

Tobias Müller, BSc

Untersuchung von Einzel- Ionenleitern als Elektrolyten für die aprotische Li/O₂-Batterie

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Advanced Materials Science

**eingereicht an der
Technischen Universität Graz**

Betreuer

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Martin Wilkening

Mitbetreuer

Dipl.-Ing. Dr.sc.ETH Stefan Freunberger

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Graz, August 2015

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

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

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

Datum/Date

Unterschrift/Signature

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Dr. Stefan Freunberger für das interessante Thema, die hilfreichen Diskussionen und Anregungen und seine Geduld bedanken.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Martin Wilkening, der es mir ermöglichte diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe zu verfassen. Ebenso möchte ich mich bei den Mitgliedern dieser Arbeitsgruppe für ihre Hilfsbereitschaft und kollegiale Zusammenarbeit bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Angehörigen des Instituts für chemische Technologie von Materialien für die ebenfalls sehr kollegiale und freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. DI Harald Brandstätter und Franz Pirolt MSc möchte ich im Speziellen für ihren Humor und gesunden Appetit danken.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie insbesondere bei meinen Eltern bedanken, die mich stets in all meinen Bestrebungen unterstützt und mir den Rücken freigehalten haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation.....	1
2. Theoretischer Hintergrund zur Lithium-Luft-Batterie.....	5
2.1 Elektrodenmaterialien für die aprotische Lithium-Luft-Batterie.....	8
2.1.1 Negative Elektrode aus Lithium-Metall.....	8
2.1.2 Konzepte und Materialien für die positive Elektrode.....	10
2.2 Elektrolyt-Systeme für die Lithium-Luft-Batterie.....	18
2.2.1 Aprotische Lösungsmittel als Elektrolytbestandteil.....	19
2.2.2 Leitsalze für das Li/O ₂ -System.....	26
2.2.3 Ionische Flüssigkeiten.....	27
2.3 Sauerstoff Reduktions Reaktion (ORR) und Sauerstoff Entwicklungs Reaktion (OER) in aprotischen Li/O ₂ Batterien.....	30
2.3.1 Mechanismus der Sauerstoff Reduktions Reaktion (ORR) und Sauerstoff Entwicklungs Reaktion (OER).....	30
2.3.2 Überspannungen bei Entlade- und Ladeprozess.....	42
2.4 Herausforderungen hinsichtlich der aprotischen Li/O ₂ Batterie.....	44
3. Experimenteller Teil.....	46
3.1. Herstellung der Elektrolyte.....	46
3.2 Herstellung der Elektroden.....	47
3.2.1 Herstellung der LiFePO ₄ Elektroden.....	47
3.2.2 Herstellung der Kohlenstoffelektroden.....	47
3.3 Charakterisierungsmethoden.....	48
3.3.2 Zyklovoltammetrie.....	48
3.3.2 In situ Druckmessung.....	57
3.3.3 Pulverröntgendiffraktometrie.....	59
3.3.4 Rotierende Ring-Scheibenelektrode (RRDE).....	62
4. Ergebnisse und Diskussion.....	65
4.1 Sauerstoffreduktion in aprotischen Lösungsmittel mit unterschiedlicher Donorzahl.....	65
4.2 Untersuchung des mit DMSO und DMA gequollenen halbsulfonierten Einzelionenleiters Polyphenylensulfon (Li-S360).....	71
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	81
6. Literaturverzeichnis.....	83

Untersuchung von Einzel-Ionenleitern als Elektrolyten für die aprotische Li/O₂-Batterie

Li/O₂-Batterien sind Gegenstand vieler aktueller Forschungsbestrebungen. Aufgrund des großen Potentials dieses Batteriesystems, ist dieses speziell für den Bereich der Elektromobilität von großem Interesse. Um dieses System allerdings in die Realität umsetzen zu können, muss bezüglich aller Komponenten noch erhebliche Forschungsarbeit geleistet werden. In dieser Arbeit werden Elektrolyten für die aprotische Lithium-Luft Batterie und deren Einfluss auf die Reduktion des Sauerstoffs untersucht. Insbesondere werden die Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (*DMSO*) und Dimethylacetamid (*DMA*) in Kombination mit Tetrabutylammoniumperchlorat (*TBAClO₄*), Lithiumperchlorat (*LiClO₄*) und einem mit den zuvor genannten Lösungsmitteln gequollenen Polymer und Einzel-Ionenleiter betrachtet. Bei diesem handelt es sich um halbsulfoniertes Polyphenylensulfon in der Lithium-Form (*Li-S360*). Zur Analyse der Elektrolyten bzw. der Sauerstoffreduktion wurde die Zyklovoltammetrie genutzt. Mit den auf *DMSO* und *DMA* basierenden Einzel-Ionenleitern wurden Zellen gebaut und dann entladen. Dies geschah in Kombination mit einem Drucksensor, um Rückschlüsse auf den Sauerstoffverbrauch bezüglich der Zeit, des Stromes und des Potentialfensters zu erhalten. Die entstandenen Entladeprodukte wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie charakterisiert. In beiden Fällen konnte die Bildung von Li₂O₂ verifiziert werden.

Investigation of single-ion conductors as electrolytes for the aprotic Li/O₂-battery

Li/O₂-batteries are currently object of diverse research efforts. Due to its enormous potential this battery system is in particular very interesting for the field of electromobility. To have this system implemented in future a lot of research needs to be done concerning any component. In this thesis electrolytes for the aprotic lithium-air battery and their influence on the reduction of oxygen are investigated. In particular the solvents dimethylsulfoxid (*DMSO*) and dimethylacetamide (*DMA*) in combination with tetrabutylammonium perchlorate (*TBAClO₄*), lithium perchlorate (*LiClO₄*) and a with the previously mentioned solvents swollen polymer and single-ion conductor are explored. This single ion conductor is a semi sulfonated polyphenylenesulfone in its Li-form (*Li-S360*). Cyclic voltammetry is used for the characterization of the electrolytes respectively the oxygen reduction. Cells were constructed and discharged containing the single-ion conducting polymer swollen with *DMSO* and *DMA*. The cells were combined with a pressure sensor to investigate the consumption of oxygen concerning time, current and potential frame. The formed discharge

products were characterized via powder xray diffraction. For both cases the formation of Li_2O_2 could be verified.

1. Einleitung und Motivation

Im Rahmen dieser Arbeit sollten erstmals Li-Einzelionenleiter als Elektrolyte für die aprotische Li/O₂-Batterie untersucht werden. Die Motivation für deren Einsatz erwächst aus dem Ziel, gelförmige Elektrolyten einzusetzen, die nicht wie zurzeit verwendete flüssige aus der Elektrode auslaufen und gleichzeitig sich der Volumenänderung bei der Bildung und Auflösung von Li₂O₂ beim Entladen und Laden der Batterie anpassen können. Des Weiteren wird die Volatilität des Elektrolyten verringert. Die Einzelionenleiter basieren auf der Lithium-Form von sulfonierten Polyphenylensulfonen, die, mit Dimethylacetamid (DMA) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) gequollen, Flüssigelektrolyten ähnliche Li⁺-Leitfähigkeiten aufweisen, Abb. 1.1. Das Polymer wurde von der Forschungsgruppe um Kreuer vom Max Planck Institut für Festkörperforschung in Stuttgart zur Verfügung gestellt.

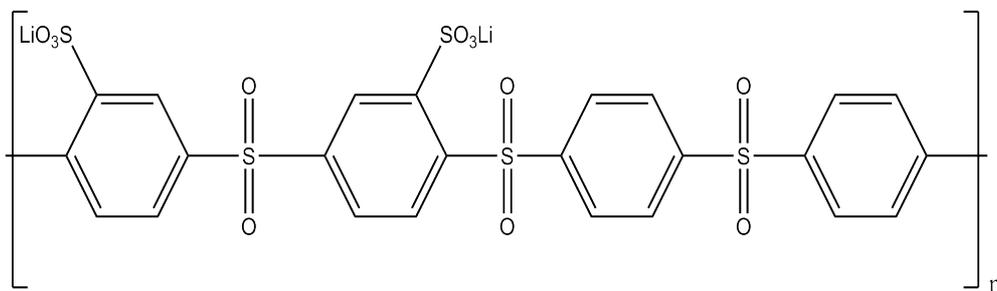


Abbildung 1.1: Darstellung einer Reptiereinheit des halbsulfonierten Polyphenylensulfons in der Lithium-Form (Li-S360).¹

Aus einer kürzlich publizierten Arbeit zum Sauerstoffreduktionsmechanismus in der Li/O₂-Batterie ist der bestimmende Einfluss der Donorzahl (englisch donor number, DN) des Lösungsmittels bekannt.²Die Donorzahl stellt ein Maß für die Fähigkeit zur Solvatisierung von Kationen, hier Li⁺, dar. Vor dem Erscheinen dieses Artikels wurden zwei verschiedene Mechanismen zur Bildung von Li₂O₂ von verschiedenen Forschungsgruppen beschrieben, der Oberflächen- und der Lösungsmechanismus. In dem von Bruce et al. beschrieben vereinheitlichten Mechanismus stellen die zuvor genannten Mechanismen Extremfälle dar. Das Lösungsmittel nimmt über die Löslichkeit der Zwischenstufe LiO₂ Einfluss auf den Bildungsmechanismus von Li₂O₂. Genauer gesagt über die freie Enthalpie der Reaktion $\text{LiO}_2^* \rightleftharpoons \text{Li}_{(\text{sol})}^+ + \text{O}_2^-(\text{sol}) + \text{Ionenpaare} + \text{höhere Aggregate (Cluster)}$. Lösungsmittel mit hoher DN solvatisieren Li⁺ stark und verschieben das Gleichgewicht nach rechts. Lösungsmittel mit kleiner DN verschieben das Gleichgewicht hingegen nach links in Richtung der oberflächengebundenen LiO₂* Spezies. Im zweiten Fall bildet das LiO₂* entweder durch Reduktion mit einem zweiten Elektron oder durch Disproportionierung Li₂O₂. Im ersten Fall

dominiert Disproportionierung in Lösung. In den zurzeit verwendeten Elektrolyten findet die Bildung von Li_2O_2 meist über beide Mechanismen statt, allerdings mit unterschiedlichen Anteilen. Ob nun der Oberflächen- oder der Lösungsmechanismus dominiert, hängt zum einem von der Donorzahl als auch vom Potentialbereich und der Stromdichte ab, Abbildung 1.2.

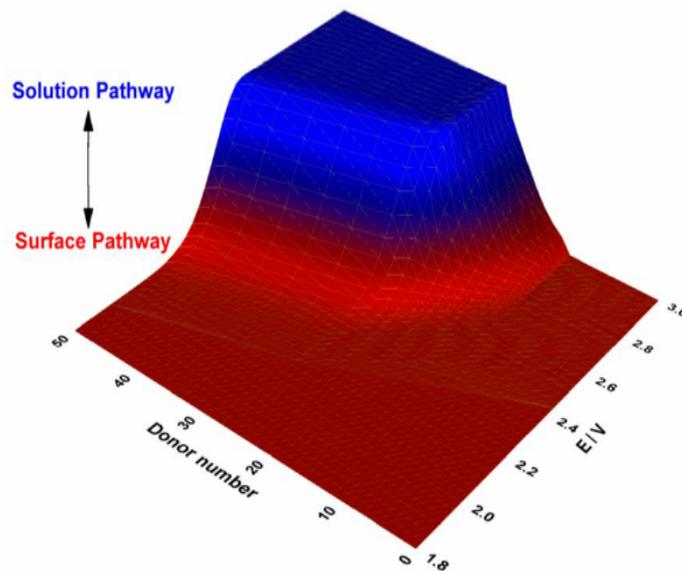
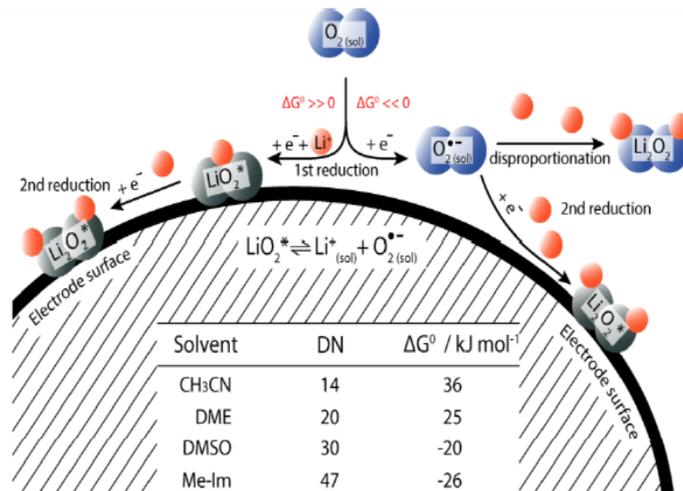


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des vereinheitlichten Mechanismus zur Li_2O_2 Bildung in Abhängigkeit von Donorzahl und Lage des Reduktionspotentials.²

Dimethoxyethan (DME), ein zurzeit sehr geläufiger Elektrolyt befindet sich am Übergang zwischen den beiden Mechanismen, während (DMSO) den Lösungsmechanismus favorisiert.¹ DMA, das in der besagten Studie nicht untersucht wurde besitzt eine DN von 27,8 und liegt somit näher an DMSO (DN = 29,8) als an DME (DN = 18,6). Daher sollte zunächst der Einfluss des Lösungsmittels DMA auf die Sauerstoffreduktion und den sich

ergebenden Mechanismus eingehend untersucht werden. Da DMA neben DMSO eines der beiden Lösungsmittel ist, das sich zum Quellen der Einzelionenleiter eignet, wurde der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels, auf den Mechanismus der Sauerstoffreduktion respektive der Bildung von Li_2O_2 untersucht. Eine detailliertere Beschreibung des Mechanismus folgt in Abschnitt 2.3.1.

