 7,1$
5	242-323	$-12,8 \pm 1,3$	$51,0 \pm 3,1$
7	240-313	$-19,0 \pm 1,5$	$38,6 \pm 3,4$

Das Auftragen der Aktivierungsenergien gegen den Schwefel- und Selengehalt ergibt den Graph aus Abbildung 10.12. Die Aktivierungsenergien, die für die chemische Lithium-Diffusion in TiS_2 und TiSe_2 bei gleichen Bedingungen erhalten wurden, werden für den Vergleich dazu gezogen.

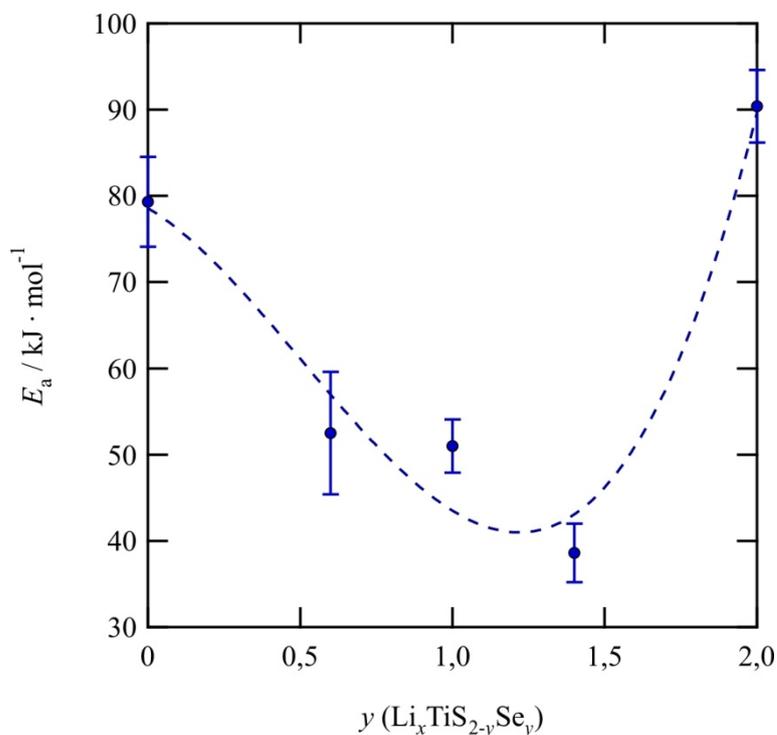


Abbildung 10.12: Aktivierungsenergien E_a - erhalten aus den niedrigsten Diffusionskoeffizienten von $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Einkristallen ($y = 0, 0,6; 1, 1,4$ und 2) - aufgetragen gegen den stöchiometrischen Faktor y für Schwefel ($2-y$) und Selen.

Die Aktivierungsenergien der chemischen Lithium-Diffusion sinken von $y=0$ zu $y=1,4$ und steigen dann wieder bis zu $y=2$. Niedrigere Aktivierungsenergien der Mischkristalle als die der Ausgangsverbindungen könnten ihre Ursache in der Anordnung der Anionen haben. Eine Oktaederlücke, die aus Selen- und Schwefel-Anionen besteht, dürfte leicht verzerrt sein gegenüber der, die aus nur einer Atomsorte

besteht. Für die Tetraederlücken, die für die Zwischensprünge von Lithium besetzt werden, dürfte Gleiches zutreffen. Durch die Verzerrung ist ein Sprung des Lithiums von der einen in die andere Lücke möglicherweise unter Aufwendung geringerer Energie möglich.

10.4 Untersuchung der Lithium-Selbstdiffusion

Um einen Lithium-Isotopenaustausch von ^7Li gegen ^6Li in den Mischkristallen zu beobachten, wurde eine mit einem Lithium-Isotop homogen interkalierte Probe benötigt. Des Weiteren sollte diese Probe so vollständig wie möglich interkaliert sein, damit eine überlagerte chemische Diffusion in geringerem Maße zu beobachten wäre. Da aufgrund von Korrosion eine vollständige Interkalation nicht möglich war, wurden Proben mit geringem Interkalationsgrad für dieses Experiment verwendet. Der Isotopenaustausch gibt u.a. die Selbstdiffusion des Lithiums in den Mischkristallen wieder. 12 Versuche mit je zwei Proben ergaben mehr oder weniger gestörte Isotopenaustauschverläufe, wobei sich aus sieben Proben Datenverläufe von Austauschprofilen ergaben, aus denen mit einer iterativen Anpassung mittels Gleichung 3.11 Diffusionskoeffizienten ermittelt wurden. Oft wurde während dieser Versuchsreihe eine gestörte, zusätzliche Einlagerung des angereicherten ^6Li in den Kristall beobachtet.

Aufgrund der fortwährenden Interkalation war zu erwarten, dass in keiner Probe nur ein Isotopenaustausch zu beobachten ist. Um diese überlagerten Prozesse darstellen zu können, wurde die Summe aus den Lithium-Signalen gebildet. Wenn das ^6Li -Isotop neben der Austauschreaktion ein Profil bildet, ergibt sich ein mit dem Abstand der Kristallkante abfallender Verlauf dieser Kurve.

10.4.1 Lithium-Selbstdiffusion in $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$

Beim Austausch von ^7Li durch angereichertes ^6Li befindet sich an der Kante des Kristalls der Probe 6LiMK3_7 ($d = 0 \mu\text{m}$) wenig ^7Li , dafür aber mehr ^6Li (Abbildung 10.13a). Jedoch kommt ^7Li im Inneren des Kristalls häufiger vor. Überlagernd ist die weitere Interkalation sichtbar. Da keine reinen Isotopen-BuLi-Lösungen verwendet wurden, sind an jedem Ort d beide Isotope zu finden (Abbildung 10.13a). Aus dem Austausch des Profils 3 der Probe 6LiMK3_7 ergibt sich das gleichnamige Lithium-Gehaltsprofil aus Abbildung 10.13b. Das Profil 5 wurde an

anderer Position gemessen.

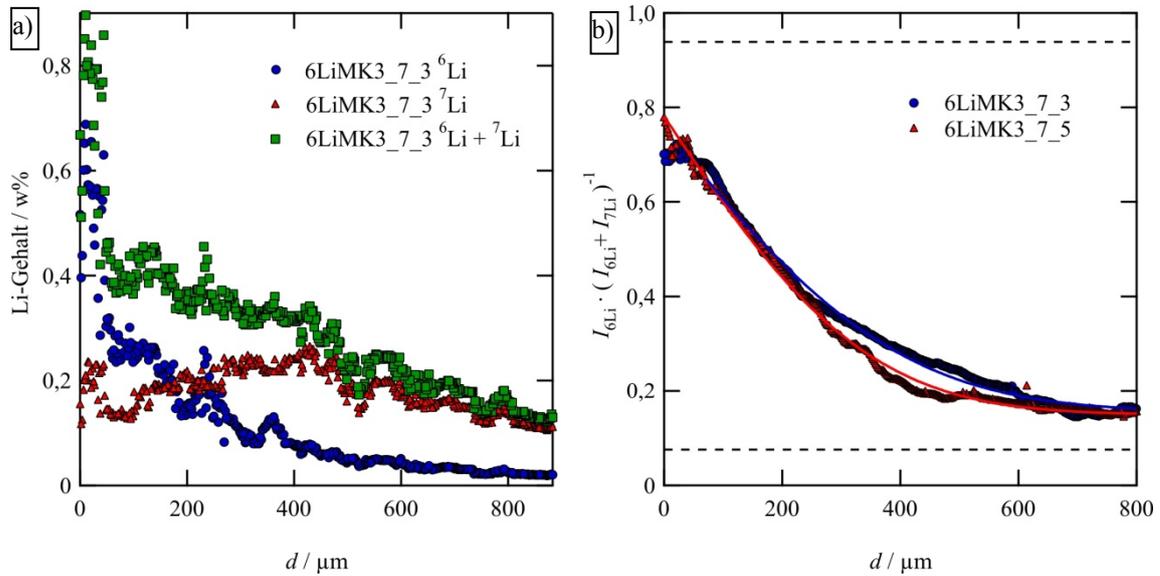


Abbildung 10.13: a) Gehalt der Lithiumisotope, aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Isotopenaustausch und weitere Interkalation von ${}^7\text{Li}$ durch ${}^6\text{Li}$ im interkalierten Einkristall ${}^7\text{Li}_x\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$. b) Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen den Abstand von der Kristallkante d . Unterschiedliche Profile wurden an unterschiedlichen Orten aufgenommen, zwei sind dargestellt. Profil 3 ergibt sich aus dem Austausch in Abbildung 10.13a. Die farbigen Linien ergeben sich aus der Angleichung der gleichfarbigen Datenpunkte mit der Fehlerfunktion. Die gestrichelten Linien stellen die Isotopenverhältnisse der Ausgangs-BuLi-Lösungen dar (Probe 6LiMK3_7, Profil 3, Isotopenaustauschversuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}6\text{Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 4 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Die Kante des Kristalls ist beschädigt, sodass die Gehalte der Lithiumisotope zwischen 0 und $40 \mu\text{m}$ stark streuen. Der Kristall weist auch im weiteren Verlauf des Lithium-Gehalts unterschiedliche Störungen auf. Am Rand wurden insgesamt ca. 0,8 w% beider Lithiumisotope gefunden, dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,20}\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$. Im Innern des Einkristalls hingegen waren es nur 0,13 w% Lithium, dieser Wert entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,03}\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (Abbildung 10.13a). Die in rot dargestellten Daten für ${}^7\text{Li}$ beschreiben eine Kurve, die bei $\sim 420 \mu\text{m}$ ein Maximum durchläuft. Dies deutet stark darauf hin, dass zu Beginn des Experimentes ein langes Profil für ${}^7\text{Li}$ zu finden und die Homogenisierung nicht ausreichend war. Die Dauer der Homogenisierung war für die Probe 6LiMK3_7 nicht genügend lang oder die Temperatur nicht hoch genug gewählt. Durch den überlagerten Isotopenaustausch sinkt die Kurve zur Kristallkante hin. Die in blau dargestellten ${}^6\text{Li}$ -Signale beschreiben ein Profil mit leichten Störungen.

Auf der Probe 6LiMK3_7 wurden unterschiedliche Profile an unterschiedlichen Orten aufgenommen. Zwei davon ergaben Austauschprofile, die mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) angepasst werden konnten, diese sind gezeigt (Abbildung 10.13b).

Ungestörte Profile wurden nicht detektiert. Die Grenzzusammensetzungen, die als gestrichelte Linien verdeutlicht werden, wurden weder am Anfang noch am Ende erreicht (Abbildung 10.13). Ausführliche Erklärungen, warum diese Linien möglicherweise nicht erreicht wurden, sind im Kapitel 7.1.6 zu finden und werden in Kapitel 10.4.3 wiederholt.

Ein weiteres Experiment mit der Probe 6LiMK3_8 ergab ein auswertbares Profil (Abbildung 10.14), auftretende Störungen waren erheblich stärker als in der Probe 6LiMK3_7 (Abbildung 10.13), dafür wies sie kaum zusätzliche chemische Interkalation auf.

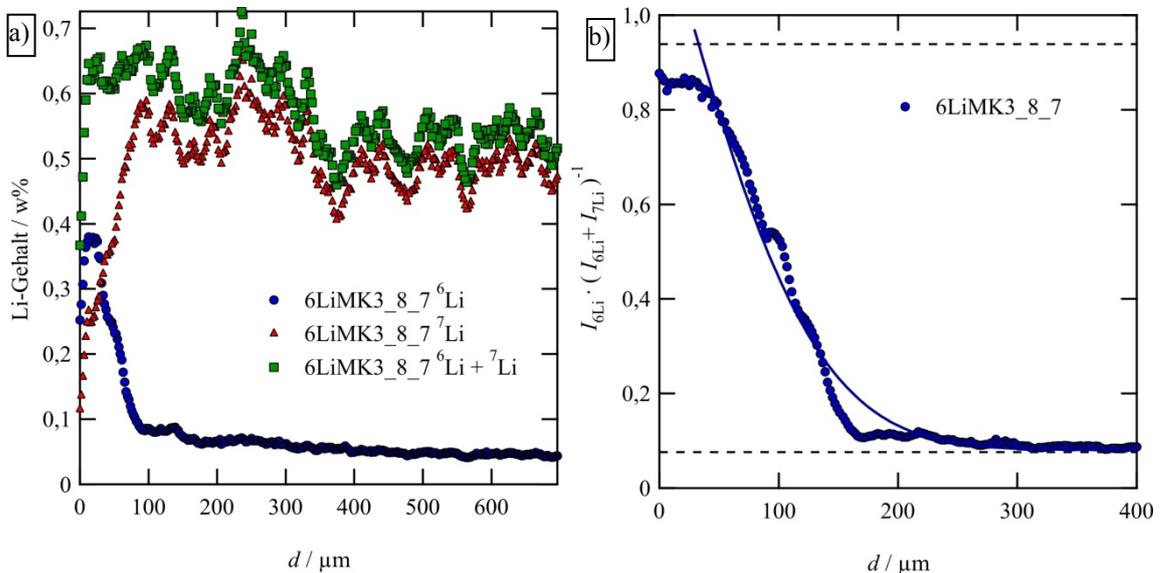


Abbildung 10.14: a) Gehalt der Lithiumisotope, aufgetragen gegen den Abstand zur Kristallkante d . Isotopenaustausch von ^7Li durch ^6Li im interkalierten Einkristall $^7\text{Li}_x\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$. b) Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} / (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen den Abstand zur Kristallkante d . Die blaue Linie ergibt sich aus der Angleichung mit der Fehlerfunktion. Die gestrichelten Linien stellen die Isotopenverhältnisse der Ausgangs-BuLi-Lösungen dar (Probe 6LiMK3_8, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}6\text{Li}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

An der Kante des Kristalls werden $\sim 0,65 \text{ w}\%$ Lithium in der Probe erhalten, dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,16}\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$. Im Innern des Einkristalls hingegen waren es nur $0,55 \text{ w}\%$ Lithium, dieser Wert entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,14}\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$. Die Probe ist nicht homogen interkaliert, sondern weist von der Vorinterkalation über die ganze Probe oszillierende ^7Li -Gehalte auf. Mögliche Erklärungen dieser Oszillationen finden in sich Kapitel 9.2. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 10.4 gelistet.

Die Proben, auf denen diese Austausche gefunden wurden, sehen ebenso korrodiert aus, wie Proben es häufig waren, wenn sie lange interkaliert wurden, obwohl in die Probe

6LiMK3_7 nicht viel Lithium interkaliert wurde (Abbildung 10.15).

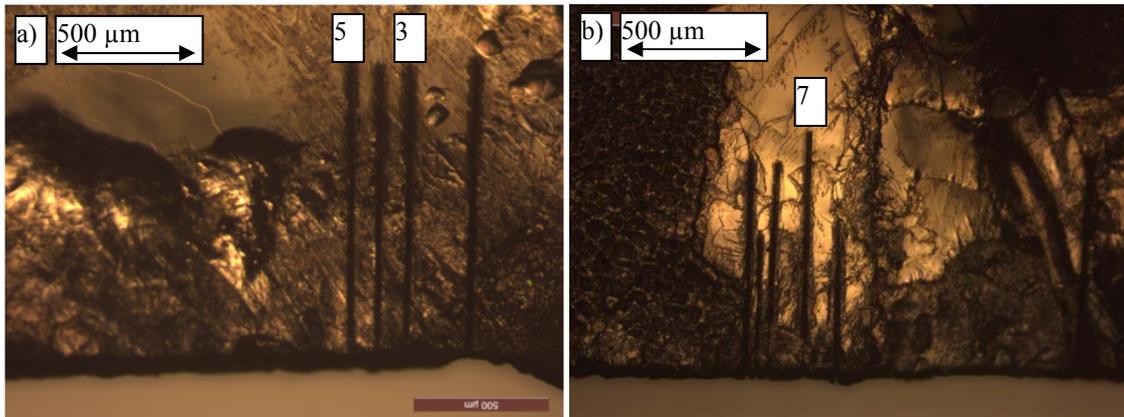


Abbildung 10.15: Ablationsspuren, welche auf einer relativ störungsfreien Position zu Lithium-Austauschprofilen führten. a) Probe 6LiMK3_7, es sind hügelartige Unregelmäßigkeiten zu erkennen (links und beim rechten Profil oben), rechts ist die Kante korrodiert, die Profile 3 und 5 sind beschriftet. b) Probe 6LiMK3_8, die Kristallkante ist links und rechts der Ablationsspuren stark korrodiert. Profil 7, welches zu einem Austauschprofil führte, ist markiert.

Störungen, die im Profil erhalten wurden, sind besonders in Probe 6LiMK3_8 gut nachvollziehbar, nach $d = 100 \mu\text{m}$ zeigen sich Unebenheiten, die auch in Abbildung 10.14b sichtbar sind.

In Abbildung 10.15a sind viele hügelartige Unregelmäßigkeiten auf der Probe zu erkennen, diese könnten hohl und damit Poren sein. Bei einer analytischen Betrachtung dieser Unebenheiten werden die Lithium-Gehaltsprofile verfälscht, es ergeben sich stark schwankende Werte für die gemessenen Elemente. In Abbildung 10.15b sind keine der Unregelmäßigkeiten vorhanden, dafür sind Korngrenzen und Stufen sichtbar. Auf beiden Proben waren bei Betrachtung der Kanten im Mikroskop keine Spalten zwischen den einzelnen Schichten sichtbar (vgl. Kapitel 6.2 und 6.3.2).

Die aus den drei Profilen der zwei Proben erhaltenen Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich stark (Tabelle 10.4).

Tabelle 10.4: Diffusionskoeffizienten und Interkalationsdauer des Lithium-Isotopenaustauschs im Mischkristall MK3 ($\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$). Die Fehler der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt.

Versuchsname	Profilnummer	t / d	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
6LiTiMK3_7	3	4,3	$(1,34 \pm 0,20) \cdot 10^{-13}$
6LiTiMK3_7	5	4,3	$(9,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-14}$
6LiTiMK3_8	7	5,8	$(9,92 \pm 0,15) \cdot 10^{-15}$

Der Diffusionskoeffizient der Probe 6LiTiMK3_7 gibt nicht nur den reinen Isotopenaustausch wieder, sondern auch zusätzlich die weiter fortschreitende Diffusion. Überwiegende Selbstdiffusion wurde auf der Probe 6LiTiMK3_8 erhalten. Alle erhaltenen Diffusionskoeffizienten der Selbstdiffusion liegen im Rahmen der Fehler höher als die der chemischen Diffusion bei Raumtemperatur. Dort wurde aus den niedrigsten Diffusionskoeffizienten ein Wert von $(4,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt. Die Lithium-Selbstdiffusion verläuft demnach etwas schneller als die chemische Lithium-Diffusion in $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$.

10.4.2 Lithium-Selbstdiffusion in TiSse

Für den Mischkristall TiSse (MK5) wurde auf der Probe 6LiMK5_6 keine überlagerte Lithium-Interkalation beobachtet, sondern nur ein Isotopenaustausch. Der Austausch ist aber dennoch in dem erhaltenen Beispiel durch oszillierende Werte für die Lithium-Einlagerung gestört (Abbildung 10.16a). Das sich aus diesem Austausch ergebende Profil ist in Abbildung 10.16b dargestellt.

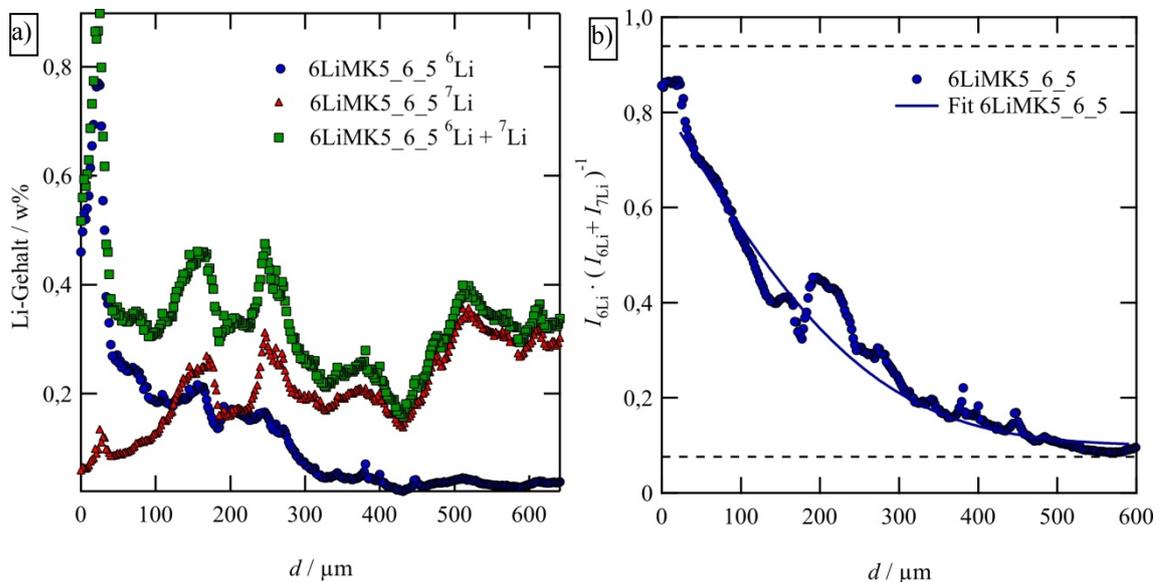


Abbildung 10.16: a) Gehalt der Lithiumisotope, aufgetragen gegen die Distanz zur Kristallkante d . Gezeigt ist ein inhomogener Austausch von ^7Li durch ^6Li im interkalierten Einkristall $^7\text{Li}_x\text{TiSse}$. b) Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen die örtliche Entfernung von der Kristallkante d . Aus dem an die Fehlerfunktion angepassten Profil ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $(8,01 \pm 0,12) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die gestrichelten Linien stellen das theoretische Isotopenverhältnis der Ausgangs-BuLi-Lösungen dar (Probe 6LiMK5_6, Profil 5, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}^6\text{Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Am Rand wurden ca. 0,8 w% Lithium gemessen, dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,2}\text{TiSSe}$. Die direkte Kante ist korrodiert und ergibt daher für die ersten 40 μm höhere Werte für den Lithium-Gehalt. Im Innern des Einkristalls hingegen fluktuiert die Summe der Lithium-Isotope um $\sim 0,4$ w%, dieser Wert entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,1}\text{TiSSe}$. Erklärungen für oszillierende Datenverläufe wurden bereits in Kapitel 9.2 aufgeführt. Um das Profil dennoch mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) angleichen zu können, wurden die nach oben abweichenden Störungen bei der Anpassung nicht berücksichtigt (vgl Kapitel 9.2). Wie bereits beschrieben, ergeben sich die Störungen des Lithium-Gehaltprofils aus lokal defektreicheren Positionen.

Die Grenzzusammensetzungen, die als gestrichelte Linien verdeutlicht werden, wurden am Ende erreicht (Abbildung 10.16). Die obere Grenzlinie, welche das Isotopenverhältnis in der ${}^6\text{BuLi}$ -Lösung darstellt, wurde wegen der geringen Auflösung durch den Laserstrahl nicht erreicht (s. Kapitel 5).

Zwei weitere Profile für den Mischkristall TiSSe ergaben sich aus dem Experiment 6LiMK5_8 (Abbildung 10.17). Die Profile sind überlagert von chemischer Diffusion, welches anhand des ab $d > 180$ μm sinkenden Verlaufes der Summe der Lithium-Isotopengehalte zu beobachten ist.

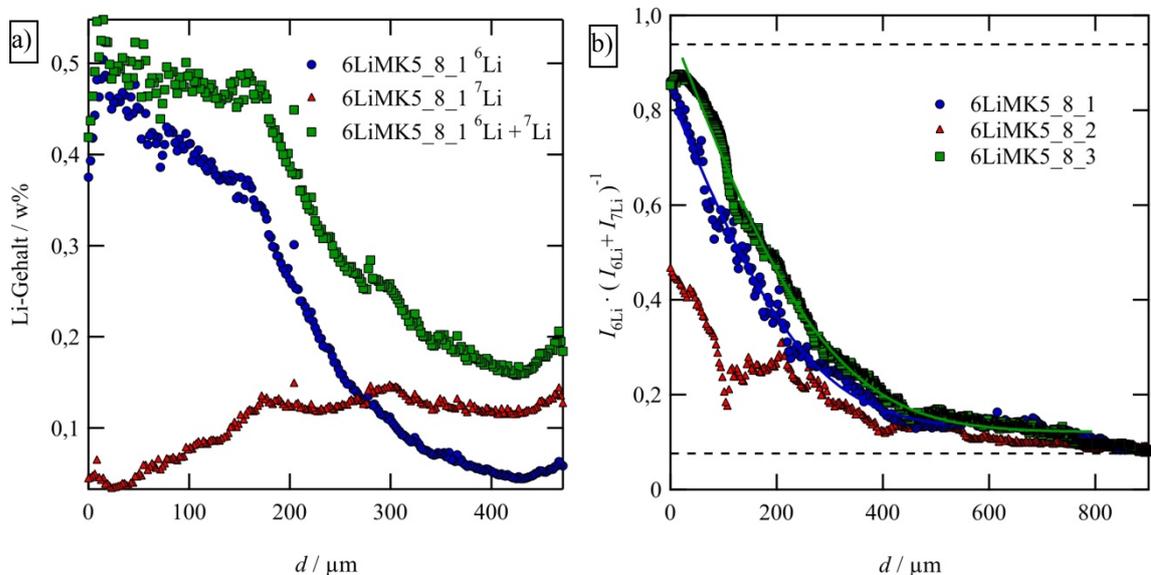


Abbildung 10.17: a) Gehalt der Lithiumisotope, aufgetragen gegen die Distanz zur Kristallkante d . b) Auftragung des Verhältnisses $I_{6\text{Li}} / (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen die örtliche Entfernung von der Kristallkante d . Profil 1 und 3 zeigen einen Isotopenaustausch. Die gleichfarbigen Linien entsprechen der Anpassung der Datenpunkte mit der Fehlerfunktion. Die gestrichelten Linien stellen das theoretische Isotopenverhältnis dar (Probe 6LiMK5_8, Profile 1-3, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{BuLi}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Am Rand wurden ca. 0,5 w% Lithium gemessen, dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,13}\text{TiSSe}$. Im Innern des Einkristalls hingegen fluktuiert die Summe der Lithium-Isotope um $\sim 0,2$ w%, dieser Wert entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,05}\text{TiSSe}$. In diesem Beispiel wurde bei der ersten Interkalation nur sehr wenig ^7Li interkaliert.

Die Probe, auf welcher dieser - mit fortgesetzter Interkalation überlagerter - Austausch erhalten wurde, zeigt Stufen und Korrosion auf der mittels LA-MC-ICP-OES analysierten Oberfläche (Abbildung 10.18).

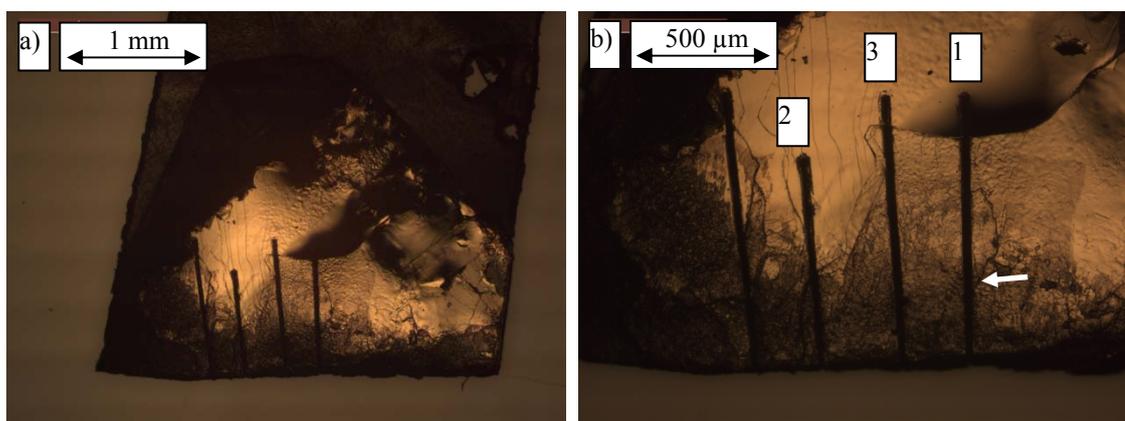


Abbildung 10.18: Probe 6LiMK5_8, die Kante ist verfärbt und teilweise korrodiert. Bei $d = 300 \mu\text{m}$ (Pfeil) ist eine Stufe zu sehen, welche in dem Austausch in Abbildung 10.17a anhand des nach oben abweichenden Datenverlaufs ebenfalls beobachtet werden kann.

Bei $d = 300 \mu\text{m}$ des Profil 1 ist besonders eine Stufe zu beobachten, die einen direkten Effekt auf das Profil in Abbildung 10.17a hatte. Im Profil 2 sind wesentlich mehr Störungen ersichtlich, die sich direkt auf den Verlauf des Verhältnisses $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ auswirken.

Die aus den drei Profilen erhaltenen Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um den Faktor 2, diese sind in Tabelle 10.5 aufgelistet.

Tabelle 10.5: Diffusionskoeffizienten und Interkalationsdauer des Lithium-Isotopenaustauschs im Mischkristall TiSSe (MK5). Die Fehler der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt.

Versuchsname	Profilnummer	t / d	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
6LiTiMK5_6	5	3,2	$(8,01 \pm 0,12) \cdot 10^{-14}$
6LiTiMK5_8	1	5,8	$(4,37 \pm 0,64) \cdot 10^{-14}$
6LiTiMK5_8	3	5,8	$(5,64 \pm 0,80) \cdot 10^{-14}$

Es ergibt sich ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $(6,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der Fehler entspricht der Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten voneinander.

Für die chemische Diffusion wurde bei Raumtemperatur für $c_{\text{Bu6Li}} = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein Diffusionskoeffizient von $(3,2 \pm 1,9) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten. Werden die beiden Werte im Rahmen der Fehler miteinander verglichen, ergibt sich, dass die Lithium-Selbstdiffusion schneller ist als die chemische Lithium-Diffusion in TiSSe.

10.4.3 Lithium-Selbstdiffusion in $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$

Aufgrund fortlaufender Interkalation des $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristalls (MK7) wurde in keiner Probe nur ein Isotopenaustausch beobachtet (Abbildungen 10.19 – 10.22).

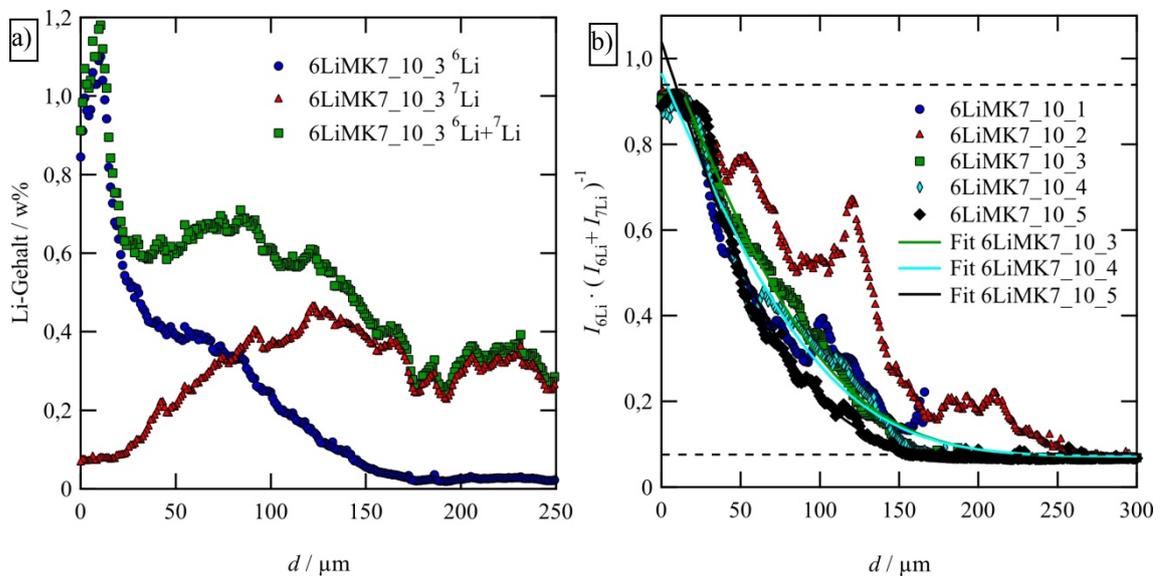


Abbildung 10.19: a) Gehalt der Lithiumisotope, aufgetragen gegen die Distanz zur Kristallkante d . Gezeigt ist ein Austausch der Lithiumisotope von ${}^7\text{Li}$ durch ${}^6\text{Li}$ und fortlaufende Interkalation des Profils 3 im Einkristall $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ (MK7). b) Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen die örtliche Entfernung von der Kristallkante. Fünf unterschiedliche Profile wurden an unterschiedlichen Orten aufgenommen, zwei davon geben einen beschädigten Profil-Verlauf wieder. Die gestrichelten Linien stellen das theoretische Isotopenverhältnis der Ausgangs-BuLi-Lösungen dar, welches erreicht werden sollte (Probe 6LiTiMK7_10, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu6Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 13,7 \text{ d}$, $T = 294 \text{ K}$).

Mit dem Profil 3 der Probe 6LiTiMK7_10 aus Abbildung 10.19a ergibt sich für den Anteil der Signale $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ der in Abbildung 10.19b gezeigte Austausch; die anderen Lithium-Austauschprofile befinden sich an anderen Positionen des Kristalls. Auf der Probe 6LiTiMK7_10 wurden drei verschiedene Lithium-Austauschprofile erhalten, die die Randbedingungen für eine Angleichung mit der Fehlerfunktion erfüllten (Profil 3 - 5). Profil 1 und 2 weisen sehr starke Fluktuationen im Profilverlauf auf und wurden nicht mittels Gleichung 3.11 angeglichen. Die berechneten

Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 10.6 gelistet.

An der Kante des Kristalls ($d = 0 \mu\text{m}$) befindet sich wenig ^7Li ($\sim 0,08 \text{ w}\%$) und viel ^6Li ($\sim 1,1 \text{ w}\%$). In der Kante ($0 \mu\text{m} > d > 25 \mu\text{m}$) befindet sich in der Summe der Isotope verhältnismäßig viel Lithium, diese ist durch Korrosion beeinflusst. Dies kann anhand mikroskopischer Aufnahmen nachvollzogen werden (Abbildung 10.21b). Im Inneren des Kristalls wird aus der Summe beider Isotope $0,3 \text{ w}\%$ Lithium gefunden, dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,09}\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$. Dies zeigt, dass bei der ersten Interkalation mit Bu^7Li -Lösung wiederholt wenig Lithium eingelagert wurde. Aus den Werten der Summe der Isotope bildet sich ein fluktuierender, mit steigendem Abstand zur Kristallkante sinkender Verlauf. Die Oszillationen werden im Innern des Kristalls durch die Einlagerung von angereichertem ^7Li hervorgerufen. Die Oszillation könnte mit Defekten, Korrosion oder inselartiger Einlagerung des Lithiums begründet werden. Letzteres ist unwahrscheinlich, da die „Lithium-Inseln“ sehr groß sein müssten, damit sie mittels Laserablation aufgelöst werden könnten. Eine Korrosion der Mikrostrukturen und das vermehrte Hineinlaufen entlang von Rissen ist eine wahrscheinlichere Erklärung. Allerdings wurde eine Korrosion nur für die ersten Mikrometer beobachtet, anschließend ist der Kristall laut mikroskopischer Aufnahmen im Mikrobereich defektfrei und nicht von Korrosion betroffen (s. Abbildung 10.21a).

Auch in anderen Experimenten ließen sich Lithium-Austauschprofile ermitteln und Diffusionskoeffizienten berechnen (Abbildung 10.20).

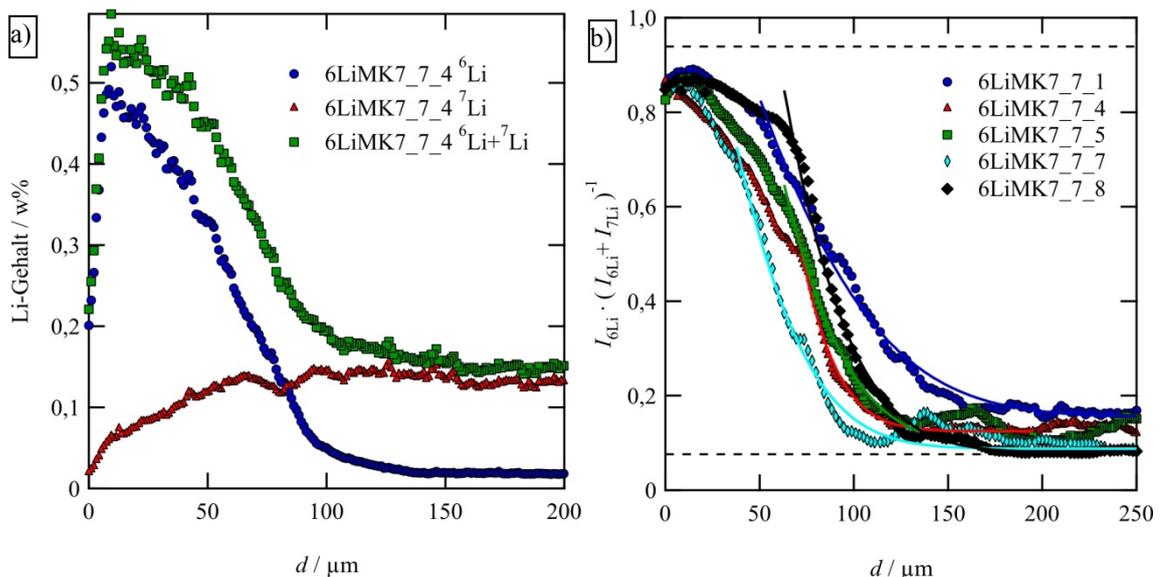


Abbildung 10.20: a) Gehalt der Lithiumisotope, aufgetragen gegen die Distanz zur Kristallkante d . Gezeigt ist ein Austausch der Lithiumisotope von ^7Li durch ^6Li und fortlaufende Interkalation des Profils 4 im Einkristall $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ (MK7). b) Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen die örtliche Entfernung von der Kristallkante, es wurden fünf verschiedene Profile erhalten (Probe 6LiMK7_7, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}^6\text{Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 4 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

Der Austausch des Profils 4 der Probe 6LiMK7_7 zeigt deutlich die fortgesetzte Interkalation und einen Isotopenaustausch, es wurden keine Störungen und wenig oszillierenden Abweichungen erhalten. An der Kante des Kristalls entspricht mit 0,55 w% einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,14}\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$. Im Inneren des Kristalls wird aus der Summe beider Isotope ein Lithium-Gehalt von 0,15 w% gefunden, dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,04}\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$.