Damit wurde die Grundlage für einen weiteren Teil dieser Arbeit geschaffen, in dem der Sauerstoffreduktionsmechanismus in mit DMA und DMSO gequollenen sulfonierten Polyphenylsulfon Einzelionenleitern in der Lithium-Form (Li-S360) (s. Abb. 1.1) untersucht wurde. Die zwei wesentlichen untersuchten Parameter waren hierbei das Lösungsmittel und der Solvatisierungsgrad λ , der die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle pro Sulfonsäuregruppe angibt. Damit wird sowohl die zur Koordinierung der Li-Ionen zur Verfügung stehende Lösungsmittelmenge, d.h. die effektive Li^+ -Konzentration, als auch sehr stark die Viskosität, Leitfähigkeit und vermutlich auch Sauerstofflöslichkeit und -diffusivität beeinflusst. In den meisten Lithium-Ionen-Batterien werden heutzutage Alkalimetall-Ionenleiter in Form eines Salzes, beispielsweise LiClO_4 oder LiPF_6 , gelöst in einem aprotischen polaren Lösungsmittel, wie Ethylencarbonat (EC), oder einem polaren Polymer, wie z.B. Polyethylenoxid (PEO) eingesetzt. Verglichen mit wässrigen Systemen ist die Solvatisierung der Ionen in aprotischen Lösungsmittel schwach und die Auflösung des Salzes beruht weitgehend auf der Solvatisierung des Kations. Dadurch kommt es zu signifikanten ionischen Wechselwirkungen, die zu Korrelationen zwischen der Bewegung von Anionen und Kationen führen. Auch die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren oder Triple-Ionen ist möglich. Bei Verwendung von Polymeren als Lösungsmittel spielen diese Faktoren eine größere Rolle, als in flüssigen Elektrolyten. Im Bezug auf PEO bedeutet dies, dass die Dissoziation des Alkalimetallsalzes aufgrund der Wechselwirkung zwischen Alkalimetall-Ion und dem Sauerstoff einer Ethergruppe zustande kommt. Die Anionen hingegen sind so beweglicher, wodurch solche Materialien eigentlich bessere Anionen- als Alkalimetall-Ionenleiter sind. Auch in flüssigen Elektrolyten kommt es zur Bildung von Kontakt-Ionenpaaren mit einer Übertragungszahl für die Alkalimetall-Ionen von kleiner als 0,5. Anzumerken ist allerdings, dass Alkalimetall-Ionen auch durch die Gegendiffusion von Kontakt-Ionenpaaren oder Anionen übertragen werden können. Niedrige Leitfähigkeit in Kombination mit einer kleinen Übertragungszahl führen zur Bildung von Konzentrationsgradienten bezüglich des verwendeten Salzes, der Konzentrationspolarisation nach sich zieht. Aus diesem Grund sind Elektrolyte mit einer

hohen Li^+ -Übertragungszahl gerade für Hochleistungsbatterien von großem Interesse, da diese die zuvor erwähnten Polarisierungseffekte reduzieren könnten. Der in dieser Arbeit verwendete Einzelionenleiter entstand in Anlehnung an die Entwicklung eines, auch bei höheren Temperaturen und geringer Solvatisierung mit H_2O gut protonenleitenden Polyelektrolyten für die Anwendung in Brennstoffzellen. Die hohe Protonenleitfähigkeit wurde durch eine hohe lokale Dichte von supersauren Anionen erlangt. Diese sind an den Phenylring eines Polyphenylsulfons kovalent gebundene Sulfonsäuregruppen. Durch den starken $-M$ -Effekt der Sulfongruppe verringert sich die Elektronendichte der Phenylringe, wodurch die funktionelle Sulfongruppe sehr azide und das Polymergerüst weniger empfindlich für elektrophile Angriffe wird. Die Diffusion der Hydronium-Ionen ist hauptsächlich ein hydrodynamischer Prozess, der protonische Ladungsträger verhält sich wie jedes andere monovalente Kation. Aus diesem Grund wurde für dieses System ebenfalls eine hohe Alkalimetall-Ionenleitfähigkeit vermutet. Zur Überprüfung dieser These wurden die H^+ des Polyelektrolyten durch Li^+ oder Na^+ ausgetauscht bevor das Wasser durch verschiedene aprotische polare Lösungsmittel ersetzt wurde. Die so erhaltenen Polyelektrolyte besitzen in Abhängigkeit von der Temperatur und Solvatisierungszahl $\lambda = [\text{LM}/\text{SO}_3^-]$ Ionenleitfähigkeiten in der Größenordnung $2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur, Abb 1.3.

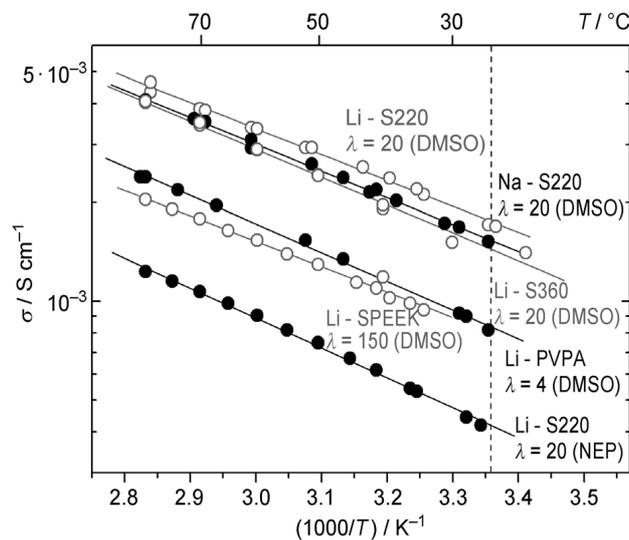


Abbildung 1.3: Ionische Leitfähigkeit verschiedener Polyelektrolyte und Ionomere in der Lithium- und Natriumform, solvatisiert mit verschiedenen polaren aprotischen Lösungsmitteln. Die hohe Leitfähigkeit des voll sulfonierten Polyphenylsulfons ($\text{IEC} = 4,5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$) in der Lithiumform (Li-S220), solvatisiert mit DMSO ($\lambda = 20$), dient als Orientierungswert. [S220: voll sulfoniertes Polyphenylsulfon; S360: halb sulfoniertes Polyphenylsulfon; SPEEK: sulfoniertes Polyphenylenetheretherketon ($\text{IEC} = 1,4 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$), PVPA: Polyvinylphosphonsäure]. IEC steht für die Ionenaustauschkapazität. ¹

Dies liegt im Bereich der Gesamtleitfähigkeit von flüssigen aprotischen Elektrolyten. Wenn man bedenkt, dass dort die Übertragung von Li^+ nur circa ein Drittel der Gesamtleitfähigkeit ausmacht, ergibt dies eine hervorragende Li^+ Leitfähigkeit in diesen Polyelektrolyten, die einen nahezu reinen Einzelionenleiter darstellen.¹ Neben der detaillierten Untersuchung des O_2 Reduktionsmechanismus mit elektrochemischen Methoden wurde auch der Einsatz dieser Elektrolyten in Kathoden von Li/O_2 -Zellen erprobt und wesentliche Parameter bestimmt wie die chemische Identität des Entladeprodukts und der Umsatz von Elektronen pro Sauerstoff (e^-/O_2), was Rückschlüsse auf die Eignung als Elektrolyt zulässt.

2. Theoretischer Hintergrund zur Lithium-Luft-Batterie

Mobile Energiespeicher sind in der heutigen Zeit allgegenwärtige Wegbegleiter sei es nun in einem Smartphone, Tablet oder auch mit zunehmender Häufigkeit im Straßenverkehr. Alle Sektoren in denen portable Energiespeicher zum Einsatz kommen verlangen nach einer deutlichen Verbesserung in den Bereichen Energiespeicherung pro Masse und Volumen, Zyklenstabilität, Ladezeit Kosten und Materialnachhaltigkeit bei höchstmöglicher Betriebssicherheit. Die größte Herausforderung liegt im Bereich der Elektromobilität, wo der Abstand zwischen Anspruch und Realität wohl am größten ist. Obgleich im Bereich der

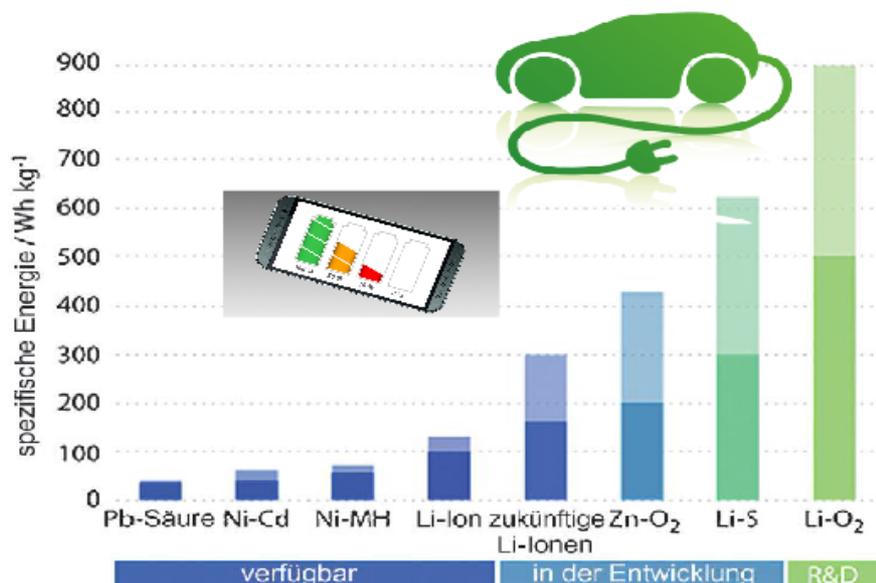


Abbildung 2.1: Verfügbare und zukünftige Akkutypen und Schätzungen bezüglich der praktischen spezifischen Energie.³

Lithium-Ionen-Akkumulatoren in den vergangenen Jahren einige bemerkenswerte Fortschritte gelungen sind und dieses System durchaus noch Verbesserungspotential

besitzt, übersteigen die Anforderungen der Elektromobilität die damit maximal erreichbare Energiespeicherkapazität. Die Begrenzung resultiert aus dem Funktionsprinzip des Lithium-Ionen-Akkumulators, welches auf Insertions-Reaktionen basiert. Bei dieser Art werden Li-Ionen in im Wesentlichen volumenstabile Verbindungen ein- und ausgelagert. Betrachtet man nun das System LiCoO_2 und C_6 liegt die theoretische spezifische Energie bei $387 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, in der Praxis bei $140 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die spezifische Energie von Benzin liegt bei $12800 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aus diesem Grund werden alternative Energiespeichersysteme gesucht und bereits erforscht. Um die gravimetrische beziehungsweise volumetrische Energiedichte deutlich zu erhöhen, könnte die Verwendung von Konversions-Reaktionen anstelle von Insertions-Reaktionen eine mögliche Lösung sein. Diesbezüglich konzentrieren sich aktuelle Bestrebungen auf das Lithium-Schwefel System und verschiedene Metall-Luft Systeme, insbesondere Lithium-Luft. Vergleicht man die in Tabelle 2.1 dargestellten Werte, erkennt man das große theoretische Potential dieser Systeme. Allerdings müssen noch einige große Probleme gelöst werden, bevor man sich

Tabelle 2.1: Vergleich verschiedener Parameter für gegenwärtige und in der Erforschung befindliche Batteriesysteme.³

Batterie	Zellspannung [V]	Theoretische spezifische Energie [$\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Theoretische Energiedichte [$\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$]
Li-Ionen: $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{Li} + \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ $= 3\text{C} + \text{LiCoO}_2$	3.8	387	1015
Li-S: $2\text{Li} + \text{S} = \text{Li}_2\text{S}$	2.2	2567	2199 ^[b] (Li + Li_2S)
Li-O ₂ (nichtwässrig): $2\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$	3.0	3505	3436 ^[c] (Li + Li_2O_2)
Li-O ₂ (wässrig): $2\text{Li} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $= 2\text{LiOH}$ ^[d]	3.2	3582	2234 ^[e] (Li + H_2O + LiOH)

dieses Potential in praktischen Anwendungen zunutze machen kann. Zu diesen gehören, bei beiden Systemen schlechte Leitfähigkeit der Aktivmaterialien, Löslichkeit, Reversibilität, parasitäre Nebenreaktionen und viele weitere systemspezifische Problemstellungen. Betrachtet man nun das Li/O₂-Konzept genauer, findet man zwei Herangehensweisen, die der wässrigen und der nicht-wässrigen Li/O₂-Batterie. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen im verwendeten Elektrolyten und den Reaktionsprodukten an der porösen Kathode, Abb. 2.2.

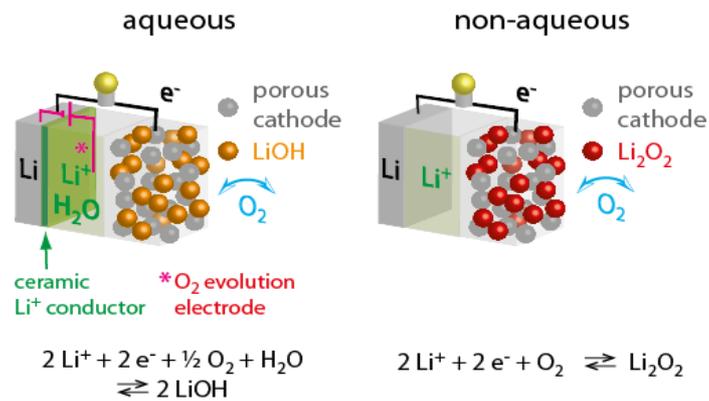


Abbildung 2.2: Schematischer Vergleich von wässriger und nicht-wässriger Lithium-Luft-Batterie.³

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der nicht-wässrigen Variante der Li/O₂-Batterie. In einer solchen Zelle besteht die negative Elektrode typischerweise aus metallischem Lithium und die positive Elektrode aus einer porösen Sauerstoffelektrode. Die Sauerstoffelektrode ist mit einem aprotischen Elektrolyten getränkt worin Sauerstoff gelöst ist. Dieser wird beim Entladen an den Porenwänden reduziert, bindet mit den Li-Ionen aus dem Elektrolyten und bildet das Entladeprodukt Li₂O₂. Der Prozess ist reversibel, wodurch eine wiederaufladbare Batterie konstruiert werden kann, Abb. 2.3.