Die Probenoberflächen der Proben 6LiMK7_10 und 6LiMK7_7, auf denen die Isotopenaustausche stattfanden, sind teilweise an der Kante ebenso korrodiert, wie Proben in Kapitel 6, die bei langer Interkalationsdauer und Raumtemperatur interkaliert wurden. Die Profile wurden jeweils an Positionen aufgenommen, die wenig von Korrosion betroffen waren (Abbildung 10.21b). Erhaltene Störungen der Profile sind in den mikroskopischen Aufnahmen nicht unbedingt nachzuvollziehen.

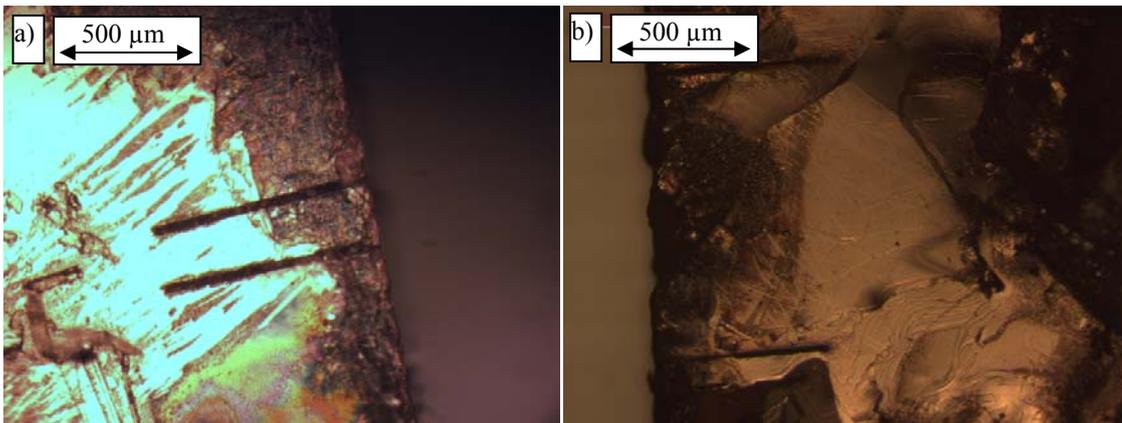


Abbildung 10.21: a) Probe 6LiMK7_10 mit korrodiertem Kante (Letzte Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu6Li}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 6 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$). b) Probe 6LiMK7_7 mit zwei Ablationsspuren, die zu Isotopenaustauschprofilen führten (Probe 6LiMK7_7, letzte Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu6Li}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 4 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$). Der Farbunterschied resultiert aus der unterschiedlichen Belichtung im Mikroskop.

Gezeigt sind jeweils die Profile 4 und 5 der Probe 6LiMK7_10 und 6LiMK7_7 (Abbildung 10.21). Die Probe 6LiMK7_10 ist an unterschiedlichen Positionen der Kristallkante inhomogen korrodiert, dennoch wurden gute Isotopenaustausch-Profile ermittelt. Spalten in der a/b -Ebene lagen bei keiner der Proben vor.

Auf einer weiteren Probe wurden Lithium-Isotopenaustausche gefunden, die nur leicht mit fortgesetzter Interkalation überlagert wurden. Die zeigt sich an der in einem geringen Maße sinkenden Summe der Lithium-Gehalte (Abbildung 10.22).

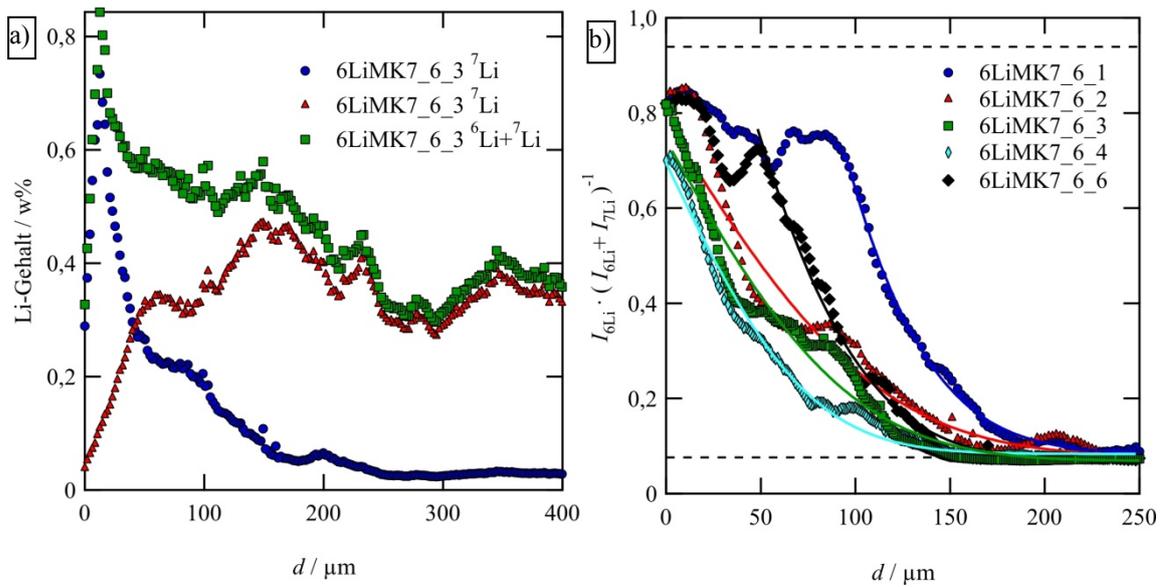


Abbildung 10.22: a) Austausch der Lithiumisotope von ${}^7\text{Li}$ durch ${}^6\text{Li}$ und fortlaufende Interkalation im Einkristall $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ (MK7). b) Auftragung des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ gegen die örtliche Entfernung von der Kristallkante d (Probe 6LiMK7_6, Isotopenaustausch-Versuchsbedingungen: $c_{\text{Bu}^6\text{Li}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 3 \text{ d}$, $T = 295 \text{ K}$).

An der Kante des Kristalls entspricht ein Gehalt mit $\sim 0,6 \text{ w}\%$ der Summe der beiden Lithium-Isotope einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,18}\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$. Im Inneren des Kristalls wird aus der Summe beider Isotope ein Lithium-Gehalt von $0,4 \text{ w}\%$ gefunden, dies entspricht einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,12}\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$. Dieser Kristall lagerte also während der ersten Interkalation ausreichend Lithium ein.

Die gestrichelten Linien stellen dar, welcher Anteil $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ erreicht werden sollte. Die obere Linie zeigt, wie viel ${}^6\text{Li}$ in dem angereicherten Bu^6Li zu finden ist. Dieser Wert ($0,939$) wird aufgrund der Auflösung mit dem Laserstrahl nicht erreicht. Die untere Linie gibt die Höhe des Anteils $I_{6\text{Li}} \cdot (I_{6\text{Li}} + I_{7\text{Li}})^{-1}$ in Bu^7Li -Lösung mit natürlichem Isotopenverhältnis an. Dieser Wert ($0,076$) wird im Innern der Kristalle erreicht.

Wie bereits in Kapitel 7 erwähnt, kann ein Isotopenaustausch nur stattfinden, wenn die Abgabe des Lithiums aus der Lösung reversibel verläuft. Das heißt, dass das entstehende Butylradikal sich nicht mit einem weiteren Butylradikal kombinieren muss, sondern ebenfalls mit einem bereits interkalierten Lithium vom Rand reagieren kann. Das Butylradikal aus der Lösung bindet mit größerer Wahrscheinlichkeit ein ${}^7\text{Li}$ aus dem Kristall, wenn sich viel ${}^6\text{Li}$ in der Lösung und viel ${}^7\text{Li}$ in dem Kristall befindet. Dadurch wird die Bu^6Li -Lösung reicher an ${}^7\text{Li}$. Dies kann eine weitere Ursache dafür sein, dass die Daten das Isotopenverhältnis der Bu^6Li -Lösung (obere gestrichelte Linie) nicht erreichen.

Es ergeben sich insgesamt für den Mischkristall $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ 15 Profilverläufe aus drei verschiedenen Proben, die die Randbedingungen für eine Anpassung mit der Fehlerfunktion (Gleichung 3.11) erfüllen. Es ergaben sich nur geringe Abweichungen der Daten zur Anpassung. Mit Hilfe der Anpassungen wurden unterschiedliche Diffusionskoeffizienten ermittelt (Tabelle 10.6).

Tabelle 10.6: Diffusionskoeffizienten und Lithium-Interkalationsdauer des Isotopenaustauschs im $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristall (MK7). Die Fehler der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt.

Versuchsname	Profilnummer	t / d	$D / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
6LiTiMK7_6	1	3,2	$(9,88 \pm 1,97) \cdot 10^{-16}$
6LiTiMK7_6	2	3,2	$(1,41 \pm 0,65) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_6	3	3,2	$(1,07 \pm 0,12) \cdot 10^{-14}$
6LiTiMK7_6	4	3,2	$(6,39 \pm 0,71) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_6	6	3,2	$(8,58 \pm 0,93) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_7	1	4,3	$(7,96 \pm 0,88) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_7	4	4,3	$(2,27 \pm 0,25) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_7	5	4,3	$(3,15 \pm 0,36) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_7	7	4,3	$(3,34 \pm 0,38) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_7	8	4,3	$(4,26 \pm 0,47) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_7	9	4,3	$(7,87 \pm 0,97) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_7	12	4,3	$(7,91 \pm 0,87) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_10	3	13,7	$(3,06 \pm 0,49) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_10	4	13,7	$(3,02 \pm 0,49) \cdot 10^{-15}$
6LiTiMK7_10	5	13,7	$(2,01 \pm 0,35) \cdot 10^{-15}$

Es ergibt sich ein mittlerer Selbst-Diffusionskoeffizient von $(4,9 \pm 3,1) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der Fehler entspricht der Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten voneinander.

Für die chemische Diffusion wurde ein Wert von $(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur und $c_{\text{Bu6Li}} = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ erhalten. Somit scheinen sich die Werte für Selbst- und chemische Diffusion im Rahmen der Fehler zu ähneln.

Mit Hilfe des Lithium-Isotopenaustauschs werden für jeden Mischkristall unterschiedliche Diffusionskoeffizienten ermittelt. Der Wert dieser Diffusionskoeffizienten sinkt mit steigendem Selengehalt von $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3) zu

TiS_{0,6}Se_{1,4} (MK7). Mit den Werten der Einkristalle TiS₂ und TiSe₂ ergibt sich ein Verlauf der Kurve mit einem Minimum bei TiS_{0,6}Se_{1,4}. Dies Ähnelt dem Verlauf der Kurve für die Aktivierungsenergien (s. Abbildung 10.12). Die erhaltenen Werte liegen insgesamt höher als die der chemischen Diffusion.

Tabelle 10.7: Kenndaten der Selbstdiffusion (IA, Isotopenaustausch) und der chemischen Diffusion (C), sowie die Anzahl der Diffusionskoeffizienten, aus denen D_{IA} für die unterschiedlichen TiS_{2-y}Se_y-Einkristalle ($y = 0, 0,6; 1; 1,4$ und 2) berechnet wurde. Die Fehler der Diffusionskoeffizienten wurden mit Gleichung 5.8 ermittelt.

Einkristall	#Daten	$D_{IA} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_C / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
TiS ₂	8	$(1,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-14}$	$(8,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-15}$
MK3 / TiS _{1,4} Se _{0,6}	3	$(8,1 \pm 6,4) \cdot 10^{-14}$	$(4,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-15}$
MK5 / TiSSe	3	$(6,8 \pm 3,2) \cdot 10^{-14}$	$(3,2 \pm 1,9) \cdot 10^{-15}$
MK7 / TiS _{0,6} Se _{1,4}	15	$(4,9 \pm 3,1) \cdot 10^{-15}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$
TiSe ₂	3	$(1,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-14}$	$(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-16}$

10.5 Zusammenfassung der Lithium-Interkalation in TiS_{2-y}Se_y

Die Mischkristalle waren von Korrosion unterschiedlich betroffen. Die Kanten der in Epoxidharz eingebetteten TiS_{2-y}Se_y-Mischkristalle korrodierten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Besonders schnell korrodierten die Kanten der Mischkristalle TiS_{1,2}Se_{0,8} (MK4) und TiS_{2-y}Se_{y>1,2} (MK6 - MK9) bei einer Interkalation mittels BuLi-Lösung. Der Mischkristall TiSSe (MK5) korrodierte dagegen nur geringfügig. Bei Betrachtung der Abhängigkeit des stöchiometrischen Faktors $x_s(\text{Li})$ an der Kristallkante von der Interkalationsdauer bei Raumtemperatur werden häufig für die Mischkristalle TiS_{1,2}Se_{0,8} (MK4) und TiS_{2-y}Se_{y>1,2} (MK6 - MK9) hohe stöchiometrische Faktoren erhalten.

Die Diffusionskoeffizienten in der a/b -Ebene der TiS_{2-y}Se_y-Mischkristalle sinken mit steigendem y linear. Für den Mischkristall TiS_{1,4}Se_{0,6} (MK3) wurde aus Experimenten bei Raumtemperatur und $c_{\text{BuLi}} = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für die Diffusion in der a/b -Ebene ein Koeffizienten von $(4,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ berechnet. Mit zunehmenden Selenanteil sinkt der Diffusionskoeffizient für den TiSSe-Mischkristall auf einen Wert von $(3,2 \pm 1,9) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und für TiS_{0,6}Se_{1,4} auf einen von $(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Für die Selbstdiffusion mit teilweise überlagerter, weiter fortschreitender Interkalation

ergab sich für den $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ ein Diffusionskoeffizient von $(8,1 \pm 6,4) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, für den TiSSe-Einkristall ein Diffusionskoeffizient von $(6,8 \pm 3,2) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und für den MK7 ein nochmals niedrigerer Diffusionskoeffizient von $(4,9 \pm 3,1) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Diffusion des Lithiums in die Mischkristalle für den TiSSe-Einkristall unabhängig von der BuLi-Konzentration verläuft, während der Mischkristall MK3 bei hohen BuLi-Konzentrationen höhere Diffusionskoeffizienten aufwies. Der $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristall wurde stark korrodiert, sodass keine Abhängigkeit ersichtlich war.

Ebenfalls wurden mittels Arrhenius-Beziehungen Aktivierungsenergien für die Mischkristalle MK3, 5 und 7 ermittelt. Für alle Konzentrationen ergibt sich aus den niedrigsten Diffusionskoeffizienten, welche intrakristalline Diffusion in der a/b -Ebene als Transportprozess wiedergeben, für den Mischkristall $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$ (MK3) ein Wert von $52,5 \pm 7,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für den TiSSe-Mischkristall ein Wert von $51,0 \pm 3,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für den $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristall ein Wert von $38,6 \pm 3,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Aus dem Vergleich der Aktivierungsenergien für die Selbst- und die chemische Diffusion sowie aus der Betrachtung der unterschiedlichen Schritte der Lithium-Interkalation ergibt sich, dass die Expansion des Gitters der Schichtchalkogenide ein wichtiger Schritt ist. Die Aktivierungsenergie der Expansion liegt für $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ für $0 \leq y \leq 2$ bei $30 - 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Aktivierungsenergien der Lithium-Diffusion in den Mischkristallen liegen teilweise nur unwesentlich höher.

11 Diskussion

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Schritte des Interkalationsprozesses analysiert, um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu benennen. Um die Schritte deutlich zu machen, wird Abbildung 3.11 wiederholt gezeigt (Abbildung 11.1).

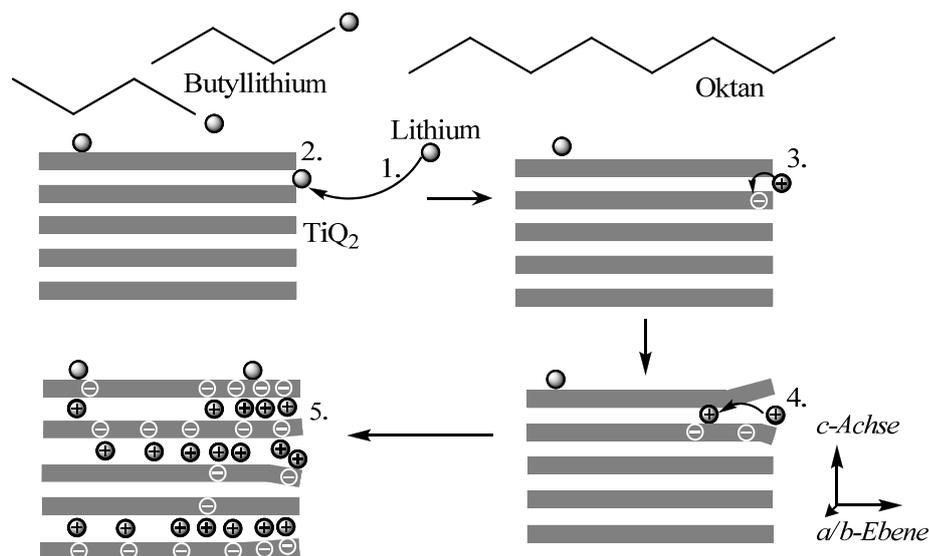


Abbildung 11.1: Vermuteter Ablauf der Interkalation. 1. Transport des Lithiums durch das BuLi zur Oberfläche des Wirtsgitters. 2. Chemisorption der Gastspezies an der Oberfläche des Wirts. 3. Ladungstransfer zwischen Gast und Wirt, die Butylradikale bilden Oktan. 4. Eindringen des Gastes unter Deformation des Wirtsgitters und Diffusion der Gastspezies im Wirtsgitter. 5. Auffüllen des Wirtsgitters bis zur Grenzzusammensetzung. Die grauen Balken stellen das Schichtgitter der Titanchalkogenide dar, die Kugeln die Gasteilchen (hier Lithium).

Die unterschiedlichen Materialien werden mit Werten und Diskussionen in der Literatur verglichen. Die erhaltenen Resultate werden in einen Zusammenhang mit dem Mechanismus der Lithium-Interkalation in Schichtchalkogenide gebracht mit Fokus auf den Effekt der Größe der verwendeten Kristalle. Anschließend werden die erhaltenen Resultate mit den Sprungraten und Aktivierungsenergien der Lithium-Interkalation in die unterschiedlichen Schichtchalkogenide aus der Literatur verglichen. Dieser Vergleich liefert Einsichten in den Unterschied von chemischer und Selbstdiffusion des Lithiums in die verschiedenen Schichtchalkogenide.

11.1 Transport des Lithiums zur Kristalloberfläche

In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde für die Lithium-Interkalation in TiS_2 und TiTe_2 häufig ein niedrigerer stöchiometrischer Faktor x_s als für

die vollständig interkalierte Verbindung LiTiQ_2 ($Q = \text{S, Se, Te}$) gefunden. Der Grund dafür kann eine unzureichende Versorgung der Kristallkante mit Lithium aus der Lösung sein. Für Li_xTiSe_2 und die interkalierten Mischkristalle $\text{Li}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ lässt sich aufgrund der starken Korrosion keine Aussage darüber treffen, welcher x_{S} -Wert bevorzugt wird. Häufig ist am Rand des Kristalls mehr als eine Einheit Lithium pro Formeleinheit TiQ_2 zu finden. Die Versorgung der Kristallkante mit Lithium ist durch thermodynamische sowie kinetische Faktoren beeinflusst. Das Verteilungsgleichgewicht des Lithiums von BuLi-Lösung und Kristall an der Kristallkante wird thermodynamisch, der Antransport des Lithiums durch eine Grenzschicht dagegen kinetisch bestimmt.

Die thermodynamischen Einflüsse können durch eine ausreichende Versorgung mit Lithium aus der Lösung mittels theoretischer Betrachtungen nachgewiesen werden. Das Produkt aus Konzentration und Diffusivität ($c \cdot D$) sollte an der Grenzschicht zwischen Kristall und Flüssigkeit für die Flüssigkeit höher sein als im Kristall. Des Weiteren kann der Interkalationsprozess im Kristall kinetisch durch einen Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht kontrolliert sein.

Lithium, welches in das Schichtgitter des Wirtes eindringt, migriert in das Kristallinnere. Die Konzentration des Lithiums an der Kante des Kristalls ist dann niedriger als die im Übergang Kristall/Flüssigkeit. In einer BuLi-Lösung, in welcher keine Konvektion vorliegt, könnte durch niedrige Transportraten und/oder niedrige Diffusivität des BuLi in der flüssigen Phase der Nachschub an Lithium nicht gewährleistet sein. Um dies auszuschließen, kann der Diffusionskoeffizient von n-BuLi in n-Hexan mit der Stokes-Gleichung (11.1) berechnet werden. Voraussetzungen zur Anwendung der Gleichung sind, dass kugelförmige Teilchen vorliegen, die sich mit konstanter Geschwindigkeit oder in einer laminaren Strömung in einer Flüssigkeit bewegen [83].

$$D_{\text{BuLi}} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad [11.1]$$

In der Gleichung 11.1 entspricht k der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur, η der Viskosität von n-Hexan und r dem hydrodynamischen Radius der diffundierenden Spezies. Bei Raumbedingungen liegt die Viskosität bei $5,45 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [121]. Der hydrodynamische Radius von BuLi wurde von MARGERISON *et al.* (1963) auf ca.

800 pm berechnet - unter der Annahme, dass sich BuLi-Moleküle in hexameren Clustern durch das Lösungsmittel bewegen [122]. Die Form der Cluster wird näherungsweise als kugelförmig angenommen. Für diese Bedingungen ergibt sich bei Raumtemperatur ein Diffusionskoeffizient des BuLi in n-Hexan von $D_{\text{BuLi}} = 9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Die niedrigste in dieser Arbeit verwendete BuLi-Konzentration liegt bei $0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, bei dieser ergibt sich bei Raumtemperatur der kleinste Wert des Produktes $D \cdot c = 7,2 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist wesentlich größer als das Produkt $D \cdot c = 3,4 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ des maximalen Lithiumgehaltes an der Kante des TiS_2 ($x_{\text{S}}(\text{Li}) = 0,5$) und der maximal erhaltenen Diffusivität von $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (erhalten mit einer BuLi-Konzentration von $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Für die anderen Kristallsysteme wurde keine höhere Lithium-Diffusivität bei Raumtemperatur ermittelt. Für TiSe_2 und manche Mischkristalle wurde ein wesentlich höherer stöchiometrischer Faktor x als 0,5 erhalten, jedoch ergeben sich mit den niedrigeren Diffusionskoeffizienten daraus niedrigere Werte für $D \cdot c$ als der oben beschriebene.

Die gemessene Lithium-Diffusivität in den Kristallen steigt scheinbar mit zunehmender BuLi-Konzentration für das System TiS_2 sowie für die Mischkristalle $\text{Li}_x\text{TiS}_{1,2}\text{Se}_{0,6}$ (MK3) und $\text{Li}_x\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,2}$ (MK7). Für alle anderen Systeme konnte keine klar ersichtliche Konzentrationsabhängigkeit ermittelt werden. Mit höheren BuLi-Konzentrationen ergeben sich höhere Werte für die Produkte aus $D \cdot c$ für die BuLi-Bewegung in n-Hexan, allerdings beschreiben sie nicht nur intrakristalline Diffusion. In den Interkalationsexperimenten wird zudem der Lithium-Transport aus der Flüssigkeit zum Kristall durch Rühren der BuLi-Lösung beschleunigt. Aus thermodynamischer Sicht ist die Versorgung mit Lithium aus der Lösung gewährleistet. Der Antransport von BuLi an die Oberfläche der Kristalle wird also durch Diffusion in der Grenzschicht bestimmt. Die Größe der Grenzschicht wird bei laminarer Strömung näherungsweise mittels der Reynoldszahl Re und der Länge der Kontaktfläche bestimmt (Gleichung 11.2).

$$\delta = \frac{5 \cdot d}{\sqrt{Re}} \quad [11.2]$$

Die Reynoldszahl wird wiederum aus der Rührgeschwindigkeit v_R , der Viskosität der

Lösung η , dem Durchmesser des Reaktionsgefäßes N und der Dichte ρ berechnet (Gleichung 11.3).

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot N \cdot v_R^2}{\eta} \quad [11.3]$$

Der Rundkolben hat ungefähr einen Durchmesser von 4 cm in dem Bereich, in welchem sich die BuLi-Lösung befindet. Die Lösung mit einer Dichte von $0,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [146] wurde bei 800 Umdrehungen pro Minute gerührt. Mit der obengenannten Viskosität ergibt sich eine Reynoldszahl von 444, die auf laminares Strömungsverhalten schließen lässt [147]. Die Länge der Kontaktfläche des Kristalls zur Oberfläche beträgt ca. 2 mm, zur Kante hin ca. 100 μm . Damit ergibt sich aus Gleichung 11.2 eine Grenzschichtdicke von 0,47 mm bzw. 24 μm , in dieser ist der Lithium-Antransport aus der Lösung kinetisch kontrolliert. Die Grenzschicht ist relativ dick. Die Abschätzung zeigt, dass der Antransport des Lithiums kinetisch durch die Diffusion der Grenzschicht bestimmt wird und nicht thermodynamisch.

11.2 Chemisorption und Ladungsaustausch

Die Kinetik der Adsorption des Lithiums auf dem Schichtchalkogenid wird in dieser Arbeit nicht untersucht. Es wird angenommen, dass die Benetzung des Wirtsgitters durch BuLi-Lösung und die Adsorption nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sind. Auf eine gute Benetzung deutet ein großer der Kontaktwinkel der BuLi-Lösung auf den Schichtchalkogeniden hin. Die Bindung in BuLi zwischen Lithium und Butylrest bricht unter geringer energetischer Aufwendung und gibt das Lithium zur Reaktion frei [123]. Das Lithium liegt bei der Reaktion nicht in einer atomaren Form vor, sondern gibt sein Elektron sofort an das Wirtsgitter ab. Es findet ein Ladungsaustausch zwischen Lithium und dem Wirtsgitter statt, sodass Lithium als einfach positiv geladenes Ion eingelagert wird [29]. Formal wird ein Elektron pro interkaliertem Lithium auf das Wirtsgitter übertragen. Studien von RAMIREZ UND SCHATTKER (2001) sowie SILBERNAGEL (1975) ergeben, dass der Ladungsaustausch für TiS_2 und TiSe_2 unvollständig sein könnte für $x > 0,8$. Demnach bleiben 10 bis 20 % der übertragenen Elektronen im Lithium und gehen nicht ins Wirtsgitter über [119, 124]. Da das Verhalten der Mischkristalle denen der binären Chalkogenide ähnelt, kann

angenommen werden, dass dies auch für $\text{Li}_{>0,8}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ der Fall ist. Während der Interkalation ändern sich die Materialeigenschaften des TiS_2 von halbleitend zu leitend. [116, 119, 125-127]. Dies liegt an der Reduktion der S-Ti-S-Schichten. Die Elektronen werden in TiS_2 zu 37 % an das 3d-Orbital des Titans übertragen und zu 63 % an die 3p-Orbitale des Schwefels. Dies führt zu einer Verminderung der Lücke zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband. In TiSe_2 und TiTe_2 überlappen Leitungs- und Valenzband bereits, das Leitungsband wird durch den Elektronentransfer des Lithiums in das Wirtsgitter weiter aufgefüllt [117]. Die magnetischen Eigenschaften des TiS_2 ändern sich zu paramagnetisch.

Die in der Grenzschicht zurückbleibenden Butylradikale sind hoch reaktiv und reagieren schnellstmöglich in der Nähe der Oberfläche des Wirtsgitters, entweder mit einem weiteren Butylradikal zu Oktan [29, 30], oder mit einem bereits interkalierten Lithium. Dies kann aus den Isotopenaustausch-Experimenten geschlossen werden. In den Experimenten war eindeutig eine Verarmung des ^7Li an der Kante des Kristalls zu beobachten, die in Kontakt mit angereicherter Bu^6Li -Lösung stand. Wenn ^7Li an der Kante verarmt, die mit der Lösung in Kontakt stand, ist es wieder in die Lösung übergegangen. Damit handelt es sich bei der Reaktion von BuLi mit Schichtchalkogeniden um eine bedingt reversible Reaktion: Butylradikale, die zu Oktan reagieren, stehen keiner weiteren Reaktion zur Verfügung. Butylradikale können jedoch wiederholt entstehen, wenn sie mit einem interkalierten Lithium zurück zu BuLi reagieren. Um das Radikal zu stabilisieren, entsteht aus dem n-Butylradikal zu einem Teil durch Umlagerung ein *tert*-Butylradikal [148]. Die Butylradikale können möglicherweise an der Kristallkante zwischen den Schichten hin und her springen und sich an einer anderweitigen Position mit einem bereits interkaliertem Lithium rekombinieren. Möglicherweise stabilisieren die reduzierten Q-Ti-Q-Schichten durch lokale Ladungen das Butylradikal kurzzeitig.

11.3 Diffusion und Expansion des Wirtsgitters

Die Diffusionswege der Lithium-Ionen in TiS_2 in der *a/b*-Ebene wurden von BHATTACHARYA und VAN DER VEN (2011) sowie für TiSe_2 von RAMIREZ und SCHATTKER (2001) mittels Monte Carlo-Berechnungen für chemische und Selbstdiffusion ermittelt. Dieser Diffusionsweg entspricht der Lithium-Bewegung in der Van-der-Waals-Lücke. Das Lithium-Ion befindet sich bevorzugt in der Oktaederlücke

der Schichten. Um von Oktaederlücke zu Oktaederlücke zu springen, nimmt das Lithium-Ion einen Diffusionsweg, welcher über eine energetisch höher gelegene Brückenposition in eine Tetraederlücke führt. Nach Überspringen einer zweiten Brückenposition wird die nächste Oktaederlücke erreicht [119, 128]. Jedem Sprung kann eine andere Aktivierungsenergie zugeschrieben werden; die höchste Energie muss dazu aufgewandt werden, die Brückenposition zu überspringen. Für die Selbstdiffusion ergibt sich in $\text{Li}_{0,35}\text{TiS}_2$ eine theoretisch berechnete Aktivierungsenergie von $29,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für $\text{Li}_{0,6}\text{TiS}_2$ eine Aktivierungsenergie von $25,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [128]. Für die chemische Diffusion in TiSe_2 liegt sie bei $25,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [119].

Für viele weitere Schritte der chemischen Diffusion in das Wirtsgitter wird Energie aufgewandt. Bei der Interkalation von Übergangsmetallchalkogeniden werden teilweise die Schichten gegeneinander verschoben, welches die Koordination des Gastteilchens verändert [30, 129]. Sie werden dann trigonal prismatisch anstatt oktaedrisch koordiniert. Je weiter die Schichten expandiert werden, desto wahrscheinlicher wird die trigonal prismatische Koordination der Gäste. In der trigonal prismatischen Koordination ist die Abstoßung der Q-Atome ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) stärker als in der oktaedrischen. Die Verschiebung der Schichten wurde für die Natrium-, Kalium- und Rubidium-Interkalation in TiS_2 beobachtet [9, 30, 129, 130]. Für die Lithium-Interkalation in TiS_2 und TiSe_2 ist eine Verschiebung der Schichten nicht beobachtet worden, sodass für diesen Prozess keine Energie aufgewandt werden muss [117]. Die Mischkristalle und TiTe_2 wurden auf eine solche Verschiebung nicht untersucht. Aufgrund des ähnlichen Verhaltens von Mischkristallen und ihrer Ausgangsverbindungen kann erwartet werden, dass für sie ebenfalls nur die oktaedrische Koordination gefunden wird. Die Anordnung der Atome des komplett interkalierten LiTiS_2 und LiTiSe_2 entspricht der NiAs-Struktur [45].

Nach der Lithium-Interkalation der Schichtchalkogenide weisen diese geordnete oder *staging* Strukturen auf (s. Kapitel 3.2.3). Für die Lithium-Interkalation in TiS_2 werden laut WHITTINGHAM (2004) bei jedem Interkalationsgrad nur homogene Interkalation (*Stage* 1), aber keine *staging* Strukturen beobachtet [131]. Erst bei größeren Alkali-Ionen, die in TiS_2 eindringen, werden solche laut HIBMA *et al.* (1980) beobachtet [32]. Nach DAHN *et al.* (1981, 1982) können für $\text{Li}_{0,16}\text{TiS}_2$ kleine Bereiche von *staging* Strukturen in XRD-Experimenten gefunden werden, die Befunde werden von Monte Carlo-Simulationen unterstützt [33, 34]. THOMPSON (1978) vermutet eine Ordnung der Lithium-Ionen aufgrund von beobachteter Inhomogenität elektrochemischer Messungen

[35].

CHERNS und NGO (1983) wiesen versetzte *stage* 2-Anordnungen in chemisch interkaliertem $\text{Na}_{0,5}\text{TiS}_2$ mittels TEM-Aufnahmen nach und stellten fest, dass Deformationen mit dem Interkalationsgrad von Li_xTiS_2 zunehmen, da sich stabile Lithium-Domänen unterschiedlichen Ausmaßes bilden [36]. Es wäre auch möglich, dass ein angestrebter, hoher Interkalationsgrad bei der chemischen Interkalation Konzentrationsgradienten bildet. Bei einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,33}\text{TiS}_2$ sollen laut PATEL *et al.* (1983) ebenfalls *stage* 3 Strukturen zu finden sein [38].

Zur Interkalation von Lithium in TiSe_2 ermittelten SCHELLENBERGER *et al.* (1995) mittels Weicher Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, dass die interkalierte Phase nicht homogen und der stöchiometrische Faktor x weit größer als 0,6 ist, wenn die Oberfläche des Wirtes einem hohen Lithiumgehalt ausgesetzt wird [117]. Ein Grund dafür könnte laut SCHELLENBERGER *et al.* (1995) die Besetzung von zwei Tetraederlücken anstatt der Oktaederlücke durch Lithium sein. Aber auch *staging*-Strukturen könnten nicht ausgeschlossen werden. Ebenfalls wird diskutiert, dass die Inhomogenität der Lithium-Gehalte in Zusammenhang mit unterschiedlichen Defekten auftreten könnte, da die Besetzung von zwei Tetraederlücken energetisch ungünstig ist. In dieser Arbeit sind wie bei SCHELLENBERGER *et al.* (1995) die Werte für den stöchiometrischen Faktor x des Lithiums in TiSe_2 häufig größer als eins - auch wenn Kristalle interkaliert wurden, die äußerlich im Mikrometerbereich defektfrei waren [117]. Dies wurde durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt.

Monte Carlo-Simulationen von DENIARD *et al.* (1994), unterstützt von NMR-Untersuchungen, ergeben, dass für $\text{Li}_{0,33}\text{TiSe}_2$ und $\text{Li}_{0,5}\text{TiSe}_2$ *staging* Strukturen beobachtet werden können [37]. Laut PATEL *et al.* (1983) wurden für $\text{Li}_{0,33}\text{TiSe}_2$ *stage* 3-Strukturen gefunden [38]. In dieser Struktur besteht eine Elementarzelle aus drei vorherig nicht zusammengelagerten Elementarzellen, die Länge der c -Achse dieser Zelle beträgt $26,157 \text{ \AA}$ [38].

Für die Lithium-Interkalation in TiTe_2 können bei $x = 0,32$ und $x = 0,34$ Supergitter entstehen, bei welchen die Länge der c -Achse um $27,6 \text{ \AA}$ ($x = 0,32$) und $28,1 \text{ \AA}$ ($x = 0,34$) expandiert. Diese Supergitter enthalten drei bis vier der Elementarzellen. Solche Strukturveränderungen wurden auch bei $\text{Li}_{0,33}\text{TiS}_2$ und $\text{Li}_{0,33}\text{TiSe}_2$ beobachtet [38, 39], doch ist deren *stage* 3-Struktur nicht mit denen des $\text{Li}_{0,32-0,34}\text{TiTe}_2$ zu vergleichen [72]. In den Experimenten dieser Arbeit wurden für $\text{Li}_{0,30-0,40}\text{TiTe}_2$ bei allen Konzentrationen der BuLi-Lösung besonders viele „Plateaus“ der Lithium-

Gehaltsprofile erhalten (s. Abbildungen 9.3 und 9.4). Die *stage* 3- bis 4-Superstruktur scheint besonders günstig zu sein; für x_S wurden erst bei höheren Temperaturen wesentlich höhere Werte als 0,35 erhalten.

Der wichtigste strukturelle Unterschied vor und nach der Interkalation liegt in der Expansion der Gitterstruktur parallel zur c -Achse. Diese wurde für TiS_2 gut untersucht [45, 68-71, 132]. Die Länge der a -Achse expandiert von 3,40 zu 3,44 Å linear, die Länge der c -Achse expandiert in einem degressiven Kurvenverlauf von 5,69 zu 6,18 Å für $x = 0$ zu $x = 1$ [45]. Um die Expansion zu erklären, nahmen DAHN *et al.* (1982) an, dass bei der Lithium-Interkalation in das TiS_2 -Wirtsgitter die Schichten steif und leitend sind [34]. Bei $x = 0$ liegen die Schichten in einem Gleichgewichtszustand voneinander entfernt, der durch kurzreichweitige, repulsive und attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schwefel-Atomen bestimmt wird. Die attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen haben einen Energiewert von $15,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur [132]. Die Bindungen zwischen den Schichten können leicht gebrochen werden, daher sind sie leicht parallel zur a/b -Ebene auseinanderschierbar.

Die Interkalation eines Lithium-Ions in eine Van-der-Waals-Lücke erzeugt laut DAHN *et al.* (1982) zwischen dem Ion und den es umgebenden Schwefel-Atomen repulsive Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite und induziert eine elektronische Ladung in den Schichten ober- und unterhalb des Lithiums [34]. Das kurzreichweitige und das Coulomb-Potential zwischen den Ladungen beider Schichten drücken die Schichten auseinander und bewirken damit eine Expansion der c -Achse. Mit jedem Interkalationsgrad ändern sich die beiden Potentiale, sodass die Schichten für jeden Wert von x einen anderen Gleichgewichtsabstand haben [34]. Damit sollten sich die Wechselwirkungen in den Schichten ändern und ein Interkalationsgrad bevorzugt erreicht werden. Wenn dies der Fall ist, erklärt dies, warum in manchen Experimenten zur Selbstdiffusion keine weitere, überlagernde chemische Diffusion beobachtet wurde. Für $\text{Li}_{0,1}\text{TiS}_2$ könnte demnach ein solch stabiler Interkalationsgrad vorliegen. WANG *et al.* (1990) zeigten, dass die S-Ti-S-Schichten in sich nicht starr sind; stattdessen arrangieren sich die Schwefelatome um das interkalierte Lithium-Ion [68]. Dabei verändern sechs Schwefel-Atome ihre Position, die das Lithium umgeben, drei Schwefel-Atome in der oberen und drei in der unteren Schicht. Durch das Arrangieren verändern sich die Wechselwirkungen, welche die Schichten auseinander drücken und damit einen weiteren Beitrag zur Expansion der Schichten leisten. CLERC *et al.* (1997)

berechneten, dass sich die Van-der-Waals-Lücke für $0 < x < 1$ bis zu $0,4 \text{ \AA}$ vergrößert [132].

JAEGERMANN *et al.* (1994) schlussfolgerten mittels Weicher Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, dass sich die Schichten und die elektronische Struktur bei einer Lithium-Interkalation des TiSe_2 nicht verändern, sondern dass das Leitungsband weiter aufgefüllt wird [133]. Die Länge der a -Achse expandiert von $3,548 \text{ \AA}$ ($x = 0$) zu $3,643 \text{ \AA}$ ($x = 0,85$) und die Länge der c -Achse von $6,00 \text{ \AA}$ ($x = 0$) zu $6,41 \text{ \AA}$ ($x = 0,85$). Für $x = 1$ beträgt der Gitterparameter der a -Achse $6,474 \text{ \AA}$ [38]. Die Änderungen der Parameter der Länge der c -Achse mit dem Interkalationsgrad verlaufen dabei ähnlich wie bei TiS_2 in einem degressiven Kurvenverlauf.

Das TiSe_2 -Gitter wurde in dieser Arbeit extrem expandiert, möglicherweise wurde wegen der großen Flexibilität der Schichten [134] nicht nur Lithium, sondern auch n-Hexan, Ethanol und BuLi interkaliert.

TiTe_2 interkaliert Lithium unter linearer Expansion seiner Kristallachsen, wobei die Länge der a -Achse von $3,771$ zu $3,820 \text{ \AA}$ und die Länge der c -Achse von $6,518$ zu $6,920 \text{ \AA}$ für die Verbindung $\text{TiTe}_2 - \text{LiTiTe}_2$ ansteigt [72].

Auf den meisten interkalierten Kristallen für die Selbstdiffusion wurde in dieser Arbeit eine oszillierende Interkalation beobachtet. Dies kann zusätzlich zur Korrosion mit überwiegender Einlagerung der Lithium-Ionen in bereits expandierte Schichten erklärt werden. Durch die Deformation des Gitters wirken auf das Lithium-Ion anziehende Wechselwirkungen [74]. Benachbarte Schichten werden wegen bei der Interkalation entstehender, abstoßender Wechselwirkungen bevorzugt nicht belegt.

11.3.1 Effekt der Kristallgröße der Schichtchalkogenide auf die Lithium-Bewegung und Korrosion der Wirtsgitter

CHIANELLI *et al.* (1979) zeigen, dass die Geschwindigkeit der Lithium-Interkalation von TiS_2 mittels BuLi-Lösung mit der Größe der Kristalle abnimmt [135]. Sie erklärten diesen Effekt mit einer höheren Belastung des Schichtsystems nahe der Lithium-Ionen, die wie eine Front parallel zur Kante in den Kristall eindringen. Tatsächlich sind bei Raumtemperatur erhaltene Diffusionskoeffizienten bei Betrachtung kleinerer Einkristalle in der Literatur höher angegeben als die dieser Arbeit. Laut BASU *et al.* (1979) wurde mittels elektrochemischer Interkalation von pulverförmigem TiS_2 bei 303 K ein Diffusionskoeffizient von $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in der a/b -Ebene erhalten und laut

WHITTINGHAM (1979) ein Diffusionskoeffizient von $\sim 1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur [115, 136]. Bei Raumtemperatur ergibt sich in dieser Arbeit mit großen TiS_2 -Einkristallen für $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein chemischer Diffusionskoeffizient von $(1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ in der a/b -Ebene. Dieser steigt nicht linear bis zu $(2,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ an. Der letzte Wert gibt zusätzlich zur intrakristallinen, chemischen Diffusion Korrosions-Transportprozesse wieder. In Experimenten mit einer Konzentration der BuLi-Lösung von $1,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fanden FOLINSBEE *et al.* (1986) für $2 \times 2 \text{ mm}^2$ große TiS_2 -Einkristalle einen chemischen Diffusionskoeffizienten von $(1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [16]. Damit können die Beobachtungen von CHIANELLI *et al.* (1979) bestätigt werden [135]. Je größer der TiS_2 -Kristall ist, desto langsamer ist die Interkalation. Für andere Kristallsysteme ist eine Untersuchung der chemischen Diffusion in der Literatur unbekannt.

Für TiS_2 -Kristalle mit einem Durchmesser $> 50 \text{ }\mu\text{m}$ wird laut CHIANELLI *et al.* (1979) keine homogene, frontförmige Lithium-Interkalation beobachtet. Stattdessen reißen die Kristalle mit der c -Achse bevorzugt in 60° -Winkeln und vielfachen Winkeln von 60° [135]. Die Risse sind V-förmig und weniger als $5 \text{ }\mu\text{m}$ groß. Ein Zusammenhang der Risse mit der hexagonalen Struktur des TiS_2 ist wahrscheinlich. Auch Stapelfehler und Korngrenzen könnten die Ursache für die Entstehung der Risse sein - allerdings nur in zu dicken Kristallen. Eine Größenordnung von „dick“ wird in CHIANELLI *et al.* (1979) nicht angegeben; da aber der Kristall in Form kleiner Plättchen erhalten wird und seine Oberfläche einen Durchmesser bis zu $50 \text{ }\mu\text{m}$ betragen kann, um nicht korrodiert zu werden, könnte die kritische Dicke bereits bei $5 \text{ }\mu\text{m}$ liegen. Ebenfalls beobachten CHIANELLI *et al.* (1979) dendritisches Eindringen der Lithium-Ionen bei elektrochemischer Interkalation von TiS_2 [135]. Das heißt, dass nicht an jeder Stelle der Kristallkante homogene Interkalation zu beobachten ist, sondern dass sich Lithium-Ionen von einer Position der Kristallkante aus verzweigend einlagern. In dieser Arbeit wurden große Einkristalle verwendet, deren Durchmesser lag bei weit über $50 \text{ }\mu\text{m}$. Des Weiteren konnte mittels LA-ICP-OES-, LA-ICP-MS- und ToF-SIMS-Messungen sowie durch mikroskopische Aufnahmen bestätigt werden, dass die Lithium-Interkalation aller betrachteten Schichtchalkogenide nicht in einer homogenen Front vonstattengeht; es wurden große, örtlich variierende Fluktuationen der Lithium-Interkalation gefunden. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Einkristalle laut CHIANELLI *et al.* (1979) zu groß waren - die Kristallkantendicke lag zwischen 30 und $300 \text{ }\mu\text{m}$. Es wurden häufig Frakturen bei der Lithium-Interkalation in TiS_2 beobachtet,

bevorzugt in 60° -Winkeln zueinander (Abbildung 11.2).

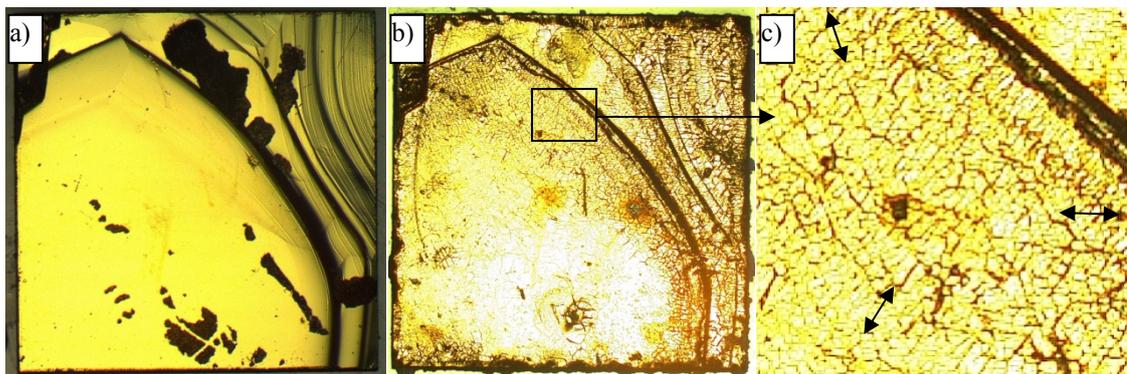


Abbildung 11.2: Korrosion des TiS_2 , a) Probe vor der Interkalation, die schwarzen Flecken stammen von adsorbiertem Iod b) nach der Interkalation ($T = 295 \text{ K}$, $t = 2 \text{ h}$, $c_{\text{BuLi}} = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) c) Ausschnitt mit Frakturen. Pfeile zeigen die bevorzugte Richtung der Frakturen an. Die Kantenlänge des Quadrats beträgt 2 mm.

Um einen Vergleich der Korrosion der TiSe_2 -Kristalle anstellen zu können, wird mangels passender Literatur ein weiterer Schichtkristall mit Selen betrachtet: für einen großen ZrSe_2 -Kristall fanden ONUKI *et al.* (1982) [137] keine Risse, welches laut KLIPSTEIN *et al.* (1987) auf eine höhere Flexibilität der mit Selen gebildeten Schichten zurückzuführen ist [134]. Tatsächlich konnten in dieser Arbeit bei Betrachtung der TiSe_2 -Kristalle weniger Risse auf der Oberfläche beobachtet werden. Dafür zerfielen interkalierte Bereiche in eine schwarze, pulverartige Substanz. Bei der Lithium-Interkalation von TiTe_2 konnten keine Risse beobachtet werden. Der Einkristall zerfiel bei hohem Stress in eine pulverförmige Substanz. Der Stress wurde durch eine hohe BuLi-Konzentration, hohe Temperatur und eine lange Interkalationsdauer ausgelöst. Teilweise konnte von der Kante aus dendritisches Eindringen in die Schichten der Lithium-Ionen beobachtet werden (Abbildung 6.25).

Eine Korrosion der Einkristalle wurde bei allen BuLi-Konzentrationen beobachtet. Besonders TiS_2 und die Mischkristalle wurden bei einer Verwendung hoher BuLi-Konzentrationen korrodiert. Die Ursache kann u.a. in der Reaktion mit der BuLi-Lösung liegen. Die Butylradikale finden in der Nähe des Wirtsgitters besonders schnell ein weiteres Butylradikal, mit dem sie reagieren, sodass kaum Lithium reversibel aus dem Gitter deinterkaliert. Viele Lithium-Ionen dringen gleichzeitig in die Kante des Wirtsgitters ein und diffundieren dann wesentlich langsamer ins Kristallinnere. Der entstehende Stress äußert sich dadurch, dass die Schichten durch die schnelle Expansion reißen. Bei TiS_2 geschieht dies bevorzugt mit der c -Achse in hexagonaler Anordnung der Frakturen. Dadurch gelangt die BuLi-Lösung in den Kristall und kann ihn somit

tiefgehender korrodieren.

Bei niedrigen BuLi-Konzentrationen reagieren die Butyl-Radikale in Ermangelung eines Reaktionspartners vermehrt mit dem Lithium des Oberflächenbereichs. Wird das Lithium vom Butyl-Radikal zur Reaktion frei gegeben, so diffundieren die Lithium-Ionen ins Kristallinnere und geben den Platz an der Kante zur weiteren Einlagerung frei, sodass sie schonender interkaliert werden. Die Korrosion und Kristallbeschaffenheit ist an jeder Position des Kristalls anders. Wegen dieser Inhomogenität ergibt sich eine große Variation der effektiven Diffusionskoeffizienten lateral und senkrecht entlang der Kristallkante. Dennoch werden viele Lithium-Gehaltsprofile erhalten, die den Randbedingungen einer Anpassung mittels Fehlerfunktion entsprechen. Die Beständigkeit der Diffusionskoeffizienten bei Variation der Interkalationsdauer zeigt, dass die Lithium-Interkalation im wesentlichen durch Diffusion erfolgt. Die Variation der Profillängen auf dem gleichen Kristall und Heterogenität der Lithium-Verteilung in den Schichten zeigen, dass die Beanspruchung des Wirtsgitters durch das Eindringen der Lithium-Ionen eine wichtige Rolle spielt.

11.3.2 Vergleich eigener Beobachtungen zur Lithium-Diffusion mit Daten aus der Literatur

Die Kinetik der Lithium-Selbstdiffusion in Schichtchalkogeniden wurde bei verschiedenen Interkalationsgraden für Li_xTiS_2 und Li_xTiSe_2 mit NMR-Spektroskopie ermittelt. NMR wird zur Strukturaufklärung, der Bestimmung der Dynamik bestimmter Teilchen oder Atomsorten, sowie für Reinheitsbestimmungen eingesetzt. Mittels NMR können alle Isotope untersucht werden, die keinen Kernspin von Null aufweisen. Dadurch besitzen diese Kerne ein magnetisches Dipolmoment. Wird ein starkes äußeres Magnetfeld B_0 angelegt, so kann das magnetische Dipolmoment der untersuchten Spezies bestimmte Orientierungen m_i einnehmen. Die Anzahl der Orientierungen m_i werden durch die Kernspinquantenzahl I festgelegt. Ohne magnetisches Feld liegt das magnetische Moment entartet vor. Senkrecht zum äußeren Magnetfeld werden die untersuchten Teilchen durch eine probenumgebende Induktionsspule in ein weiteres, hochfrequentes, elektromagnetisches Wechselfeld eingebracht. Dabei wird das äußere Magnetfeld B_0 konstant gehalten und die Frequenz des inneren Magnetfeldes verändert. Tritt eine Resonanz der Kernspins der Teilchen mit dem magnetischen Feld ein, so verändert sich die Stromstärke des konstant gehaltenen äußeren Magnetfeldes. Die

Veränderung der Stromstärke kann also proportional zur Kernspinresonanz gemessen werden, da die Frequenz der Rotation des magnetischen Momentes proportional zu der des äußeren Magnetfeldes ist. Bei Veränderung der Magnetfelder können die Teilchen die aufgenommene Energie wieder abgeben, dies kann ebenfalls durch die Veränderung der Stromstärke gemessen werden [149].

Es gibt unterschiedliche NMR-Techniken, mittels denen die Lithium-Dynamik in Festkörpern untersucht werden kann [11-17]. Eine Technik ist das *Motional Narrowing*, (*MN*) welches die dynamische Einengung der Linien von NMR-Spektren betrachtet, die unter statischen Bedingungen aufgezeichnet wurden. Das *Motional Narrowing* gibt die Verschmälerung einer NMR-Linie mit steigender Temperatur wieder. Aus dem Verlauf der Verschmälerung kann nach HENDRICKSON UND BRAY (1969) die Aktivierungsenergie abgeschätzt werden [150]. Für weitere Untersuchungen der Dynamik einer Kernspezies wird häufig die Spin-Gitter-Relaxation als weitere NMR-Methode herangezogen. Die Spin-Gitter-Relaxation beschreibt den Prozess der Rückkehr der Kernspins vom angeregten Zustand zum thermischen Gleichgewicht unter Abgabe der bei der Anregung aufgenommenen Energie als Wärme. Die Dauer dieses Vorgangs wird durch die Spin-Gitter Relaxationszeit (T_1) wiedergegeben. Diese wiederum ist abhängig von der Mobilität des untersuchten Teilchens im Gitter. Die Spin-Gitter Relaxationszeit kann mit einem statisch gehaltenen, äußeren Magnetfeld sowie mit einer rotierenden Probe bei Betrachtung bestimmter Winkel ($T_{1\rho}$) ermittelt werden. Des Weiteren kann die Mobilität eines Teilchens durch *Spin Alignment Echo* NMR (*SAE*, Echo-Spinausrichtung) ermittelt werden [151, 152]. Je nach Winkel des Kernspins im statisch gehaltenen, äußeren Magnetfeld ändert sich die Energie des Teilchens. Das magnetische Wechselfeld wird zu definierten Zeiten aktiviert, um die Kernspins auszurichten. Nach Anlegung des Wechselfeldes und Ausrichten der Kernspins um 90° rotieren diese in unterschiedlicher Geschwindigkeit, bevor sie durch wiederholte Anlegung des Wechselfeldes abermals gedreht werden (um 180°). Durch die zweite Drehung gelangen schneller und langsamer rotierende Spins zum gleichen Zeitpunkt zu einer gleichen Ausrichtung, aus welcher sich ein Maximum (Echo) ergibt, welches wieder über die Stromstärke gemessen werden kann. Durch die Bewegung der Teilchen wird die Dauer zwischen den Pulsen und des Echo-Signals beeinflusst; diese Dauer kann gemessen werden.

Die Geschwindigkeit der Lithium-Bewegung wird durch Umrechnen der Relaxationszeit bzw. Signalbreite in Sprungraten (τ^{-1}) wiedergegeben. Die Sprungraten

können mittels der Einstein-Smoluchowski-Beziehung mit Diffusionskoeffizienten verglichen werden (Gleichung 11.4).

$$\tau_i^{-1} = \frac{g \cdot D}{\alpha^2} \quad [11.4]$$

g ist der geometrische Faktor, welcher für zweidimensionale Systeme bei vier liegt, τ_i ist die mittlere Verweilzeit eines Ions i in einer Leerstelle und α ist die Sprungdistanz, welche den Abstand zweier Oktaederlücken in den betrachteten Schichtchalkogeniden angibt. Die Sprungdistanz ist durch die Gitterparameter der a -Achse gegeben. Der Mechanismus einer Lithium-Bewegung von einer Oktaederlücke zur anderen ist nicht mit einem einzigen Sprung zu bewältigen [17, 119, 138]. Für den Vergleich der Sprungraten miteinander ist dies aber nicht relevant.

Für NMR-Methoden und die in dieser Arbeit dargestellten Experimente wurden Kristalle verwendet, die mittels chemischen Gasphasentransportes hergestellt wurden. Die wichtigsten Unterschiede sind, dass für NMR-Messungen die Kristalle noch vor der Interkalation zerkleinert werden und in einem homogen interkalierten, expandierten Kristallsystem die Selbstdiffusion des Lithiums untersucht wird. Bei den Messungen dieser Arbeit wird allerdings ein Kristallsystem untersucht, welches noch expandiert werden muss, bevor sich das Lithium mittels chemischer Diffusion in dem Wirtsgitter verteilen kann.

Die in der Literatur für TiS_2 wiedergegebenen Sprungraten zeigen, dass die Selbstdiffusion des Lithiums für viele stöchiometrische Faktoren x ähnlich der chemischen Diffusion, erhalten aus Experimenten bei unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen, ist (Abbildung 11.3).

Sprungraten - berechnet aus Diffusionskoeffizienten, die in Experimenten mit einer BuLi-Konzentration von $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ erhalten wurden - stimmen gut mit den NMR-Sprungraten der Literatur überein. Sprungraten aus Experimenten zur chemischen Diffusion, mit einer BuLi-Konzentration von $0,8$ bis $1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, liegen niedriger als die der Selbstdiffusion. Der Datenpunkt für die mittlere Selbstdiffusion liegt etwa mittig zwischen denen von FOLINSBEE *et al.* (1986) und SILBERNAGEL (1975) und höher als die meisten anderen Werte. Nur die Arrhenius-Gerade für eine BuLi-Konzentration von $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegt über allen Datenpunkten [16, 124]. Sprungraten, die sich aus Experimenten mit einer BuLi-Konzentration von $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ergaben, weichen um eine

Größenordnung von den übrigen Werten ab. Dieser Vergleich unterstützt die Beobachtung, dass Interkalationsexperimente bei hoher BuLi-Konzentration stärker von anderen Transportprozessen als von intrakristalliner Diffusion beeinflusst werden.

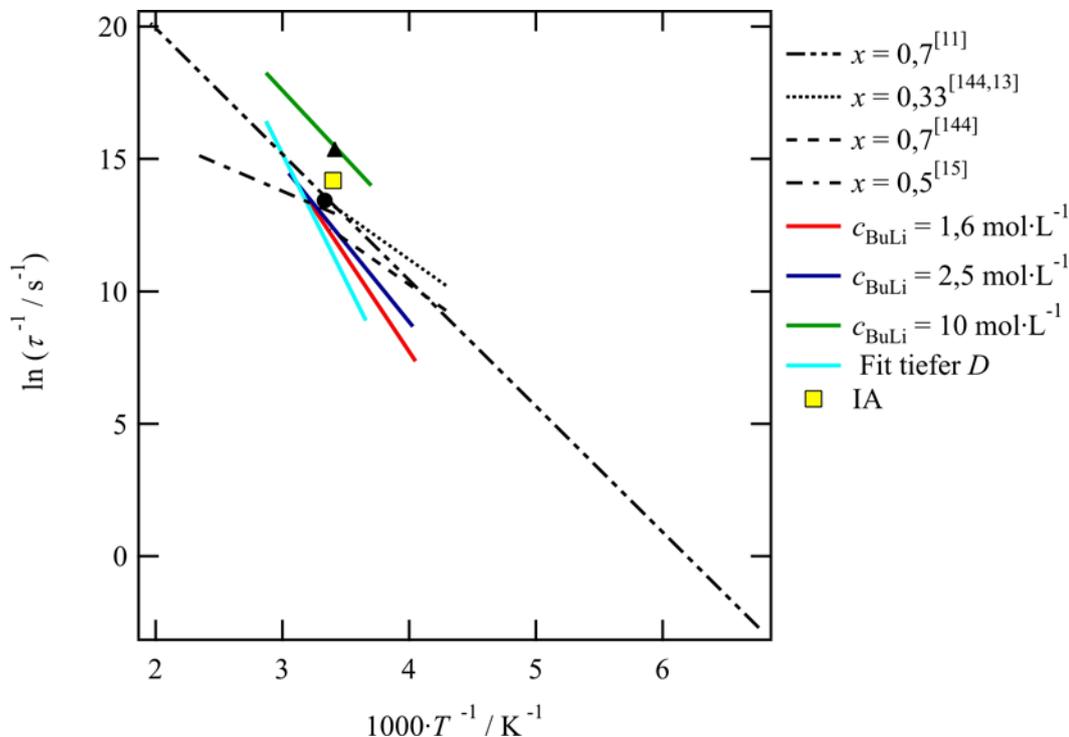


Abbildung 11.3: Logarithmus der Sprungraten für TiS_2 , aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Die farbigen Linien repräsentieren die in dieser Arbeit ermittelten, auf Sprungraten umgerechnete Arrhenius-Beziehungen. Diese ergab sich in Experimenten mit unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen; schwarze Linien und Marker zeigen Ergebnisse aus der Literatur. Die Indizes zeigen die Literaturstelle an. ● Folinsbee ($\text{Li}_{0,33}\text{TiS}_2$) [16], ▲ Silbernagel (LiTiS_2) [124]. Das gelbe Viereck stellt die mittleren Ergebnisse des Isotopenaustauschs (IA) dar.

Die Daten aus T_I , $T_{I\rho}$ und SAE -NMR-Messungen für $\text{Li}_{0,7}\text{TiS}_2$ von WILKENING *et al.* (2007) lassen sich von der Steigung her am besten mit denen dieser Arbeit vergleichen [11]. Da dort Daten für eine Probe bei einem Temperaturbereich von 148 – 510 K erhalten wurden, kann angenommen werden, dass es sich um einen einzigen Migrationsmechanismus für Lithium über einen weiten Temperaturbereich handelt. Die berechneten Aktivierungsenergien liegen bei $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [11, 14].

MATSUMOTO *et al.* (1987) untersuchten mittels T_I und $T_{I\rho}$ -NMR Sprungraten in einem weiten Bereich für $\text{Li}_x\text{Ti}_{1+z}\text{S}_2$, mit $0 \leq x \leq 1,2$ und $0,01 \leq z \leq 0,11$. Mit steigendem stöchiometrischen Faktor z für Titan sinkt die Lithium-Mobilität im Wirtsgitter [139]. Für $z = 0,01$ und $0,2 < x < 0,8$ wurden näherungsweise konstante Sprungraten erhalten. Aus dieser Sprungrate ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D_{\parallel ab} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Für $0,2 > x$ und $x < 0,8$ ergeben sich niedrigere

Diffusionskoeffizienten. Eine Erklärung für das unterschiedliche Selbstdiffusionsverhalten bei verschiedenen stöchiometrischen Faktoren x des Lithiums könnte sein, dass Energie bei der Diffusion bei $x < 0,2$ zur Expansion der c -Achse benötigt wird, da viele Bereiche des Gitters noch nicht ausreichend für Lithium-Sprünge geweitet sind; dies resultiert in niedrigeren Diffusionskoeffizienten. Bei $x > 0,8$ wird wieder langsamere Diffusion durch den Mangel leerer Oktaederlücken beobachtet.

In dieser Arbeit wurde für die Selbstdiffusion von Lithium in TiS_2 ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $D_{\parallel a/b} = (1,9 \pm 1,1) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für $x \approx 0,1$ gefunden. Da keine überlagerte, fortlaufende Interkalation beobachtet wurde, kann angenommen werden, dass die zur weiteren Expansion des Gitters benötigte Energie hoch ist. Bei Experimenten unter Verwendung höherer BuLi -Konzentrationen wurden allerdings häufig höherer Werte für x gefunden.

Diffusionskoeffizienten, welche mittels elektrochemischer Interkalation von YAMAMOTO *et al.* (1985) berechnet wurden, zeigten einen ähnlichen Trend wie die von MATSUMOTO *et al.* (1987) erhaltenen. YAMAMOTO *et al.* (1985) ermittelten jedoch eine systematisch höhere Lithium-Diffusivität [136, 139, 140].

Monte Carlo-Simulationen von VAN DER VEN *et al.* (2008) ergeben, dass die Lithium-Selbstdiffusion bei 300 K und $0 < x < 0,6$ vier Größenordnungen höher ist als die der chemischen Diffusion [110]. Die Simulationen stimmen mit den in dieser Arbeit gefunden Resultaten überein, die Lithium-Selbstdiffusion ist bei Raumtemperatur schneller als die chemische Diffusion. Abweichungen der Beobachtungen von diesen Simulationen liegen möglicherweise an Defekten im Kristall, die die chemische Diffusion beeinflussen. Ein Einfluss von Frenkel- und Schottkydefekten wird in theoretischen Berechnungen von ISLAM *et al.* (2012) berücksichtigt. Für $x = 0,88$ ergeben sich Aktivierungsenergien für eine Lithium-Selbstdiffusion mit der Van-der-Waals-Lücke von 43 - 47 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [153]. Die Lithium-Diffusion senkrecht zur a/b -Ebene eines perfekten TiS_2 -Kristall kann laut ISLAM *et al.* (2012) ausgeschlossen werden. Mit der Diffusion des Lithiums senkrecht zur a/b -Ebene entlang von Titan-Punkt- oder Titan-Frenkeldefekten wurden Aktivierungsenergien von 49 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet [153].

Aktivierungsenergien, ermittelt für die chemische Diffusion, liegen für $c_{\text{BuLi}} \leq 2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wesentlich höher (49 – 60 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, und 79 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die niedrigsten Diffusionskoeffizienten) als die, welche mittels NMR für die Selbstdiffusion ermittelt wurden (17 - 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Mit diesen und den vorigen Beobachtungen kann

eindeutig festgestellt werden, dass die Expansion der Schichten ein wichtiger Schritt der Lithium-Interkalation in TiSe_2 ist.

Für die Lithium-Interkalation in TiSe_2 konnten ebenfalls Sprungraten aus Diffusionskoeffizienten berechnet und mit denen der Literatur verglichen werden (Abbildung 11.4).

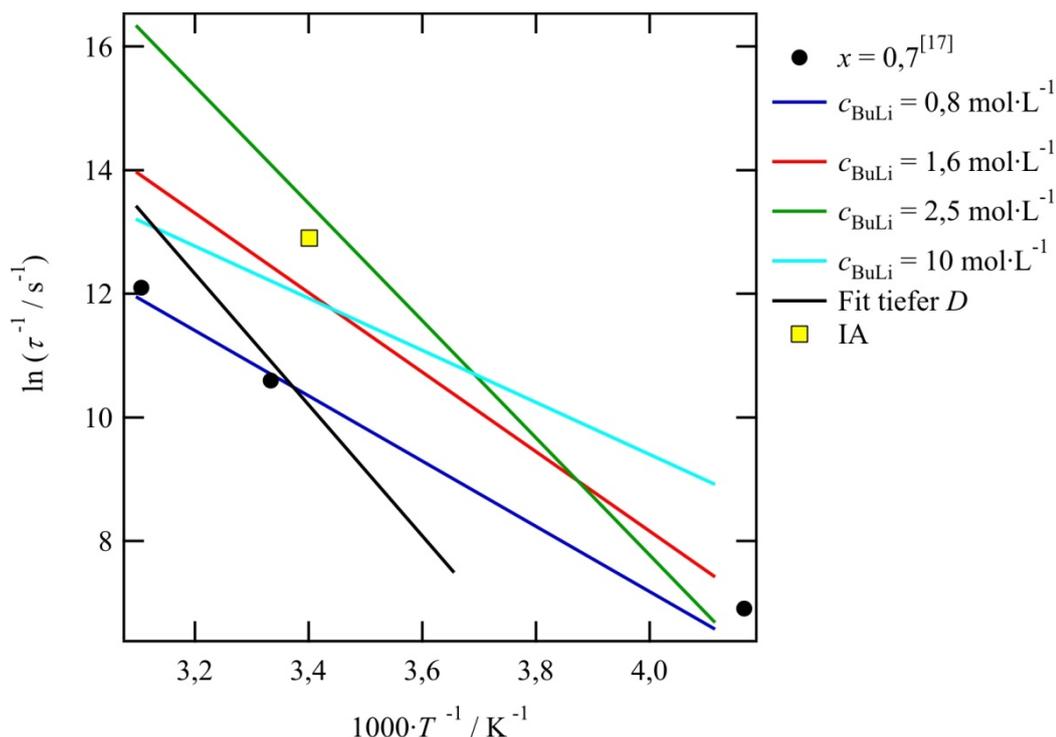


Abbildung 11.4: Logarithmus der Sprungraten von Lithium in Li_xTiSe_2 aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. Die farbigen Linien repräsentieren auf Sprungraten umgerechnete Arrhenius-Beziehungen für unterschiedliche BuLi-Konzentrationen, schwarze Linien und Marker repräsentieren Sprungraten der Literatur. Der Index zeigt die Literaturstelle an. Das gelbe Viereck stellt das gemittelte Ergebnis des Isotopenaustauschs (IA) dar.

Laut BENSCH *et al.* (2009) wurden Sprungraten für TiSe_2 mittels T_1 und $T_{1\rho}$ -NMR für $x = 0,7$ erhalten [17], welche sehr gut mit der Arrhenius-Geraden bei $c_{\text{BuLi}} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ übereinstimmen. Der mittlere Wert des Isotopenaustauschs, welcher Selbstdiffusion und weiter fortschreitende Interkalation angibt, wurde ebenfalls für $x = 0,7$ erhalten und beschreibt ebenfalls eine überlagerte, fortlaufende Interkalation. Dieser Diffusionskoeffizient liegt höher als die von BENSCH *et al.* (2009) ermittelten Werte für pulverförmiges TiSe_2 . Erklärungen dafür könnten die starke Korrosion und Expansion der TiSe_2 -Einkristalle sein. Des Weiteren ist der Interkalationsgrad mit $x = 0,7$ hoch, sodass weniger Oktaederlücken für die Sprünge der Lithium-Ionen zur Verfügung

stehen als für die chemische Diffusion.

Für die Aktivierungsenergie der chemischen Diffusion, die aus den niedrigsten Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen BuLi-Konzentrationen bestimmt wurde, ergab sich eine Aktivierungsenergie von $90 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese ist wesentlich höher als die von BENSCH *et al.* (2009) mittels T_1 und $T_{1\rho}$ -NMR-Messungen ermittelte Aktivierungsenergie von $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Lithium-Selbstdiffusion in $\text{Li}_{0,7}\text{TiSe}_2$ [17]. Mit Monte-Carlo-Simulationen ermittelten RAMIREZ *et al.* (2001) eine Aktivierungsenergie von $41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $x = 1$ [119]. Senkrecht zu der a/b -Ebene ermittelten sie eine Aktivierungsenergie von $367 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Schräg zur a/b -Ebene, mit der Kristallorientierung $\bar{1}2\bar{1}1$, wurde eine Aktivierungsenergie von $29,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Diffundiert ein Lithium-Ion von der Oberfläche senkrecht zu den Schichten in die erste Van-der-Waals-Lücke des TiSe_2 , so wird laut RAMIREZ *et al.* (2006) nur eine Aktivierungsenergie von $41,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigt [138]. Diese unterscheidet sich von der ermittelten Aktivierungsenergie von $20 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Bestimmung dieser Aktivierungsenergie könnte durch die undeutliche Bestimmung des Nullpunkts bei Ermittlung der Diffusionskoeffizienten verfälscht sein. Ebenfalls wurde ein sehr kleiner Temperaturbereich untersucht. Die direkte Oberfläche des TiSe_2 wurde stark korrodiert. Aus diesem Grund könnte für die Lithium-Ionen bei jedem Eindringen in tiefere Schichten formal Diffusion von einer Oberfläche in die tiefer gelegene Van-der-Waals-Lücke vorliegen. Aufgrund von Defekten und starker Korrosion fand ein langsamer Transport der Lithium-Ionen ($(1 - 10)\cdot 10^{-18} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) senkrecht zur a/b -Ebene statt. Dieser Prozess lief wahrscheinlich mit wesentlich niedrigerer Aktivierungsenergie als $367 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ab. Wäre die Aktivierungsenergie so hoch, hätte nach einem Tag Interkalation bei Raumtemperatur kaum ein Lithium-Gehalt in TiSe_2 gemessen werden können.

Für TiTe_2 wurde eine vergleichsweise niedrige Aktivierungsenergie von $54,1 \pm 5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die chemische Diffusion gefunden. Je weniger ionisch das Wirtsgitter, desto höher ist die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit [45]. Verglichen mit TiS_2 konnte dies für TiSe_2 nicht beobachtet werden, da für TiSe_2 eine höhere Aktivierungsenergie erhalten wurde als für TiS_2 . Senkrecht zur a/b -Ebene wurde ebenfalls eine Aktivierungsenergie ermittelt, die mit $43,5 \pm 14,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ wesentlich niedriger als erwartet war. Auch hier nehmen die Lithium-Ionen möglicherweise nicht den direkten Weg durch die Te-Ti-Te-Schichten, sondern den von RAMIREZ *et al.* (2006) für TiSe_2 -Oberflächen beschriebenen Weg schräg zu den Schichten [138] und

entlang von Defekten, wie es Berechnungen für $\text{Li}_{0,88}\text{TiS}_2$ von ISLAM *et al.* (2012) zeigen. Im realen Kristall - im Gegensatz zum idealen – sind Defekte zu finden, welche Diffusionswege mit geringerer Energiebarriere verursachen. In den Experimenten wurde allerdings ein kleiner Temperaturbereich untersucht, sodass der berechnete Wert stark fehlerbehaftet sein kann. Die Lithium-Ionen bewegen sich allerdings mit einem Diffusionskoeffizienten von $(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sehr langsam durch die Schichten des Wirtsgitters.