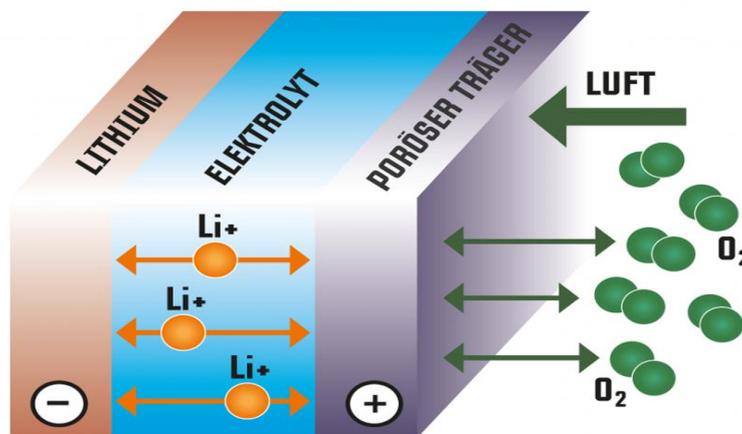


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der aprotischen Lithium-Luft-Batterie.⁴

2.1 Elektrodenmaterialien für die aprotische Lithium-Luft-Batterie

Im Allgemeinen werden Lithium-Metall und poröser Kohlenstoff als negative bzw. positive Elektrode verwendet. Allerdings gibt es mit beiden Materialien altbekannte, aber auch durch das Li/O₂-System bedingte Probleme. Lithium-Metall neigt dazu bei der elektrochemischen Abscheidung Dendriten auszubilden, die die Coulombische Effizienz verringern und zu sicherheitstechnischen Mängeln führen können. Eine auf Kohlenstoff basierende Elektrode kann durch den verwendeten Sauerstoff oxidiert werden und geht Reaktionen mit dem Entladeprodukt Li₂O₂ ein. Ursachenforschung bezüglich der genannten Problematiken und Lösungsansätze zur Behebung dieser sollen in weiterer Folge kurz dargestellt werden.^{3,5}

2.1.1 Negative Elektrode aus Lithium-Metall

Die Eigenschaften, Reaktionen und die daraus resultierenden Probleme einer Elektrode aus reinem Lithium-Metall sind aufgrund jahrzehntelanger Forschung hinlänglich bekannt.⁶⁻¹¹ Eines der größten Probleme ist mit Sicherheit die Bildung von dendritischem Lithium und dem dadurch Verursachten Zelltod in Kombination mit sicherheitstechnischen Bedenken, Abb. 2.4. Jedoch birgt die Verwendung von reinem Lithium ein derart großes Potential bezüglich Ladungsdichte, dass die Forschungsbemühungen, trotz einiger Rückschläge, nie zur Gänze zum Erliegen gekommen sind und wieder eine Art Renaissance erleben.

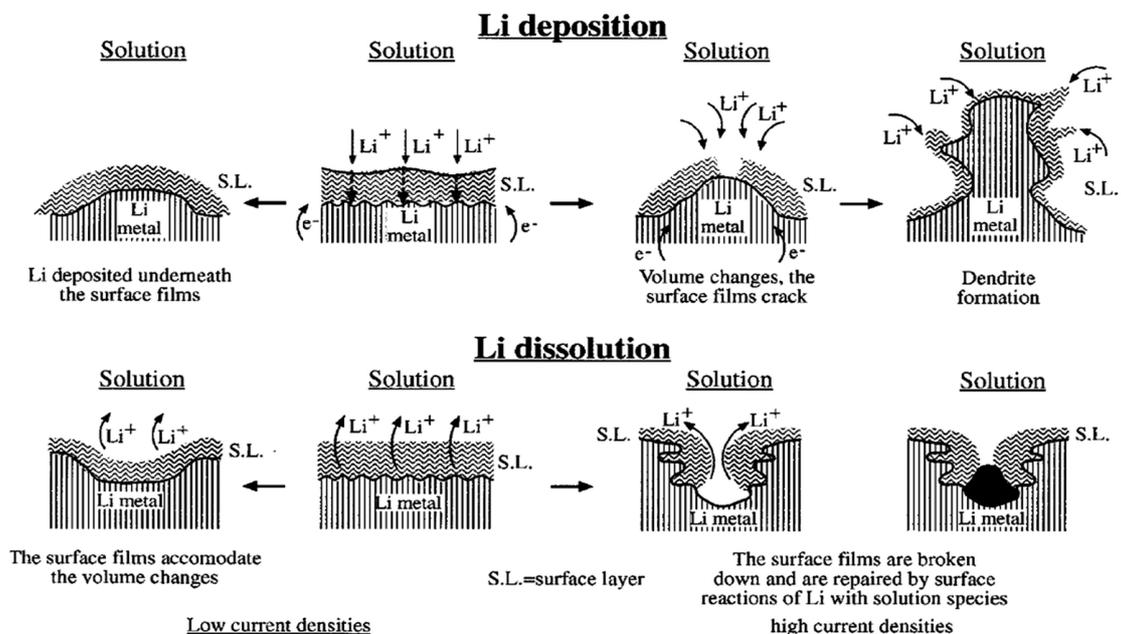


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Abscheidung und Auflösung von Lithium.¹²

Um die Problematik bezüglich der Dendritenbildung zu umgehen wird von einigen Gruppen LiC_6 als Anodenmaterial eingesetzt, wodurch sich die theoretisch berechnete spezifische Energiedichte deutlich auf $845 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ reduziert.⁵ Dadurch ist diese Art der Anode im Lithium-Luft System, zumindest für den Einsatz in der Elektromobilität, ungeeignet. Vielmehr eignet sie sich aufgrund ihrer Stabilität zur Untersuchung der Vorgänge im Li/O_2 -System. Ein weiterer Kandidat ist $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ mit dem sich eine hohe reversible Kapazität von $\approx 2000 \text{ m}\cdot\text{Ahg}^{-1}$ realisieren lässt.^{5,13,14} Allerdings stellen beide Materialien einen Kompromiss bezüglich der theoretischen Energiedichte bei Verwendung von reinem Lithium Metall dar. Zwar gibt es auch mit diesen Materialien einige Herausforderungen die bewältigt werden müssen, kurz- bzw. mittelfristig erscheinen diese jedoch greifbarer. Aus diesem Grund könnten sie eine Übergangslösung darstellen. Lösungsansätze, die eine Verwendung metallischen Lithium's ermöglichen sollen beinhalten sogenannte Protected Lithium Electrodes (PLE's). Dabei werden Lithiumanoden vorab mit Karbonatelektrolyten passiviert, oder die Bildung einer schützenden Schicht (Solid Electrolyte Interphase, SEI) durch die Zugabe von oxidierenden Additiven wie z.B. LiNO_3 erreicht. Auch die Verwendung von festen Elektrolyten, wie beispielsweise $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) wird untersucht, Abb. 2.5.^{3,5}

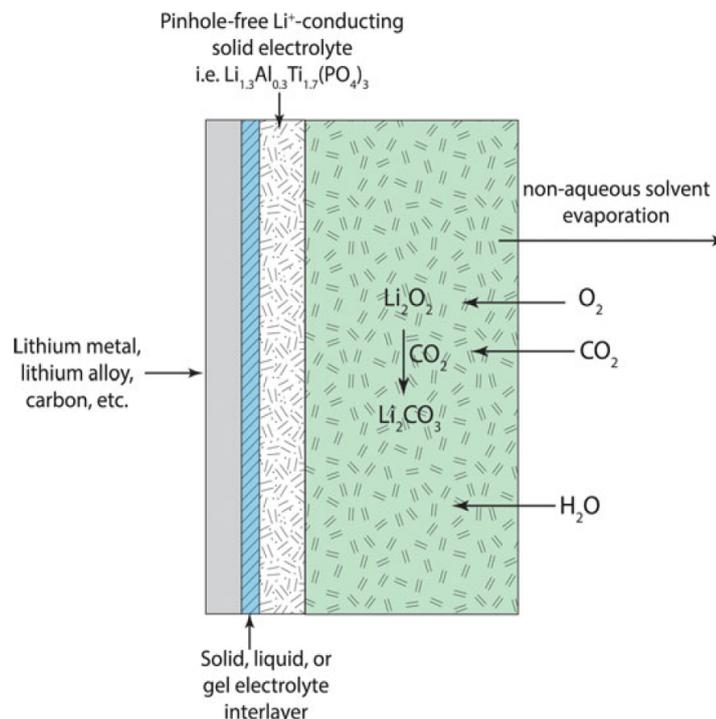


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch die Li/O_2 -Zelle mit PLE.⁵

Der direkte Kontakt von Lithium mit O_2 , CO_2 und H_2O muss vermieden werden, da dies ebenfalls zu parasitären Reaktionen und zu einem raschen Zelltod führen würde. Auch

neigt Lithium zu Reaktionen mit Lösungsmitteln ohne passiviert zu werden, die aufgrund ihrer sonstigen Charakteristika für das Li/O₂-System in Frage kommen würden. Oftmals finden Zersetzungsreaktion an der Metall/Elektrolytgrenzfläche statt, die den Betrieb einer Zelle schnell unmöglich machen.^{3,5} Solche Reaktionen wurden für viele Elektrolyte beobachtet, näheres dazu in Abschnitt 2.2.

2.1.2 Konzepte und Materialien für die positive Elektrode

Eine Kathode für eine Li/O₂-Batterie muss einige Aufgaben erfüllen. Um eine Zelle an der Luft betreiben können, muss zuallererst gewährleistet sein, dass weder H₂O noch CO₂ in die Kathode eindringen können und somit eine Bildung von LiOH und Li₂CO₃ (Gl. 2.1 2.2) verhindert wird.^{3,5}



Es wurden hydrophobe Membranen, wie beispielsweise Polymethylsiloxan und Silicalit oder Melinex (DuPont), einem Polyester-Polyethyleneglycol-Copolymer untersucht.¹⁵ Ebenso wurden sauerstoffselektive, immobilisierte Flüssigmembrane verwendet. Diese basierten auf mit hochviskosen, sauerstoffselektiven Silikonöl beladenen PTFE-Filmen. Mit diesen gelang es eine Zelle unter Umgebungsluft (relative Feuchte = 20%) für 16 Tage zu entladen.¹⁶ Da Kohlenstoff bereits in Brennstoffzellen oder anderen Metall-Luft-Batterien zur Herstellung von porösen Elektroden verwendet wurde, war es naheliegend dieses Material auch für die Li/O₂-Batterie zu verwenden. Die wesentlichen Vorteile einer Elektrode aus Kohlenstoff sind neben der hohen Leitfähigkeit und geringen Dichte, die leichte Verarbeitungs- und Modifikationsmöglichkeiten, bei relativ niedrigen Kosten.³ Nicht nur die Wahl des Substrats sondern auch das Design der porösen Elektrode sind von großer Bedeutung.^{17,18} Einige Gruppen überprüften die Eignung von Kohlenstoff-Elektroden und fanden heraus, dass es bei der Verwendung von ebendiesen zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt.^{19,20} Zunächst einmal ist es hinlänglich bekannt, dass Kohlenstoff oberhalb von 4 V (vs Li/Li⁺) oxidiert. Wesentlich bedeutender für die Verwendung in Li/O₂-Zellen ist allerdings die Tatsache, dass Kohlenstoff während der Oxidation von Li₂O₂, oberhalb von 3 V, von Li₂O₂-Intermediaten zersetzt wird. So konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoff beim Entladen relativ stabil ist und der weit

überwiegende Teil der Nebenprodukte von der Elektroltzersetzung stammt, Abb. 2.6.¹⁹ Beim Laden unter 3.5 V werden zunächst diese Nebenprodukte zusammen mit dem Li_2O_2 zersetzt. Über 3.5 V wird sowohl weiterer Elektrolyt, als auch der Kohlenstoff durch Intermediate der Li_2O_2 Oxidation zersetzt. Insbesondere hydrophiler Kohlenstoff verstärkt die Elektrolytzersetzung sowohl beim Lade- als auch Entladevorgang. Die Bildung von Li_2CO_3 an den Phasengrenzen C- Li_2O_2 und Li_2O_2 -Elektrolyt ist also maßgeblich dafür verantwortlich, dass es während des Ladevorgangs zu einem großen Spannungsanstieg kommt, der damit auch eine schlechte Wiederaufladbarkeit bedingt. Aus diesen Gründen stellt die Verwendung von Kohlenstoff als Substrat für die Kathode keine erfolversprechende Lösung dar.

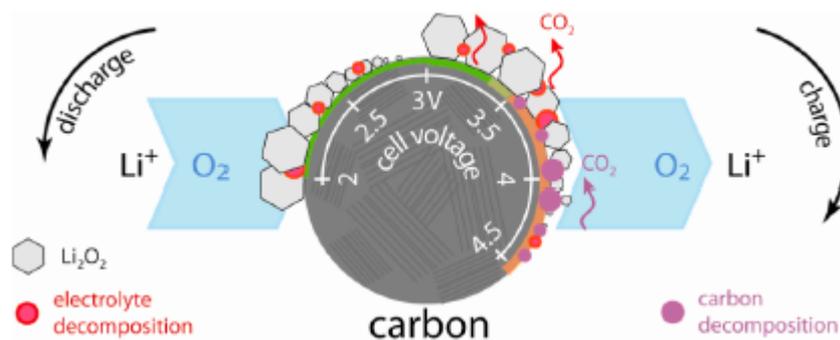


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der, durch Verwendung von Kohlenstoff als Kathodenmaterial, bedingten Nebenreaktionen und ihre Auswirkungen.¹⁹

Ein geeignetes Kathodenmaterial muss also neben den Attributen, die Kohlenstoff besitzt außerdem eine ausreichende Stabilität im Betriebsspannungsbereich (2-4 V vs Li/Li^+) besitzen, beständig gegen nukleophile Angriffe von O_2^- und O_2^{2-} sein und die Elektrolytzersetzung nicht favorisieren. Es wurde daher eine Reihe alternativer Materialien wie Carbid- und Nitridverbindungen untersucht. Titancarbid lieferte erfolversprechende Ergebnisse, die eine Verwendung für weitere Untersuchungen mehr als rechtfertigen. Die poröse Kathode bestand aus TiC und wurde mit Elektrolyten basierend auf $\text{DMSO}/\text{LiClO}_4$ und Tetraethyleneglykoldimethylether/ LiClO_4 untersucht, Abb. 2.7.