11.4 Lithium-Interkalation von $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$

Die einzelnen Mischkristalle unterscheiden sich mit steigendem Selengehalt in ihrem Verhalten untereinander. Von HIROTA *et al.* (2002) wurden keine linearen Abhängigkeiten des Selengehaltes y mit dem elektrischen Widerstand, der elektronischen Bänderstruktur und dem Seebeck-Koeffizienten nachgewiesen [141]. Der Seebeck-Koeffizient gibt das thermoelektrische Verhalten wieder. Die thermoelektrischen Eigenschaften des $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ verändern sich bei $0 \leq y \leq 1,2$ kaum. Bei $y \geq 1,5$ verändern sie sich exponentiell bis zu den Eigenschaften des TiSe_2 ($y = 2$). CHANCHAL *et al.* (2008) fanden für Raman-Moden ähnliches Verhalten. Die Moden veränderten sich für $0 \leq y \leq 1$ kaum, aber für $1,2 \leq y \leq 2$ erheblich [142]. In dieser Arbeit wurde trotz starker Schwankungen ein gleicher Trend ermittelt: das Lithium-Diffusionsverhalten änderte sich für $0 \leq y \leq 1$ kaum und für $1,2 \leq y \leq 2$ stärker (Abbildung 10.5). Die Gitterexpansion des nichtinterkalierten Mischkristall-System verläuft mit steigendem Selengehalt linear [22, 26].

Es gibt mehrere Theorien, wie sich die Anionen in $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ anordnen. Dazu haben BREDOW und BENSCH *et al.* (2009) verschiedene quantenchemische Berechnungen für das System $\text{Li}_{0,7}\text{TiSSe}$ durchgeführt [17]. Zum Einen wird angenommen, dass sich in TiSSe Selen und Schwefel in Schichten (Abbildung 11.5a) oder alternierend (Abbildung 11.5b) anordnen. Des Weiteren werden eine pseudo-zufällige (Abbildung 11.5c) und eine Anordnung in Domänen (Abbildung 11.5d) in Betracht gezogen.

Die pseudo-zufällige Anordnung ergab sich als energetisch niedrigste. Jedoch stimmen NMR-Ergebnisse der gleichen Literaturstelle am besten mit den Ergebnissen der Domänen-geordneten Struktur überein [17]. Diese Domänen können sich theoretisch bei einer Zusammensetzung des Mischkristalls TiSSe ausbilden, werden aber bei dem

Mischkristall $\text{TiS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$ und $\text{TiS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$ nicht oder nur in ungeordneterem Maße zu finden sein.

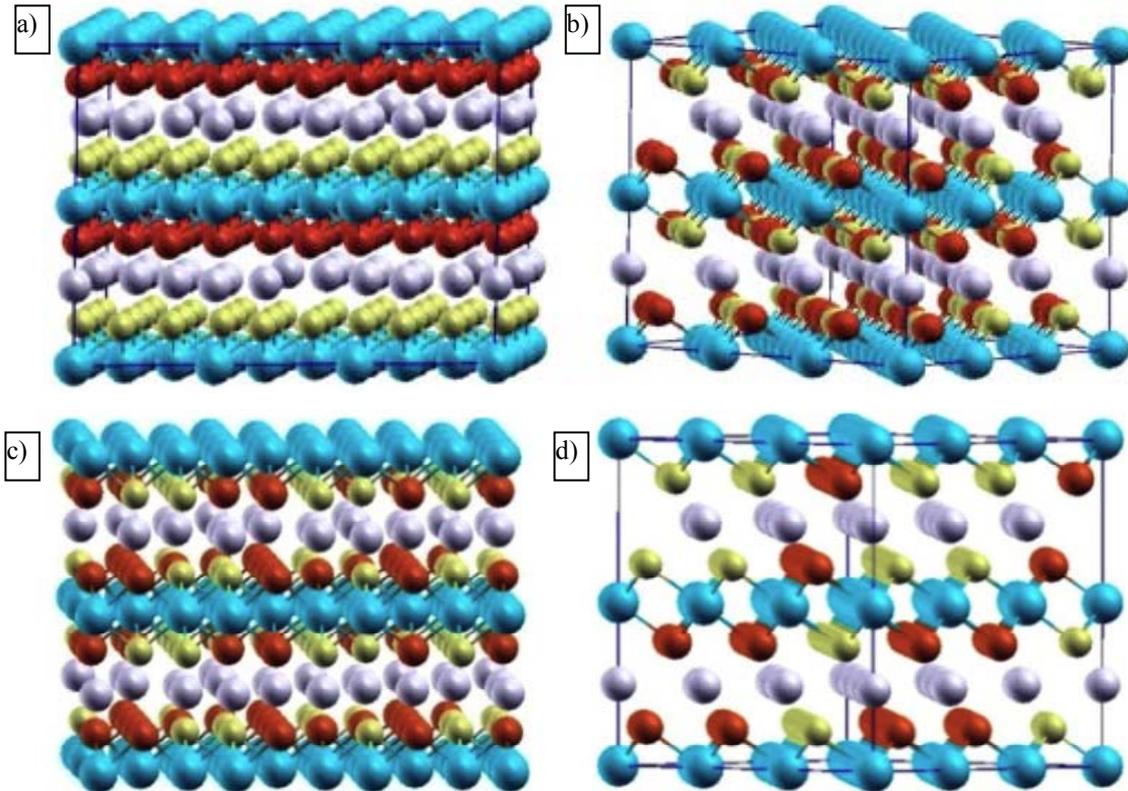


Abbildung 11.5: Unterschiedliche Anordnung der Schwefel/Selen-Ionen im Mischkristall $\text{Li}_{0,7}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$. a) Anordnung abwechselnd in Schichten, b) alternierend, c) pseudo-zufällig, d) in Domänen [17]. Die grauen Kugeln repräsentieren interkalierte Lithium-Ionen, die blauen Kugeln Titanatome, die gelben Schwefel- und die roten Selen-Atome.

Aufgrund der Anionen-Anordnung könnten die Mischkristalle $\text{TiS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$ und $\text{TiS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$ in sich instabiler sein und sich somit leichter korrodieren lassen. Die gezeigten Profile in Kapitel 11.1 und die mikroskopischen Aufnahmen der Mischkristalle $\text{TiS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$ und $\text{TiS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$ in Kapitel 6 weisen auf eine höhere Instabilität des Gitters bei der Interkalation hin als die des Mischkristalls TiSSe . Außerdem wurden für die Mischkristalle $\text{TiS}_{1,2}\text{Se}_{0,8}$ und $\text{TiS}_{0,8}\text{Se}_{1,2}$ hohe stöchiometrische Faktoren des Lithiums gefunden, welche auf eine schwächere positive Wechselwirkungen in der Van-der-Waals-Lücke zurückzuführen sein könnten. Dadurch könnte das Gitter leichter aufgespalten bzw. korrodiert werden. Der Mischkristall $\text{TiS}_{0,2}\text{Se}_{1,8}$ ähnelt in seinen Korrosionseigenschaften stark dem von TiSe_2 . Eine extreme Korrosion des Kristallgitters durch eine ungeordnete Struktur könnte auch für den $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ -Mischkristall möglich sein. Mischkristalle des $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$, die keine Diffusions-Profile ergaben, sondern teilweise homogen interkaliert waren, wiesen Zusammensetzungen

von $0,08 < x < 0,5$ auf. Dies bedeutet, dass maximal die Hälfte der zur Verfügung stehenden Oktaederplätze belegt und keine Superstrukturen - in welchen die Besetzung beider Tetraederplätze anstelle des Oktaederplatzes in der Van-der-Waals-Lücke erfolgt - zu finden sind. Wahrscheinlicher ist es, dass Verbindungen von reagiertem BuLi zusätzlich zum interkalierten Lithium gemessen wurden. BuLi, welches mit Luftfeuchtigkeit reagiert, liegt in reagierter Form von LiOH an der Kante vor. Dies war optisch bei manchen Proben an einem weißen Belag zu erkennen; das in Rissen eingelagerte Hydroxid ließ sich durch eine Reinigung mit Ethanol nicht entfernen.

In Anlehnung der theoretischen Betrachtungen von BREDOW in BENSCH *et al.* (2009) für den Mischkristall $\text{LiTiS}_{2-y}\text{Se}_y$ mit $y = 1$ könnte für die Mischkristalle mit $0,2 \leq y \leq 0,6$ und $1,4 \leq y \leq 1,8$ die pseudo-zufällige Anordnung der Anionen die günstigste sein. Aufgrund der langsamen Änderung der Materialeigenschaften bei $0 \leq y \leq 1$ und der schnellen Änderung bei $1,2 \leq y \leq 2$ ist es auch möglich, dass bei $0 \leq y \leq 0,8$ eine andere Anionen-Anordnung bevorzugt wird als bei $1,2 \leq y \leq 2$.

Die Aktivierungsenergien der Lithium-Selbstdiffusion wurden von BENSCH *et al.* (2009) für verschiedene y bestimmt. Sie beschreiben einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Werte, die für die chemische Diffusion in dieser Arbeit ermittelt wurden (Abbildung 11.6).

Eine Erklärung für niedrigere Aktivierungsenergien der Mischkristalle als die der binären Chalkogenide könnte eine Verzerrung der Van-der-Waals-Lücke sein. Eine Oktaederlücke, die aus Selen- und Schwefel-Anionen besteht, dürfte leicht verzerrt sein gegenüber der, die aus nur einer Atomsorte besteht. Für die Tetraederlücken, die für die Zwischensprünge von Lithium besetzt werden, dürfte dasselbe zutreffen. Durch die Verzerrung ist ein Sprung des Lithiums von der einen in die andere Lücke möglicherweise unter Aufwendung geringerer Energie möglich.

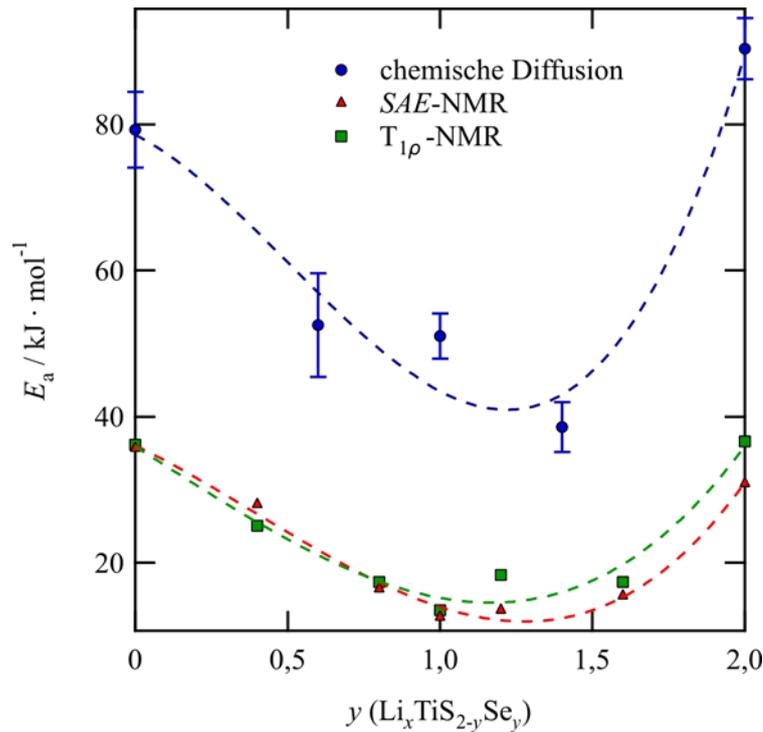


Abbildung 11.6: Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion und der Selbstdiffusion des Lithiums, aufgetragen gegen den stöchiometrischen Faktor y für Schwefel ($2-y$) und Selen. Die Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion wurden aus den niedrigsten Diffusionskoeffizienten dieser Arbeit von $\text{TiS}_{1,4}\text{Se}_{0,6}$, MK3, TiSSe , $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ und TiSe_2 ermittelt. Die Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion wurden für $\text{Li}_{0,7}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ mit zwei unterschiedlichen NMR-Methoden von BENSCH *et al.* (2009) und WILKENING *et al.* (2006 und 2008) bei $y=0$ sowie $y=2$ bestimmt [11, 14, 17]. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Kurvenverlauf der gleichfarbigen Datenpunkte.

Die ermittelten Aktivierungsenergien für die chemische Diffusion sind wesentlich höher als die der mittels NMR bestimmten Selbstdiffusion. Der Energieunterschied zwischen den beiden Diffusionsarten liegt bei $30 - 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dies ist die Energie, die dafür aufgewandt werden muss, das Wirtsgitter zu expandieren.

Mit diesen und den vorherigen Betrachtungen sowie mit den Ergebnissen kann angenommen werden, dass die Expansion des Gitters zusammen mit der Diffusion der Lithium-Ionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der chemischen Lithium-Interkalation in die betrachteten Schichtchalkogenid-Einkristalle ist.

12 Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde die Kinetik der Lithium-Interkalation in verschiedenen Schichtchalkogeniden TiQ_2 ($Q = S, Se, Te$) und in Mischkristallen $TiS_{2-y}Se_y$ ($0,2 \leq y \leq 1,8$) mittels LA-ICP-OES, LA-ICP-MS und SIMS untersucht. Dafür wurde anhand von mehr als 500 Proben Schritt für Schritt der Interkalationsprozess des Lithiums in Einkristalle mit einer Oberfläche von $> 4 \text{ mm}^2$ betrachtet. Dadurch wurden neue Erkenntnisse über den Ablauf der Lithium-Interkalation in Schichtchalkogeniden gewonnen. Die Erkenntnisse könnten für die Lithium-Beweglichkeit in Kathodenmaterialien wichtig sein.

Die Reaktion des BuLi mit dem Wirt erfolgt teilweise reversibel. Butylradikale, welche ihr Lithium an das Wirtsgitter abgegeben haben, reagieren nicht ausschließlich miteinander, sondern konnten sich ebenfalls mit einem Lithium-Ion aus dem TiS_2 -Einkristall rekombinieren. Lithium, welches nicht von einem Butylradikal wieder in die Lösung getragen wurde, gelangte von der Wirtsgitterkante in das Wirtsinnere. Dabei verläuft die Lithium-Interkalation in große Kristalle nicht nur diffusionskontrolliert. Auch andere Transportprozesse wie Diffusion entlang von Störungen und eine durch Korrosion verursachte Aufnahme von Lithium hatten einen signifikanten Einfluss. Durch die verschiedenen Einflussfaktoren traten somit große Variationen der bestimmten Diffusionskoeffizienten auf - selbst bei gleichen experimentellen Bedingungen. Die Inhomogenität der Lithium-Interkalation kann teilweise darauf zurückgeführt werden, dass die untersuchten Kristalle im Durchmesser wesentlich größer als $50 \text{ }\mu\text{m}$ und dicker als $5 \text{ }\mu\text{m}$ waren. Ab dieser kritischen Größe wurde anderes Korrosions- und Interkalationsverhalten als für kleinere Kristalle gefunden. Bei der Lithium-Aufnahme weitet sich das Kristallgitter, die hier untersuchten Kristalle expandierten bei der Lithium-Interkalation langsamer als solche Kristalle, deren Dicke kleiner als $5 \text{ }\mu\text{m}$ war. Expandierte Schichten bauen Spannungen auf, welche weitere Schichten zum Reißen bringen. Durch die entstehenden Mikrorisse kann wiederum schneller Lithium in den Einkristall transportiert werden [135]. Je extremer die Interkalationsbedingungen sind, desto stärker korrodieren die Einkristalle. Extreme Interkalationsbedingungen bedeuten eine hohe Temperatur, eine lange Interkalationsdauer und eine hohe BuLi-Konzentration der Lösung.

Isotopeneffekte konnten aufgrund des hohen Fehlers nicht beobachtet werden. Obwohl der größtmögliche Effekt mittels des Grahamschen Gesetzes $D_{6Li} \cdot D_{7Li}^{-1} = \sqrt{m_{7Li} \cdot m_{6Li}^{-1}}$

8 % beträgt, konnte ein Isotopeneffekt weder mit ToF-SIMS, noch mit SIMS oder mit LA-ICP-MC-MS ermittelt werden. Ein Grund dafür ist, dass die minimal erhaltenen Fehler der ermittelten Werte bei 20 % liegen.

Durch Inhomogenität der Lithium-Interkalation und der im Wirtsgitter vorhandenen Defekte wurde die chemische Lithium-Diffusion in der a/b -Ebene von Schichtchalkogeniden mit einem großen Fehler ermittelt. Die Analysen erfolgten quantitativ und qualitativ orts aufgelöst mittels LA-ICP-OES sowie LA-ICP-MS und wurden mittels einer ToF-SIMS-Messung verifiziert. Die erhaltenen niedrigen Diffusionskoeffizienten geben den Transportprozess wieder, der am meisten durch intrakristalline Diffusion gegeben ist. Für TiS_2 und TiTe_2 ergeben sich dabei bei Raumtemperatur ähnliche Werte von $\sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Mit steigendem y im Mischkristall $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ sinken die chemischen Diffusionskoeffizienten in der a/b -Ebene bis auf einen Wert von $\sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für TiSe_2 . Die mittels LA-ICP-MC-MS untersuchte Selbstdiffusion verläuft ein bis zwei Größenordnungen schneller als die chemische Diffusion.

Zudem wurden mittels Arrhenius-Beziehungen die Aktivierungsenergien der chemischen Diffusion für die unterschiedlichen Kristallorientierungen ermittelt. Für alle BuLi-Konzentrationen ergibt sich aus den niedrigsten Werten der Diffusionskoeffizienten in der a/b -Ebene ein Wert von $79 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für TiS_2 , $90 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für TiSe_2 und $54 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für TiTe_2 . Die Mischkristalle $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ergaben niedrigere Aktivierungsenergien. Für $y = 0,6$ wurde eine Aktivierungsenergie von $53 \pm 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, für $y = 1$ von $51 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für $y = 1,4$ eine Aktivierungsenergie von $39 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt. Aus dem Vergleich der Aktivierungsenergien für die Selbst- und die chemische Diffusion sowie aus der Betrachtung der unterschiedlichen Schritte der Lithium-Interkalation ergibt sich, dass die Expansion des Gitters der Schichtchalkogenide ein wichtiger Schritt für die chemische Diffusion ist, die Aktivierungsenergie der Expansion liegt für $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ für $0 \leq y \leq 2$ bei $30 - 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

13 Literatur

- [1] A. Hessenbruch unter http://authors.library.caltech.edu/5456/1/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/Titanium_disulfide.htm Stand 11.2012
- [2] Hannover Messe 2011, Stand und Flyer von Daimler, Renault und Nissan
- [3] M. S. Whittingham, Patent, 819672, Belgien, 1973.
- [4] M. S. Whittingham, Patent, 4009052, USA, 1976.
- [5] E. Riedel (Hrsg), *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Berlin, de Gruyter-Verlag, 2007.
- [6] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **2001**, 414, 359.
- [7] T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nachrichten aus der Chemie*, **2012**, 60, 728.
- [8] J. O. Besenhard: *Applications: From Batteries to Sensor Systems* in [28], 457 ff.
- [9] M. Behrens, *Dissertation*, Universität Kiel, 2006
- [10] H. Zabel, S.A. Solin Eds., *Graphite Intercalation Compound II, Transport and Electronic Properties*, Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1992.
- [11] M. Wilkening, P. Heitjans, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 024311.
- [12] M. Wilkening, *Dissertation*, Universität Hannover, 2005.
- [13] R. L Kleinberg, B.G. Silbernagel, *Sol. Stat. Comm.* **1980**, 36, 345
- [14] M. Wilkening, W. Küchler, P. Heitjans, *Phys. Rev. Letters*, **2006**, 97, 065901.
- [15] K. Matsumoto, R. Nagai, *Sol. Stat. Ion.*, **1987**, 25, 233.
- [16] J. T. Folinsbee, A. M. Simpson, M. H. Jericho, *Mat. Res. Bull.* **1986**, 21, 961.
- [17] W. Bensch, T. Bredow, H. Ebert, P. Heitjans, S. Indris, S. Mankovsky, M Wilkening, *Prog. Sol. State Chem.* **2009**, 37, 206.
- [18] D. L. Greenaway, R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, 26, 1445.
- [19] H. Schaefer, *Chemische Transportreaktionen*, Chemie, Weinheim, **1962**.
- [20] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, De Gruyter, Berlin, 2011.
- [21] M. Inoue, H. Negishi, *J. Phys. Soc. Jap.* **1984**, 53/3, 943.
- [22] U. Hotje, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 403.
- [23] Y. Jeannin, J. C. R. Benard, *Seances Acad. Sci. (Paris)*, **1959**, 248, 2875.
- [24] C. Riekel, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 17, 389.

-
- [25] C. Riekkel, M. Thomas, R. Schöllhorn, *Phys. Stat. Solidi A*, **1978**, 50, K231.
- [26] H. P. B. Rimmington, A. A. Balchin, *J. Cryst. Growth*, **1974**, 21, 171.
- [27] M. B. Dines, *Mat. Res. Bull.*, **1975**, 10, 287.
- [28] W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, *Progress in Intercalation Research*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1994.
- [29] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, G. W. Hull, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15; 1, 17.
- [30] E. Sandré, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1990**, 88, 269.
- [31] I. Horn, F. von Blankenburg, *Spectrochim. Acta, Part B*, **2007**, 62, 410.
- [32] T. Hibma, *Physica*, **1980**, 99B, 136.
- [33] J. R. Dahn, R. R. Haering, *Solid State Commun.* **1981**, 40, 245.
- [34] J. R. Dahn, D.C. Dahn, R. R. Haering, *Solid State Commun.* **1982**, 42, 179.
- [35] A. H. Thompson, *Phys. Rev. Letters*, **1978**, 40, 1511.
- [36] D. Cherns, G. P. Ngo, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 50, 7.
- [37] P. Deniard, M. Suchaud, Y. Chabre, R. Brec, J. Rouxel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 245, 147.
- [38] S. N. Patel, A. A. Balchin, *Z. Kristallogr.* **1983**, 164, 273.
- [39] H.A. Hallak, P. A. Lee, *Solid State Commun.* **1983**, 47, 503.
- [40] M. Binnewies, *Chemie in unserer Zeit*, **1998**, 32, 15.
- [41] F. Levy, G. V. Subba Rao, M. W. Shafer (Hrsg.), *Intercalated Layered Materials*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, **1979**, 99.
- [42] A. R. Ubbelohde in [41], S. 1 ff.
- [43] M. Binnewies, M. Jäckel (Hrsg.), *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2004.
- [44] R. Bock, *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2001.
- [45] J. Rouxel in [41], S. 209 ff.
- [46] F. Levy, H.P. Vaterlaus, *Rev. Chimie minérale*, **1982**, 19, 633.
- [47] T. Hibma, in *Intercalation Chemistry*, Herausgeber: M. S. Wittingham and A. J. Jacobsen, Kluwer Academic Verlag, Dordrecht, London, 1982.
- [48] M. Binnewies, E. Milke, *Thermodynamic Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, 2. Auflage, 2002.
- [49] B. Sugarman, Patent GB 1958-794982, Großbritannien, **1958**.
- [50] B. Sugarman, Patent GB 1954-34275, Großbritannien, **1954**.

-
- [51] A. S. Shkvarin, Yu. M. Yarmoshenko, N. A. Skorikov, M. V. Yablonskikh, A. I. Merentsov, E. G. Shkvarina, A. N. Titov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **2012**, 114/1, 150.
- [52] P. Ehrlich, *Angew. Chem.* **1948**, A60, 68.
- [53] D. K. G. De Boer, C. F. Van Bruggen, G. W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, G. A. Sawatzky, H. W. Myron, D. Norman, H. Padmore, *Phys. Rev. B: Con. Matter and Mat. Phys.*, **1984**, 29(12), 6797.
- [54] J. Khan, C. M. Nolen, D. Teweldebrhan, D. Wickramaratne, R. K. Lake, A. A. Balandin, *Con. Mat.* **2012**, 1.
- [55] S. A. Kostylev, W. Czubytyj, P. Klersy, Patent US 2002-215315, USA, **2002**.
- [56] J. Broadhead, A. D. Butherus, Patent, *Rechargeable nonaqueous battery*, Western Electric, 1976-CA985363, USA, **1975**.
- [57] C. Schafhäutl, *J. Prakt. Chem.* **1841**, 21, 129.
- [58] M. S. Whittingham, A. L. Jacobsen (Hrsg.), *Intercalation Chemistry*, Kluwer Academic Verlag, New York, 1982.
- [59] W. R. McKinnon, *NATO ASI Series B: Physics*, **1987**, 172, 181.
- [60] J. Friedel, *Adv. Phys.* **1954**, 3, 446.
- [61] P. Heitjans, J. Kräger, *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, Springer Verlag, Berlin, 2005.
- [62] O. Riemenschneider, *Dissertation*, Universität Kiel, 2004.
- [63] G. Kirczenow, *Phys. Rev. B*, **1985**, 31, 5376.
- [64] N. Daumas, A. Hérold, *C. R. Acad. Sci. Paris C*, **1969**, 268, 273.
- [65] Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Verlag, Oxford, 2002.
- [66] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, 2009.
- [67] H. Roth, *Dissertation*, Leibniz-Universität Hannover, 2008.
- [68] J. C. Wang, *Solid State Ionics*, **1990**, 40/41, 548.
- [69] A. H. Thompson, C. R. Symon, *Solid State Ionics*, **1981**, 3/4, 175.
- [70] J. R. Dahn, M. A. Py, R. R. Haering, *Can. J. Phys.* **1982**, 60, 307.
- [71] T. Uchida, K. Kohiro, H. Hinode, M. Wakihara, M. Taniguchi, *Mater. Res. Bull.*, **1987**, 22, 935.
- [72] S. N. Patel, A. A. Balchin, *J. Mat. Sci. Let.* **1985**, 4, 382.
- [73] P. W. Atkins (Hrsg), *Physikalische Chemie*, 3.Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **2001**, 507.
- [74] N. I. Schwarzbürger, R. Knobel, H. Behrens, M. Binnewies, I. Horn, A. Pelster, H. F. Arlinghaus, L. Dörrer, H. Schmidt, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, 226, 461.

-
- [75] C. L. Wan, Y. F. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki, K. Koumoto, *J. Elec. Mat.*, **2011**, *40*, 1271.
- [76] B. G. Silbernagel, M. B. Dines, F. R. Gamble, L. A. Gebhard, M. S. Whittingham, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *65*, 1906.
- [77] K. Camman (Hrsg), *Instrumelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2001.
- [78] N. Schwarzburger, *Diplomarbeit*, Hannover, 2010.
- [79] S. Locmelis, *Seminar zum Anorganisch-chemischen Fortgeschrittenen Praktikum*, Hannover, 2008.
- [80] H. J. Eichler, J. Eichler, *LASER – Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, Springer, 2006.
- [81] Weber, Hertziger, *Laser*, Physik-Verlag, Weinheim, **1978**, 73.
- [82] I. Horn, *Comparison of femtosecond and nanosecond Laser interactions with geologic matrices and their influence on accuracy and precision of LA-ICP-MS data*, Paul Sylvester, 2008.
- [83] M. Bearns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmeling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley VCH, 1. Auflage, 2006.
- [84] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley VCH, **1997**, 619.
- [85] www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/884
- [86] www.ruby.chemie.uni-freiburg.de Stand 07.2012
- [87] Varian, *Handbuch zur VISTA AX CCD Simultaneous ICP-AES*, 2001.
- [88] Thermo Fisher Scientific, *Element2/Element XR Hardware Manual*, Revision C, Bremen, 2009.
- [89] N. Herwig, *Dissertation*, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin, 2010.
- [90] F.W. Aston, *Philos. Mag.*, **1919**, *38*, 709.
- [91] J. Orloff, M. Utlaut, L. Swanson, *High Resolution Focused Ion Beam: FIB and Its Applications*, Kluwer Academic Verlag, New York, 2003.
- [92] M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [93] M. Bowker, P. R. Davis, *Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science, Nanoscience and Catalysis*, Wiley VCH, Weinheim, 2009.

- [94] S. J. B. Reed (Hrsg.), *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Verlag, Cambridge, 2. Auflage, 1993.
- [95] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter-Verlag, Berlin, 102. Auflage, 2008.
- [96] M. Berglund, M. E. Wieser (Hrgst.), *IUPAC Technischer Bericht, Pure Appl. Chem*, **2011**, 83, 2, 397.
- [97] H. Gilman, J. A. Beel, C. G. Brannen, M. W. Bullock, G. E. Dunn, L. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 1499.
- [98] U. Bauer, A.-M. Welsch, H. Behrens, S. Roß, *Lithium Self-Diffusion and Electrical Conductivity in Li-Silicate Glasses*, 9th Silicate Melt Workshop, La Petite Pierre, 2011.
- [99] Varian, *Emissions- und Interferenztabelle*, 2001.
- [100] K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Int. Union of Pure Appl. Chem.*, 1997.
- [101] Finnigan Mat, *ICP-MS Interferenz-Tabelle*, 2. Auflage, 1995.
- [102] Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans, H. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 2427.
- [103] J. Möller, A. Beumer, D. Lipinsky, H.F. Arlinghaus, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 6709.
- [104] <http://www.mineralogie.uni-hannover.de/neu.html#c335> (Stand Dezember 2012)
- [105] Ivan Dunkl, *Software Pepita zur Auswertung von ICP-MS Daten*, Göttingen, 2001.
- [106] C. T. A. Lee, *Laser Ablation Data Reduction*, 2006.
- [107] Persönliche Gespräche mit R. Knobel, 2012.
- [108] N. J. G. Pearce, W. T. Perkins, J. A. Westgate, M. P. Gorton, S. E. Jackson, C. R. Neal, S. P. Chenery, *Geostandards Newsletter*, **1997**, 21, 1, 115.
- [109] R. R. Chianelli, *J. Cryst. Growth*, **1976**, 34, 239.
- [110] A. van der Ven, J. C. Thomas, Q. Xu, *Phys. Rev. B*, **2008**, 78, 104306
- [111] Satoshi Yanase, Wakana Hayama, Takao Oi, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58a, 306.
- [112] M. Fujie, Y. Fujii, M. Nomura, M. Okamoto, *J. Nucl. Sci. Technol.* **1986**, 23, 330.
- [113] C. Ramírez, W. Schattke, *Surf. Sci.* **2001**, 424, 482.
- [114] D. Cherns, G. P. Ngo, *J. Sol. Stat. Chem.*, **1983**, 50, 7.
- [115] M. S. Whittingham in [41] S. 533 ff.
- [116] D. G. Clerc, R. D. Poshusta, A. C. Hess, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 8926.

- [117] A. Schellenberger, W. Jaegermann, C. Pettenkofer, Y. Tomm, *Ionics*, **1995**, *1*, 115.
- [118] M. Kamaratos, D. Vlachos, C. A. Papageorgopoulos, A. Schellenberger, W. Jaegermann C. Pettenkofer, *J. Phys. Condens. Mat.*, **2002**, *14*, 8979.
- [119] C. Ramírez, W. Schattke, *Surf. Sci.*, **2001**, *424*, 482.
- [120] A. N. Titov, M. V. Kuznetsov, A. S. Razinkin, *Phys. Sol. Stat.* **2011**, *53*, 5, 1073.
- [121] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, D. G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (Februar, 2012).
- [122] D. Margerison, J. P. Newport, *Trans. Faraday Soc.*, **1963**, *59*, 2058.
- [123] R. Bruckner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, München, 3. Auflage, 2004.
- [124] B. G. Silbernagel, *Sol. Stat. Commun.* **1975**, *17*, 361.
- [125] A. H. Reshak, I. V. Kityk, S. Auluck, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 074706.
- [126] L. Bernard, W. Glaunsinger, P. Colombet, *Sol. Stat. Ion.*, **1985**, *17*, 81.
- [127] C. M. Fang, R. A. de Groot, C. Haas, *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, 8, 4455.
- [128] J. Bhattacharya, A. Van der Ven, *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*, 144302.
- [129] J. Rouxel, *J. Chim. Phys.* **1986**, *83*, 841.
- [130] J. Rouxel, *J. Sol. Stat. Chem.*, **1976**, *17*, 223.
- [131] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [132] D. G. Clerc, R. D. Poshusta, A. C. Hess, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 8926.
- [133] W. Jaegermann C. Pettenkofer, A. Schellenberger, C. A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos, D. Vlachos, Y. Tomm, *Chem. Phys. Let.* **1994**, *221*, 441.
- [134] P. C. Klipstein, C. M. Pereira, R. H. Friend, *Phil Mag. B*, **1987**, *56*, 5, 531.
- [135] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, *J. Sol. Stat. Chem.* **1979**, *29*, 323.
- [136] S. Basu, W. L. Worrell, in: *Fast Ion Transport in Solids*, ed. P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy (Elsevier North Holland, New York), **1979**, 149.
- [137] Y. Onuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanuka, H. Kamimura, *J. Phys. Soc. Japan*, **1982**, *51*, 880.
- [138] C. Ramírez, R. Adelung, L. Kipp, W. Schattke, *Phys. Rev. B*, **2006**, *73*, 195406.
- [139] Sigma-Aldrich, *Bestell-Katalog*, 2012.
- [140] T. Yamamoto, S. Kikkawa, M. Koizumi, *Sol. Stat. Ion.*, **1985**, *17*, 63.

-
- [141] Y. Hirota, K. Ichiyama, N. Hosoi, Y. Oikawa, Y. Miyahara, V.A. Kulbachinskii, H. Ozaki, *21st International Conference on Thermoelectronics*, 2002.
- [142] P. Chanchal, A. K. Garg, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 115.
- [143] National Institute of Standards and Technology, *Atomic Weights, Isotopic Compositions*, Liste 2012.
- [144] R. L. Kleinberg, *J. Phys. Chem. Solids*, **1982**, *43*, 285.
- [145] J. D. Devine, J. E. Gardner, H. P. Brack, G. D. Layne, M. J. Rutherford, *Am. Min.* **1995**, *80*, 319.
- [146] Sigma Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt zu Butyllithium*, 2012.
- [147] H. Oertel, M. Böhle, T. Reviol, *Strömungsmechanismen*, Vieweg-Verlag, Heidelberg, Berlin, 6. Auflage, 2011.
- [148] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 2005.
- [149] M. Wilkening, *Skript zur Vorlesung zu NMR-Spektrometrie*, Leibniz-Universität Hannover, 2007.
- [150] J. R. Hendrickson, P. J. Bray, *J. Magn. Reson.* **1969**, *9*, 3, 341.
- [151] H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6755.
- [152] M. Lausch, H. W. Spiess, *J. Magn. Res.* **1983**, *54*, 466.
- [153] M. M. Islam, T. Bredow, *Z. Phys. Chem.* **2012**, *226*, 449.