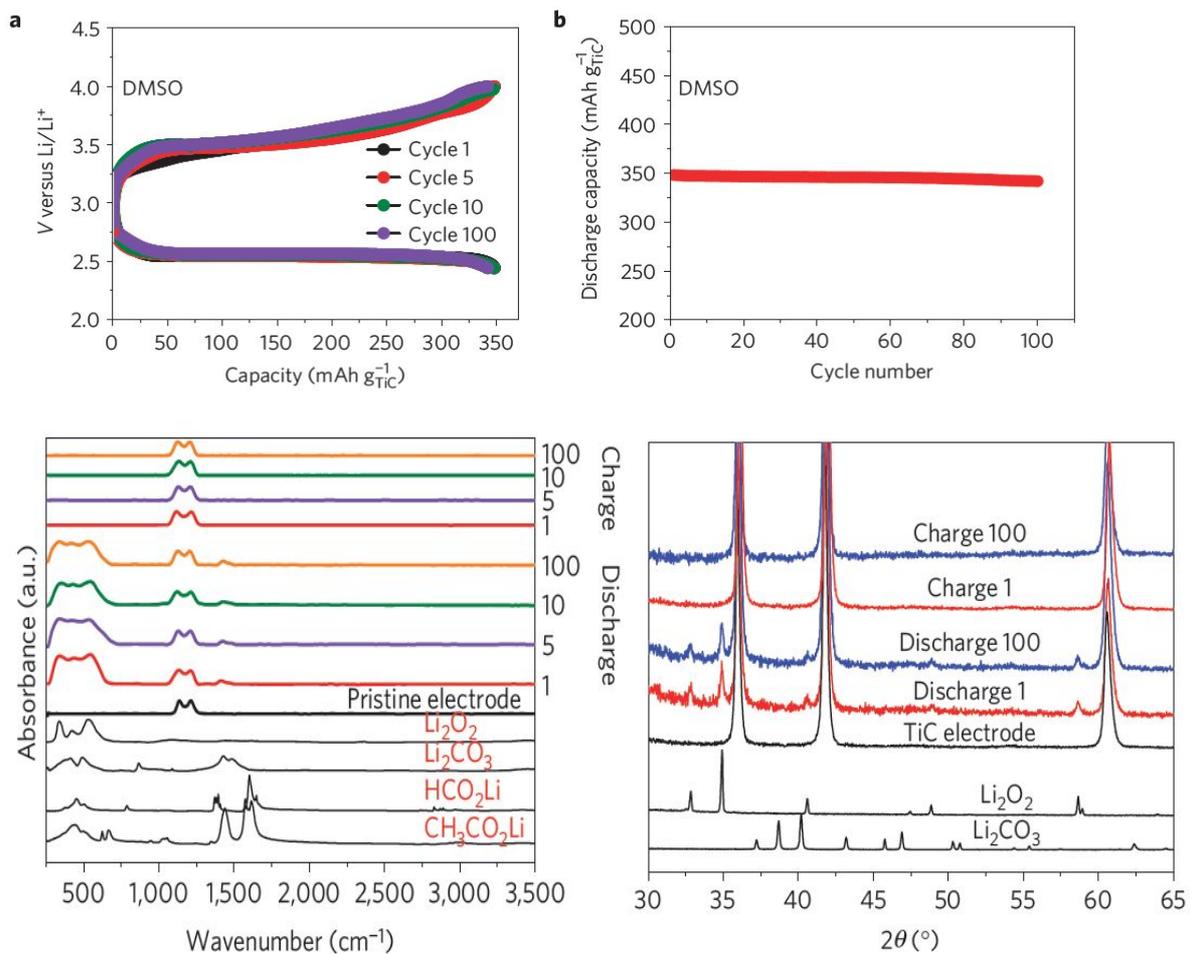


Abbildung 2.7: Untersuchung von TiC als Kathode mit 0,5 M LiClO₄ in DMSO als Elektrolyt (oben links) Galvanostatische Entlade-/Lade-Zyklen bei einer geometrischen Stromdichte von 1 mA·cm⁻²; (oben rechts) Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl; (unten links) FTIR-Spektren von zyklisierten TiC-Elektroden (jeweils am Ende des Ent-/Ladevorganges); (unten rechts) PXRD-Diffraktogramme von zyklisierten TiC-Elektroden.²¹

In Abbildung 2.8 ist der Anteil von Li₂CO₃ im gebildeten Li₂O₂ bei Verwendung einer Kathode aus Kohlenstoff bzw. Titancarbid zu sehen. Es wird deutlich, dass die Bildung von Li₂CO₃ bei Verwendung einer TiC-Elektrode wesentlich geringer ausfällt, auch nach mehrfacher Zyklisierung.

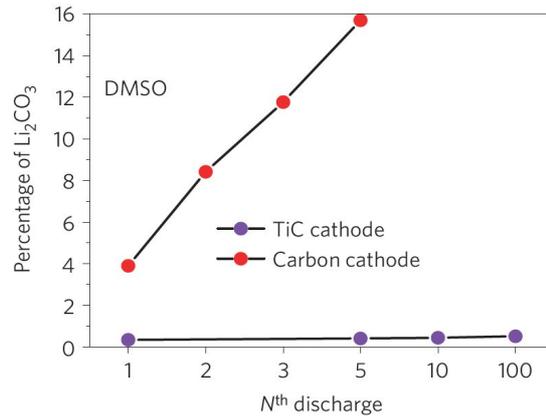


Abbildung 2.8: Vergleich von relativer Li_2CO_3 -Bildung bei Verwendung einer Kohlenstoff- bzw. Titancarbid-Kathode.²¹

Als wahrscheinlichster Ursprung für die Stabilität von TiC als Kathodenmaterial wird die zugrundeliegende Oberflächenchemie genannt. Um dies zu untersuchen, wurden Röntgenphotoemissionspektren (XPS) aufgezeichnet (s. Abbildung 2.9). Es wurde festgestellt, dass bereits an der Oberfläche des Ausgangsmaterials (TiC) signifikante Anteile von TiO_2 und TiOC enthalten sind. Während des ersten Entladevorganges

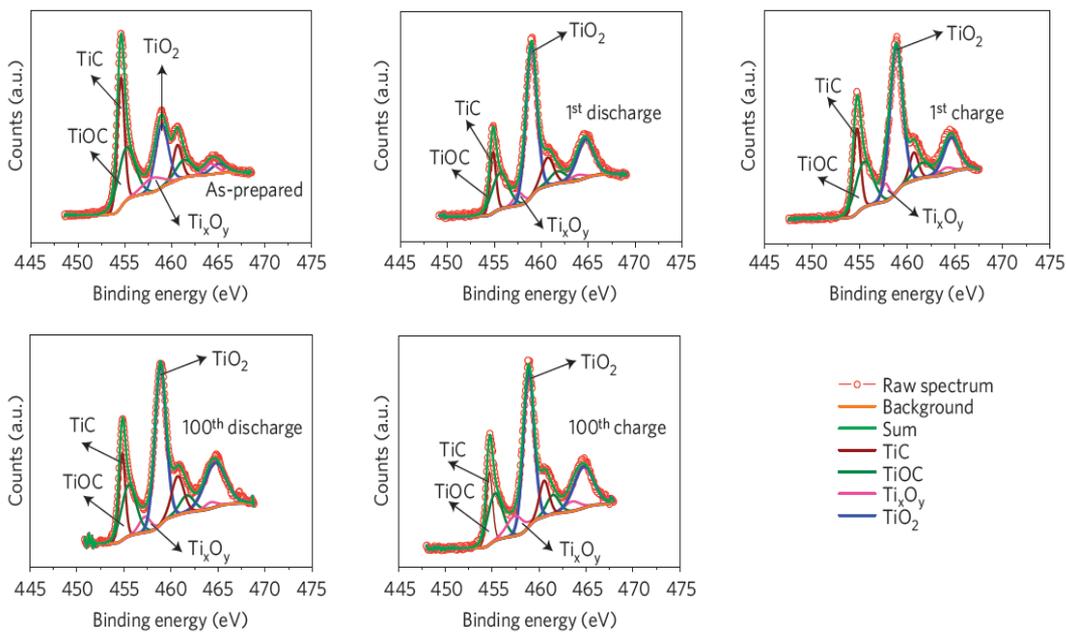


Abbildung 2.9: XPS Spektren von zyklisierten TiC-Elektroden (0,5 M LiClO_4 in DMSO) Die Peaks bzgl. der höchsten Bindungsenergien (460–470 eV) gehören zu $\text{Ti } 2p_{1/2}$ Signalen.²¹

vergrößerte sich der Anteil von TiO_2 , wird zum Hauptbestandteil der Oberfläche und bleibt dieser, auch bei weiterer Zyklisierung. Die Veränderungen an der Oberfläche sind in den REM-Aufnahmen in Abbildung 2.10 zu erkennen. Die Morphologie des gebildeten Li_2O_2

wird als Bündel von Nanoplaten beschrieben, die circa 10 nm dick und 1 μm lang sind. Einige dieser Anordnungen bilden die vielfach beobachteten toroidalen Strukturen, auf deren Herkunft und Auswirkungen in weiterer Folge genauer eingegangen wird.

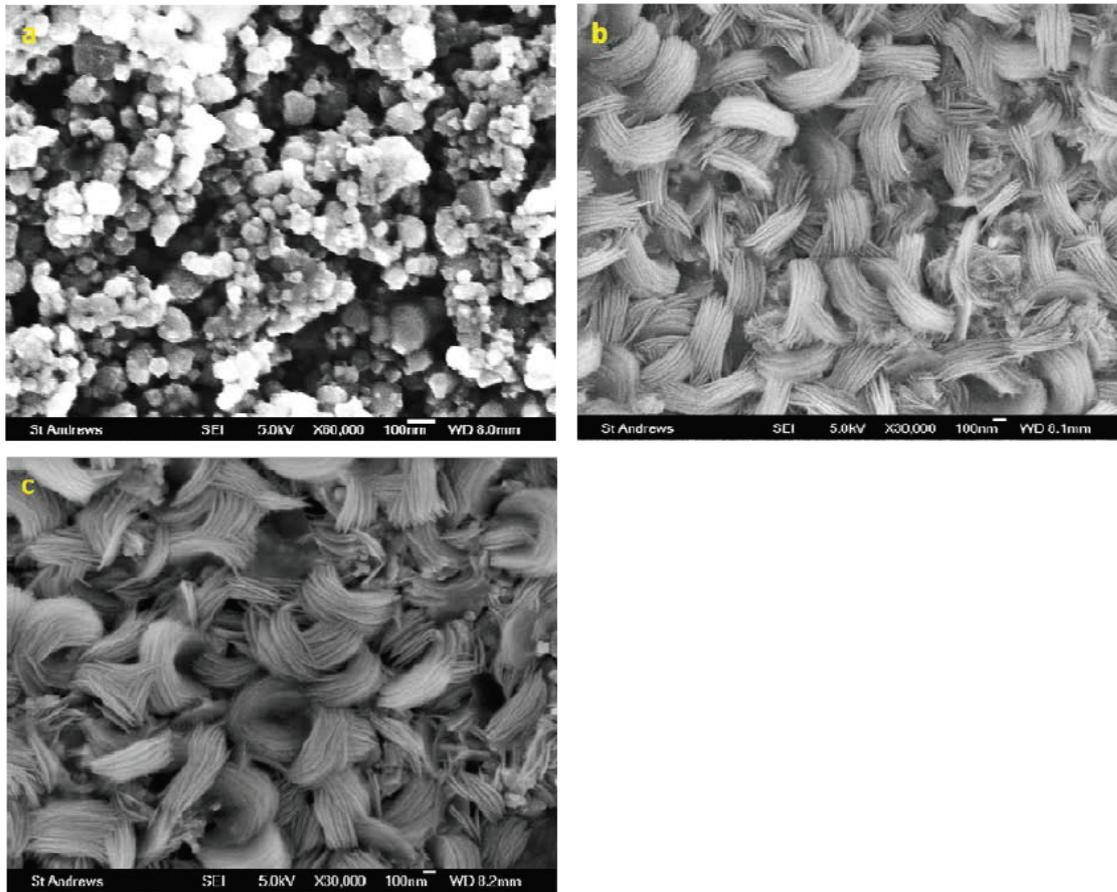


Abbildung 2.10: REM-Aufnahmen einer TiC-Elektrode: (a) Oberfläche vor der Entladung (b) nach der ersten Entladung und (c) nach der 100. Entladung (in 0.5 M LiClO_4 in DMSO bei einer Stromdichte von $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).²¹

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei Nutzung einer aus TiC hergestellten Kathode in Kombination mit einem auf DMSO basierenden Elektrolyten Li_2O_2 mit einer Reinheit $>99.5\%$ erreicht werden kann. Beim Ladevorgang findet die gänzliche Oxidation des Lithiumperoxides statt und der Kapazitätserhalt liegt nach 100 Zyklen bei $>98\%$. Als Grund für die stabile und reversible Bildung von Li_2O_2 wird die gute Leitfähigkeit von TiC und die sich bildende TiO_2 -Oberflächenschicht (mit TiOC-Anteilen) auf den TiC-Partikeln genannt. Die erzielten Resultate zeigen, dass TiC wesentlich stabiler ist als beispielsweise Kohlenstoff und auch bessere Ergebnisse als nanoporöses Gold liefert. Mit letzterem konnte ebenso reversible Li_2O_2 Bildung/Auflösung gezeigt werden.²²

Eine weitere Herausforderung ist das Design der porösen Elektrode. So scheidet sich das beim Entladen gebildete Li_2O_2 als elektrisch isolierender Film auf der Elektrode ab und hemmt bereits bei geringen Schichtdicken von ca. 10 nm die Kinetiken.¹⁸ Insbesondere in etherbasierten Elektrolyten wurde von toroidalen Li_2O_2 Morphologien berichtet, die aus einigen 10 nm dicken Lamellen aufgebaut sind. Die Porengröße ist ein weiterer entscheidender Faktor, da bei zu großen Poren ein Großteil des Elektrodenvolumens ungenutzt bleibt. Ist die Porengröße zu klein kommt es zu einer Verstopfung durch das Li_2O_2 . Die Porengrößenverteilung sollte der aktuellen Forschung nach in einem schmalen Bereich zwischen 10-100 nm liegen.¹⁷ Ein weiteres Problem stellt die Möglichkeit eines Verdampfens des Elektrolyten an der Grenzfläche Elektrolyt/Gas dar. Dieses könnte durch eine sich kegelförmig verjüngende Porenstruktur reduziert werden.³ Für diese Aufgaben bietet sich eine Gasdiffusionselektrode an, durch die der gasförmige Sauerstoff soweit wie möglich in die Nähe der Reduktionszone an die Elektrodenoberfläche geleitet wird, bevor der Sauerstoff in den Elektrolyten übertritt. Eine für das wässrige System verwendete poröse Elektrode besteht aus hydrophoben und hydrophilen Kanälen, der letztere Kanal ist mit dem Elektrolyten gefüllt der andere wirkt als Gasdiffusionskanal. Für ein nichtwässriges System ist eine solche Elektrodenarchitektur schwieriger umzusetzen, insbesondere dann wenn ein Katalysator verwendet werden soll.^{3,23} Auch die Morphologie des abgeschiedenen Li_2O_2 ist Gegenstand aktueller Forschung. Ob sich dünne Schichten von Li_2O_2 und/oder Toroide bilden hängt wesentlich vom Elektrolyten und von der Entladestromdichte ab.^{2,24} Diese Zusammenhänge werden im Abschnitt 2.3 näher erörtert. Gruppen der Universität Gießen und vom MIT untersuchten die Keimbildung und morphologische Entwicklung von Li_2O_2 in porösen Kohlenstoffelektroden in etherbasierten Elektrolyten.^{25,26} Zu Beginn des Entladevorganges bilden sich scheibenartige Li_2O_2 Keime, die dann zu größeren Scheiben anwachsen und letztlich Toroide bilden. In Abbildung 2.11 ist die Bildung eines Toroids schematisch dargestellt. Dieser Strukturen bilden sich, wenn zwischen bereits bestehenden Li_2O_2 Lamellen weitere Keime entstehen, wachsen und eine Art Aufspreizung stattfindet.

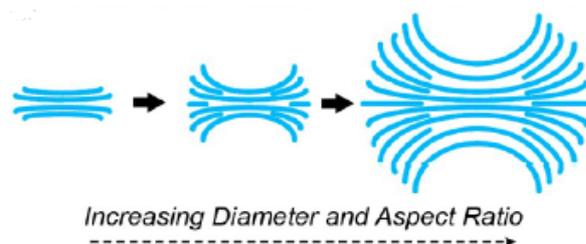


Abbildung 2.11: Morphologische Entwicklung bei höherer „Lamellenanzahl“.²⁵

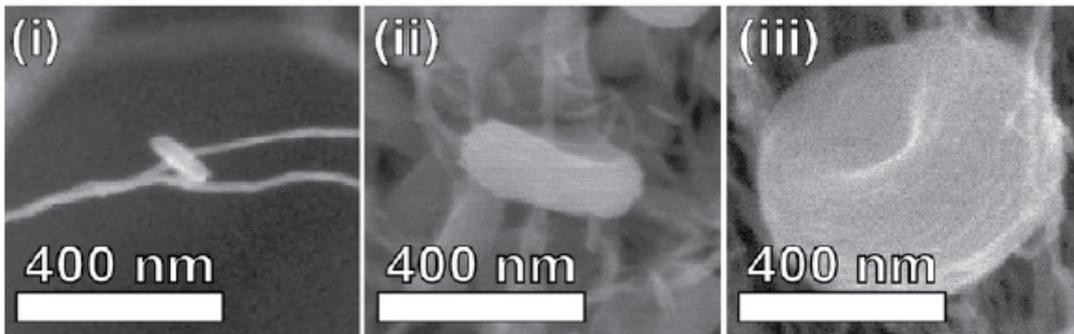


Abbildung 2.12: REM-Aufnahmen zur Entwicklung von Li_2O_2 Toroiden.²⁵

Lithiumperoxid ist ein Isolator, wodurch der Ladungstransport zwischen Li_2O_2 Partikeln und der Oberfläche der porösen Elektrode erschwert bzw. mit steigender Entladetiefe gar verunmöglicht wird. Beim Laden kann Li_2O_2 in direktem Kontakt mit dem Elektronenleiter noch relativ einfach geladen werden. Der überwiegende Teil des Li_2O_2 ist jedoch weit entfernt, wodurch hohe Überspannungen entstehen. Es konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Redoxmediatoren wie beispielsweise Tetrathiafulvalen (TTF) eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems darstellen kann. Während des Ladeprozesses wird das TTF an der Elektrodenoberfläche zu TTF^+ oxidiert welches zum Li_2O_2 in den Poren diffundiert und dieses zu Li^+ und O_2 oxidiert und gleichzeitig eine Regeneration des TTF stattfindet, $\text{TTF}^+ + \text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{TTF} + \text{O}_2 + \text{Li}^+$. Der Mediator fungiert also als Elektron-Loch Transfer Agens, welches die effiziente Oxidation von festem Li_2O_2 ermöglicht.²⁷ Bruce et al. nutzte zur Demonstration einen Elektrolyten bestehend aus 1 M LiClO_4 in DMSO. Als Kathodenmaterial wurde nanoporöses Gold verwendet. Um die Auswirkungen des Redoxmediators zu überprüfen, wurde eine Zelle mit mit 1 M LiClO_4 in DMSO und eine weitere mit 1 M LiClO_4 in DMSO und zusätzlich 10 mM TTF zyklisiert. Die Messungen wurden bei verschiedenen Stromdichten (0,078, 0,196, 0,313 und 1,0 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) durchgeführt. Durch die Verwendung von TTF kommt zu einer deutlichen Verringerung der Ladespannung auf ca. 3,5 V, dem Oxidationspotential von TTF/TTF^+ . Dies ermöglicht das Laden bei weitaus höheren Stromdichten im Vergleich zu Zellen ohne Mediator. Der Prozess konnte für 100 Zyklen als reversibel gezeigt werden, Abb. 2.13.

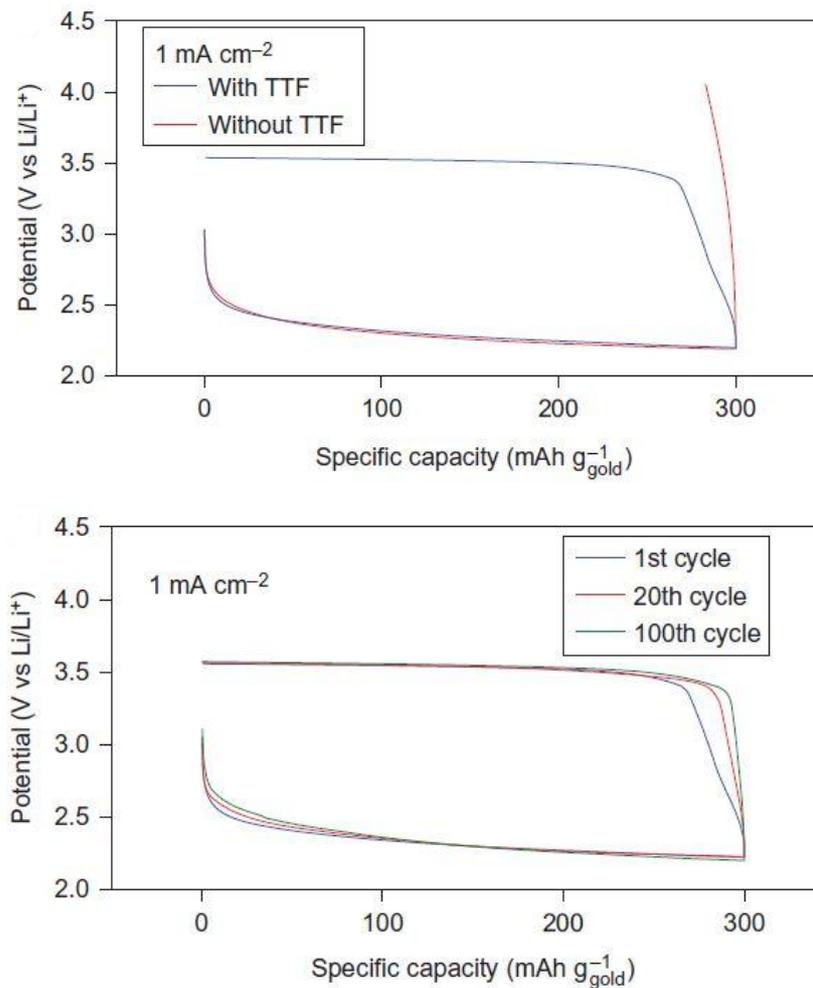


Abbildung 2.13: oben: Konstantstrom Ladekurven mit/ohne Redoxmediator; unten: Zyklenstabilität bei Verwendung von TTF. Jeweils bei einer Stromdichte von $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.²⁸

Das es sich bei dem Prozess tatsächlich um die Bildung und Auflösung von Li_2O_2 handelt, wurde mittels ex-situ FTIR und in-situ Surface Enhanced Raman Spektroskopie (SERS) gezeigt, Abbildung 2.14. Sowohl in den FTIR als auch auf den SERS Spektren ist zu erkennen, dass das beim Entladen entstandene Li_2O_2 nach dem Laden wieder verschwunden sind.

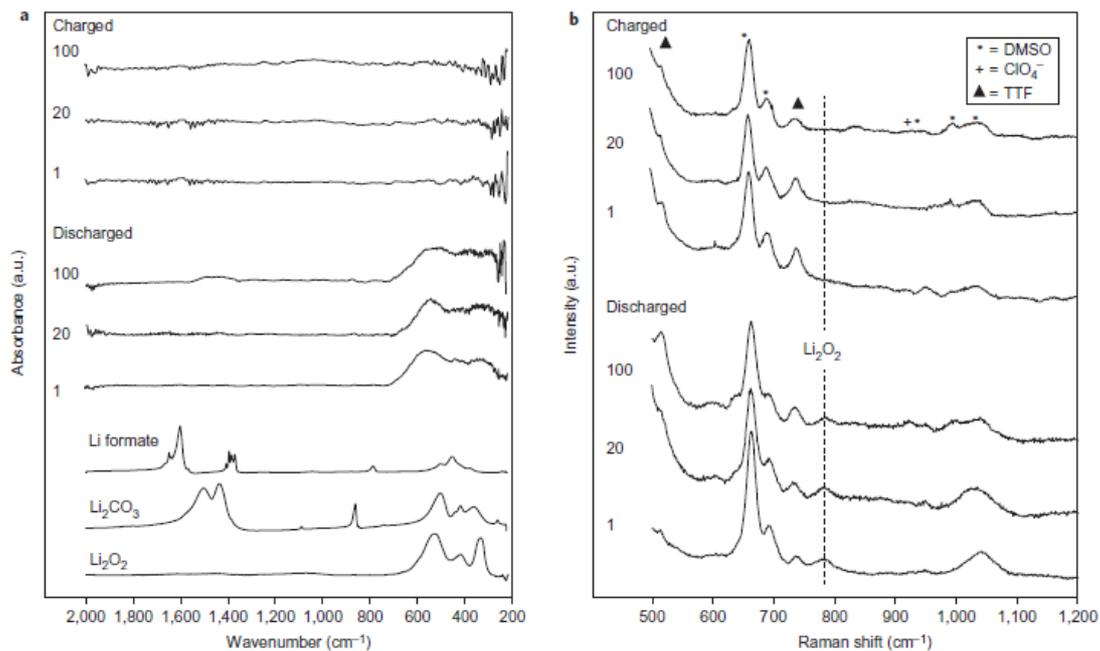


Abbildung 2.14: a) ex-situ FTIR und b) in-situ SERS Spektren von nanoporösen Au Elektroden die in 0,1 M LiClO₄/DMSO mit 10 mM TTF gezykelt wurden; Die Spektren zeigen die Elektroden am Ende des Lade- bzw. Entladevorgang nach 1, 20 und 100 Zyklen. ²⁸

Die vielfältigen Auswirkungen des Elektrolyts auf die Vorgänge an der Kathode werden im Kapitel 2.2 näher beschrieben.

2.2 Elektrolyt-Systeme für die Lithium-Luft-Batterie

In einer Batterie stellt der Elektrolyt sowohl die ionische Verbindung zwischen Anode und Kathode her als auch die ionische Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden. Aus diesem Grund kommen für die verschiedenen Batterietypen meist sehr wenige Elektrolyte in Frage, die die jeweils meist sehr spezifischen Anforderungen eines Batteriesystems bestmöglich erfüllen können. Dabei stellt die Li/O₂-Batterie noch komplexere Anforderungen an den Elektrolyten, nochmal wesentlich komplexere, als es bei Li⁺-Ionen-Zellen der Fall ist. Diese sind: a) eine hohe Leitfähigkeit für Li⁺-Ionen, b) Stabilität gegen Oxidation und Reduktion im Spannungsfenster der Zelle, c) Sicherheit, d) ausreichende Löslichkeit und Diffusivität von O₂ zur Ermöglichung hoher Lade/Entlade-Raten, e) niedrige Flüchtigkeit, um ein Verdampfen an der Grenzfläche zur Gasphase zu vermeiden, f) chemische Stabilität gegenüber reduzierten O₂-Spezies, g) günstige Wechselwirkungen mit Intermediaten und Li₂O₂, um die schnelle Bildung und Zersetzung von Li₂O₂ bei hohen Packungsdichten zu ermöglichen, und h) Verformbarkeit, um sich den Volumenänderungen während der Bildung/Zersetzung von Li₂O₂ anpassen zu können. Die

fünf Anforderungen (d)–(h) gelten in dieser Kombination speziell für Li/O₂-Batterien. Sie stellen teilweise im Konflikt und erfordern daher Kompromisse bei der Materialauswahl.^{3,5}

2.2.1 Aprotische Lösungsmittel als Elektrolytbestandteil

Die am häufigsten genutzten aprotischen Lösungsmittel in der Li/O₂-Zelle gehören zu der Gruppe der Ether wie beispielsweise Dimethoxyethan (DME) oder Tetraethyleneglykoldimethylether (TEGDME). Außerdem wurden Amid-basierte Lösungsmittel, wie Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylacetamid (DMA), und auch das zu den Sulfoxiden gehörende Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet. Bevor diese Lösungsmittel in den Fokus rückten, wurde das bereits aus der Lithium-Ionen-Batterie bekannte Propylencarbonat (PC) benutzt. Es konnte gezeigt werden, dass dieses durch Reaktion mit dem während der O₂ Reduktion gebildeten Superoxids, O₂^{•-}, angegriffen und zersetzt wird, Abbildung 2.15. Durch die Untersuchung der Elektrode nach der Entladung konnte via FTIR und ¹H-NMR eine Reihe von Zersetzungsprodukten ermittelt werden, deren Hauptbestandteile: Lithiumpropylendicarbonat, Lithiumformiat, Lithiumacetat, Li₂CO₃, CO₂ und H₂O sind, Abb 2.15. Li₂O₂ wurde nicht gebildet. Die Tatsache, dass dennoch Zyklisierbarkeit mit ähnlicher Lade- wie Entladekapazität über zahlreiche Zyklen beobachtet wurde rührt daher, dass die gebildeten festen Produkte sich im Spannungsbereich zwischen 3 und 4.2 V weiter zu H₂O und CO₂ oxidieren lassen, Abb 2.15. Aus den gefunden Produkten konnte sowohl ein Mechanismus für den Entlade- als auch für den Ladevorgang abgeleitet werden. Ersterer ist in Abb. 2.15 gezeigt.