Anhang A – Daten erhalten mittels Laser-Ablation

Kenndaten und errechnete Werte der Li-Interkalation der verschiedenen Kristallsysteme für LA-ICP-OES- und LA-ICP-MS-Messungen

Tabelle Anhang 1: Kenndaten der Experimente und erhaltenen Diffusionskoeffizienten für die Li-Interkalation in TiS₂

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}} t)^{-0.5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{0,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
0,8TiS5d.3	0,8	293	425400	25	$2,57 \cdot 10^{-15}$	$9,1 \cdot 10^{-16}$	0,378	0,495	0,029	$2,53 \cdot 10^{-15}$	$8,9 \cdot 10^{-16}$
0,8TiS6d.4	0,8	293	518400	25	$1,30 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-16}$	0,482	0,379	0,020	$1,26 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$
NIST16.1	1,6	247	2679900	25	$1,06 \cdot 10^{-16}$	$6,8 \cdot 10^{-17}$	0,742	0,119	0,002	$1,01 \cdot 10^{-16}$	$6,4 \cdot 10^{-17}$
NIST18.2	1,6	273	1735200	25	$1,46 \cdot 10^{-16}$	$9,6 \cdot 10^{-17}$	0,785	0,095	0,004	$1,38 \cdot 10^{-16}$	$9,1 \cdot 10^{-17}$
NIST18.3	1,6	273	1735200	25	$2,67 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	0,581	0,110	0,001	$2,58 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
NIST19.1	1,6	288	604800	25	$2,04 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-16}$	0,356	0,114	0,013	$2,01 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-16}$
NIST19.2	1,6	288	604800	25	$1,32 \cdot 10^{-15}$	$5,2 \cdot 10^{-16}$	0,442	0,106	0,012	$1,29 \cdot 10^{-15}$	$5,1 \cdot 10^{-16}$
NIST19.3	1,6	288	604800	25	$9,55 \cdot 10^{-16}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$	0,520	0,089	0,018	$9,28 \cdot 10^{-16}$	$4,2 \cdot 10^{-16}$
1.6TiS4db.1	1,6	293	345600	25	$1,05 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$	0,207	0,160	0,011	$1,04 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS4db.3	1,6	293	345600	25	$3,87 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	0,342	0,175	0,006	$3,82 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS1d.1	1,6	295	86400	25	$3,28 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	0,742	0,047	0,013	$3,12 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS1d.2	1,6	295	86400	25	$3,82 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$	0,688	0,071	0,012	$3,65 \cdot 10^{-15}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS1d.3	1,6	295	86400	25	$2,46 \cdot 10^{-14}$	$6,6 \cdot 10^{-15}$	0,271	0,049	0,013	$2,43 \cdot 10^{-14}$	$6,5 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS2d.3	1,6	295	172800	25	$1,73 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	0,228	0,067	0,013	$1,72 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS3d.1	1,6	295	258200	25	$4,08 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	0,385	0,100	0,000	$4,01 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS3d.2a	1,6	295	258200	25	$6,62 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	0,302	0,143	0,006	$6,55 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS3d.2b	1,6	295	258200	25	$3,11 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	0,441	0,350	0,006	$3,05 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS3d.3	1,6	295	258200	25	$3,01 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	0,449	0,172	0,010	$2,94 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS4d.1	1,6	295	345600	25	$6,55 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	0,263	0,245	0,145	$6,49 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS5d.1	1,6	295	432000	25	$4,84 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	0,273	0,077	0,003	$4,80 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS5d.3	1,6	295	432000	25	$7,02 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	0,227	0,224	0,002	$6,97 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS6d.3	1,6	295	518400	25	$1,20 \cdot 10^{-15}$	$5,2 \cdot 10^{-16}$	0,502	0,086	0,019	$1,17 \cdot 10^{-15}$	$5,1 \cdot 10^{-16}$
1.6TiS8d.1	1,6	295	691200	25	$8,28 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	0,165	0,100	0,024	$8,25 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$
1.6TiS8d.3	1,6	295	691200	25	$2,33 \cdot 10^{-14}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$	0,099	0,130	0,038	$2,32 \cdot 10^{-14}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$
NIST24-LA	1,6	303	86400	20	$1,79 \cdot 10^{-14}$	$5,3 \cdot 10^{-15}$	0,254	0,168	0,002	$1,78 \cdot 10^{-14}$	$5,2 \cdot 10^{-15}$

Versuchs- und Profilname	c_{BoLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\Phi \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
NIST24 ToF-SIMS	1,6	303	86400	2	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$8,1 \cdot 10^{-15}$	0,019	1,025	0,060	$3,35 \cdot 10^{-14}$	$8,1 \cdot 10^{-15}$
NIST21.1	1,6	303	259200	17	$4,83 \cdot 10^{-14}$	$8,9 \cdot 10^{-15}$	0,076	0,210	0,036	$4,82 \cdot 10^{-14}$	$8,9 \cdot 10^{-15}$
NIST21.2	1,6	303	259200	17	$2,52 \cdot 10^{-14}$	$4,9 \cdot 10^{-15}$	0,105	0,165	0,016	$2,51 \cdot 10^{-14}$	$4,9 \cdot 10^{-15}$
NIST21.3	1,6	303	259200	17	$1,42 \cdot 10^{-14}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$	0,140	0,186	0,031	$1,42 \cdot 10^{-14}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$
NIST22.1	1,6	313	86400	17	$1,52 \cdot 10^{-14}$	$5,1 \cdot 10^{-15}$	0,235	0,214	0,023	$1,51 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-15}$
NIST22.2	1,6	313	86400	17	$7,66 \cdot 10^{-15}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$	0,330	0,232	0,030	$7,56 \cdot 10^{-15}$	$3,1 \cdot 10^{-15}$
NIST22.3	1,6	313	86400	17	$1,38 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-15}$	0,246	0,251	0,038	$1,37 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$
NIST23.1	1,6	323	21600	17	$3,60 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	0,305	0,114	0,001	$3,56 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
NIST23.2	1,6	323	21600	17	$4,43 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	0,275	0,063	0,023	$4,39 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
NIST23.3	1,6	323	21600	17	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$6,9 \cdot 10^{-15}$	0,578	0,195	0,003	$9,67 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-15}$
NIST9.1	2,5	248	1728000	30	$5,54 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	0,485	0,412	0,001	$5,40 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
NIST9.2	2,5	248	172800	30	$2,71 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	0,693	0,249	0,002	$2,59 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
NIST10.1	2,5	265	1123200	30	$3,35 \cdot 10^{-16}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	0,774	0,420	0,004	$3,17 \cdot 10^{-16}$	$1,7 \cdot 10^{-16}$
NIST10.2	2,5	265	1123200	30	$4,78 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	0,647	0,446	0,021	$4,59 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-16}$
NIST10.3	2,5	265	1123200	30	$5,36 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$	0,612	0,435	0,021	$5,16 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$
NIST4	2,5	271	598500	30	$5,42 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	0,263	0,015	0,003	$5,37 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$
NIST11.1	2,5	275	885300	30	$3,55 \cdot 10^{-15}$	$8,8 \cdot 10^{-16}$	0,268	0,459	0,000	$3,51 \cdot 10^{-15}$	$8,7 \cdot 10^{-16}$
NIST11.2	2,5	275	885300	30	$2,53 \cdot 10^{-15}$	$6,5 \cdot 10^{-16}$	0,317	0,550	0,004	$2,50 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$
NIST11.3	2,5	275	885300	30	$2,47 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$	0,321	0,560	-0,006	$2,43 \cdot 10^{-15}$	$6,3 \cdot 10^{-16}$
NIST5	2,5	283	432300	30	$3,64 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	0,378	0,092	0,002	$3,58 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
NIS0701	2,5	293	7200	30	$8,49 \cdot 10^{-14}$	$3,9 \cdot 10^{-14}$	0,607	0,117	0,000	$8,18 \cdot 10^{-14}$	$3,8 \cdot 10^{-14}$
NIS0607	2,5	293	28800	30	$1,03 \cdot 10^{-14}$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	0,873	0,335	0,050	$9,58 \cdot 10^{-15}$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
NIS0619	2,5	293	57600	30	$7,61 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	0,227	0,234	0,050	$7,56 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
NIS1305	2,5	293	86400	30	$6,01 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-15}$	0,658	0,241	0,040	$5,76 \cdot 10^{-15}$	$2,7 \cdot 10^{-15}$
2.5TIS2d.1	2,5	293	172800	30	$2,13 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$	0,247	0,297	0,000	$2,12 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$
2.5TIS2d.2	2,5	293	172800	30	$2,24 \cdot 10^{-14}$	$4,6 \cdot 10^{-15}$	0,241	0,442	0,008	$2,22 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-15}$

Versuchs- und Profilname	c_{NaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\Phi \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{S, Li}$	$x_{0, Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
2.5TiS2d.3	2,5	293	172800	30	1,40·10 ⁻¹⁴	3,4·10 ⁻¹⁵	0,305	0,840	0,020	1,39·10 ⁻¹⁴	3,4·10 ⁻¹⁵
2.5TiS2db.1	2,5	293	172800	23	3,40·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵	0,474	0,371	0,006	3,32·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵
2.5TiS2db.2	2,5	293	172800	23	1,08·10 ⁻¹⁵	8,0·10 ⁻¹⁶	0,843	0,258	0,002	1,01·10 ⁻¹⁵	7,5·10 ⁻¹⁶
2.5TiS4d.1	2,5	293	345600	30	9,55·10 ⁻¹⁵	2,1·10 ⁻¹⁵	0,261	0,277	0,009	9,46·10 ⁻¹⁵	2,1·10 ⁻¹⁵
2.5TiS4db.1	2,5	293	345600	23	1,17·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁵	0,181	0,240	0,003	1,16·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁵
2.5TiS4db.2	2,5	293	345600	23	1,17·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁵	0,181	0,237	0,004	1,16·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁵
2.5TiS4dc.2	2,5	293	345600	23	1,39·10 ⁻¹⁴	2,8·10 ⁻¹⁵	0,166	0,317	0,006	1,38·10 ⁻¹⁴	2,8·10 ⁻¹⁵
2.5TiS6d.3	2,5	293	519000	30	2,37·10 ⁻¹⁴	3,7·10 ⁻¹⁵	0,135	0,393	0,034	2,36·10 ⁻¹⁴	3,6·10 ⁻¹⁵
2.5TiS6db.3	2,5	293	523200	23	3,00·10 ⁻¹⁵	9,0·10 ⁻¹⁶	0,290	0,570	0,031	2,97·10 ⁻¹⁵	8,9·10 ⁻¹⁶
2.5TiS6dc.5	2,5	293	523200	23	1,64·10 ⁻¹⁵	6,2·10 ⁻¹⁶	0,393	0,289	0,018	1,61·10 ⁻¹⁵	6,1·10 ⁻¹⁶
2.5TiS8d.1	2,5	293	691200	30	1,28·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁵	0,159	0,253	0,007	1,28·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁵
2.5TiS8d.3	2,5	293	691200	30	6,58·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵	0,222	0,265	0,024	6,54·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
NIST6	2,5	298	259200	30	3,67·10 ⁻¹⁴	6,0·10 ⁻¹⁵	0,154	0,086	0,001	3,66·10 ⁻¹⁴	6,0·10 ⁻¹⁵
NIST13	2,5	303	253800	30	6,63·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵	0,366	0,783	0,087	6,53·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
NIST7	2,5	313	86400	30	1,34·10 ⁻¹⁴	4,3·10 ⁻¹⁵	0,440	0,150	0,010	1,32·10 ⁻¹⁴	4,2·10 ⁻¹⁵
NIST14	2,5	313	93600	30	1,77·10 ⁻¹⁴	4,8·10 ⁻¹⁵	0,368	0,423	0,009	1,75·10 ⁻¹⁴	4,7·10 ⁻¹⁵
NIST15	2,5	323	22500	30	7,63·10 ⁻¹⁴	2,1·10 ⁻¹⁴	0,362	0,766	0,022	7,51·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴
NIST8	2,5	328	14400	30	8,93·10 ⁻¹⁴	2,7·10 ⁻¹⁴	0,418	0,135	0,007	8,75·10 ⁻¹⁴	2,6·10 ⁻¹⁴
NIST31	10	242	951600	30	1,25·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁶	0,432	0,532	0,010	1,24·10 ⁻¹⁵	4,5·10 ⁻¹⁶
10NISTD04	10	270	14400	30	3,79·10 ⁻¹⁴	1,7·10 ⁻¹⁴	0,642	0,597	0,010	3,64·10 ⁻¹⁴	1,6·10 ⁻¹⁴
10NIS0603	10	293	1800	30	4,70·10 ⁻¹³	2,3·10 ⁻¹³	0,516	0,223	0,020	4,57·10 ⁻¹³	2,3·10 ⁻¹³
10NIS0617	10	293	3600	30	3,12·10 ⁻¹³	1,1·10 ⁻¹³	0,448	0,161	0,010	3,05·10 ⁻¹³	1,1·10 ⁻¹³
10NIS0619	10	293	14400	30	1,22·10 ⁻¹³	3,1·10 ⁻¹⁴	0,358	0,102	0,020	1,20·10 ⁻¹³	3,0·10 ⁻¹⁴
10NIS0620	10	293	28800	30	1,15·10 ⁻¹³	2,4·10 ⁻¹⁴	0,261	0,143	0,080	1,14·10 ⁻¹³	2,4·10 ⁻¹⁴
10NIS0621	10	293	57600	30	4,29·10 ⁻¹⁴	1,0·10 ⁻¹⁴	0,302	0,614	0,240	4,24·10 ⁻¹⁴	1,0·10 ⁻¹⁴
NIST05	10	298	14400	30	1,22·10 ⁻¹³	3,1·10 ⁻¹⁴	0,358	0,509	0,010	1,20·10 ⁻¹³	3,0·10 ⁻¹⁴
NIST50_1	10	323	63780	30	7,56·10 ⁻¹⁴	1,4·10 ⁻¹⁴	0,216	0,195	0,010	7,51·10 ⁻¹⁴	1,4·10 ⁻¹⁴

Versuchs- und Profilname	c_{BoLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{S, \text{Li}}$	$x_{0, \text{Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
NIST50_2	10	323	63780	30	$1,08 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	0,181	0,327	0,000	$1,08 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
NIST50_3	10	323	63780	30	$4,82 \cdot 10^{-14}$	$9,2 \cdot 10^{-15}$	0,271	0,048	0,000	$4,78 \cdot 10^{-14}$	$9,1 \cdot 10^{-15}$
NIST0106	10	323	14400	30	$2,98 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	0,072	0,420	0,020	$2,98 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
NIST0107	10	348	14400	30	$1,22 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	0,113	0,432	0,240	$1,22 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$

Tabelle Anhang 2: Kenndaten der Experimente und erhaltenen Diffusionskoeffizienten für die Li-Interkalation in TlSe₂

Versuchs- und Profilname	$c_{\text{Bol,Li}}$ / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\varnothing / μm	D_{mess} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{mess} / m ² ·s ⁻¹	z $\varnothing \cdot (4D_{\text{mess}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{0,\text{Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TTISE50_1	0,8	242	2246400	17	$2,19 \cdot 10^{-16}$	$7,4 \cdot 10^{-17}$	0,384	0,742	0,490	$2,15 \cdot 10^{-16}$	$7,3 \cdot 10^{-17}$
TTISE50_2	0,8	242	2246400	17	$2,88 \cdot 10^{-17}$	$1,9 \cdot 10^{-17}$	1,057	0,422	0,003	$2,63 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$
TTISE50_3	0,8	242	2246400	17	$3,70 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-17}$	0,932	1,000	0,008	$3,43 \cdot 10^{-17}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$
TTISE50_4	0,8	242	2246400	17	$6,93 \cdot 10^{-17}$	$3,2 \cdot 10^{-17}$	0,681	0,823	0,007	$6,63 \cdot 10^{-17}$	$3,1 \cdot 10^{-17}$
TTISE50_5	0,8	242	2246400	17	$2,67 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$	1,098	0,721	0,019	$2,42 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$
TTISE52_2	0,8	273,5	1728000	17	$4,00 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-17}$	1,023	0,091	0,010	$3,66 \cdot 10^{-17}$	$2,4 \cdot 10^{-17}$
TTISE52_3	0,8	273,5	1728000	17	$2,72 \cdot 10^{-17}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	1,239	0,132	0,010	$2,42 \cdot 10^{-17}$	$1,8 \cdot 10^{-17}$
TTISE52_4	0,8	273,5	1728000	17	$5,75 \cdot 10^{-17}$	$3,1 \cdot 10^{-17}$	0,853	0,138	0,159	$5,38 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{-17}$
TTISE52_5	0,8	273,5	1728000	17	$3,88 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-17}$	1,038	0,109	0,027	$3,54 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{-17}$
TTISE52_6	0,8	273,5	1728000	17	$4,37 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{-17}$	0,978	0,208	0,028	$4,03 \cdot 10^{-17}$	$2,7 \cdot 10^{-17}$
0.8TISE2d.1	0,8	294	177000	17	$4,12 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	0,315	2,974	0,000	$4,07 \cdot 10^{-15}$	$9,6 \cdot 10^{-16}$
0.8TISE2d.5	0,8	294	177001	17	$1,75 \cdot 10^{-15}$	$4,2 \cdot 10^{-16}$	0,482	0,000	0,002	$1,71 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-16}$
0.8TISE2d.6	0,8	294	177002	17	$1,94 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	0,459	2,495	0,042	$1,89 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-16}$
TTISE55_2	0,8	313	86400	17	$9,08 \cdot 10^{-15}$	$2,7 \cdot 10^{-15}$	0,304	1,800	0,092	$8,97 \cdot 10^{-15}$	$2,7 \cdot 10^{-15}$
TTISE56_1	0,8	323	18000	17	$2,63 \cdot 10^{-14}$	$7,2 \cdot 10^{-15}$	0,390	1,145	0,097	$2,59 \cdot 10^{-14}$	$7,1 \cdot 10^{-15}$
TTISE08.3	1,6	247	2679900	20	$7,02 \cdot 10^{-17}$	$3,0 \cdot 10^{-17}$	0,729	0,524	0,105	$6,67 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{-17}$
TTISE34_2_1	1,6	258	1722600	17	$1,14 \cdot 10^{-16}$	$5,6 \cdot 10^{-17}$	0,606	0,927	0,456	$1,10 \cdot 10^{-16}$	$5,4 \cdot 10^{-17}$
TTISE34_2_2	1,6	258	1722600	17	$4,82 \cdot 10^{-17}$	$2,8 \cdot 10^{-17}$	0,933	4,507	0,029	$4,47 \cdot 10^{-17}$	$2,6 \cdot 10^{-17}$
TTISE10.2	1,6	273	1044000	20	$1,44 \cdot 10^{-15}$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	0,258	0,119	0,000	$1,42 \cdot 10^{-15}$	$5,9 \cdot 10^{-16}$
TTISE35_1	1,6	273	1017300	17	$1,18 \cdot 10^{-15}$	$2,7 \cdot 10^{-16}$	0,245	1,201	0,032	$1,17 \cdot 10^{-15}$	$2,7 \cdot 10^{-16}$
TTISE35_2	1,6	273	1017300	17	$1,02 \cdot 10^{-15}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$	0,264	1,111	0,082	$1,01 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-16}$
TTISE35_4	1,6	273	1017300	17	$2,38 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$	0,173	1,339	0,000	$2,37 \cdot 10^{-15}$	$5,2 \cdot 10^{-16}$
TTISE35_5	1,6	273	1017300	17	$1,75 \cdot 10^{-15}$	$3,4 \cdot 10^{-16}$	0,201	0,819	0,076	$1,74 \cdot 10^{-15}$	$4,9 \cdot 10^{-16}$

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z Ø·(4D _{meas} t) ^{-0,5}	$x_{S, Li}$	$x_{0, Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
1.6TISE1d.1	1,6	293	86400	20	1,90·10 ⁻¹⁵	8,1·10 ⁻¹⁶	0,781	1,162	0,490	1,80·10 ⁻¹⁵	7,6·10 ⁻¹⁶
1.6TISE1d.2	1,6	293	86400	20	9,64·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵	0,347	0,538	0,003	9,50·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵
1.6TISE1d.3	1,6	293	86400	20	8,73·10 ⁻¹⁶	5,3·10 ⁻¹⁶	1,151	0,334	0,008	7,85·10 ⁻¹⁶	4,8·10 ⁻¹⁶
1.6TISE2d.1	1,6	293	172800	20	4,57·10 ⁻¹⁶	2,7·10 ⁻¹⁶	1,126	0,424	0,007	4,12·10 ⁻¹⁶	2,4·10 ⁻¹⁶
1.6TISE2d.2	1,6	293	172800	20	1,15·10 ⁻¹⁴	2,2·10 ⁻¹⁵	0,224	0,201	0,019	1,14·10 ⁻¹⁴	2,2·10 ⁻¹⁵
1.6TISE3d.2	1,6	293	259200	20	3,48·10 ⁻¹⁶	2,0·10 ⁻¹⁶	1,052	0,115	0,010	3,18·10 ⁻¹⁶	1,8·10 ⁻¹⁶
1.6TISE3d.3	1,6	293	259200	20	4,15·10 ⁻¹⁶	2,3·10 ⁻¹⁶	0,964	0,086	0,010	3,83·10 ⁻¹⁶	2,1·10 ⁻¹⁶
1.6TISE4d.2	1,6	293	345600	20	1,69·10 ⁻¹⁴	3,9·10 ⁻¹⁵	0,131	1,007	0,159	1,68·10 ⁻¹⁴	3,9·10 ⁻¹⁵
1.6TISE2db.2	1,6	293	172800	25	2,48·10 ⁻¹³	4,0·10 ⁻¹⁴	0,060	0,632	0,027	2,48·10 ⁻¹³	4,0·10 ⁻¹⁴
1.6TISE2db.3	1,6	293	172800	25	1,38·10 ⁻¹²	3,1·10 ⁻¹³	0,026	0,295	0,028	1,38·10 ⁻¹²	3,1·10 ⁻¹³
1.6TISE3db.2	1,6	293	259200	20	2,19·10 ⁻¹⁴	5,9·10 ⁻¹⁵	0,133	0,008	0,000	2,19·10 ⁻¹⁴	5,9·10 ⁻¹⁵
1.6TISE3db.3a	1,6	293	259200	20	3,88·10 ⁻¹⁶	2,0·10 ⁻¹⁶	0,997	0,944	0,002	3,57·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶
1.6TISE4db.1	1,6	293	345600	17	1,36·10 ⁻¹⁵	3,8·10 ⁻¹⁶	0,392	0,497	0,042	1,34·10 ⁻¹⁵	3,7·10 ⁻¹⁶
1.6TISE4db.3	1,6	293	345600	17	5,25·10 ⁻¹⁵	1,0·10 ⁻¹⁵	0,200	0,461	0,092	5,22·10 ⁻¹⁵	1,0·10 ⁻¹⁵
TTISE13.2	1,6	303	259200	20	3,89·10 ⁻¹⁴	6,2·10 ⁻¹⁵	0,100	0,470	0,097	3,88·10 ⁻¹⁴	6,2·10 ⁻¹⁵
TTISE14.1	1,6	313	86400	20	9,39·10 ⁻¹⁵	2,6·10 ⁻¹⁵	0,351	0,410	0,105	9,26·10 ⁻¹⁵	2,5·10 ⁻¹⁵
TTISE14.2	1,6	313	86400	20	1,11·10 ⁻¹⁴	3,3·10 ⁻¹⁵	0,323	1,657	0,456	1,10·10 ⁻¹⁴	3,3·10 ⁻¹⁵
TTISE15.1	1,6	323	21600	20	5,34·10 ⁻¹⁴	1,2·10 ⁻¹⁴	0,294	0,554	0,029	5,28·10 ⁻¹⁴	1,1·10 ⁻¹⁴
TTISE15.3	1,6	323	21600	20	6,69·10 ⁻¹⁵	3,0·10 ⁻¹⁵	0,832	2,004	0,154	6,28·10 ⁻¹⁵	2,8·10 ⁻¹⁵
TTISE39	1,6	323	18000	17	3,52·10 ⁻¹⁴	8,8·10 ⁻¹⁵	0,338	1,021	0,102	3,47·10 ⁻¹⁴	8,7·10 ⁻¹⁵
TTISE26_1	2,5	242	2246400	17	2,72·10 ⁻¹⁶	8,0·10 ⁻¹⁷	0,344	1,133	0,019	2,68·10 ⁻¹⁶	7,9·10 ⁻¹⁷
TTISE26_2	2,5	242	2246400	17	1,31·10 ⁻¹⁶	4,8·10 ⁻¹⁷	0,496	1,163	0,010	1,27·10 ⁻¹⁶	4,7·10 ⁻¹⁷
TTISE1.1	2,5	248	1728000	20	2,69·10 ⁻¹⁶	8,3·10 ⁻¹⁷	0,464	0,271	0,000	2,63·10 ⁻¹⁶	8,1·10 ⁻¹⁷

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z Ø·(4D _{meas} t) ^{-0,5}	$x_{S, Li}$	$x_{0, Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TTISE1.2	2,5	248	1728000	20	1,50·10 ⁻¹⁶	5,6·10 ⁻¹⁷	0,621	0,218	0,490	1,44·10 ⁻¹⁶	5,4·10 ⁻¹⁷
TTISE1.3	2,5	248	1728000	20	3,82·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁶	0,389	0,250	0,003	3,75·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶
TTISE27_2	2,5	259	1722600	17	5,60·10 ⁻¹⁷	3,2·10 ⁻¹⁷	0,865	2,320	0,008	5,24·10 ⁻¹⁷	3,0·10 ⁻¹⁷
TTISE27_3	2,5	259	1722600	17	8,59·10 ⁻¹⁷	4,1·10 ⁻¹⁷	0,699	1,500	0,007	8,20·10 ⁻¹⁷	4,0·10 ⁻¹⁷
TTISE2.1	2,5	265	1123200	20	1,90·10 ⁻¹⁶	7,3·10 ⁻¹⁷	0,684	0,356	0,019	1,82·10 ⁻¹⁶	7,0·10 ⁻¹⁷
TTISE2.2	2,5	265	1123200	20	2,74·10 ⁻¹⁶	9,3·10 ⁻¹⁷	0,570	0,391	0,010	2,65·10 ⁻¹⁶	9,0·10 ⁻¹⁷
TTISE2.3	2,5	265	1123200	20	2,47·10 ⁻¹⁶	8,7·10 ⁻¹⁷	0,600	0,540	0,010	2,38·10 ⁻¹⁶	8,4·10 ⁻¹⁷
TTISE3.1	2,5	275	885300	20	6,42·10 ⁻¹⁷	4,4·10 ⁻¹⁷	1,327	0,324	0,159	5,61·10 ⁻¹⁷	3,9·10 ⁻¹⁷
TTISE3.2	2,5	275	885300	20	5,89·10 ⁻¹⁶	1,6·10 ⁻¹⁶	0,438	0,228	0,027	5,77·10 ⁻¹⁶	1,6·10 ⁻¹⁶
TTISE3.3	2,5	275	885300	20	2,87·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶	0,628	0,264	0,028	2,76·10 ⁻¹⁶	9,9·10 ⁻¹⁷
2.5TISE5h.1	2,5	293	18400	17	1,05·10 ⁻¹⁴	4,1·10 ⁻¹⁵	0,610	0,127	0,000	1,02·10 ⁻¹⁴	4,0·10 ⁻¹⁵
2.5TISE5h.2	2,5	293	18400	17	1,00·10 ⁻¹⁴	4,0·10 ⁻¹⁵	0,626	0,046	0,002	9,65·10 ⁻¹⁵	3,9·10 ⁻¹⁵
2.5TISE5h.3	2,5	293	18400	17	9,23·10 ⁻¹⁵	3,8·10 ⁻¹⁵	0,652	0,061	0,042	8,86·10 ⁻¹⁵	3,7·10 ⁻¹⁵
2.5TISE1d.2	2,5	293	86400	17	1,27·10 ⁻¹⁵	7,6·10 ⁻¹⁶	0,813	0,133	0,092	1,19·10 ⁻¹⁵	7,1·10 ⁻¹⁶
2.5TISE1d.3	2,5	293	86400	17	1,19·10 ⁻¹⁵	6,2·10 ⁻¹⁶	0,839	0,133	0,097	1,11·10 ⁻¹⁵	5,8·10 ⁻¹⁶
2.5TISE1db.1	2,5	293	86400	17	5,51·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵	0,390	1,054	0,105	5,41·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵
2.5TISE1db.2	2,5	293	86400	17	3,62·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,480	0,647	0,490	3,54·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵
2.5TISE1db.3	2,5	293	86400	17	2,05·10 ⁻¹⁵	9,3·10 ⁻¹⁶	0,639	1,578	0,003	1,97·10 ⁻¹⁵	8,9·10 ⁻¹⁶
2.5TISE2db.2	2,5	293	172800	20	5,98·10 ⁻¹³	1,0·10 ⁻¹³	0,031	0,828	0,008	5,98·10 ⁻¹³	1,0·10 ⁻¹³
2.5TISE2db.3	2,5	293	172800	20	7,42·10 ⁻¹³	1,2·10 ⁻¹³	0,028	0,646	0,007	7,42·10 ⁻¹³	1,2·10 ⁻¹³
2.5TISE2dc.1	2,5	293	172800	20	5,37·10 ⁻¹⁴	9,3·10 ⁻¹⁵	0,104	0,620	0,019	5,35·10 ⁻¹⁴	9,2·10 ⁻¹⁵
2.5TISE2dc.2	2,5	293	172800	20	1,48·10 ⁻¹³	2,8·10 ⁻¹⁴	0,063	0,384	0,010	1,47·10 ⁻¹³	2,8·10 ⁻¹⁴
2.5TISE2dc.3	2,5	293	172800	20	4,08·10 ⁻¹⁴	7,2·10 ⁻¹⁵	0,119	0,612	0,010	4,07·10 ⁻¹⁴	7,2·10 ⁻¹⁵

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μ m	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{meas}t)^{-0,5}$	$x_{S,Li}$	$x_{0,Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TTISE6.2	2,5	313	93600	20	1,29·10 ⁻¹²	2,2·10 ⁻¹³	0,029	0,756	0,090	1,29·10 ⁻¹²	2,2·10 ⁻¹³
TTISE6.3	2,5	313	93600	20	1,14·10 ⁻¹²	1,8·10 ⁻¹³	0,031	0,491	0,003	1,14·10 ⁻¹²	1,8·10 ⁻¹³
TTISE7.1	2,5	323	22500	20	5,85·10 ⁻¹³	8,3·10 ⁻¹⁴	0,087	0,767	0,008	5,84·10 ⁻¹³	8,3·10 ⁻¹⁴
TTISE7.2	2,5	323	22500	20	9,53·10 ⁻¹³	1,2·10 ⁻¹³	0,068	0,689	0,007	9,52·10 ⁻¹³	1,2·10 ⁻¹³
TTISE7.3	2,5	323	22500	20	1,74·10 ⁻¹²	2,2·10 ⁻¹³	0,051	0,657	0,019	1,73·10 ⁻¹²	2,2·10 ⁻¹³
TTISE22_2	10	242	960300	17	1,83·10 ⁻¹⁶	8,4·10 ⁻¹⁷	0,641	0,533	0,008	1,76·10 ⁻¹⁶	8,1·10 ⁻¹⁷
TTISE22_3	10	242	960300	17	2,13·10 ⁻¹⁶	9,1·10 ⁻¹⁷	0,594	0,550	0,002	2,06·10 ⁻¹⁶	8,7·10 ⁻¹⁷
TTISE22_4	10	242	960300	17	8,77·10 ⁻¹⁶	2,8·10 ⁻¹⁶	0,293	0,793	0,077	8,68·10 ⁻¹⁶	2,8·10 ⁻¹⁶
TTISE22_6	10	242	960300	17	5,37·10 ⁻¹⁶	1,7·10 ⁻¹⁶	0,374	0,886	0,058	5,28·10 ⁻¹⁶	1,7·10 ⁻¹⁶
TTISE41_3	10	258	857700	17	4,53·10 ⁻¹⁷	3,8·10 ⁻¹⁷	1,363	0,120	0,090	3,94·10 ⁻¹⁷	3,3·10 ⁻¹⁷
TTISE41_5	10	258	857700	17	6,46·10 ⁻¹⁷	4,8·10 ⁻¹⁷	1,142	0,109	0,003	5,81·10 ⁻¹⁷	4,4·10 ⁻¹⁷
TTISE23_1	10	259	518400	17	3,36·10 ⁻¹⁶	1,4·10 ⁻¹⁶	0,644	0,430	0,000	3,23·10 ⁻¹⁶	1,4·10 ⁻¹⁶
TTISE23_3	10	259	518400	17	1,21·10 ⁻¹⁵	3,3·10 ⁻¹⁶	0,339	0,800	0,020	1,20·10 ⁻¹⁵	3,3·10 ⁻¹⁶
TTISE43_1	10	288	272400	17	5,49·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,220	0,989	0,000	5,46·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
TTISE43_3	10	288	272400	17	2,16·10 ⁻¹⁵	5,7·10 ⁻¹⁶	0,351	0,648	0,000	2,12·10 ⁻¹⁵	5,6·10 ⁻¹⁶
TTISE43_6	10	288	272400	17	8,33·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵	0,178	0,884	0,000	8,29·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
TTISE25_1	10	289	518400	17	9,30·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	0,122	0,600	0,000	9,27·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵
TTISE25_2	10	289	518400	17	2,23·10 ⁻¹⁴	4,1·10 ⁻¹⁵	0,079	0,600	0,030	2,23·10 ⁻¹⁴	4,1·10 ⁻¹⁵
TTISE25_3	10	289	518400	17	2,77·10 ⁻¹⁴	4,5·10 ⁻¹⁵	0,071	0,600	0,040	2,76·10 ⁻¹⁴	4,5·10 ⁻¹⁵
TTISE25_4	10	289	518400	17	2,12·10 ⁻¹⁴	4,3·10 ⁻¹⁵	0,081	0,667	0,010	2,11·10 ⁻¹⁴	4,3·10 ⁻¹⁵
10TISE4ha.2	10	293	14400	20	4,16·10 ⁻¹⁵	2,8·10 ⁻¹⁵	1,292	0,969	0,000	3,66·10 ⁻¹⁵	2,5·10 ⁻¹⁵
10TISE4ha.3	10	293	14400	20	1,91·10 ⁻¹⁴	7,0·10 ⁻¹⁵	0,603	1,898	0,003	1,84·10 ⁻¹⁴	6,8·10 ⁻¹⁵
10TISE4ha.4	10	293	14400	20	7,45·10 ⁻¹⁵	3,8·10 ⁻¹⁵	0,965	0,677	0,008	6,88·10 ⁻¹⁵	3,5·10 ⁻¹⁵
10TISE1da.1	10	293	86400	20	7,50·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,393	0,222	0,007	7,37·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵
10TISE1da.2	10	293	86400	20	9,52·10 ⁻¹⁵	2,2·10 ⁻¹⁵	0,349	0,318	0,019	9,39·10 ⁻¹⁵	2,2·10 ⁻¹⁵

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
10TISE1da_3	10	293	86400	20	$5,84 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	0,445	0,022	0,000	$5,71 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
TTISE44_1	10	303	99000	17	$1,93 \cdot 10^{-15}$	$7,7 \cdot 10^{-16}$	0,614	0,769	0,003	$1,86 \cdot 10^{-15}$	$7,4 \cdot 10^{-16}$
TTISE44_2	10	303	99000	17	$2,19 \cdot 10^{-15}$	$8,3 \cdot 10^{-16}$	0,577	0,892	0,008	$2,12 \cdot 10^{-15}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$
TTISE44_3	10	303	99000	17	$1,57 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-16}$	0,682	0,877	0,007	$1,50 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$
TTISE44_4	10	303	99000	17	$1,78 \cdot 10^{-15}$	$7,4 \cdot 10^{-16}$	0,640	1,679	0,019	$1,71 \cdot 10^{-15}$	$7,1 \cdot 10^{-16}$
TTISE44_7	10	303	99000	17	$1,74 \cdot 10^{-15}$	$7,2 \cdot 10^{-16}$	0,648	1,220	0,010	$1,67 \cdot 10^{-15}$	$7,0 \cdot 10^{-16}$
TTISE46_2	10	323	7200	17	$3,95 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	0,504	0,700	0,010	$3,84 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-14}$
TTISE46_3	10	323	7200	17	$1,04 \cdot 10^{-14}$	$6,2 \cdot 10^{-15}$	0,983	0,506	0,159	$9,56 \cdot 10^{-15}$	$5,8 \cdot 10^{-15}$

Tabelle Anhang 3: Kenndaten der Experimente und erhaltenen Diffusionskoeffizienten für die Li-Interkalation in TTe₂

Versuchs- und Profilname	c_{BolLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z Ø·(4D _{meas} t) ^{-0,5}	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{0,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TTe50_2	0,8	242	2246400	17	2,92·10 ⁻¹⁷	3,8·10 ⁻¹⁷	1,050	n.b.	n.b.	2,66·10 ⁻¹⁷	3,5·10 ⁻¹⁷
TTe2d.6	0,8	294	1,77000	17	2,09·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵	0,441	1,351	0,049	2,05·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
TTe5d.2	0,8	294	425400	17	2,52·10 ⁻¹⁶	2,5·10 ⁻¹⁶	0,821	0,624	0,004	2,37·10 ⁻¹⁶	2,3·10 ⁻¹⁶
TTe5d.3	0,8	294	425400	17	1,51·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶	1,062	0,265	0,006	1,37·10 ⁻¹⁶	1,7·10 ⁻¹⁶
TTe6d.1	0,8	294	518400	17	4,06·10 ⁻¹⁶	3,1·10 ⁻¹⁶	0,586	0,246	0,005	3,92·10 ⁻¹⁶	3,0·10 ⁻¹⁶
TTe6d.2	0,8	294	518400	17	2,01·10 ⁻¹⁶	2,1·10 ⁻¹⁶	0,833	0,057	0,013	1,89·10 ⁻¹⁶	2,0·10 ⁻¹⁶
TTe54_3	0,8	303	263100	17	1,22·10 ⁻¹⁶	2,2·10 ⁻¹⁶	1,503	0,187	0,004	1,03·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶
TTe54_4	0,8	303	263100	17	1,00·10 ⁻¹⁵	6,4·10 ⁻¹⁶	0,524	1,535	0,132	9,72·10 ⁻¹⁶	6,2·10 ⁻¹⁶
TTe54_5	0,8	303	263100	17	5,65·10 ⁻¹⁶	4,8·10 ⁻¹⁶	0,697	7,202	0,248	5,39·10 ⁻¹⁶	4,6·10 ⁻¹⁶
TTe8.1	1,6	247	2679900	20	9,02·10 ⁻¹⁷	6,2·10 ⁻¹⁷	0,643	0,212	0,009	8,66·10 ⁻¹⁷	5,9·10 ⁻¹⁷
TTe8.2	1,6	247	2679900	20	4,22·10 ⁻¹⁷	4,1·10 ⁻¹⁷	0,941	0,171	0,001	3,91·10 ⁻¹⁷	3,8·10 ⁻¹⁷
TTe8.3	1,6	247	2679900	20	1,40·10 ⁻¹⁶	8,0·10 ⁻¹⁷	0,517	0,151	0,004	1,36·10 ⁻¹⁶	7,8·10 ⁻¹⁷
TTe9.1	1,6	263	1742400	20	4,54·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶	0,356	0,089	0,009	4,47·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶
TTe9.2	1,6	263	1742400	20	4,35·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶	0,363	0,034	0,011	4,28·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶
TTe9.3	1,6	263	1742400	20	7,81·10 ⁻¹⁷	7,2·10 ⁻¹⁷	0,857	0,068	0,005	7,32·10 ⁻¹⁷	6,8·10 ⁻¹⁷
TTe9.4	1,6	263	1742400	20	1,14·10 ⁻¹⁶	8,5·10 ⁻¹⁷	0,708	0,225	0,008	1,09·10 ⁻¹⁶	8,1·10 ⁻¹⁷
TTe10.2	1,6	273	1044000	20	1,64·10 ⁻¹⁶	1,3·10 ⁻¹⁶	0,763	0,147	0,016	1,56·10 ⁻¹⁶	1,2·10 ⁻¹⁶
TTe10.3	1,6	273	1044000	20	1,13·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁶	0,920	0,331	0,011	1,05·10 ⁻¹⁶	9,9·10 ⁻¹⁷
TTe35a_1	1,6	273	1017300	17	1,07·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁶	0,814	0,281	0,100	1,01·10 ⁻¹⁶	9,9·10 ⁻¹⁷
TTe35b_2_1	1,6	273	1017300	17	1,80·10 ⁻¹⁶	1,4·10 ⁻¹⁶	0,628	0,281	0,101	1,73·10 ⁻¹⁶	1,3·10 ⁻¹⁶
TTe11.1	1,6	288	604800	20	1,43·10 ⁻¹⁵	5,5·10 ⁻¹⁶	0,340	0,293	0,008	1,41·10 ⁻¹⁵	5,4·10 ⁻¹⁶
TTe11.2	1,6	288	604800	20	2,17·10 ⁻¹⁵	7,3·10 ⁻¹⁶	0,276	0,096	0,003	2,15·10 ⁻¹⁵	7,3·10 ⁻¹⁶
TTe11.3	1,6	288	604800	20	3,95·10 ⁻¹⁶	2,7·10 ⁻¹⁶	0,647	0,346	0,013	3,79·10 ⁻¹⁶	2,6·10 ⁻¹⁶
TTe34_2	1,6	288	760200	17	2,63·10 ⁻¹⁵	9,0·10 ⁻¹⁶	0,190	0,281	0,100	2,61·10 ⁻¹⁵	8,9·10 ⁻¹⁶
1.6TTe2da.2	1,6	293	172800	17	1,04·10 ⁻¹⁵	8,0·10 ⁻¹⁶	0,635	0,600	0,010	9,98·10 ⁻¹⁶	7,7·10 ⁻¹⁶
1.6TTe2da.3	1,6	293	172800	17	9,56·10 ⁻¹⁵	2,9·10 ⁻¹⁵	0,209	0,600	0,012	9,50·10 ⁻¹⁵	2,8·10 ⁻¹⁵