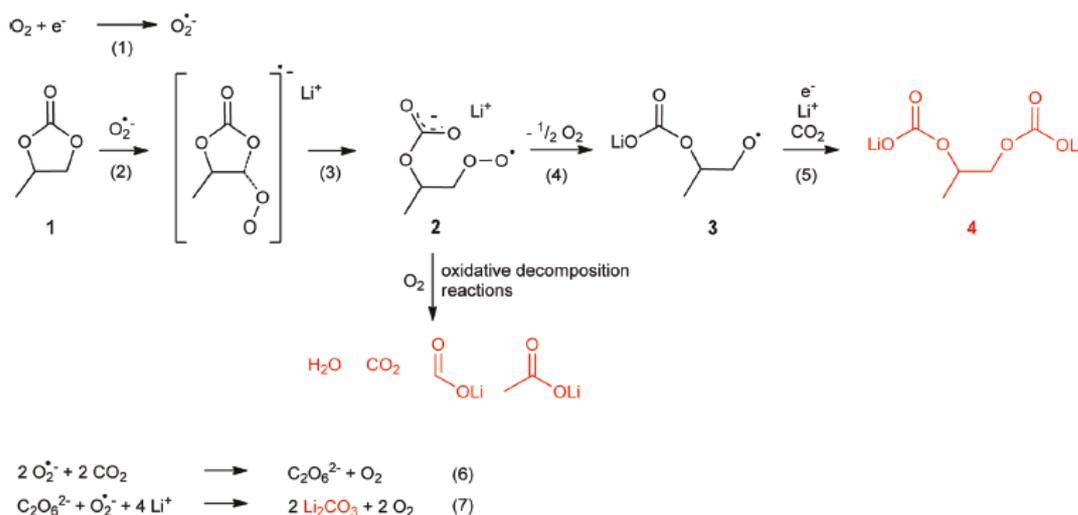


Abbildung 2.15: Mechanismus der Zersetzung von PC während der Entladung der Li/O₂-Batterie unter Bildung von Lithiumpropylendicarbonat, Lithiumformiat, Lithiumacetat, Li₂CO₃, CO₂ und H₂O.²⁹

Aufgrund dieser Ergebnisse konnten organische Karbonate als Lösungsmittel für die aprotische Li/O₂-Batterie ausgeschlossen werden.²⁹ Die Eignung weiterer Lösungsmittel wie DME, DMA oder DMSO musste überprüft werden. Verschiedene weltweit verteilte Forschungsgruppen stellten sich diesen Aufgaben, wodurch es zu zahlreichen Publikationen kam und auch noch kommt. Die Ergebnisse und sich daraus ergebenden Lösungsansätze sollen nun in weiterer Folge kurz dargestellt werden.

Es wurde gezeigt, dass bei Verwendung von Elektrolyten auf Basis von linearen (DME, TEGDME) oder zyklischen Ethern (2-Methyl-Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxolan) zumindest beim ersten Entladevorgang überwiegend Li₂O₂ gebildet wird, das beim Laden wieder oxidiert wird. Allerdings wurde sowohl bei linearen, als auch bei zyklischen Ethern eine Reihe von Zersetzungsprodukten festgestellt. Bei auf linearen Ethern basierenden Elektrolyten bildeten sich Zersetzungsprodukte wie Li₂CO₃, HCO₂Li, CH₃CO₂Li, Polyether/-ester. Die Zersetzungsprodukte der zyklischen Ethern bestehen für 1,3-Dioxolan aus Polyethern/-estern, Li₂CO₃, HCO₂Li und C₂H₄(OCO₂Li)₂ und bei 2-Me-THF aus HCO₂Li und CH₃CO₂Li. Die Zersetzungsprodukte CO₂ und H₂O bildeten sich in jedem Fall.³⁰

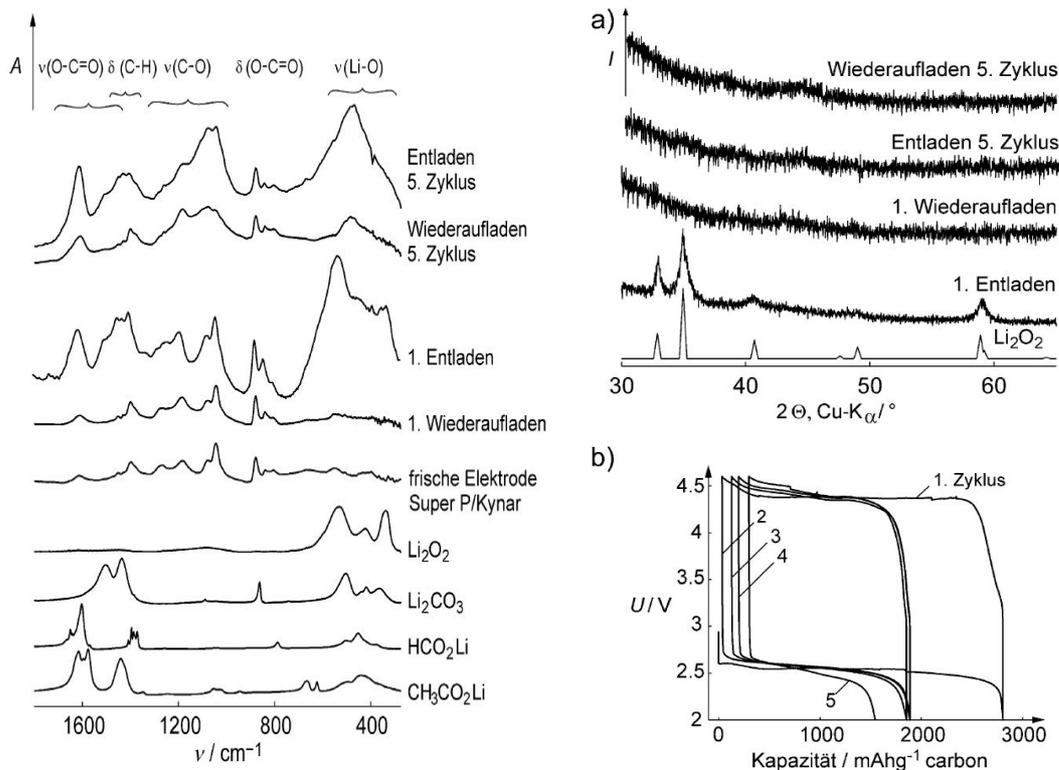


Abbildung 2.16: links: FTIR-Spektren von Kompositkathoden (SuperP/Kynar); oben rechts: Pulverröntgendiffraktogramme von Kompositkathoden SuperP/Kynar), zyklisiert in 1 M LiPF₆ in TEGDME unter 1 atm O₂ zwischen 2 und 4,6 V gegen Li/Li⁺, Rate=70 mA·g⁻¹. Unten rechts: Ladekurven der gleichen Zelle.³⁰

Die Zyklisierung bei Verwendung von 1 M LiPF₆ in TEGDME und einer Kohlenstoffbasierten Kathode (SuperP/Kynar) ergab, dass sich der Anteil der Li₂O₂-Bildung bei zunehmender Zyklenzahl verringert und die relative Elektrolytzersetzung zunimmt. Nach dem ersten Ladevorgang scheinen die Entladeprodukte zu verschwinden, allerdings häufen sich mit zunehmender Zyklenzahl Nebenreaktionsprodukte an und bedingen eine verringerte Kapazität, Abbildung 2.16. Insgesamt ergibt sich, dass mit etherbasierten Elektrolyten zwar die reversible Bildung von Li₂O₂ möglich ist und sie ebenfalls wesentlich resistenter gegenüber Angriffen von reduzierten O₂-Spezies sind als organische Carbonate, sie jedoch nicht stabil genug sind für den langfristigen Einsatz.

Im Zusammenhang mit der Li/O₂-Batterie sind die bekanntesten Vertreter der Stoffgruppe der Amide wohl Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMA). Die Ergebnisse für den Einsatz von 0,1 M LiClO₄ in DMF SuperP/PTFE Elektroden sind in Abbildung 2.17 gezeigt.³¹

In Abbildung 2.18 ist ersichtlich, dass Li₂O₂ ab dem ersten Zyklus reversibel gebildet und wieder zersetzt wird. Jedoch bildet sich ab dem 5. Zyklus ebenfalls Li₂CO₃ aus. Die durch die PXRD gewonnenen Ergebnisse erwecken den Eindruck, dass sich das gebildete Li₂CO₃ wieder vollständig zersetzt, die FTIR-Spektren lassen ein anderes Ergebnis zu. Und zwar, zersetzt sich Li₂CO₃ nicht zur Gänze, des weiteren wurden auch Zersetzungsprodukte wie HCO₂Li und CH₃CO₂Li gefunden (s. Abb. 2.18). Diese akkumulieren sich mit zunehmender Zyklenanzahl und führen letztlich zu einer Blockierung der Elektrodenoberfläche und zu einem Kapazitätsverlust. Dieser ist in Abbildung 2.17 mehr als deutlich zu erkennen.

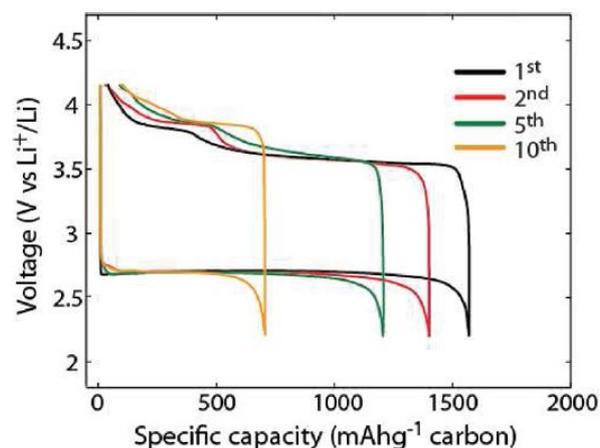


Abbildung 2.17: Ent-/ladekurven einer Zelle mit 0,1 M LiClO₄ in DMF und SuperP/PTFE-Kathode.³¹

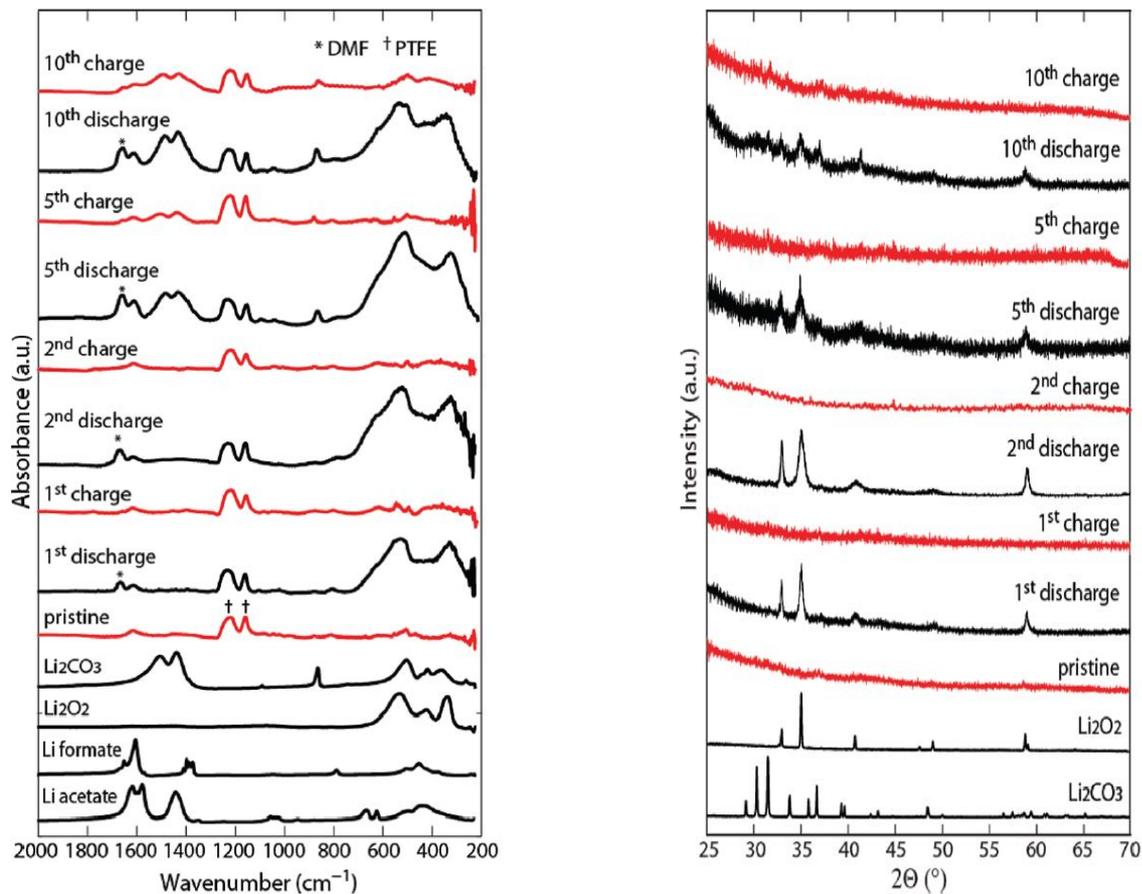


Abbildung 2.18: Pulverröntgendiffraktogramme (links) und FTIR-Spektren (rechts) von, in 0,1 M LiClO₄ in DMF, zyklisierten SuperP/PTFE Kompositelektroden.³¹

Neben der Absenz von festen Nebenreaktionsprodukten ist es für die Beurteilung der Reversibilität der Li/O₂-Kathode wichtig das Verhältnis von umgesetzten Elektronen zum verbrauchten/entwickelten Sauerstoff zu bestimmen. Dazu wurde die in-situ differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) entwickelt. Bei dieser Technik wird die Zelle mit einem kontinuierlichen Trägergasstrom durchströmt, der nach der Zelle mittels eines Quadrupol Massenspektrometers analysiert wird. In Abbildung 2.19 ist der Strom und die Flüsse von O₂, CO₂, NO und H₂O für den Entlade- und Ladevorgang während des ersten und fünften Zyklus für das genannte Elektrolyt/Elektroden-System dargestellt. Während im ersten Entladezyklus weder H₂O noch CO₂ Entwicklung nachgewiesen werden konnte, zeigten sich sehr geringe Mengen an NO gegen Ende der Entladung. Beim fünften Zyklus vermehrte sich dies deutlich und es zeigte sich des Weiteren H₂O Entwicklung.

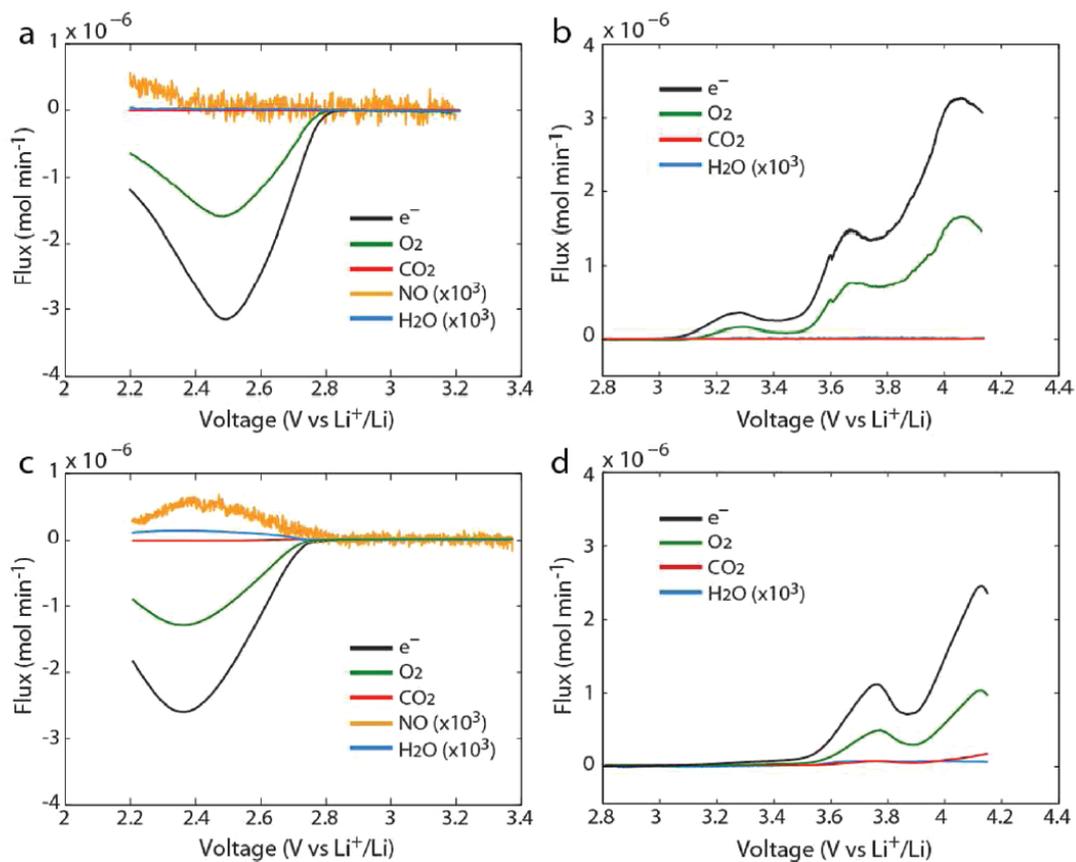


Abbildung 2.19: In-situ DEMS einer Messzelle mit 0,1 M LiClO₄ in DMF und einer SuperP/PTFE Kompositelektrode (a) erste Entladung, (b) erste Ladung, (c) fünfte Entladung und (d) fünfte Ladung. Vorschubgeschwindigkeit 0,05 mV·s⁻¹. Die Flüsse von NO und H₂O wurden zur Veranschaulichung 1000fach erhöht.³¹

Der während des Entladevorganges auftretende Stromabfall nach dem Peakmaximum lässt sich mit Bedeckung und Ausfüllung der Elektrode mit Produkt (Li₂O₂) erklären. Ein weiteres Kriterium, das sich durch dieses Verfahren bestimmen lässt, ist das Verhältnis von e⁻ zu O₂, das idealerweise 2 betragen sollte (ergibt sich aus den Reaktionen zur Li₂O₂-Bildung). Hier wurde ein Wert von 1.97 für die erste Entladung und von 2.00 für die zweite Entladung gefunden. Auch wenn die Verwendung von DMF als Elektrolytbestandteil zumindest in den ersten Zyklen eine reversible Li₂O₂ Bildung und Zersetzung zulässt, schließt die mit fortschreitender Zyklenzahl zunehmende Elektrolytzersetzung DMF in Verbindung mit einer Kohlenstoffkathode zum jetzigen Zeitpunkt vorerst aus. Untersuchungen von Dimethylacetamid (DMA) und N-methyl-2-pyrrolidon (NMP) und lassen darauf schließen, dass beide Lösungsmittel ebenfalls zu einem kleinen Anteil zersetzt werden. Jedoch wird in einem auf DMA basierenden Elektrolyten Li₂O₂ gebildet, im Gegensatz zu NMP, Abbildung 2.20. Ein weiteres Problem dieser Lösungsmittel ist ihre

Unbeständigkeit gegenüber metallischem Lithium. Der direkte Kontakt zwischen Elektrolyt und Anode müsste durch Verwendung einer keramischen Membran LISICON oder wie in

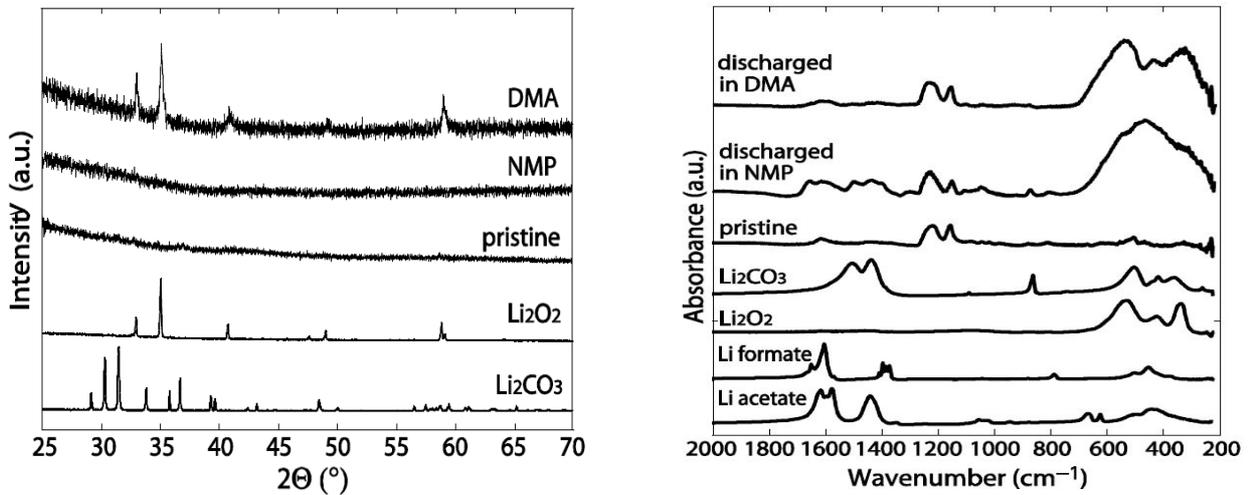


Abbildung 2.20: PXRd und FTIR Analysen nach Entladung. Die Konzentration des LiClO_4 betrug jeweils 0,1 M.³¹

neueren Studien beschrieben durch Verwendung von LiNO_3 und der daraus resultierenden Passivierung (SEI) der Lithiumoberfläche vermieden werden.³ Forscher der Firma Liox Power, der BASF und der Bar Ilan University untersuchten die Eigenschaften eines DMA/LiNO_3 Elektrolyten.^{32,33} Lithiumnitrat wird auch in Li/S-Batterien eingesetzt, wo es die Reaktion von metallischem Lithium und auftretenden Polysulfiden verhindert. Während der Reaktion zwischen Lithium und Lithiumnitrat, Gl. 2.3, bildet sich unlösliches Li_2O aus und blockiert die Reduktion der Polysulfide am Lithiummetall.



Allerdings nimmt die Stabilität der so gebildeten SEI mit sinkendem LiNO_3 -Gehalt ab. Für Lithium/Luft-Batterien wird vermutet, dass das in Reaktion 2.3 gebildete LiNO_2 durch Reaktion mit Sauerstoff wieder zu LiNO_3 regeneriert werden könnte.

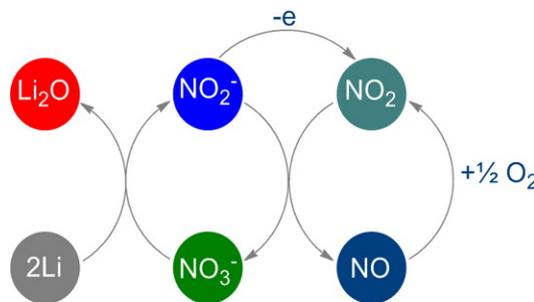


Abbildung 2.21: Darstellung der auftretenden Reaktion zur SEI-Bildung und Regeneration von LiNO_3 .³²

In Abbildung 2.21 ist der kolportierte Mechanismus der Li_2O -Bildung durch LiNO_3 und dessen Regeneration abgebildet. Damit scheint LiNO_3 als Leitsalz mit Amid-Elektrolyten geeignet zu sein.

Eine weitere wichtige Klasse an polar aprotischen Lösungsmitteln stellen die Sulfoxide mit Dimethylsulfoxid (DMSO) als wichtigsten Vertreter dar. Abraham et al. und Bruce et al. untersuchten die Eigenschaften in Kombination mit den Leitsalzen LiPF_6 (Abraham) und LiClO_4 (Bruce).^{34,35} Letztere kombinierten dies mit einer nanoporösen Gold Elektrode, um die genannte Instabilität des Kohlenstoffs und selbst und seinen Effekt auf die Elektrolytzerersetzung auszuschliessen. In den Abbildungen 2.22 und 2.23 erkennt man die reversible Bildung und Zersetzung von Li_2O_2 bei Verwendung einer solchen Elektrode und 0,1 M LiClO_4 in DMSO als Elektrolyt. Auch das via in-situ DEMS berechnete Verhältnis von Elektronen zu Sauerstoff liegt bei ca. 2 und somit nahe am theoretischen Wert. Verwendet man allerdings eine auf Kohlenstoff basierende Kathode, kommt es zu den altbekannten Zersetzungsreaktionen, die wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben vermutlich auch durch die Eigenschaften des Kohlenstoffs begünstigt werden.

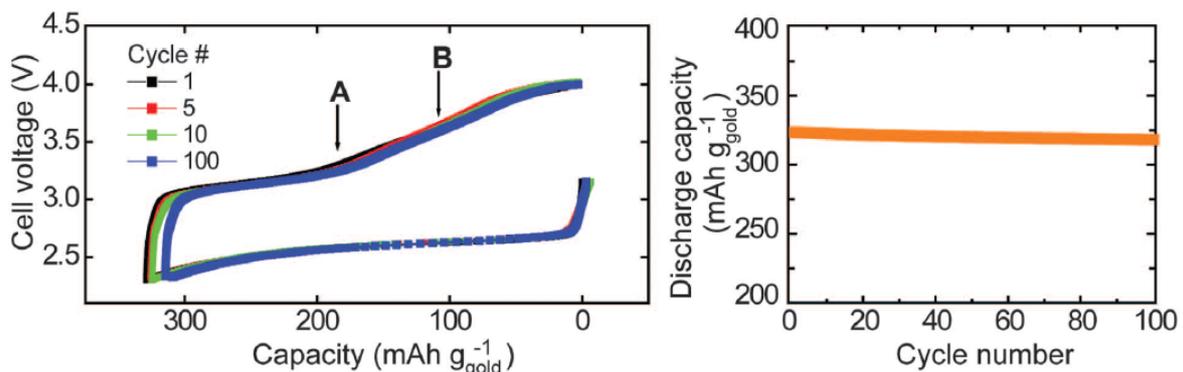


Abbildung 2.22: Lade-/Entladekurven (links) und Zyklisierungsprofil (rechts) einer Li/O_2 -Zelle mit einem Elektrolyten bestehend aus 0,1M LiClO_4 in DMSO und einer nanoporösen Gold-Kathode (NPG) bei einer Stromdichte von $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}(\text{Au})$.³⁴

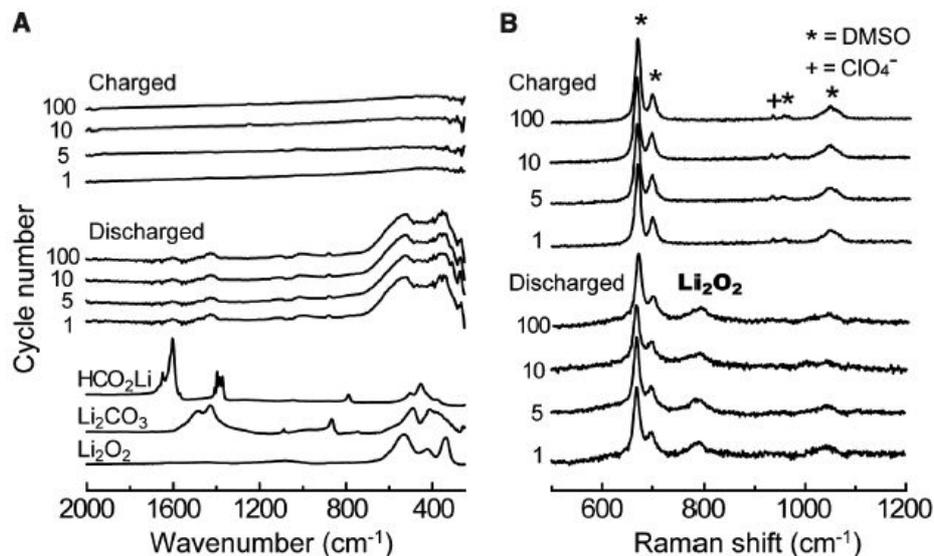


Abbildung 2.23: Spektrale Analyse einer NPG Kathode am Ende von verschieden oft durchgeführten Entlade- und Ladevorgängen in 0,1 M LiClO₄/DMSO.³⁴

Die Wahl des bestmöglich geeigneten Lösungsmittels erfordert die genauere Betrachtung von chemischen und elektrochemischen Vorgängen in der Zelle und die Beeinflussung dieser durch jede einzelne Komponente. Die Einflussfaktoren des Lösungsmittels und der anderen Materialien werden in Kapitel 2.3 detaillierter beschrieben.