Versuchs- und Profilname	c_{BoLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\Phi \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{0,5}$	$x_{S,Li}$	$x_{0,Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
1.6TITE2db.1	1,6	293	172800	17	$2,74 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	0,391	0,678	0,022	$2,69 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE2db.2	1,6	293	172800	17	$4,84 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	0,294	0,363	0,039	$4,79 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE2db.3	1,6	293	172800	17	$7,62 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	0,234	0,799	0,071	$7,56 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE4d.4	1,6	293	345600	17	$6,86 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	0,175	0,353	0,058	$6,83 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE4ad.2	1,6	293	345600	17	$2,44 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	0,293	0,327	0,019	$2,41 \cdot 10^{-15}$	$9,9 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE4ad.3	1,6	293	345600	17	$1,28 \cdot 10^{-15}$	$6,5 \cdot 10^{-16}$	0,404	0,397	0,022	$1,25 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE4db.1	1,6	293	345600	17	$7,95 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$	0,162	0,448	0,074	$7,92 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE4db.2	1,6	293	345600	17	$1,37 \cdot 10^{-15}$	$9,9 \cdot 10^{-16}$	0,391	0,571	0,029	$1,35 \cdot 10^{-15}$	$9,8 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE4db.3	1,6	293	345600	17	$1,78 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$	0,108	0,547	0,053	$1,78 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE4dc.1	1,6	293	345600	17	$1,25 \cdot 10^{-15}$	$6,6 \cdot 10^{-16}$	0,409	0,500	0,174	$1,23 \cdot 10^{-15}$	$6,5 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE4dc.2	1,6	293	345600	17	$9,82 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-15}$	0,146	0,755	0,101	$9,79 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE4dd.1	1,6	293	345600	17	$3,31 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	0,251	0,337	0,015	$3,28 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE4dd.2	1,6	293	345600	17	$1,21 \cdot 10^{-15}$	$9,7 \cdot 10^{-16}$	0,416	0,400	0,044	$1,18 \cdot 10^{-15}$	$9,5 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE4dd.3	1,6	293	345600	17	$4,10 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$	0,226	0,602	0,017	$4,07 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE6da.1	1,6	293	523200	17	$3,00 \cdot 10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-15}$	0,068	0,331	0,000	$3,00 \cdot 10^{-14}$	$5,7 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE6da.2	1,6	293	523200	17	$3,53 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	0,063	0,249	0,016	$3,53 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
1.6TITE1d.1	1,6	296	86400	17	$5,67 \cdot 10^{-16}$	$8,2 \cdot 10^{-16}$	1,214	0,371	0,002	$5,05 \cdot 10^{-16}$	$7,3 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE2d.1	1,6	296	172800	17	$1,39 \cdot 10^{-15}$	$9,3 \cdot 10^{-16}$	0,549	0,212	0,006	$1,34 \cdot 10^{-15}$	$9,0 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE2d.2	1,6	296	172800	17	$1,08 \cdot 10^{-15}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$	0,624	0,184	0,012	$1,03 \cdot 10^{-15}$	$7,8 \cdot 10^{-16}$
1.6TITE2d.3	1,6	296	172800	17	$2,98 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	0,375	0,195	-0,003	$2,93 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE3d.1	1,6	296	259200	17	$9,23 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	0,174	0,308	0,019	$9,19 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE3d.2	1,6	296	259200	17	$1,59 \cdot 10^{-15}$	$3,7 \cdot 10^{-15}$	0,132	0,372	0,010	$1,59 \cdot 10^{-14}$	$3,7 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE3d.3	1,6	296	259200	17	$9,29 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	0,173	0,276	0,021	$9,25 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE5d.1	1,6	296	432000	17	$1,26 \cdot 10^{-14}$	$2,8 \cdot 10^{-15}$	0,115	0,320	0,063	$1,25 \cdot 10^{-14}$	$2,8 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE5d.3	1,6	296	432000	17	$1,43 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-15}$	0,108	0,296	0,012	$1,43 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE8d.1	1,6	296	689700	17	$4,60 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	0,151	0,156	0,010	$4,58 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
1.6TITE8d.2	1,6	296	689700	17	$1,81 \cdot 10^{-14}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$	0,076	0,314	0,012	$1,81 \cdot 10^{-14}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$

Versuchs- und Profilname	c_{BolLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z Ø·(4D _{meas} t) ^{-0,5}	$x_{S,Li}$	$x_{0,Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
1.6TTTE8d.3	1,6	296	689700	17	2,63·10 ⁻¹⁵	9,1·10 ⁻¹⁶	0,200	0,280	0,100	2,61·10 ⁻¹⁵	9,0·10 ⁻¹⁶
TTTTE13.1	1,6	303	259200	20	4,70·10 ⁻¹⁴	1,1·10 ⁻¹⁴	0,091	0,529	0,025	4,69·10 ⁻¹⁴	1,1·10 ⁻¹⁴
TTTTE13.2	1,6	303	259200	20	5,35·10 ⁻¹⁴	1,3·10 ⁻¹⁴	0,085	0,537	0,020	5,34·10 ⁻¹⁴	1,3·10 ⁻¹⁴
TTTTE13.3	1,6	303	259200	20	2,31·10 ⁻¹⁴	4,9·10 ⁻¹⁵	0,129	0,558	0,077	2,30·10 ⁻¹⁴	4,8·10 ⁻¹⁵
TTTTE16_3	1,6	303	86400	17	4,61·10 ⁻¹⁴	7,3·10 ⁻¹⁶	1,347	0,282	0,101	4,02·10 ⁻¹⁶	6,5·10 ⁻¹⁶
TTTTE16_5	1,6	303	86400	17	6,02·10 ⁻¹⁶	8,4·10 ⁻¹⁶	1,179	0,282	0,102	5,39·10 ⁻¹⁶	7,6·10 ⁻¹⁶
TTTTE17_1	1,6	313	86400	17	5,65·10 ⁻¹⁵	3,1·10 ⁻¹⁵	0,385	0,283	0,102	5,56·10 ⁻¹⁵	3,0·10 ⁻¹⁵
TTTTE17_2	1,6	313	86400	17	5,80·10 ⁻¹⁵	2,8·10 ⁻¹⁵	0,380	0,283	0,102	5,70·10 ⁻¹⁵	2,8·10 ⁻¹⁵
TTTTE39_1_1	1,6	323	18000	17	2,63·10 ⁻¹⁵	3,9·10 ⁻¹⁵	1,236	0,281	0,100	2,33·10 ⁻¹⁵	3,5·10 ⁻¹⁵
TTTTE39_1_5	1,6	323	18000	17	2,63·10 ⁻¹⁵	3,9·10 ⁻¹⁵	1,236	0,281	0,100	2,33·10 ⁻¹⁵	3,5·10 ⁻¹⁵
TTTTE39_2_1	1,6	323	18000	17	2,63·10 ⁻¹⁵	3,9·10 ⁻¹⁵	1,236	0,281	0,100	2,33·10 ⁻¹⁵	3,5·10 ⁻¹⁵
TTTTE18_3_1	1,6	323	86400	17	3,21·10 ⁻¹⁶	6,1·10 ⁻¹⁶	1,615	0,283	0,102	2,67·10 ⁻¹⁶	5,2·10 ⁻¹⁶
TTTTE18_3_2	1,6	323	86400	17	5,14·10 ⁻¹⁶	7,8·10 ⁻¹⁶	1,276	0,283	0,102	4,53·10 ⁻¹⁶	6,9·10 ⁻¹⁶
TTTTE18_3	1,6	323	86400	17	5,27·10 ⁻¹⁶	7,9·10 ⁻¹⁶	1,260	0,283	0,103	4,66·10 ⁻¹⁶	7,1·10 ⁻¹⁶
TTTTE1.1	2,5	248	1728000	17	1,62·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁶	0,508	0,209	0,039	1,58·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁶
TTTTE1.2	2,5	248	1728000	17	3,02·10 ⁻¹⁶	1,8·10 ⁻¹⁶	0,372	0,243	0,000	2,97·10 ⁻¹⁶	1,7·10 ⁻¹⁶
TTTTE1.3	2,5	248	1728000	17	2,87·10 ⁻¹⁶	1,5·10 ⁻¹⁶	0,382	0,616	0,035	2,82·10 ⁻¹⁶	1,5·10 ⁻¹⁶
TTTTE2.1	2,5	265	1123200	17	4,42·10 ⁻¹⁶	2,2·10 ⁻¹⁶	0,381	0,058	0,002	4,35·10 ⁻¹⁶	2,2·10 ⁻¹⁶
TTTTE2.2	2,5	265	1123200	17	8,82·10 ⁻¹⁶	3,4·10 ⁻¹⁶	0,270	0,128	0,006	8,74·10 ⁻¹⁶	3,3·10 ⁻¹⁶
TTTTE2.4	2,5	265	1123200	17	7,69·10 ⁻¹⁶	3,1·10 ⁻¹⁶	0,289	0,125	0,007	7,61·10 ⁻¹⁶	3,1·10 ⁻¹⁶
TTTTE3.1	2,5	275	885300	17	2,90·10 ⁻¹⁶	1,9·10 ⁻¹⁶	0,530	3,383	0,079	2,82·10 ⁻¹⁶	1,8·10 ⁻¹⁶
TTTTE3.2	2,5	275	885300	17	2,03·10 ⁻¹⁶	1,6·10 ⁻¹⁶	0,634	2,854	0,118	1,95·10 ⁻¹⁶	1,5·10 ⁻¹⁶
TTTTE3.3	2,5	275	885300	17	5,90·10 ⁻¹⁶	2,8·10 ⁻¹⁶	0,372	5,329	0,021	5,81·10 ⁻¹⁶	2,8·10 ⁻¹⁶
2.5TTTE4db.1	2,5	293	345600	17	6,32·10 ⁻¹⁴	1,2·10 ⁻¹⁴	0,058	0,932	0,004	6,32·10 ⁻¹⁴	1,2·10 ⁻¹⁴
2.5TTTE4db.2	2,5	293	345600	17	1,87·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,335	0,353	0,093	1,84·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
2.5TTTE6db	2,5	293	523200	17	4,75·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵	0,170	0,223	0,000	4,73·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵
2.5TTTE6dc.1	2,5	293	523200	17	1,00·10 ⁻¹³	3,6·10 ⁻¹⁴	0,037	1,386	0,087	1,00·10 ⁻¹³	3,6·10 ⁻¹⁴

Versuchs- und Profilname	c_{BuLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z Ø·(4D _{meas} t) ^{-0,5}	$x_{S,Li}$	$x_{0,Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
2.5TITE6dc.2	2,5	293	523200	17	7,36·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴	0,043	1,388	0,105	7,35·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴
2.5TITE6dc.3	2,5	293	523200	17	2,49·10 ⁻¹⁴	5,2·10 ⁻¹⁵	0,074	1,200	0,488	2,49·10 ⁻¹⁴	5,2·10 ⁻¹⁵
2.5TITE1da_1	2,5	294	86400	15	1,05·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵	0,788	0,510	0,002	9,91·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁵
2.5TITE1da_2	2,5	294	86400	15	2,72·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,489	0,500	0,006	2,65·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
2.5TITE1da_3	2,5	294	86400	15	9,32·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁵	0,836	0,600	0,007	8,75·10 ⁻¹⁶	9,9·10 ⁻¹⁶
2.5TITE2d.1	2,5	295	172800	20	3,22·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	0,424	0,468	0,008	3,16·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵
2.5TITE2d.2	2,5	295	172800	20	1,77·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵	0,572	0,664	0,004	1,71·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵
2.5TITE2d.3	2,5	295	172800	20	6,91·10 ⁻¹⁶	6,5·10 ⁻¹⁶	0,915	0,301	0,001	6,42·10 ⁻¹⁶	6,1·10 ⁻¹⁶
TTITE5.1	2,5	303	253800	20	2,07·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁵	0,138	1,460	0,238	2,06·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁵
TTITE5.2	2,5	303	253800	20	1,44·10 ⁻¹⁵	9,7·10 ⁻¹⁶	0,523	1,275	0,671	1,40·10 ⁻¹⁵	9,4·10 ⁻¹⁶
TTITE5.4	2,5	303	253800	20	1,60·10 ⁻¹⁴	3,7·10 ⁻¹⁵	0,157	1,140	0,688	1,59·10 ⁻¹⁴	3,6·10 ⁻¹⁵
TTITE6.1	2,5	313	93600	20	4,40·10 ⁻¹⁴	9,7·10 ⁻¹⁵	0,156	0,806	0,000	4,38·10 ⁻¹⁴	9,6·10 ⁻¹⁵
TTITE6.2	2,5	313	93600	20	5,00·10 ⁻¹⁴	1,1·10 ⁻¹⁴	0,146	0,723	0,000	4,98·10 ⁻¹⁴	1,1·10 ⁻¹⁴
TTITE6.3	2,5	313	93600	20	2,75·10 ⁻¹⁴	6,9·10 ⁻¹⁵	0,197	0,774	0,000	2,73·10 ⁻¹⁴	6,9·10 ⁻¹⁵
TTITE48_1	5	294	259200	10	1,27·10 ⁻¹⁶	2,3·10 ⁻¹⁶	0,871	2,225	0,081	1,19·10 ⁻¹⁶	2,1·10 ⁻¹⁶
TTITE48_3	5	294	259200	10	9,84·10 ⁻¹⁷	2,0·10 ⁻¹⁶	0,990	2,000	0,178	9,06·10 ⁻¹⁷	1,8·10 ⁻¹⁶
TTITE48_5	5	294	259200	10	1,62·10 ⁻¹⁶	2,6·10 ⁻¹⁶	0,772	1,893	0,170	1,53·10 ⁻¹⁶	2,5·10 ⁻¹⁶
TTITE48_6	5	294	259200	10	4,02·10 ⁻¹⁶	4,1·10 ⁻¹⁶	0,490	0,403	0,013	3,92·10 ⁻¹⁶	4,0·10 ⁻¹⁶
TTITE49_1	5	294	432000	10	1,33·10 ⁻¹⁵	7,5·10 ⁻¹⁶	0,208	1,230	0,023	1,32·10 ⁻¹⁵	7,4·10 ⁻¹⁶
TTITE49_3	5	294	432000	10	3,98·10 ⁻¹⁷	9,6·10 ⁻¹⁷	1,206	1,983	0,047	3,55·10 ⁻¹⁷	8,7·10 ⁻¹⁷
TTITE57	5	294	604800	10	8,47·10 ⁻¹⁷	1,2·10 ⁻¹⁶	0,699	1,927	0,005	8,08·10 ⁻¹⁷	1,1·10 ⁻¹⁶
TTITE22_1	10	242	960300	17	3,14·10 ⁻¹⁷	5,8·10 ⁻¹⁷	0,910	0,816	0,005	2,92·10 ⁻¹⁷	5,4·10 ⁻¹⁷
TTITE41	10	258	857700	10	5,17·10 ⁻¹⁷	7,9·10 ⁻¹⁷	0,751	0,816	0,005	4,91·10 ⁻¹⁷	7,5·10 ⁻¹⁷
TTITE42_1	10	273	1728000	10	3,14·10 ⁻¹⁷	4,4·10 ⁻¹⁷	0,679	0,816	0,005	3,00·10 ⁻¹⁷	4,2·10 ⁻¹⁷
TTITE42_2	10	273	1728000	10	9,27·10 ⁻¹⁷	7,6·10 ⁻¹⁷	0,395	0,816	0,005	9,11·10 ⁻¹⁷	7,5·10 ⁻¹⁷
TTITE42_3	10	273	1728000	10	1,55·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶	0,306	0,816	0,005	1,53·10 ⁻¹⁶	9,9·10 ⁻¹⁷
TTITE42_4	10	273	1728000	10	3,98·10 ⁻¹⁷	4,9·10 ⁻¹⁷	0,603	0,816	0,005	3,84·10 ⁻¹⁷	4,7·10 ⁻¹⁷

Versuchs- und Profilname	c_{BuLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}} t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{0,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TTITE42_5	10	273	1728000	10	$5,38 \cdot 10^{-17}$	$5,8 \cdot 10^{-17}$	0,519	0,816	0,005	$5,23 \cdot 10^{-17}$	$5,6 \cdot 10^{-17}$
TTITE42_6	10	273	1728000	10	$1,87 \cdot 10^{-17}$	$3,3 \cdot 10^{-17}$	0,879	0,816	0,005	$1,75 \cdot 10^{-17}$	$3,1 \cdot 10^{-17}$
TTITE25	10	289	88200	10	$1,58 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	0,423	0,816	0,005	$1,55 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
10TTITE4h.1	10	293	14400	10	$7,90 \cdot 10^{-15}$	$7,6 \cdot 10^{-15}$	0,797	0,074	0,007	$7,46 \cdot 10^{-15}$	$7,2 \cdot 10^{-15}$
10TTITE4h.2	10	293	14400	17	$3,36 \cdot 10^{-15}$	$4,9 \cdot 10^{-15}$	1,222	0,162	0,006	$2,99 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$
10TTITE4h.3	10	293	14400	17	$1,41 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	0,596	0,097	0,004	$1,36 \cdot 10^{-14}$	$9,7 \cdot 10^{-15}$
10TTITE1d.2	10	293	86400	17	$4,57 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	0,428	0,237	0,004	$4,48 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$
10TTITE1d.3	10	293	86400	17	$1,67 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	0,708	0,816	0,005	$1,59 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
TTITE47_1	10	294	86400	10	$3,30 \cdot 10^{-16}$	$6,2 \cdot 10^{-16}$	0,936	0,816	0,005	$3,06 \cdot 10^{-16}$	$5,8 \cdot 10^{-16}$
TTITE47_2	10	294	86400	10	$1,75 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	0,407	0,816	0,005	$1,72 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$
TTITE47_3	10	294	86400	10	$5,13 \cdot 10^{-16}$	$7,8 \cdot 10^{-16}$	0,751	0,816	0,005	$4,87 \cdot 10^{-16}$	$7,4 \cdot 10^{-16}$
TTITE47_4	10	294	86400	10	$2,21 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	0,362	0,816	0,005	$2,18 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
TTITE47_5	10	294	86400	10	$1,95 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	0,385	0,816	0,005	$1,92 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$
TTITE44	10	303	99000	10	$4,00 \cdot 10^{-16}$	$6,5 \cdot 10^{-16}$	0,793	0,816	0,005	$3,79 \cdot 10^{-16}$	$6,1 \cdot 10^{-16}$
TTITE46_1	10	323	7200	10	$3,81 \cdot 10^{-15}$	$7,3 \cdot 10^{-15}$	0,956	0,816	0,005	$3,51 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-15}$

Tabelle Anhang 4: Kenndaten der Experimente und erhaltenen Diffusionskoeffizienten für die Li-Interkalation in $\text{TlS}_{2-y}\text{Se}_y$ bei Raumtemperatur

Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{0,\text{Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
1.6MK2_1d_1	1,6	294	86400	15	1,88·10 ⁻¹⁴	5,8·10 ⁻¹⁵	0,186	n.b.	0,018	1,87·10 ⁻¹⁴	5,7·10 ⁻¹⁵
1.6MK2_1d_2	1,6	294	86400	15	1,23·10 ⁻¹⁴	4,4·10 ⁻¹⁵	0,230	n.b.	0,000	1,22·10 ⁻¹⁴	4,4·10 ⁻¹⁵
1.6MK2_3d	1,6	294	259500	15	4,76·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	0,213	1,511	0,000	4,73·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵
1.6MK2_4d_2	1,6	294	345600	15	9,19·10 ⁻¹⁶	5,5·10 ⁻¹⁶	0,421	0,322	0,000	8,97·10 ⁻¹⁶	5,4·10 ⁻¹⁶
1.6MK2_2d_1	1,6	295	193200	15	1,65·10 ⁻¹⁵	9,7·10 ⁻¹⁶	0,420	1,372	0,000	1,61·10 ⁻¹⁵	9,5·10 ⁻¹⁶
1.6MK3_2d_2	1,6	294	172800	15	5,88·10 ⁻¹⁵	2,9·10 ⁻¹⁵	0,235	0,000	0,000	5,83·10 ⁻¹⁵	2,8·10 ⁻¹⁵
1.6MK3_1d_3	1,6	295	78000	15	2,57·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,529	0,000	0,000	2,48·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
1.6MK3_1d_8	1,6	295	78000	15	3,75·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵	0,438	0,000	0,000	3,65·10 ⁻¹⁵	2,2·10 ⁻¹⁵
1.6MK3_1d_9	1,6	295	78000	15	2,60·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,527	0,000	0,000	2,50·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
1.6MK3_3d_1	1,6	296	255600	15	1,39·10 ⁻¹⁴	3,4·10 ⁻¹⁵	0,126	0,000	0,000	1,39·10 ⁻¹⁴	3,4·10 ⁻¹⁵
1.6MK3_3d_2	1,6	296	255600	15	1,77·10 ⁻¹⁴	6,4·10 ⁻¹⁵	0,112	0,000	0,000	1,76·10 ⁻¹⁴	6,4·10 ⁻¹⁵
1.6MK3_3d_5	1,6	296	255600	15	3,54·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵	0,249	0,000	0,000	3,51·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK3_3d_6	1,6	296	255600	15	5,99·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,192	0,000	0,000	5,95·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_1d_1	1,6	294	86400	15	1,30·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁵	0,224	1,391	0,000	1,29·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_1d_3	1,6	294	86400	15	1,17·10 ⁻¹⁴	4,7·10 ⁻¹⁵	0,236	2,141	0,030	1,16·10 ⁻¹⁴	4,7·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_1d_4	1,6	294	86400	15	4,42·10 ⁻¹⁵	2,4·10 ⁻¹⁵	0,384	2,380	0,156	4,33·10 ⁻¹⁵	2,4·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_1d_5	1,6	294	86400	15	1,36·10 ⁻¹⁴	5,0·10 ⁻¹⁵	0,219	1,712	0,094	1,35·10 ⁻¹⁴	4,9·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_1d_6	1,6	294	86400	15	7,17·10 ⁻¹⁵	3,2·10 ⁻¹⁵	0,301	1,764	0,000	7,08·10 ⁻¹⁵	3,2·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_2d	1,6	294	172800	15	1,29·10 ⁻¹⁴	3,4·10 ⁻¹⁵	0,159	4,200	0,000	1,28·10 ⁻¹⁴	3,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_3d_1	1,6	294	259500	15	8,97·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵	0,155	2,276	0,000	8,93·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_3d_2	1,6	294	259500	15	5,97·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵	0,191	1,900	0,000	5,93·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_4d_1	1,6	294	345600	15	3,56·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,214	1,689	0,000	3,53·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
1.6MK4_4d_2	1,6	294	345600	15	3,55·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,214	1,450	0,000	3,53·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵

Versuchs- und Profilname	c_{BuLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{S, \text{Li}}$	$x_{0, \text{Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
1.6MK4_4d_3	1,6	294	345600	15	5,10·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,179	1,200	0,000	5,07·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.1d_3	1,6	294	86400	15	2,90·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,474	0,470	n.b.	2,81·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.1d_5	1,6	294	86400	15	1,87·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵	0,590	0,460	n.b.	1,79·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.1d_7	1,6	294	86400	15	4,41·10 ⁻¹⁵	2,4·10 ⁻¹⁵	0,384	0,430	n.b.	4,32·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_1	1,6	294	172800	15	9,34·10 ⁻¹⁵	2,9·10 ⁻¹⁵	0,187	1,000	n.b.	9,29·10 ⁻¹⁵	2,9·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_2	1,6	294	172800	15	5,29·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,248	1,000	n.b.	5,24·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_3	1,6	294	172800	15	5,87·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵	0,235	1,200	n.b.	5,83·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_4	1,6	294	172800	15	1,77·10 ⁻¹⁴	4,4·10 ⁻¹⁵	0,136	1,100	n.b.	1,77·10 ⁻¹⁴	4,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.3d_1	1,6	294	259500	15	7,04·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵	0,176	1,800	n.b.	7,00·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_4d	1,6	294	345600	15	3,61·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,212	1,914	0,000	3,59·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_1d_1	1,6	294	78000	15	2,07·10 ⁻¹⁵	1,7·10 ⁻¹⁵	0,590	2,657	0,000	1,98·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_1d_2	1,6	294	78000	15	8,46·10 ⁻¹⁵	3,5·10 ⁻¹⁵	0,292	2,611	0,000	8,36·10 ⁻¹⁵	3,5·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_1d_3	1,6	294	78000	15	1,20·10 ⁻¹⁴	4,4·10 ⁻¹⁵	0,245	1,879	0,000	1,19·10 ⁻¹⁴	4,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_1d_4	1,6	294	78000	15	9,20·10 ⁻¹⁵	3,7·10 ⁻¹⁵	0,280	1,856	0,000	9,09·10 ⁻¹⁵	3,7·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_2d_1	1,6	294	172800	15	3,28·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵	0,315	1,441	0,000	3,23·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_2d_2	1,6	294	172800	15	5,40·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵	0,246	4,576	0,000	5,35·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_2d_3	1,6	294	172800	15	2,89·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵	0,336	1,660	0,000	2,84·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_2d_4	1,6	294	172800	15	3,42·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵	0,309	1,544	0,000	3,37·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_2d_5	1,6	294	172800	15	4,15·10 ⁻¹⁵	1,7·10 ⁻¹⁵	0,280	1,506	0,000	4,10·10 ⁻¹⁵	1,7·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_3d_1	1,6	296	255600	15	1,72·10 ⁻¹⁵	8,7·10 ⁻¹⁶	0,357	1,449	0,123	1,69·10 ⁻¹⁵	8,5·10 ⁻¹⁶
1.6MK6_3d_2	1,6	296	255600	15	9,30·10 ⁻¹⁶	6,2·10 ⁻¹⁶	0,486	1,384	0,040	9,01·10 ⁻¹⁶	6,0·10 ⁻¹⁶
1.6MK6_3d_3	1,6	296	255600	15	2,92·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,275	1,601	0,318	2,89·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
1.6MK6_3d_4	1,6	296	255600	15	2,86·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵	0,277	2,448	0,000	2,83·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵

Versuchs- und Profilname	c_{BuLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{S, Li}$	$x_{0, Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
1.6MK7_3d_1	1,6	294	259500	15	$3,47 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	0,250	0,923	0,000	$3,44 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
1.6MK7_3d_2	1,6	294	259500	15	$2,00 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	0,329	0,897	0,000	$1,97 \cdot 10^{-15}$	$9,9 \cdot 10^{-16}$
1.6MK7_4d_1	1,6	294	345600	15	$3,63 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	0,212	1,996	0,000	$3,60 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
1.6MK7_4d_2	1,6	294	345600	15	$3,56 \cdot 10^{-14}$	$6,1 \cdot 10^{-15}$	0,068	1,534	0,000	$3,55 \cdot 10^{-14}$	$6,1 \cdot 10^{-15}$
1.6MK7_1d_2	1,6	294	86400	15	$3,91 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$	0,408	2,415	0,019	$3,82 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$
1.6MK7_2d_1	1,6	295	193200	15	$5,86 \cdot 10^{-16}$	$5,6 \cdot 10^{-16}$	0,705	0,587	0,026	$5,49 \cdot 10^{-16}$	$5,3 \cdot 10^{-16}$
1.6MK7_2d_2	1,6	295	193200	15	$1,90 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	0,391	1,557	0,000	$1,86 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
1.6MK7_2d_3	1,6	295	193200	15	$1,37 \cdot 10^{-15}$	$8,8 \cdot 10^{-16}$	0,460	0,468	0,000	$1,34 \cdot 10^{-15}$	$8,6 \cdot 10^{-16}$
1.6MK7_2d_4	1,6	295	193200	15	$5,89 \cdot 10^{-16}$	$5,7 \cdot 10^{-16}$	0,703	0,835	0,066	$5,52 \cdot 10^{-16}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$
1.6MK7_2d_5	1,6	295	193200	15	$5,12 \cdot 10^{-16}$	$5,2 \cdot 10^{-16}$	0,754	0,692	0,000	$4,75 \cdot 10^{-16}$	$4,9 \cdot 10^{-16}$
1.6MK8_2d_1	1,6	294	172800	15	$1,28 \cdot 10^{-15}$	$9,0 \cdot 10^{-16}$	0,505	1,506	0,000	$1,23 \cdot 10^{-15}$	$8,7 \cdot 10^{-16}$
1.6MK8_2d_2	1,6	294	172800	15	$1,51 \cdot 10^{-15}$	$9,9 \cdot 10^{-16}$	0,464	1,137	0,000	$1,47 \cdot 10^{-15}$	$9,7 \cdot 10^{-16}$
1.6MK8_2d_3	1,6	294	172800	15	$9,99 \cdot 10^{-16}$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	0,571	1,408	0,000	$9,57 \cdot 10^{-16}$	$7,5 \cdot 10^{-16}$
1.6MK8_3d	1,6	296	255600	15	$5,61 \cdot 10^{-16}$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	0,626	2,665	0,039	$5,33 \cdot 10^{-16}$	$4,5 \cdot 10^{-16}$
1.6MK9_1d	1,6	294	86400	15	$5,05 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-15}$	0,359	0,767	0,000	$4,96 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$
1.6MK9_2d	1,6	294	172800	15	$1,12 \cdot 10^{-15}$	$8,4 \cdot 10^{-16}$	0,538	0,357	0,000	$1,08 \cdot 10^{-15}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$
1.6MK9_4d_1	1,6	294	259500	15	$2,33 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	0,305	4,111	0,004	$2,29 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
1.6MK9_4d_2	1,6	294	259500	15	$2,32 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	0,306	6,414	0,017	$2,29 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$

Tabelle Anhang 5: Kenndaten der Experimente und erhaltenen Diffusionskoeffizienten für die Li-Interkalation in $\text{TiS}_{0,6}\text{Se}_{1,4}$ (MK3).

Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	Ø / µm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
							$\Phi \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$				
TMK3_27_1	0,8	274	1728000	15	$1,36 \cdot 10^{-15}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$	0,154	1,330	0,000	$1,36 \cdot 10^{-15}$	$3,7 \cdot 10^{-16}$
TMK3_27_2	0,8	274	1728000	15	$1,56 \cdot 10^{-15}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$	0,145	1,264	0,000	$1,55 \cdot 10^{-15}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$
TMK3_27_3	0,8	274	1728000	15	$6,53 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$	0,223	1,128	0,000	$6,48 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$
TMK3_28	0,8	288	723600	15	$1,02 \cdot 10^{-15}$	$4,5 \cdot 10^{-16}$	0,277	1,317	0,186	$1,00 \cdot 10^{-15}$	$4,5 \cdot 10^{-16}$
TMK3_29	0,8	303	260700	15	$3,53 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	0,247	2,597	0,000	$3,50 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
TMK3_30	0,8	313	82200	15	$1,54 \cdot 10^{-14}$	$6,1 \cdot 10^{-15}$	0,211	1,062	0,000	$1,53 \cdot 10^{-14}$	$6,1 \cdot 10^{-15}$
TMK3_9	1,6	264	1811100	15	$2,15 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-16}$	0,120	0,777	0,000	$2,14 \cdot 10^{-15}$	$6,7 \cdot 10^{-16}$
TMK3_10_1	1,6	274	1723800	15	$2,18 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$	0,122	0,6	0,051	$2,17 \cdot 10^{-15}$	$5,3 \cdot 10^{-16}$
TMK3_10_3	1,6	274	1723800	15	$1,66 \cdot 10^{-15}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$	0,140	0,566	0,021	$1,66 \cdot 10^{-15}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$
TMK3_10_6	1,6	274	1723800	15	$3,45 \cdot 10^{-15}$	$7,5 \cdot 10^{-16}$	0,097	0,605	0,000	$3,44 \cdot 10^{-15}$	$7,5 \cdot 10^{-16}$
1.6MK3_2d_2	1,6	294	172800	15	$5,88 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-15}$	0,235	0,545	0,000	$5,83 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_1d_3	1,6	295	78000	15	$2,57 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	0,529	0,682	0,000	$2,48 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_1d_8	1,6	295	78000	15	$3,75 \cdot 10^{-15}$	$2,3 \cdot 10^{-15}$	0,438	0,49	0,000	$3,65 \cdot 10^{-15}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_1d_9	1,6	295	78000	15	$2,60 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	0,527	0,561	0,000	$2,50 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_3d_1	1,6	296	255600	15	$1,39 \cdot 10^{-14}$	$3,4 \cdot 10^{-15}$	0,126	0,731	0,000	$1,39 \cdot 10^{-14}$	$3,4 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_3d_2	1,6	296	255600	15	$1,77 \cdot 10^{-14}$	$6,4 \cdot 10^{-15}$	0,112	0,659	0,000	$1,76 \cdot 10^{-14}$	$6,4 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_3d_5	1,6	296	255600	15	$3,54 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	0,249	0,591	0,000	$3,51 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_3d_6	1,6	296	255600	15	$5,99 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$	0,192	0,606	0,000	$5,95 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$
1.6MK3_3d_7	1,6	296	255600	15	$4,97 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	0,210	0,644	0,000	$4,93 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
TMK3_14	1,6	323	20401	15	$1,83 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-14}$	0,123	1,302	0,000	$1,82 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-14}$
TMK3_1_1	2,5	240	4936800	15	$3,45 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	0,182	0,752	0,000	$3,43 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$
TMK3_1_2	2,5	240	4936800	15	$2,11 \cdot 10^{-16}$	$8,1 \cdot 10^{-17}$	0,232	0,63	0,007	$2,09 \cdot 10^{-16}$	$8,0 \cdot 10^{-17}$
TMK3_7	2,5	323	20400	15	$5,14 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	0,232	0,523	0,000	$5,10 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TMK3_22_2	5	292	73800	15	$2,58 \cdot 10^{-14}$	$8,2 \cdot 10^{-15}$	0,172	0,74	0,000	$2,56 \cdot 10^{-14}$	$8,2 \cdot 10^{-15}$
TMK3_22_3	5	292	73800	15	$1,70 \cdot 10^{-14}$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	0,212	0,805	0,000	$1,68 \cdot 10^{-14}$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
TMK3_22_6	5	292	73800	15	$8,88 \cdot 10^{-15}$	$3,9 \cdot 10^{-15}$	0,293	0,723	0,000	$8,77 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{-15}$
TMK3_16_1	10	258	857700	15	$9,89 \cdot 10^{-16}$	$4,1 \cdot 10^{-16}$	0,257	0,761	0,000	$9,79 \cdot 10^{-16}$	$4,1 \cdot 10^{-16}$
TMK3_16_2	10	258	857700	15	$4,29 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	0,124	0,717	0,000	$4,27 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
TMK3_16_3	10	258	857700	15	$2,83 \cdot 10^{-15}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$	0,152	0,911	0,000	$2,82 \cdot 10^{-15}$	$8,1 \cdot 10^{-16}$
TMK3_19_2	10	303	77400	15	$4,39 \cdot 10^{-14}$	$9,7 \cdot 10^{-15}$	0,129	0,546	0,000	$4,38 \cdot 10^{-14}$	$9,7 \cdot 10^{-15}$
TMK3_19_8	10	303	77400	15	$8,26 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	0,094	0,848	0,000	$8,25 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
TMK3_19_10	10	303	77400	15	$4,61 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	0,126	0,872	0,000	$4,59 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$
TMK3_20	10	313	67200	15	$1,91 \cdot 10^{-14}$	$6,4 \cdot 10^{-15}$	0,209	0,676	0,000	$1,90 \cdot 10^{-14}$	$6,4 \cdot 10^{-15}$

Tabelle Anhang 6: Kenndaten der Experimente und erhaltenen Diffusionskoeffizienten für die Li-Interkalation in TISSe(MK5).

Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{0,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TMK5_25_1	0,8	242	2246400	15	1,65·10 ⁻¹⁶	9,4·10 ⁻¹⁷	0,390	1,245	0,000	1,61·10 ⁻¹⁶	9,2·10 ⁻¹⁷
TMK5_25_3	0,8	242	2246400	15	6,84·10 ⁻¹⁷	5,7·10 ⁻¹⁷	0,605	1,479	0,000	6,51·10 ⁻¹⁷	5,5·10 ⁻¹⁷
TMK5_25_4	0,8	242	2246400	15	6,24·10 ⁻¹⁷	5,4·10 ⁻¹⁷	0,633	1,635	0,005	5,92·10 ⁻¹⁷	5,2·10 ⁻¹⁷
TMK5_26	0,8	264	1812300	15	7,46·10 ⁻¹⁶	2,5·10 ⁻¹⁶	0,204	1,152	0,093	7,41·10 ⁻¹⁶	2,5·10 ⁻¹⁶
TMK5_27	0,8	273,5	1728000	15	1,52·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶	0,463	0,487	0,006	1,48·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶
TMK5_29_2	0,8	303	263100	15	7,63·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵	0,167	1,067	0,000	7,59·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵
TMK5_30_1	0,8	313	86400	15	1,33·10 ⁻¹⁴	4,7·10 ⁻¹⁵	0,221	1,165	0,000	1,32·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁵
TMK5_30_3	0,8	313	86400	15	1,15·10 ⁻¹⁴	4,0·10 ⁻¹⁵	0,238	1,013	0,000	1,14·10 ⁻¹⁴	4,0·10 ⁻¹⁵
TMK5_30_4	0,8	313	86400	15	7,32·10 ⁻¹⁵	3,1·10 ⁻¹⁵	0,298	1,151	0,000	7,23·10 ⁻¹⁵	3,0·10 ⁻¹⁵
TMK5_30_5	0,8	313	86400	15	4,52·10 ⁻¹⁵	2,4·10 ⁻¹⁵	0,380	1,546	0,000	4,43·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵
TMK5_30_6	0,8	313	86400	15	1,00·10 ⁻¹⁴	3,7·10 ⁻¹⁵	0,255	1,191	0,000	9,94·10 ⁻¹⁵	3,6·10 ⁻¹⁵
TMK5_31_4	0,8	323	18000	15	3,63·10 ⁻¹⁴	1,5·10 ⁻¹⁴	0,294	1,221	0,000	3,58·10 ⁻¹⁴	1,5·10 ⁻¹⁴
TMK5_31_5	0,8	323	18000	15	7,35·10 ⁻¹⁴	2,4·10 ⁻¹⁴	0,206	1,153	0,000	7,31·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁴
TMK5_31_7	0,8	323	18000	15	4,96·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴	0,251	1,188	0,000	4,91·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴
TMK5.8_3	1,6	242	2160400	15	1,41·10 ⁻¹⁶	8,7·10 ⁻¹⁷	0,429	1,194	0,000	1,38·10 ⁻¹⁶	8,4·10 ⁻¹⁷
TMK5.8_1	1,6	242	2160400	15	1,80·10 ⁻¹⁷	2,9·10 ⁻¹⁷	1,202	1,736	0,116	1,48·10 ⁻¹⁷	2,5·10 ⁻¹⁷
TMK5.8_4	1,6	242	2160400	15	1,49·10 ⁻¹⁶	9,6·10 ⁻¹⁷	0,418	1,187	0,075	1,45·10 ⁻¹⁶	9,3·10 ⁻¹⁷
TMK5.9_3	1,6	259	1722600	15	3,49·10 ⁻¹⁶	1,7·10 ⁻¹⁶	0,306	1,896	0,000	3,44·10 ⁻¹⁶	1,7·10 ⁻¹⁶
TMK5.9_4	1,6	259	1722600	15	3,06·10 ⁻¹⁶	1,5·10 ⁻¹⁶	0,327	1,147	0,000	3,01·10 ⁻¹⁶	1,4·10 ⁻¹⁶
TMK5.9b_1	1,6	259	1722600	15	1,48·10 ⁻¹⁶	9,7·10 ⁻¹⁷	0,470	0,978	0,008	1,43·10 ⁻¹⁶	9,5·10 ⁻¹⁷
1.6MK5.1d_3	1,6	294	86400	15	2,90·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,474	0,640	0,000	2,81·10 ⁻¹⁵	1,8·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.1d_4	1,6	294	86400	15	1,06·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵	0,786	0,674	0,000	9,72·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.1d_5	1,6	294	86400	15	1,87·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵	0,590	0,668	0,000	1,79·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
1.6MK5.1d_7	1,6	294	86400	15	4,41·10 ⁻¹⁵	2,4·10 ⁻¹⁵	0,384	0,556	0,000	4,32·10 ⁻¹⁵	2,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_1	1,6	294	172800	15	9,34·10 ⁻¹⁵	2,9·10 ⁻¹⁵	0,187	1,138	0,000	9,29·10 ⁻¹⁵	2,9·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_2	1,6	294	172800	15	5,29·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵	0,248	1,186	0,000	5,24·10 ⁻¹⁵	1,9·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_3	1,6	294	172800	15	5,87·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵	0,235	1,411	0,000	5,83·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.2d_4	1,6	294	172800	15	1,77·10 ⁻¹⁴	4,4·10 ⁻¹⁵	0,136	1,208	0,000	1,77·10 ⁻¹⁴	4,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK5.3d_1	1,6	294	259500	15	7,04·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵	0,176	2,033	0,000	7,00·10 ⁻¹⁵	2,0·10 ⁻¹⁵
TMK5.13	1,6	313	86400	15	7,30·10 ⁻¹⁵	3,1·10 ⁻¹⁵	0,299	1,225	0,008	7,21·10 ⁻¹⁵	3,1·10 ⁻¹⁵
TMK5.3f.1	1,6	323	18000	20	6,00·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴	0,304	0,212	0,019	5,93·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴
TMK5.3f.2	1,6	323	18000	20	2,11·10 ⁻¹³	4,8·10 ⁻¹⁴	0,162	1,312	0,000	2,10·10 ⁻¹³	4,7·10 ⁻¹⁴
TMK5.1_2	2,5	242	2246400	15	9,96·10 ⁻¹⁶	3,0·10 ⁻¹⁶	0,159	1,116	0,000	9,92·10 ⁻¹⁶	3,0·10 ⁻¹⁶
TMK5.1_3	2,5	242	2246400	15	3,70·10 ⁻¹⁶	1,5·10 ⁻¹⁶	0,260	1,195	0,000	3,66·10 ⁻¹⁶	1,5·10 ⁻¹⁶
TMK5.1_4	2,5	242	2246400	15	5,63·10 ⁻¹⁶	2,2·10 ⁻¹⁶	0,211	1,157	0,173	5,59·10 ⁻¹⁶	2,1·10 ⁻¹⁶
TMK5.2_2_1	2,5	259	1722600	15	1,48·10 ⁻¹⁶	9,8·10 ⁻¹⁷	0,470	1,291	0,000	1,44·10 ⁻¹⁶	9,5·10 ⁻¹⁷
TMK5.2_2_3	2,5	259	1722600	15	1,60·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶	0,452	1,076	0,000	1,55·10 ⁻¹⁶	9,9·10 ⁻¹⁷
TMK5.2_2_4	2,5	259	1722600	15	1,58·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶	0,455	1,280	0,000	1,53·10 ⁻¹⁶	9,8·10 ⁻¹⁷
TMK5.5_1	2,5	303	259200	15	1,26·10 ⁻¹⁴	4,5·10 ⁻¹⁵	0,131	1,423	0,379	1,26·10 ⁻¹⁴	4,5·10 ⁻¹⁵
TMK5.5_2	2,5	303	259200	15	3,46·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵	0,250	1,781	0,000	3,43·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵
TMK5.5_3	2,5	303	259200	15	2,76·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,281	1,211	0,000	2,72·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
TMK5.5_5	2,5	303	259200	15	4,23·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵	0,226	1,286	0,000	4,20·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵
TMK5.7	2,5	323	18000	15	3,89·10 ⁻¹⁴	1,6·10 ⁻¹⁴	0,283	1,456	0,115	3,85·10 ⁻¹⁴	1,5·10 ⁻¹⁴
TMK5.3c.1	2,5	323	18000	20	5,14·10 ⁻¹⁴	2,0·10 ⁻¹⁴	0,329	0,906	0,490	5,07·10 ⁻¹⁴	1,9·10 ⁻¹⁴
TMK5.3c.2	2,5	323	18000	20	2,59·10 ⁻¹⁴	1,2·10 ⁻¹⁴	0,463	0,577	0,003	2,53·10 ⁻¹⁴	1,2·10 ⁻¹⁴
TMK5.2k.1	2,5	323	18000	20	6,89·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁴	0,284	0,214	0,008	6,82·10 ⁻¹⁴	2,3·10 ⁻¹⁴

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TMK5_2k_2	2,5	323	18000	20	$2,11 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	0,513	0,316	0,0074	$2,05 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$
TMK5_22_3	5	294	86400	15	$1,33 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$	0,222	1,049	0,000	$1,32 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-15}$
TMK5_23_1	5	294	259200	15	$4,78 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	0,213	1,159	0,000	$4,74 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$
TMK5_24_5a	5	294	432000	15	$1,17 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$	0,105	1,290	0,000	$1,17 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-15}$
TMK5_24_5b	5	294	432001	15	$5,66 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	0,152	1,259	0,000	$5,63 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
TMK5_24_6	5	294	432000	15	$1,23 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	0,103	1,626	0,000	$1,23 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$
TMK5_15b_1	10	242	1294800	15	$2,08 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	0,457	1,424	0,078	$2,02 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
TMK5_15b_3	10	242	1294800	15	$8,41 \cdot 10^{-17}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	0,719	1,342	0,040	$7,85 \cdot 10^{-17}$	$7,8 \cdot 10^{-17}$
TMK5_15b_5	10	242	1294800	15	$8,61 \cdot 10^{-17}$	$8,4 \cdot 10^{-17}$	0,710	1,428	0,077	$8,06 \cdot 10^{-17}$	$7,9 \cdot 10^{-17}$
TMK5_17_1	10	273	1728000	15	$2,73 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	0,345	0,651	0,000	$2,69 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$
TMK5_19_1	10	303	99000	15	$2,14 \cdot 10^{-14}$	$7,4 \cdot 10^{-15}$	0,163	1,442	0,458	$2,13 \cdot 10^{-14}$	$7,3 \cdot 10^{-15}$
TMK5_19_2	10	303	99000	15	$8,50 \cdot 10^{-15}$	$3,4 \cdot 10^{-15}$	0,259	7,777	0,000	$8,42 \cdot 10^{-15}$	$3,4 \cdot 10^{-15}$
TMK5_20_2	10	313	54300	15	$6,39 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	0,127	1,803	0,000	$6,37 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
TMK5_20_3	10	313	54300	15	$6,81 \cdot 10^{-15}$	$3,7 \cdot 10^{-15}$	0,390	2,150	0,088	$6,67 \cdot 10^{-15}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$
TMK5_20_4	10	313	54300	15	$2,18 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$	0,218	1,891	0,033	$2,17 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$
TMK5_21_2	10	323	7200	15	$2,44 \cdot 10^{-13}$	$7,4 \cdot 10^{-14}$	0,179	1,412	0,000	$2,43 \cdot 10^{-13}$	$7,3 \cdot 10^{-14}$
TMK5_21_3	10	323	7200	15	$1,66 \cdot 10^{-13}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	0,217	1,451	0,041	$1,64 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$
TMK5_21_5	10	323	7200	15	$2,11 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	0,609	0,940	0,008	$2,00 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$
TMK5_21_7	10	323	7200	15	$1,49 \cdot 10^{-13}$	$5,2 \cdot 10^{-14}$	0,229	1,613	0,010	$1,48 \cdot 10^{-13}$	$5,1 \cdot 10^{-14}$

Tabelle Anhang 7: Kenndaten der Experimente und erhaltenen Diffusionskoeffizienten für die Li-Interkalation in TISSe (MK5).

Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{0,\text{Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TMK7.25_1	0,8	241	2663100	15	$3,25 \cdot 10^{-17}$	$3,6 \cdot 10^{-17}$	0,807	0,653	0,000	$2,98 \cdot 10^{-17}$	$3,3 \cdot 10^{-17}$
TMK7.25_2	0,8	241	2663100	15	$7,67 \cdot 10^{-17}$	$5,7 \cdot 10^{-17}$	0,525	0,706	0,000	$7,39 \cdot 10^{-17}$	$5,5 \cdot 10^{-17}$
TMK7.27_6	0,8	274	1728000	15	$1,32 \cdot 10^{-16}$	$9,1 \cdot 10^{-17}$	0,496	0,539	0,000	$1,28 \cdot 10^{-16}$	$8,8 \cdot 10^{-17}$
TMK7.27_7	0,8	274	1728000	15	$9,78 \cdot 10^{-17}$	$7,8 \cdot 10^{-17}$	0,577	0,483	0,000	$9,36 \cdot 10^{-17}$	$7,5 \cdot 10^{-17}$
TMK7.28_1	0,8	288	723600	15	$1,46 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	0,729	0,407	0,000	$1,36 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
TMK7.28_3	0,8	288	723600	15	$2,92 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-16}$	0,516	0,379	0,000	$2,82 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$
TMK7.28_4	0,8	288	723600	15	$1,85 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	0,649	0,388	0,000	$1,74 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
TMK7.28_5	0,8	288	723600	15	$3,30 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	0,485	0,538	0,000	$3,20 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$
TMK7.29_1	0,8	303	82200	15	$1,45 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	0,687	0,841	0,000	$1,36 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$
TMK7.30_5	0,8	313	1811187	15	$1,16 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-16}$	0,164	0,406	0,000	$1,16 \cdot 10^{-15}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$
TMK7.30_6	0,8	313	1811188	15	$1,89 \cdot 10^{-15}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$	0,128	0,700	0,000	$1,89 \cdot 10^{-15}$	$4,3 \cdot 10^{-16}$
TMK7.8_1	1,6	241	2663100	15	$1,11 \cdot 10^{-16}$	$7,0 \cdot 10^{-17}$	0,437	0,746	0,017	$1,08 \cdot 10^{-16}$	$6,8 \cdot 10^{-17}$
TMK7.8_5	1,6	241	2663100	15	$1,11 \cdot 10^{-16}$	$7,0 \cdot 10^{-17}$	0,436	0,672	0,003	$1,08 \cdot 10^{-16}$	$6,9 \cdot 10^{-17}$
TMK7.8_6	1,6	241	2663100	15	$2,58 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	0,286	0,986	0,000	$2,55 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$
TMK7.8_7	1,6	241	2663100	15	$1,50 \cdot 10^{-16}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	0,375	1,393	0,077	$1,47 \cdot 10^{-16}$	$8,1 \cdot 10^{-17}$
TMK7.9_1	1,6	264	1811100	15	$2,39 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	0,361	0,700	0,000	$2,34 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$
TMK7.9_2	1,6	264	1811100	15	$1,51 \cdot 10^{-16}$	$9,6 \cdot 10^{-17}$	0,453	0,750	0,000	$1,47 \cdot 10^{-16}$	$9,3 \cdot 10^{-17}$
TMK7.9_3	1,6	264	1811100	15	$2,72 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$	0,338	0,780	0,000	$2,68 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-16}$
TMK7.9_4	1,6	264	1811100	15	$2,38 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	0,361	0,870	0,000	$2,34 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$
TMK7.9_5	1,6	264	1811100	15	$2,92 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	0,326	0,900	0,000	$2,87 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$
TMK7.9_6	1,6	264	1811100	15	$1,73 \cdot 10^{-16}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$	0,423	0,760	0,000	$1,69 \cdot 10^{-16}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
TMK7.9_7	1,6	264	1811100	15	$1,91 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	0,404	0,800	0,000	$1,86 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$
TMK7.9_8	1,6	264	1811100	15	$2,41 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	0,359	0,900	0,000	$2,36 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TMK7.9_9	1,6	264	1811100	15	1,63·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶	0,437	0,830	0,000	1,59·10 ⁻¹⁶	9,8·10 ⁻¹⁷
TMK7.10_3	1,6	274	1723800	15	2,25·10 ⁻¹⁶	1,3·10 ⁻¹⁶	0,381	0,900	0,000	2,20·10 ⁻¹⁶	1,2·10 ⁻¹⁶
TMK7.10_4	1,6	274	1723800	15	2,70·10 ⁻¹⁶	1,3·10 ⁻¹⁶	0,348	1,000	0,000	2,66·10 ⁻¹⁶	1,3·10 ⁻¹⁶
TMK7.10_5	1,6	274	1723800	15	2,00·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁶	0,404	1,000	0,034	1,96·10 ⁻¹⁶	1,1·10 ⁻¹⁶
TMK7.10_8	1,6	274	1723800	15	2,29·10 ⁻¹⁶	1,3·10 ⁻¹⁶	0,377	1,200	0,000	2,25·10 ⁻¹⁶	1,2·10 ⁻¹⁶
1.6MK7_1d_2	1,6	294	86400	15	3,91·10 ⁻¹⁵	2,2·10 ⁻¹⁵	0,408	2,415	0,000	3,82·10 ⁻¹⁵	2,2·10 ⁻¹⁵
1.6MK7_2d_1	1,6	295	193200	15	5,86·10 ⁻¹⁶	5,6·10 ⁻¹⁶	0,705	0,587	0,000	5,49·10 ⁻¹⁶	5,3·10 ⁻¹⁶
1.6MK7_2d_2	1,6	295	193200	15	1,90·10 ⁻¹⁵	1,0·10 ⁻¹⁵	0,391	1,557	0,000	1,86·10 ⁻¹⁵	1,0·10 ⁻¹⁵
1.6MK7_2d_3	1,6	295	193200	15	1,37·10 ⁻¹⁵	8,8·10 ⁻¹⁶	0,460	0,468	0,000	1,34·10 ⁻¹⁵	8,6·10 ⁻¹⁶
1.6MK7_2d_4	1,6	295	193200	15	5,89·10 ⁻¹⁶	5,7·10 ⁻¹⁶	0,703	0,835	0,000	5,52·10 ⁻¹⁶	5,4·10 ⁻¹⁶
1.6MK7_3d_1	1,6	294	259500	15	3,47·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵	0,250	0,923	0,000	3,44·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵
1.6MK7_3d_2	1,6	294	259500	15	2,00·10 ⁻¹⁵	1,0·10 ⁻¹⁵	0,329	0,897	0,000	1,97·10 ⁻¹⁵	9,9·10 ⁻¹⁶
1.6MK7_4d_1	1,6	294	345600	15	3,63·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,212	1,996	0,000	3,60·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
1.6MK7_4d_2	1,6	294	345600	15	3,56·10 ⁻¹⁴	6,1·10 ⁻¹⁵	0,068	1,534	0,000	3,55·10 ⁻¹⁴	6,1·10 ⁻¹⁵
TMK7.12_1	1,6	303	260400	15	4,09·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵	0,230	0,977	0,000	4,06·10 ⁻¹⁵	1,4·10 ⁻¹⁵
TMK7.12_3	1,6	303	260400	15	2,05·10 ⁻¹⁵	9,5·10 ⁻¹⁶	0,324	0,881	0,049	2,02·10 ⁻¹⁵	9,3·10 ⁻¹⁶
TMK7.12_4	1,6	303	260400	15	2,30·10 ⁻¹⁵	1,0·10 ⁻¹⁵	0,307	1,157	0,000	2,27·10 ⁻¹⁵	9,9·10 ⁻¹⁶
TMK7.12_5	1,6	303	260400	15	4,20·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵	0,227	1,017	0,000	4,16·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵
TMK7.12_6	1,6	303	260400	15	3,28·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵	0,257	0,979	0,000	3,25·10 ⁻¹⁵	1,3·10 ⁻¹⁵
TMK7.12_7	1,6	303	260400	15	1,86·10 ⁻¹⁵	9,0·10 ⁻¹⁶	0,341	0,859	0,000	1,82·10 ⁻¹⁵	8,9·10 ⁻¹⁶
TMK7.1_4	2,5	240	4936800	15	2,94·10 ⁻¹⁷	2,5·10 ⁻¹⁷	0,623	2,286	0,000	2,79·10 ⁻¹⁷	2,4·10 ⁻¹⁷
TMK7.1_5	2,5	240	4936800	15	3,05·10 ⁻¹⁷	2,6·10 ⁻¹⁷	0,612	2,274	0,000	2,90·10 ⁻¹⁷	2,5·10 ⁻¹⁷
TMK7.2_3	2,5	264	1857800	15	7,14·10 ⁻¹⁷	6,5·10 ⁻¹⁷	0,651	1,220	0,080	6,75·10 ⁻¹⁷	6,2·10 ⁻¹⁷

Versuchs- und Profilname	c_{BaLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹	z $\emptyset \cdot (4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{S,Li}$	$x_{0,Li}$	D / m ² ·s ⁻¹	ΔD / m ² ·s ⁻¹
TMK7.2	2,5	264	1857800	15	1,62·10 ⁻¹⁶	1,0·10 ⁻¹⁶	0,432	1,253	0,137	1,58·10 ⁻¹⁶	9,9·10 ⁻¹⁷
TMK7.3_9	2,5	274,5	1022400	15	8,76·10 ⁻¹⁷	9,6·10 ⁻¹⁷	0,792	0,461	0,019	8,06·10 ⁻¹⁷	8,9·10 ⁻¹⁷
TMK7.4_1	2,5	288	772500	15	1,33·10 ⁻¹⁵	4,9·10 ⁻¹⁶	0,234	0,606	0,086	1,32·10 ⁻¹⁵	4,9·10 ⁻¹⁶
TMK7.4_2	2,5	288	772500	15	2,45·10 ⁻¹⁵	6,8·10 ⁻¹⁶	0,172	0,811	0,000	2,44·10 ⁻¹⁵	6,8·10 ⁻¹⁶
TMK7.4_3	2,5	288	772500	15	3,21·10 ⁻¹⁵	8,1·10 ⁻¹⁶	0,151	0,662	0,000	3,20·10 ⁻¹⁵	8,1·10 ⁻¹⁶
TMK7.4_4	2,5	288	772500	15	1,60·10 ⁻¹⁵	5,4·10 ⁻¹⁶	0,213	0,777	0,115	1,59·10 ⁻¹⁵	5,4·10 ⁻¹⁶
TMK7.4_5	2,5	288	772500	15	2,37·10 ⁻¹⁵	6,7·10 ⁻¹⁶	0,175	0,647	0,000	2,36·10 ⁻¹⁵	6,7·10 ⁻¹⁶
TMK7.4_6	2,5	288	772500	15	2,75·10 ⁻¹⁵	7,3·10 ⁻¹⁶	0,163	0,651	0,000	2,74·10 ⁻¹⁵	7,3·10 ⁻¹⁶
TMK7.7_1	2,5	323	20400	15	5,84·10 ⁻¹⁵	5,4·10 ⁻¹⁵	0,687	0,350	0,009	5,48·10 ⁻¹⁵	5,1·10 ⁻¹⁵
TMK7.7_3	2,5	323	20400	15	8,74·10 ⁻¹⁵	6,7·10 ⁻¹⁵	0,562	0,350	0,024	8,38·10 ⁻¹⁵	6,4·10 ⁻¹⁵
TMK7.7_4	2,5	323	20400	15	8,91·10 ⁻¹⁵	6,7·10 ⁻¹⁵	0,556	0,539	0,004	8,55·10 ⁻¹⁵	6,5·10 ⁻¹⁵
TMK7.22	5	292	73800	15	5,20·10 ⁻¹⁵	3,0·10 ⁻¹⁵	0,383	0,828	0,001	5,10·10 ⁻¹⁵	2,9·10 ⁻¹⁵
TMK7.23_1	5	297	254100	15	4,01·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	0,235	0,682	0,006	3,97·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹⁵
TMK7.23_2	5	297	254100	15	1,57·10 ⁻¹⁵	8,4·10 ⁻¹⁶	0,375	0,712	0,009	1,54·10 ⁻¹⁵	8,2·10 ⁻¹⁶
TMK7.23_3	5	297	254100	15	4,17·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	0,230	0,555	0,024	4,14·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵
TMK7.23_4	5	297	254100	15	2,92·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,275	0,828	0,012	2,89·10 ⁻¹⁵	1,1·10 ⁻¹⁵
TMK7.23_5	5	297	254100	15	1,39·10 ⁻¹⁵	7,8·10 ⁻¹⁶	0,399	0,637	0,046	1,36·10 ⁻¹⁵	7,6·10 ⁻¹⁶
TMK7.23_6	5	297	254100	15	2,89·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵	0,277	0,620	0,000	2,85·10 ⁻¹⁵	1,2·10 ⁻¹⁵
TMK7.17_3	10	274,5	945600	15	8,42·10 ⁻¹⁶	3,3·10 ⁻¹⁶	0,266	1,173	0,000	8,33·10 ⁻¹⁶	3,3·10 ⁻¹⁶
TMK7.17_5	10	274,5	945600	15	9,79·10 ⁻¹⁶	3,6·10 ⁻¹⁶	0,246	0,853	0,000	9,70·10 ⁻¹⁶	3,6·10 ⁻¹⁶
TMK7.18_2	10	288	272400	15	5,44·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵	0,195	0,542	0,000	5,40·10 ⁻¹⁵	1,6·10 ⁻¹⁵
TMK7.18_3	10	288	272400	15	2,27·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁵	0,095	0,564	0,000	2,26·10 ⁻¹⁴	4,6·10 ⁻¹⁵
TMK7.18_4	10	288	272400	15	1,11·10 ⁻¹⁵	6,7·10 ⁻¹⁶	0,431	1,000	0,004	1,08·10 ⁻¹⁵	6,5·10 ⁻¹⁶

Versuchs- und Profilname	c_{BuLi} / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	ΔD_{meas} / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	z $\emptyset\cdot(4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	$x_{\text{S,Li}}$	$x_{\text{O,Li}}$	D / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	ΔD / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
TMK7.19_1	10	303	77400	15	$4,57\cdot 10^{-15}$	$2,5\cdot 10^{-15}$	0,399	0,720	n.c.	$4,47\cdot 10^{-15}$	$2,5\cdot 10^{-15}$
TMK7.19_2	10	303	77400	15	$5,77\cdot 10^{-15}$	$2,9\cdot 10^{-15}$	0,355	0,869	n.c.	$5,67\cdot 10^{-15}$	$2,8\cdot 10^{-15}$
TMK7.19_3	10	303	77400	15	$1,61\cdot 10^{-14}$	$5,1\cdot 10^{-15}$	0,212	0,886	n.c.	$1,60\cdot 10^{-14}$	$5,1\cdot 10^{-15}$
TMK7.19_4	10	303	77400	15	$2,60\cdot 10^{-14}$	$1,4\cdot 10^{-14}$	0,167	0,747	n.c.	$2,59\cdot 10^{-14}$	$1,4\cdot 10^{-14}$
TMK7.20	10	313	67200	15	$1,14\cdot 10^{-14}$	$4,6\cdot 10^{-15}$	0,272	2,588	n.c.	$1,12\cdot 10^{-14}$	$4,6\cdot 10^{-15}$

Tabelle Anhang 8: Kenndaten und berechnete Werte des Li-Isotopenaustauschs (LA-MC-ICP-MS-Mess)

Versuchs- und Profilname	T / K	t / s	\emptyset / μm	D_{meas} / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	ΔD_{meas} / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	z $\emptyset\cdot(4D_{\text{meas}}t)^{-0,5}$	D / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	ΔD / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
6LiTiS4_1	295	518400	15	$1,13\cdot 10^{-14}$	$1,5\cdot 10^{-15}$	0,098	$1,12\cdot 10^{-14}$	$1,3\cdot 10^{-15}$
6LiTiS4_2	295	518401	15	$1,63\cdot 10^{-14}$	$2,0\cdot 10^{-15}$	0,082	$1,63\cdot 10^{-14}$	$1,8\cdot 10^{-15}$
6LiTiS4_3	295	518402	15	$1,65\cdot 10^{-14}$	$2,0\cdot 10^{-15}$	0,081	$1,64\cdot 10^{-14}$	$1,8\cdot 10^{-15}$
6LiTiS4_4	295	518403	15	$1,58\cdot 10^{-14}$	$2,0\cdot 10^{-15}$	0,083	$1,58\cdot 10^{-14}$	$1,8\cdot 10^{-15}$
6LiTiS4_10_5	295	518404	15	$1,57\cdot 10^{-14}$	$2,0\cdot 10^{-15}$	0,083	$1,57\cdot 10^{-14}$	$1,8\cdot 10^{-15}$
6LiTiS4_11_2	295	518405	15	$1,39\cdot 10^{-14}$	$1,8\cdot 10^{-15}$	0,088	$1,39\cdot 10^{-14}$	$1,6\cdot 10^{-15}$
6LiTiS4_11_3	295	518406	15	$1,44\cdot 10^{-14}$	$1,8\cdot 10^{-15}$	0,087	$1,44\cdot 10^{-14}$	$1,7\cdot 10^{-15}$
6LiTiS7	295	368100	15	$4,69\cdot 10^{-14}$	$5,5\cdot 10^{-15}$	0,057	$4,68\cdot 10^{-14}$	$5,2\cdot 10^{-15}$
6LiTiSe08_1	295	497700	15	$2,16\cdot 10^{-14}$	$8,7\cdot 10^{-15}$	0,072	$2,16\cdot 10^{-14}$	$9,2\cdot 10^{-15}$
6LiTiSe06_1	295	275400	15	$4,52\cdot 10^{-15}$	$7,6\cdot 10^{-17}$	0,213	$4,49\cdot 10^{-15}$	$2,0\cdot 10^{-15}$
6LiTiSe06_2	295	275400	15	$1,32\cdot 10^{-14}$	$1,66\cdot 10^{-16}$	0,124	$1,32\cdot 10^{-14}$	$3,7\cdot 10^{-15}$
6LiTiSe06_3	295	275400	15	$1,16\cdot 10^{-14}$	$2,3\cdot 10^{-16}$	0,103	$1,16\cdot 10^{-14}$	$3,5\cdot 10^{-15}$
6LiTiTe04_1	294	432000	15	$5,67\cdot 10^{-15}$	$1,2\cdot 10^{-15}$	0,151	$5,65\cdot 10^{-15}$	$1,2\cdot 10^{-15}$
6LiTiTe04_2	294	432000	15	$5,25\cdot 10^{-15}$	$1,0\cdot 10^{-15}$	0,157	$5,23\cdot 10^{-15}$	$9,9\cdot 10^{-16}$
6LiTiTe04_3	294	432000	15	$1,48\cdot 10^{-14}$	$3,1\cdot 10^{-15}$	0,094	$1,47\cdot 10^{-14}$	$3,1\cdot 10^{-15}$
6LiTiTe09_1	295	584700	15	$1,47\cdot 10^{-14}$	$2,8\cdot 10^{-15}$	0,081	$1,47\cdot 10^{-14}$	$2,8\cdot 10^{-15}$
6LiMK7_10_3	294	1185600	15	$3,06\cdot 10^{-15}$	$4,9\cdot 10^{-16}$	0,125	$3,05\cdot 10^{-15}$	$4,9\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_10_4	294	1185600	15	$3,03\cdot 10^{-15}$	$4,9\cdot 10^{-16}$	0,125	$3,02\cdot 10^{-15}$	$4,9\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_10_5	294	1185600	15	$2,02\cdot 10^{-15}$	$3,5\cdot 10^{-16}$	0,153	$2,01\cdot 10^{-15}$	$3,5\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_10_3	294	1185600	15	$3,06\cdot 10^{-15}$	$4,9\cdot 10^{-16}$	0,125	$3,05\cdot 10^{-15}$	$4,9\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_6_1	295	275400	15	$1,01\cdot 10^{-15}$	$1,64\cdot 10^{-16}$	0,402	$9,88\cdot 10^{-16}$	$1,97\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_6_2	295	275400	15	$1,43\cdot 10^{-15}$	$6,41\cdot 10^{-16}$	0,343	$1,41\cdot 10^{-15}$	$6,50\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_6_6	295	275400	15	$8,62\cdot 10^{-15}$	$1,56\cdot 10^{-16}$	0,148	$8,58\cdot 10^{-15}$	$9,37\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_6_3	295	275400	15	$1,07\cdot 10^{-14}$	$2,85\cdot 10^{-16}$	0,133	$1,07\cdot 10^{-14}$	$1,19\cdot 10^{-15}$
6LiMK7_6_4	295	275400	15	$6,42\cdot 10^{-15}$	$1,59\cdot 10^{-16}$	0,170	$6,39\cdot 10^{-15}$	$7,06\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_7_1	295	368100	15	$7,98\cdot 10^{-15}$	$1,94\cdot 10^{-16}$	0,133	$7,96\cdot 10^{-15}$	$8,75\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_7_4	295	368100	15	$2,29\cdot 10^{-15}$	$4,68\cdot 10^{-17}$	0,241	$2,27\cdot 10^{-15}$	$2,50\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_7_5	295	368100	15	$3,17\cdot 10^{-15}$	$1,07\cdot 10^{-16}$	0,207	$3,15\cdot 10^{-15}$	$3,55\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_7_7	295	368100	15	$3,37\cdot 10^{-15}$	$1,11\cdot 10^{-16}$	0,201	$3,34\cdot 10^{-15}$	$3,77\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_7_8	295	368100	15	$4,28\cdot 10^{-15}$	$7,88\cdot 10^{-17}$	0,180	$4,26\cdot 10^{-15}$	$4,65\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_7_9	295	368100	15	$7,89\cdot 10^{-15}$	$4,74\cdot 10^{-16}$	0,134	$7,87\cdot 10^{-15}$	$9,67\cdot 10^{-16}$
6LiMK7_7_12	295	368100	15	$7,93\cdot 10^{-15}$	$1,83\cdot 10^{-16}$	0,134	$7,91\cdot 10^{-15}$	$8,68\cdot 10^{-16}$
6LiMK3_7_3	295	368100	20	$1,34\cdot 10^{-13}$	$2,47\cdot 10^{-15}$	0,044	$1,34\cdot 10^{-13}$	$1,96\cdot 10^{-14}$
6LiMK3_7_5	295	368100	20	$9,96\cdot 10^{-14}$	$1,19\cdot 10^{-15}$	0,051	$9,96\cdot 10^{-14}$	$1,45\cdot 10^{-14}$
6LiMK3_8_7	295	497700	20	$9,95\cdot 10^{-15}$	$2,21\cdot 10^{-16}$	0,137	$9,92\cdot 10^{-15}$	$1,46\cdot 10^{-15}$
6LiMK5_6_5	295	275400	20	$8,02\cdot 10^{-14}$	$3,15\cdot 10^{-15}$	0,058	$8,01\cdot 10^{-14}$	$1,18\cdot 10^{-14}$
6LiMK5_8_1	295	497700	20	$4,38\cdot 10^{-14}$	$1,62\cdot 10^{-15}$	0,067	$4,37\cdot 10^{-14}$	$6,38\cdot 10^{-15}$
6LiMK5_8_3	295	497700	20	$5,65\cdot 10^{-14}$	$5,08\cdot 10^{-16}$	0,059	$5,64\cdot 10^{-14}$	$7,98\cdot 10^{-15}$

Anhang B – Daten erhalten mittels SIMS

Tabelle Anhang 9: Versuchsbedingungen und Diffusionskoeffizienten der SIMS-Messungen.

Versuchsname	c_{BuLi} / mol·L ⁻¹	T / K	t / s	D_{meas} / m ² ·s ⁻¹	ΔD_{meas} / m ² ·s ⁻¹
CA0101 6Li	2,5	293	86400	$8,38 \cdot 10^{-19}$	$2,6 \cdot 10^{-19}$
CA0102 7Li	2,5	293	86401	$9,14 \cdot 10^{-19}$	$2,8 \cdot 10^{-19}$
CA0106 6Li	2,5	293	518400	$6,73 \cdot 10^{-18}$	$1,9 \cdot 10^{-18}$
CA0106 7Li	2,5	293	518400	$6,86 \cdot 10^{-18}$	$1,9 \cdot 10^{-18}$
CA0112 7Li	2,5	294	1036800	$6,95 \cdot 10^{-19}$	$1,9 \cdot 10^{-19}$
CA0112 6Li	2,5	294	1036800	$6,89 \cdot 10^{-19}$	$1,9 \cdot 10^{-19}$
CA0108 7Li	2,5	294	691200	$1,41 \cdot 10^{-19}$	$4,0 \cdot 10^{-20}$
CA0108 6Li	2,5	294	691200	$1,42 \cdot 10^{-19}$	$4,0 \cdot 10^{-20}$
CA0103 7Li	2,5	294	259200	$9,07 \cdot 10^{-20}$	$2,6 \cdot 10^{-20}$
CA0201 6Li	10	294	86400	$5,59 \cdot 10^{-19}$	$1,7 \cdot 10^{-19}$
CA0201 7Li	10	294	86400	$5,00 \cdot 10^{-19}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
CA0203 6Li	10	294	259200	$6,24 \cdot 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-20}$
CA0203 7Li	10	294	259200	$7,12 \cdot 10^{-20}$	$2,1 \cdot 10^{-20}$
Ca0303 6Li	2,5	313	86400	$1,32 \cdot 10^{-18}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Ca0303 7Li	2,5	313	86400	$1,51 \cdot 10^{-19}$	$4,4 \cdot 10^{-20}$
CATISE1d	2,5	293	86400	$8,33 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
CATISE2d	2,5	293	172800	$4,65 \cdot 10^{-18}$	$3,9 \cdot 10^{-19}$
CATISE4d	2,5	293	345600	$5,10 \cdot 10^{-18}$	$3,2 \cdot 10^{-19}$
CATISE40	2,5	313	93600	$8,96 \cdot 10^{-18}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
CATISE50 (a)	2,5	323	22500	$1,51 \cdot 10^{-17}$	$7,3 \cdot 10^{-18}$
CATISE50 (b)	2,5	323	22500	$1,03 \cdot 10^{-17}$	$4,9 \cdot 10^{-18}$
CATITE1d	2,5	293	86400	$1,27 \cdot 10^{-19}$	$2,4 \cdot 10^{-20}$
CATITE2d (a)	2,5	293	172800	$1,66 \cdot 10^{-19}$	$2,3 \cdot 10^{-20}$
CATITE2d (b)	2,5	293	172801	$2,31 \cdot 10^{-19}$	$3,1 \cdot 10^{-20}$
CATITE4d	2,5	293	345600	$4,26 \cdot 10^{-20}$	$5,9 \cdot 10^{-21}$
CATITE40 (a)	2,5	313	93600	$3,00 \cdot 10^{-19}$	$4,1 \cdot 10^{-20}$
CATITE40 (b)	2,5	313	93600	$3,70 \cdot 10^{-19}$	$1,8 \cdot 10^{-19}$
CATITE50	2,5	323	22500	$7,18 \cdot 10^{-19}$	$3,5 \cdot 10^{-19}$

Anhang C: Pulverdiffraktogramme

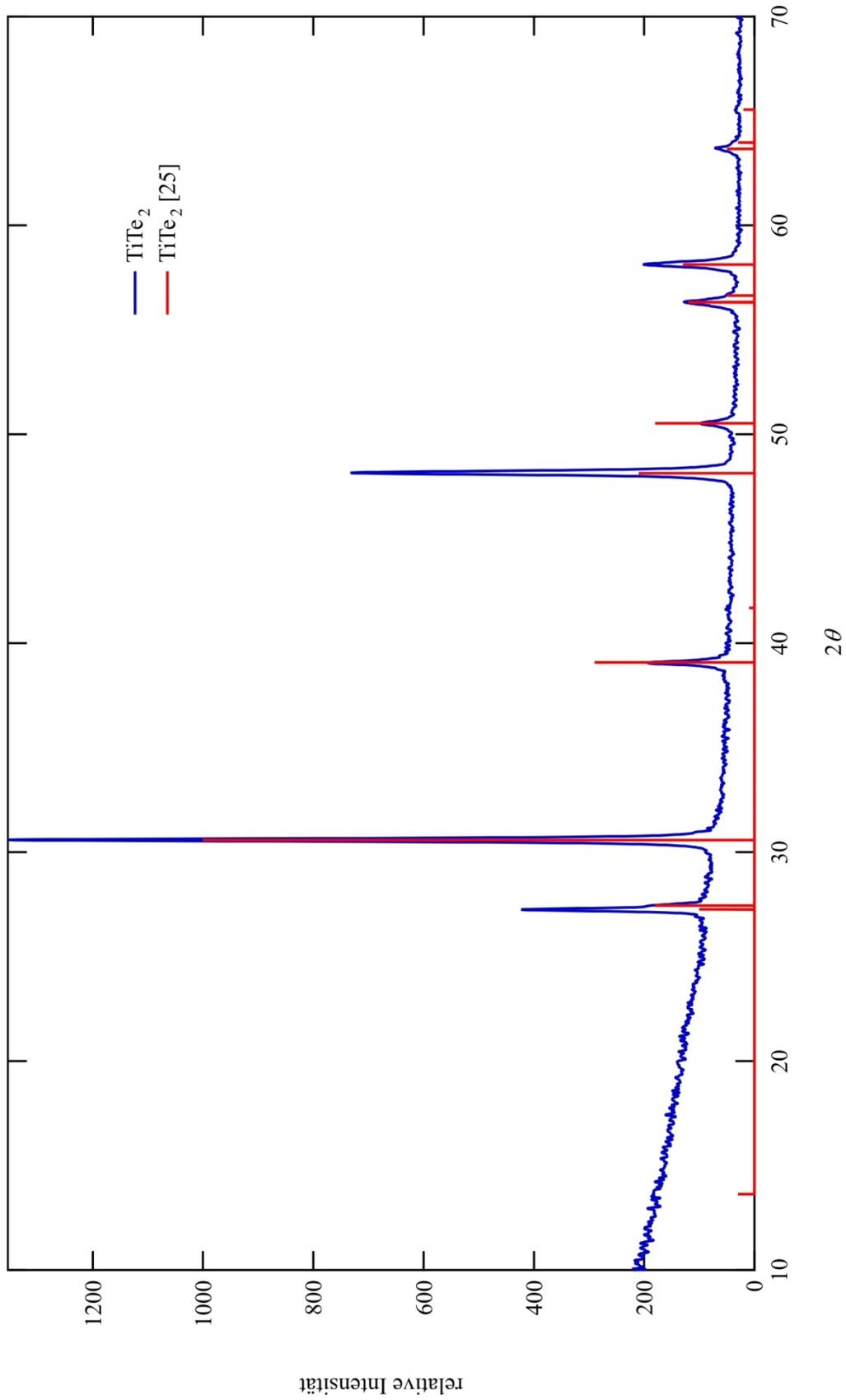


Abbildung Anhang 1: Relative Intensität aufgetragen gegen den Winkel 2θ . Beispiel für ein Pulverdiffraktogramm von TiTe_2 , hergestellt mittels CVT-Verfahrens.

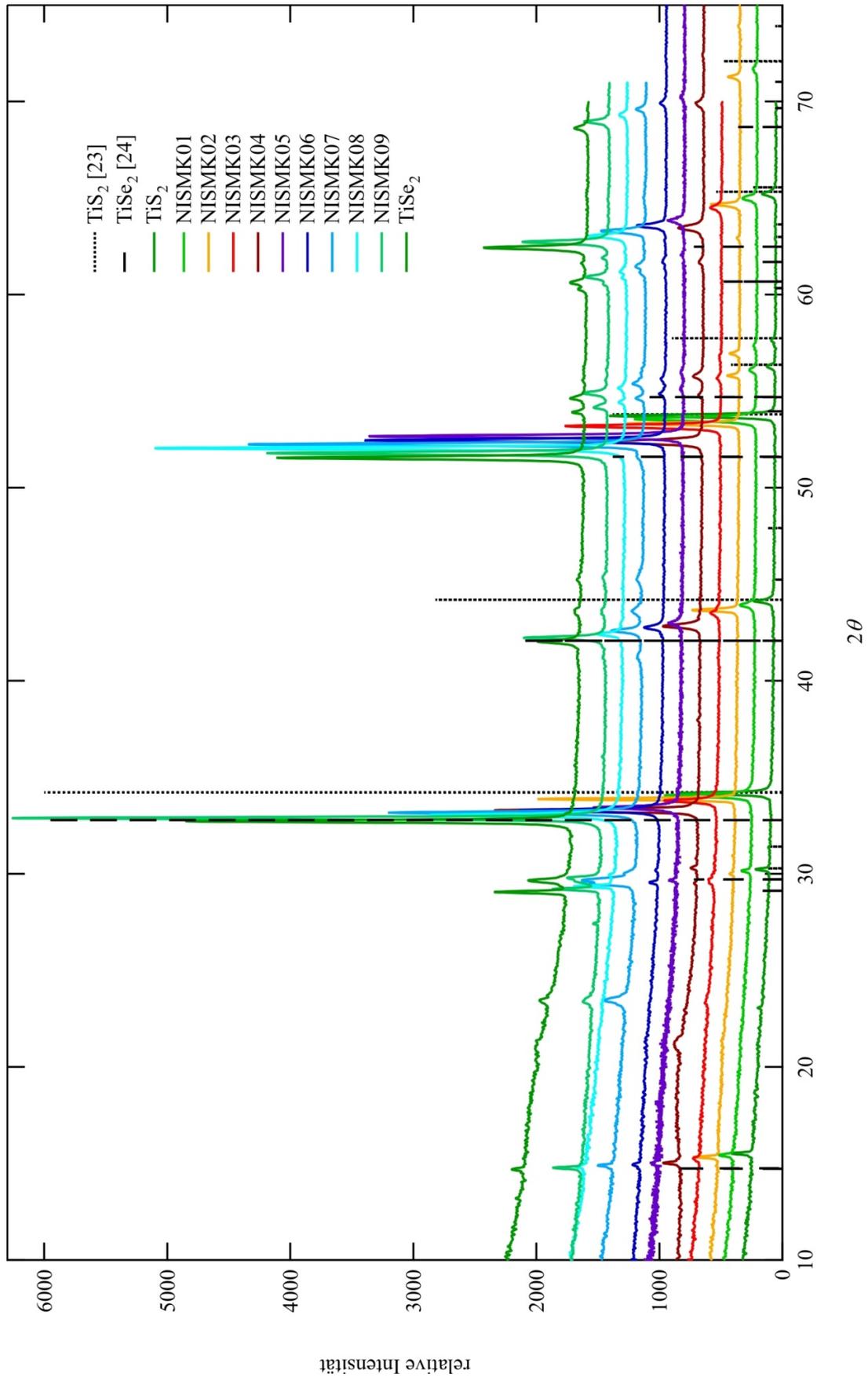


Abbildung Anhang 2: Relative Intensität aufgetragen gegen den Winkel 2θ . Beispiele von Pulverdiffraktogrammen von $\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ -Kristallen, hergestellt mittels CVT-Verfahrens.

Anhang D: ICP-OES-Daten

Tabelle Anhang 10: Beispiele für ICP-OES Messungen verschiedener Synthesechargen zur Herstellung von $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ -Kristallen. Eine Probe wurde 3x gemessen und der Mittelwert gebildet.

Probenname	Element/ Emissionsbande	Gehalt / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	mol%	Stöchiometrie
Blindwert	Se 196,026	0	0,0	
Blindwert	Ti 336,122	0	0,0	
Blindwert	S 180,669	0	0,0	
NISMK3,4	Se 196,026	466241	15,6	0,47
NISMK3,4	Ti 336,122	596902	33,0	1
NISMK3,4	S 180,669	623475	51,4	1,56
NISMK3,5	Se 196,026	459737	16,5	0,50
NISMK3,5	Ti 336,122	552806	32,8	1
NISMK3,5	S 180,669	572602	50,7	1,55
NISMK5,3	Se 196,026	512250	33,4	1,00
NISMK5,3	Ti 336,122	310229	33,3	1
NISMK5,3	S 180,669	207491	33,3	1,00
NISMK5,4	Se 196,026	475013	30,7	0,94
NISMK5,4	Ti 336,122	305273	32,6	1
NISMK5,4	S 180,669	230243	36,7	1,13
NISMK5,5	Se 196,026	588920	35,8	1,10
NISMK5,5	Ti 336,122	323766	32,4	1
NISMK5,5	S 180,669	212240	31,8	0,98
TiS2	Se 196,026	0	0,0	0
TiS2	Ti 336,122	397102	30,4	1
TiS2	S 180,669	609168	69,6	2,29
TiSe2	Se 196,026	837184	66,7	2,01
TiSe2	Ti 336,122	252901	33,3	1
TiSe2	S 180,669	0	0,0	0
NISMK5,6	Se 196,026	501125	32,5	1,01
NISMK5,6	Ti 336,122	300121	32,1	1
NISMK5,6	S 180,669	222524	35,5	1,11
NISMK5,7	Se 196,026	469337	31,8	0,98
NISMK5,7	Ti 336,122	291431	32,6	1
NISMK5,7	S 180,669	212920	35,6	1,09
NISMK7,3	Se 196,026	616579	45,1	1,378
NISMK7,3	Ti 336,122	272171	32,8	1
NISMK7,3	S 180,669	123023	22,1	0,68
NISMK7,4	Se 196,026	631984	46,5	1,47
NISMK7,4	Ti 336,122	261365	31,7	1
NISMK7,4	S 180,669	119996	21,8	0,69

Anhang E: CS-Analysen

Tabelle Anhang 11: Beispiele für CS-Analyse Messungen verschiedener Ampullen zur Herstellung von $\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$. Eine Probe wurde 3x gemessen und der Mittelwert gebildet, aus der Standardabweichung ergibt sich der angegebene Fehler ΔS .

Probenname	S-Gehalt / m%	ΔS-Gehalt / m%
TiS ₂	57,17	0,31
NISMK1	47,41	0,6
NISMK2	43,47	0,32
NISMK3	38,40	0,48
NISMK4	29,46	0,32
NISMK5	22,22	0,59
NISMK6	17,66	1,66
NISMK7	11,20	0,38
NISMK8	7,71	0,40
NISMK9	3,81	0,50

Anhang F: Standard-Charakterisierung

Mit den verschiedenen Standards wurden alle LA-ICP-OES und LA-ICP-MS kalibriert. Eine Standardmessung muss mit der Zeit konstante Intensitäten aufweisen (Abbildung Anhang 4).

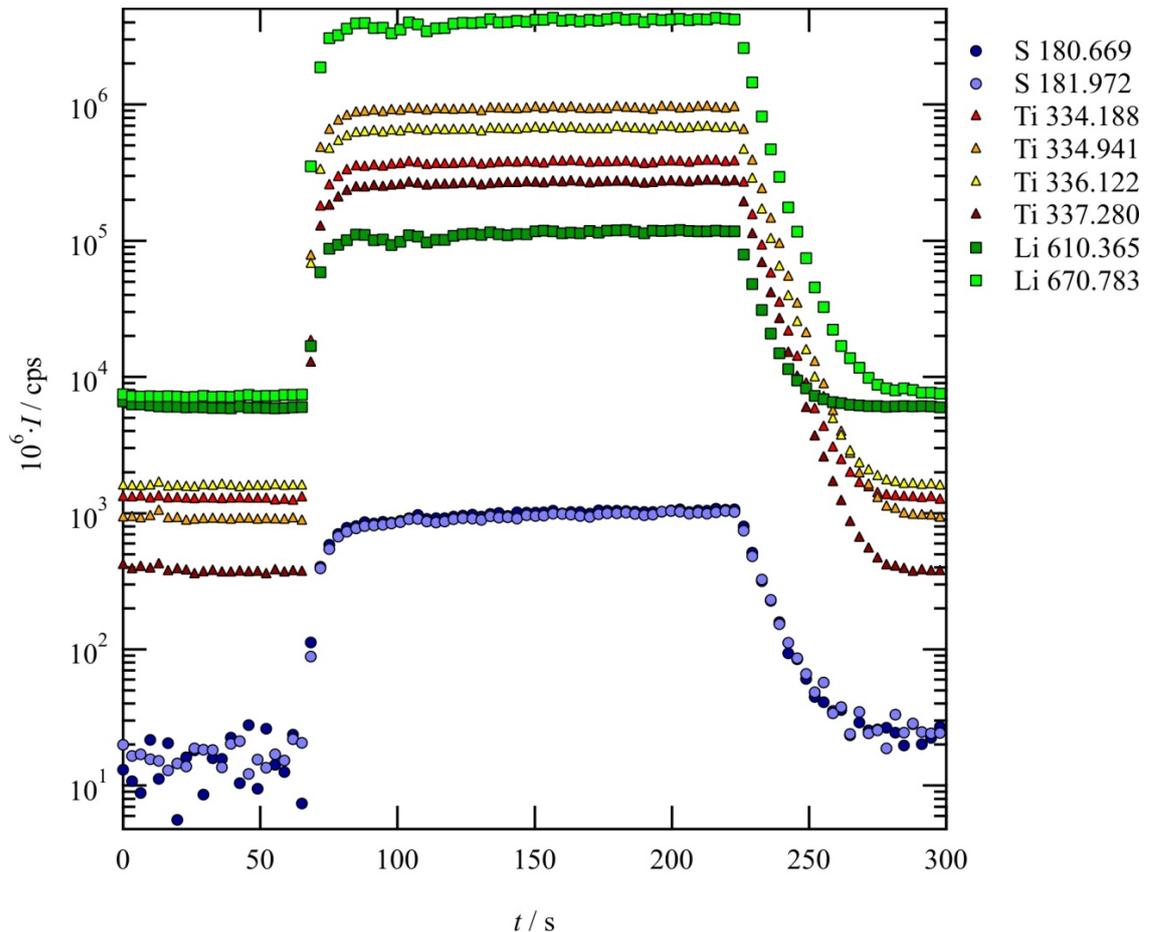


Abbildung Anhang 4: Intensität verschiedener Emissionsbanden der Elemente Lithium, Schwefel und Titan aufgetragen auf logarithmischer Skala gegen die Zeit. Gezeigt ist eine beispielhafte Messung des Standards NISSt1 ($\text{Li}_{0,57}\text{TiS}_2$) mittels LA-ICP-OES.

Die Standardzusammensetzungen wurden mittels verschiedener Analysemethoden (EDX, ICP-OES und CS-Analysen) überprüft (Abbildung Anhang 5 – 9).

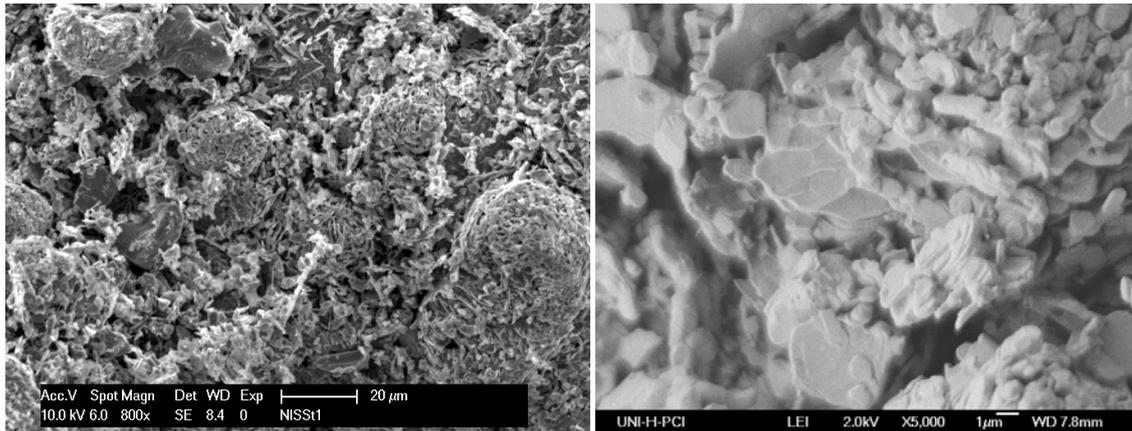


Abbildung Anhang 4: REM-Aufnahmen des Standards NISSt1 ($\text{Li}_{0,57}\text{TiS}_2$)

Tabelle Anhang 12: Analyseergebnisse verschiedener Methoden des Standards NISSt1. Alle Messungen wurden 3x getätigt, daraus der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung angegeben. Die EDX-Werte enthalten keine Gehalte für Li.

Analysemethode	Li-Gehalt / m%	S-Gehalt / m%	Ti-Gehalt / m%
ICP-OES	3,47± 0,01	41,39± 8,23	55,43± 0,19
CS-Analyse	---	53,69 ± 0,27	---
EDX	---	42,42 ± 1,25	56,88 ± 0,23

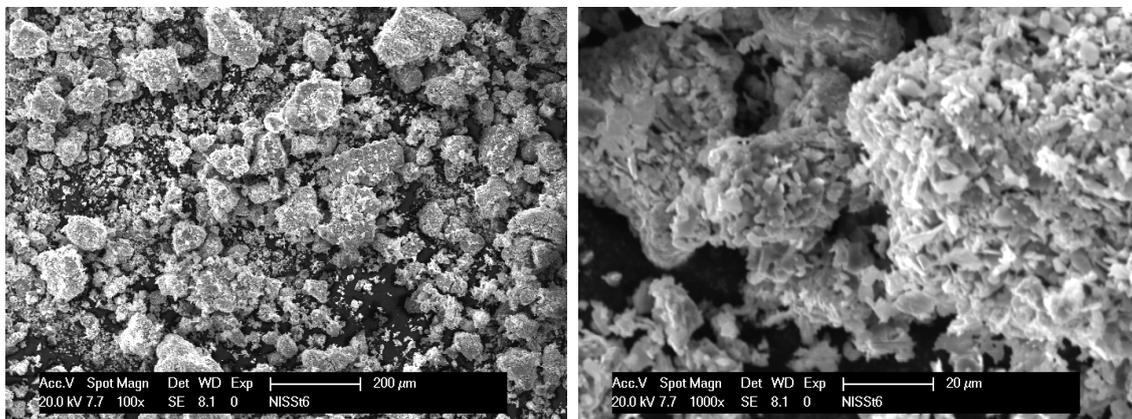


Abbildung Anhang 5: REM-Aufnahmen des Standards NISSt6 ($\text{Li}_{0,93}\text{TiS}_2$)

Tabelle Anhang 13: Analyseergebnisse verschiedener Methoden des Standards NISSt6. Alle Messungen wurden 3x getätigt, daraus der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung angegeben. Die EDX-Werte enthalten keine Gehalte für Li.

Analysemethode	Li-Gehalt / m%	S-Gehalt / m%	Ti-Gehalt / m%
ICP-OES	5,04 ± 0,03	56,77 ± 4,76	38,19 ± 0,03
CS-Analyse	---	54,33 ± 0,38	---
EDX	---	61,00 ± 0,87	38,92 ± 0,73

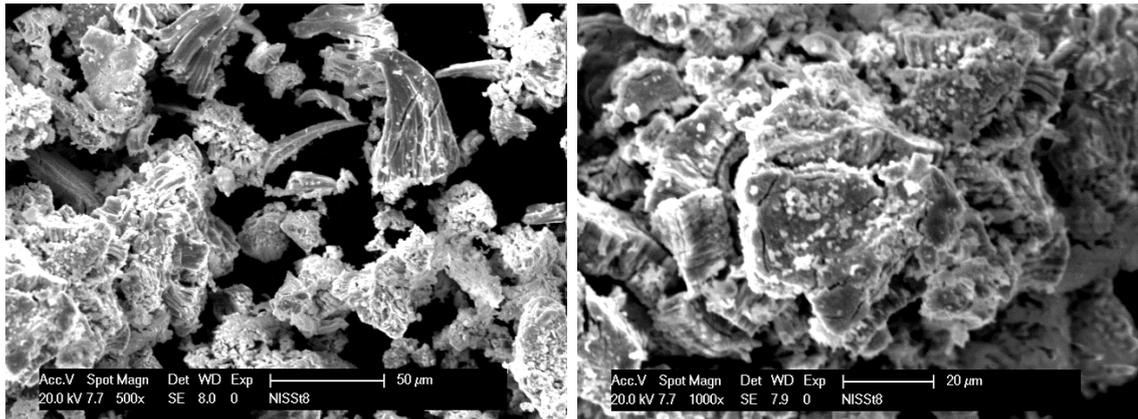


Abbildung Anhang 6: REM-Aufnahmen des Standards NISSt8 ($\text{Li}_{0,95}\text{TiSe}_2$)

Tabelle Anhang 14: Analyseergebnisse verschiedener Methoden des Standards NISSt8. Alle Messungen wurden 3x getätigt, daraus der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung angegeben. Die EDX-Werte enthalten keine Gehalte für Li.

Analysemethode	Li-Gehalt / m%	Se-Gehalt / m%	Ti-Gehalt / m%
ICP-OES	3,10	74,35	22,54
EDX	---	$75,02 \pm 4,85$	$24,82 \pm 5,06$

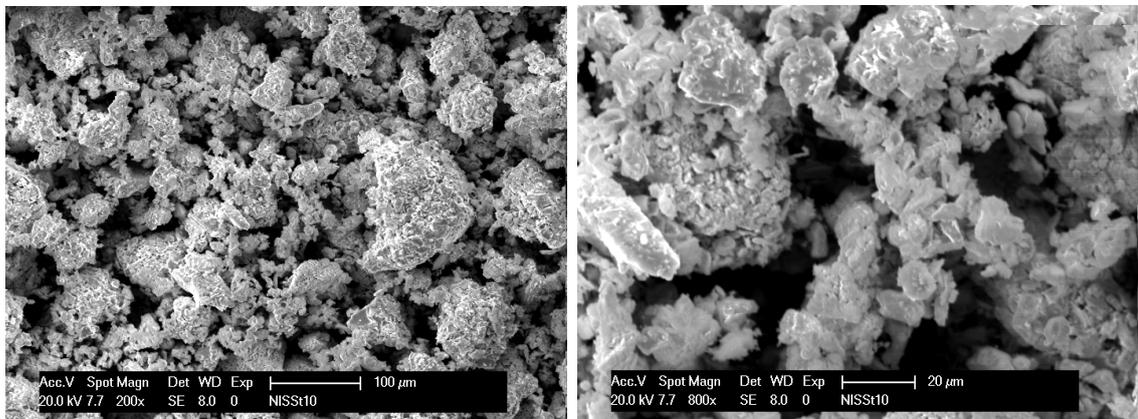


Abbildung Anhang 7: REM-Aufnahmen des Standards NISSt12 ($\text{Li}_{1,03}\text{TiSe}_{2,15}$).

Tabelle Anhang 15: Analyseergebnisse verschiedener Methoden des Standards NISSt12. Alle Messungen wurden 3x getätigt, daraus der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung angegeben. Die EDX-Werte enthalten keine Gehalte für Li.

Analysemethode	Li-Gehalt / m%	Se-Gehalt / m%	Ti-Gehalt / m%
ICP-OES	$3,18 \pm 0,01$	$75,52 \pm 1,53$	$21,30 \pm 0,12$
EDX	---	$76,13 \pm 3,07$	$23,92 \pm 5,13$

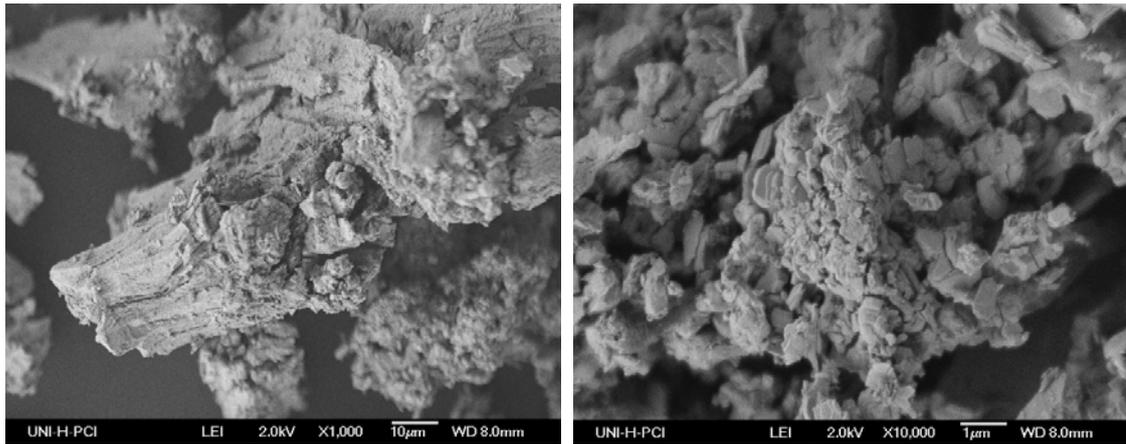


Abbildung Anhang 8: REM-Aufnahmen des Standards NISSt10 ($\text{Li}_{0,95}\text{TiTe}_2$).

Tabelle Anhang 16: Analyseergebnisse verschiedener Methoden des Standards NISSt10. Alle Messungen wurden 3x getätigt, daraus der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung angegeben. Die EDX-Werte enthalten keine Gehalte für Li.

Analysemethode	Li-Gehalt / m%	Te-Gehalt / m%	Ti-Gehalt / m%
ICP-OES	1,93 ± 0,01	84,05 ± 1,7	14,02 ± 0,28
EDX	---	83,27 ± 1,0	16,74 ± 1,0

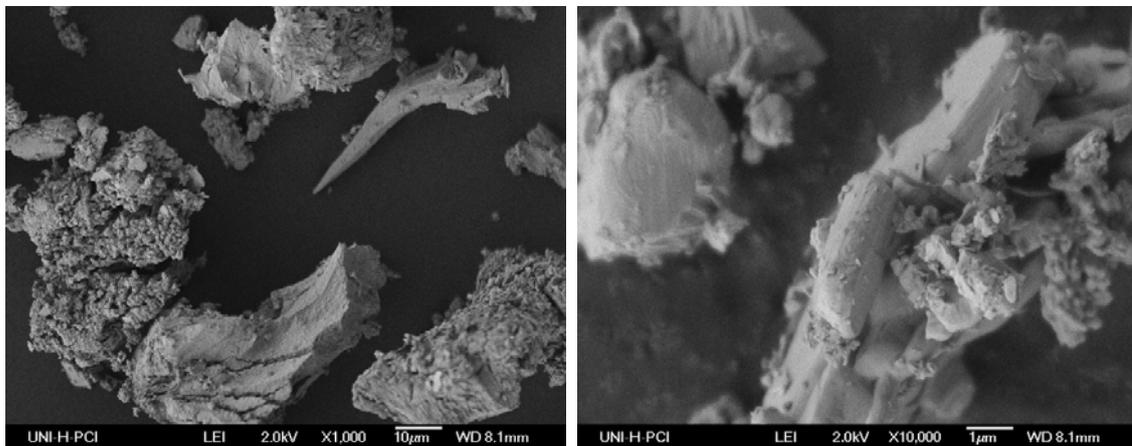


Abbildung Anhang 9: REM-Aufnahmen des Standards NISSt13 ($\text{Li}_{0,94}\text{TiTe}_{2,23}$).

Tabelle Anhang 17: Analyseergebnisse verschiedener Methoden des Standards NISSt13. Alle Messungen wurden 3x getätigt, daraus der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung angegeben. Die EDX-Werte enthalten keine Gehalte für Li.

Analysemethode	Li-Gehalt / m%	Te-Gehalt / m%	Ti-Gehalt / m%
ICP-OES	1,94 ± 0,14	84,38 ± 1,9	14,07 ± 0,57
EDX	---	83,66 ± 1,7	16,54 ± 1,9

Anhang G: Verwendete Geräte

Laser	Femtosekunden-Feststoff-Laser, Spectra Physics, Hurricane I, 1 - 1000 Hz, Nachfolgermodell Spectra Physics, Hurricane II
ICP-OES	VISTA, AX CCD Simultaneous ICP-AES
REM (Inst. f. Anorg. Chemie)	FEI-Philips XL 30, Wolframkathode, 0,5 bis 30 kV
REM (Inst. f. Phys. Chemie)	JSM-6700F, Jeol
Lichtmikroskop	Leica DC 610
Mikrowaage	Sartorius M3P
Analysenwaage	Sartorius 1712
XRD	Stoe, Stadi P, PSD, Cu-K α -Strahlung, Software: WinXPOW
SIMS	Cameca 3f
Goldsputteranlage	Agar Sputter Coater
Profilometer	Dektak 3
Mikrosonde	Cameca SX 100, 15 kV, BSE
Dickemessung	Mitutoyo-Absolute (Messbereich 12,7 – 0,001 mm)
ICP-MS	Thermo Fisher Scientific, Element XR
MC-ICP- MS	Thermo Fisher Scientific, Neptune
REM-FIB	Zeiss Auriga (REM), Orsay Physics Cobra Z-05 (FIB), Crossbeam 36 – 5 mm WD
TEM	JEM 2100F Jeol
3APT	Leap 3000x HR, Imago, 20 – 120 K, FWHM = 800
Röhrenofen	Zwei-Zonen-Ofen, Temperaturregler 340 PID 100 240VA
Thermoelemente	Standardherstellung: Ni-Cr-Ni, CVT-Verfahren: Pt-Rh-Pt

Anhang H: Verwendete Chemikalien

Titan	ABCR, >99,98 %, gepulvert, Alfa Aesar, 99,9 %, 150 mesh
Schwefel	Merck, > 99 %
Iod	Riedel de Haen, Plättchen, 99,8 %
Selen	Sigma-Aldrich, 100 mesh, 99,98 %
Tellur	Sigma-Aldrich, 100 mesh, 99,98 %
n-Butyllithium	Sigma-Aldrich, 1,6/2,5 M/10 M in Hexan
Hexan	Sigma-Aldrich, wasserfrei, > 95 %
Ethanol	VWR, wasserfrei, > 95 %
Argon	Linde, 4,6 N
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich, wasserfrei, 99,9 %
Butylbromid	Sigma-Aldrich, 99 %
⁶ Lithium	Eurisotop, 95 %
Epoxidkleber	Araldit DBF-CH, Aushärter HY 956

Danksagung

Diese Doktorarbeit ist das Ende einer langjährigen Studienzeit. Das Studium und die Doktorarbeit wären ohne die Unterstützung durch meine Familie in der jetzigen Form nicht möglich gewesen. Deswegen möchte ich meiner Familie an erster Stelle danken! Des Weiteren gilt mein Dank der Unterstützung durch Dr. Ludovic Coutable und meinen Freunden, ohne welche ich meine Motivation all die Jahre nicht in dem Maße behalten hätte.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Binnewies für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenvergabe, die stets gewährte fachliche Unterstützung sowie auch die Unterstützung für die Stipendien.

Ebenso möchte ich aus ganzem Herzen Herrn Prof. Dr. Harald Behrens danken, der sich stets für meine Arbeit interessierte, der in sehr vielen fachlichen Diskussionen neue Blickwinkel auf die Dissertation fand und ohne den die Veröffentlichung in seiner jetzigen Form nicht existieren würde. Ebenfalls möchte ich ihm für die Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Dr. Prof. Renz danke ich für die Übernahme des Drittprüfers.

Der DFG möchte ich für die Finanzierung dieser Doktorarbeit danken.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) und der Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH möchte ich für ihre drei Reisetstipendien danken.

Ich möchte PD. Dr. Paul Mayrhofer und Prof. Dr. Harald Leitner dafür danken, dass ich an die Montanuniversität in Leoben kommen und die Maschinen benutzen durfte. Für die Benutzung des FIBs danke ich Bernhard Sartory aus der Materials Center Leoben Forschung GmbH (MCL), für die Bedienung der 3DAP danke ich Dr. Richard Rachbauer und Christoph Lerchbacher. Ebenfalls danke ich den verschiedenen Arbeitsgruppen für die sehr herzliche Aufnahme.

Außerdem möchte ich mich beim Arbeitskreis Binnewies für das gute Arbeitsklima, die Diskussions- und Hilfsbereitschaft bedanken, ganz besonders bei Ann-Christin Möller und bei Marc Krey für diverse ICP-OES Messungen und Aufschlüsse.

Desweiteren bedanke ich mich bei meiner Hilfswissenschaftlerin Nicole Berlin, ohne die ich nicht so viele Resultate hätte sammeln können.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn PD. Dr. Ingo Horn für die Betreuung der Arbeit am Laser und am MS-Neptune.

Desweiteren möchte ich Harald Schmidt, Lars Dörrer und Johanna Rahn der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld für die Messungen an der SIMS danken, sowie für die Diskussionsbereitschaft und gute Atmosphäre. Für die ToF-SIMS Messungen danke ich Herrn Prof. Dr. Arlinghaus, Felix Draude und Andreas Pelster.

Stefan Schuth und Martin Oeser möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft mit dem Massenspektrometer „Element“ bedanken; dem Arbeitskreis Weyer danke ich für die nette Atmosphäre.

Den Werkstätten der Mineralogie und der Anorganischen Chemie mit Otto Diedrich, Ulrich Kroll und Uwe Löhr möchte ich ebenfalls danken für die schnell erledigten Aufträge.

Ebenfalls möchte ich meinem Projekt Molife unter der Leitung von Prof. Dr. Heitjans danken für die nette Atmosphäre. Hier geht mein besonderer Dank an meinen Projektpartner Robert Knobel, der u. A. stets ein offenes Ohr für Computerprobleme hatte.

Dann möchte ich mich beim Unisport Hannover bedanken, welcher für einen gesunden Ausgleich in jeder Situation gesorgt hat.

Schließlich möchte ich mich bei Elias Kaiser, Lars Schomborg, Dennis Schünemann, Ann-Christin Möller, Johanna Marquardt, Sebastian Roß, Jule Wilde, Amelie Verfürth, Sarah Konze und Prof. Dr. Harald Behrens für das Korrekturlesen bedanken!

Lebenslauf

Nele Isabell Schwarzburger

Persönliche Daten:

Familienstand	ledig
Staatangehörigkeit	deutsch
Geburtsdaten	01.11.84 in Herdecke

Werdegang:

03.2010 – 02.2013	Promotion bei Prof. Dr. M. Binnewies an der Leibniz Universität Hannover
01.2012 – 02.2012	Forschungsaufenthalt bei Prof. Dr. P. Mayrhofer an der Montanuniversität Leoben, Österreich
09.2004 – 01.2010	Chemiestudium an der Leibniz Universität Hannover, Abschluss: Diplom
06.2008 – 12.2008	Praktikum bei Prof. Dr. C. Larroche in Frankreich, Clermont-Ferrand, an der Université Blaise Pascal/Polytech
09.1991 – 06.2004	Besuch der Freien Waldorfschule Münster, Abschluss: Abitur

Themen der Arbeiten:

Praktikum: Optimierung der Isonovalal-Produktion im Bioreaktor
Diplomarbeit: Lithium-Interkalation von Schichtchalkogeniden
Doktorarbeit: Kinetik der Lithium- Interkalation in Schichtchalkogenide

Sprachen:

Englisch	Sehr gute Sprachkenntnisse
Französisch	Sehr gute Sprachkenntnisse
Russisch	Grundkenntnisse

Stipendien:

Perspektivwechsel, Leibniz Universität Hannover, zur Finanzierung des Praktikums in Frankreich

2x Reisestipendien der GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker)

Reisestipendium der Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH

Tagungen und Beiträge:

- 08.2009 Wissenschaftliches Kolloquium der Institute der Anorganischen Chemie in Hirschegg (A)
- 06.2010 10th European Workshop on Laser Ablation in Kiel (D)
- 09.2010 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Greifswald (D)
- 10.2010 The Electrochemical Society 218th Meeting in Las Vegas (USA)
- 03.2011 Bunsenkolloquium in Goslar (D), Beitrag: Poster
- 05.2011 Lithium Ionen Batterie LIB2015 in Ulm (D)
- 08.2011 Wissenschaftliches Kolloquium der Institute für Anorganische Chemie in Hirschegg (A), Beitrag: Vortrag
- 10.2011 Bunsenkolloquium, Hannover (D), Beitrag: Poster
- 06.2012 11th European Workshop on Laser Ablation in Gijon (E), Beitrag: Vortrag
- 06.2012 8th Conference on Diffusion in Solids and Liquids in Istanbul (TR), Beitrag: Poster
- 09.2012 Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Walsrode (D), Beitrag: Vortrag

Publikation:

N. I. Schwarzburger, R. Knobel, H. Behrens, M. Binnewies, I. Horn, A. Pelster, H. F. Arlinghaus, L. Dörrer, H. Schmidt, *Kinetics of Lithium Intercalation in Titanium Disulfide Single Crystals*, *Z. Phys. Chem.* **226** (2012) 461.