2.2.2 Leitsalze für das Li/O₂-System

Die Hauptaufgabe des Leitsalzes ist es eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten. Außerdem beeinflusst es wichtige Oberflächenphänomene, wie beispielsweise die Bildung und Eigenschaften der SEI und auch die Passivierung von Stromaufnehmern. Speziell für Li/O₂-Systeme müssen geeignete Salze stabil gegenüber Sauerstoff sein. In Anlehnung an gängige Materialien für die Lithium-Ionen-Batterie wurde zu Beginn der Forschungsbestrebungen nicht nur auf die organischen Karbonate zurückgegriffen, sondern auch auf das Leitsalz LiPF₆. Zwar stellten sich die Alkylcarbonate recht schnell als unbrauchbar heraus, LiPF₆ wird aber weiterhin sehr häufig verwendet. Andere Salze die im Zusammenhang mit der Li/O₂-Batterie verwendet werden sind LiClO₄, LiBF₄, LiB(CN)₄ and LiSO₃CF₃; Li-Imide wie LiN(SO₂CF₃)₂ (TFSI), LiBOB und LiNO₃.⁵ Weitere Anionen werden im Kapitel zu den Ionischen Flüssigkeiten beschrieben. Wie in Abschnitt 2.2.1 erwähnt führt die Verwendung der Leitsalze LiNO₃ und LiTFSI in DMA zu unterschiedliche Ergebnissen.³² Ersteres ist in der Lage bei Vorhandensein von O₂ im Elektrolyten die Li-Metall Elektrode zu passivieren, während mit LiTFSI eine kontinuierliche Zersetzung des

DMA's stattfindet. Auch für die Li/O_2 -Kathode spielt die Kombination von Lösungsmittel und Leitsalz eine wichtige Rolle. Veith et al. untersuchten den Einsatz von verschiedenen Salzen in TEGDME als Elektrolyt in einer Li/O_2 -Zelle. XPS Spektren der Entladeprodukte sind in Abbildung 2.24 dargestellt. Diese zeigen, dass manche Lithiumsalze mit O_2 -Reduktionsprodukten bzw. Intermediaten reagieren. Insbesondere LiBOB ist instabil während LiClO_4 ist zumindest in TEGDME das stabilste Salz ist.³⁶

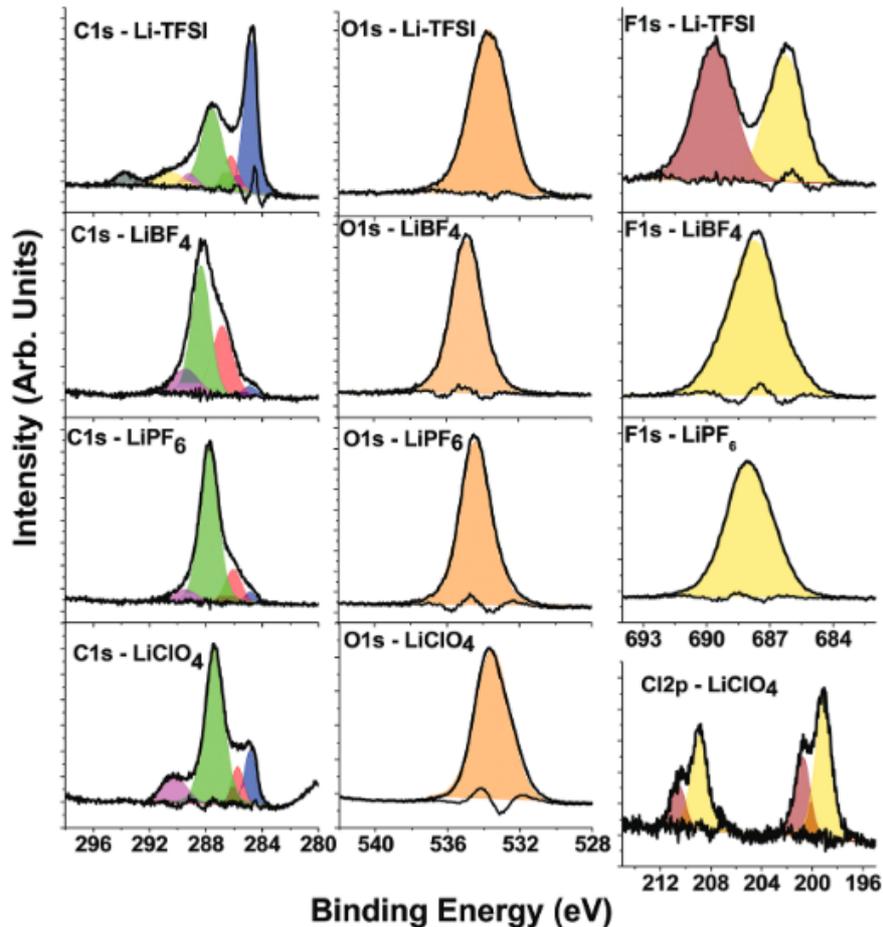


Abbildung 2.24: C 1s, O 1s, F 1s and Cl 2p XPS Spektren von Entladeprodukten aus Zellen mit Kohlenstoffkathode und TEGDME mit verschiedenen Lithiumsalzen.³⁶

Eine geeignete Kombination aus Salz und Lösungsmittel zu finden und damit die Performance des Li/O_2 -Systems zu verbessern ist eine der Hauptaufgaben in diesem Forschungsgebiet.

2.2.3 Ionische Flüssigkeiten

In einigen Arbeiten wurden ionische Flüssigkeiten als Alternative zu aprotischen Lösungsmitteln beschrieben und insbesondere ihre Auswirkung auf die Reduktion von O_2 untersucht. Diese werden aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften als Elektrolyt

in Betracht gezogen. Für den Einsatz in einer Batterie sind folgende Eigenschaften besonders relevant und interessant: a) niedriger Dampfdruck, b) hohe thermische Stabilität, c) niedrige Entflammbarkeit, d) gute Ionenleitfähigkeit, e) hohe elektrochemische Stabilität und f) ihre Hydrophobizität.^{3,5} In Abbildung 2.25 sind verschiedene Kationen und Anionen dargestellt, die in zahlreichen Kombinationen untersucht wurden. Dabei bestehen die Kationen oftmals aus asymmetrisch substituierten Piperidinen, Imidazolen oder Pyrrolidonen. Als Anion wird häufig TFSI (bis(trifluoromethan)sulfonimid) verwendet.

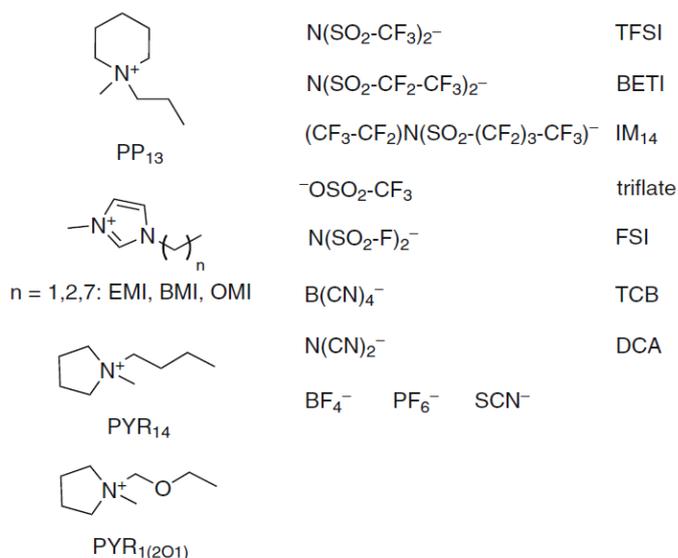


Abbildung 2.25: Darstellung einiger ionischer Flüssigkeiten, die bzgl. des Li/O₂-Systems untersucht wurden/werden.⁵

Abraham et al. untersuchten die OER und ORR in 1-ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethan-sulfonyl)imid (EMITFSI) mittels Cyklovoltammetrie. Die Messergebnisse lassen darauf schließen, dass das verwendete Elektrodenmaterial den Reaktionsmechanismus maßgeblich beeinflusst. Bei Verwendung einer Goldelektrode, konnte die Entladung der O₂-Elektrode mehrfach, ohne Passivierung, durchgeführt werden. Wohingegen eine aus Glaskohlenstoff (GC) bestehende Elektrodenoberfläche bereits nach wenigen Zyklen mit einer Passivierungsschicht bedeckt war. Aus diesen Ergebnissen wurde gefolgert, dass ionische Flüssigkeiten stabil in der Sauerstoffelektrode sein könnten.³⁷ Zhang et al. verglichen die Entladekapazitäten von Li/O₂-Zellen mit EMITFSI als Elektrolyten und Zellen mit aprotischen Lösungsmitteln.³⁸ In dieser Studie bestand die O₂-Elektrode aus Kohlenstoff und der Elektrolyt aus 1 M LiTFSI in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Pyr₁₄TFSI). Die untersuchten aprotischen Lösungsmittel enthielten ebenfalls 1 M LiTFSI. Die Entladekapazität bei Verwendung von DMSO lag mit 1275 mAh·g⁻¹ deutlich über der Entladekapazität, die mit

Pyr₁₄TFSI (17 mAh g⁻¹) erreicht wurde.

Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften einiger Elektrolyte basierend auf 1 M LiTFSI und verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Die Eigenschaften beziehen sich auf 25 °C, das Entladelimit lag bei 2,0 V vs Li/Li⁺ und die Stromrate bei 0.05 mA·cm⁻².³⁸

Solvent	Viscosity (cP)	Conductivity (mS cm ⁻¹)	Dissolved O ₂ (mg L ⁻¹)	Capacity (mAh g ⁻¹ C)
PC-EC (1:1 wt)	7.1	5.04	5.68	876
Triglyme	7.4	4.01	7.25	654
BDG	12.4	2.53	9.97	1215
DMSO	5.4	18.27	6.17	1275
TEPa	16.2	3.80	7.45	400
Sebaconitrile	45.8	0.87	3.86	823
Pyr14TFSI	523.1	0.49	1.78	17

Diese deutliche Differenz lässt sich teilweise durch die hohe Viskosität, die schlechte Leitfähigkeit und geringe Sauerstofflöslichkeit von Pyr₁₄TFSI erklären, Tabelle 2.2 und Abbildung 2.26. Aus diesen Eigenschaften ergeben sich Limitierungen, welche die Sauerstoffdiffusion betreffen und eventuell eine Erklärung für die geringe Entladekapazität liefern könnte (speziell für höhere Stromraten).

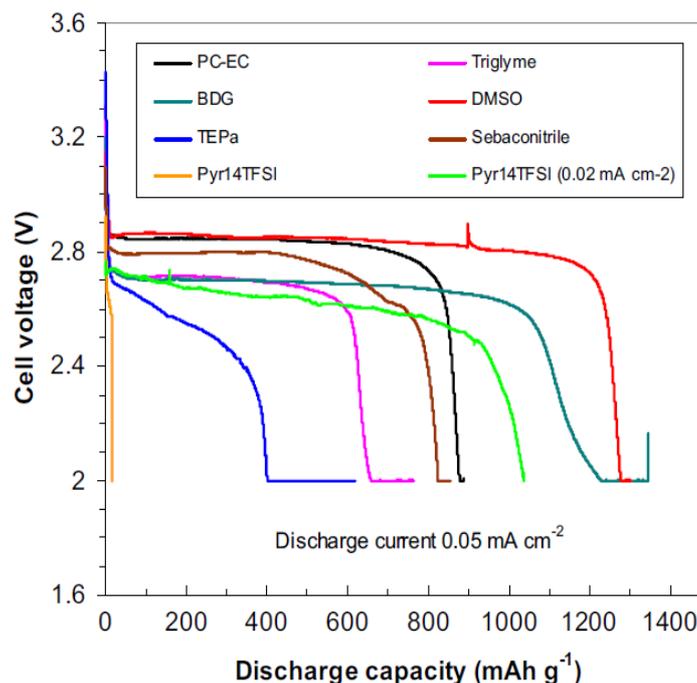


Abbildung 2.26: Entladekurven unterschiedlicher Elektrolytkombinationen mit 1 M LiTFSI und verschiedenen organischen Lösungsmitteln.³⁸

2.3 Sauerstoff Reduktions Reaktion (ORR) und Sauerstoff Entwicklungs Reaktion (OER) in aprotischen Li/O₂ Batterien

Aus den bisherigen Erkenntnissen wird klar, dass das Verständnis und die Beeinflussung der ORR (oxygen reduction reaction) und OER (oxygen evolution reaction) eine der Hauptaufgaben für zukünftige Forschungsbestrebungen sein wird. Der Schlüssel zu Verbesserung der Li/O₂-Zelle ist.^{3,5} Diese bestimmen die Li₂O₂-Bildung dessen morphologische Entwicklung und die daraus resultierende Entladekapazität, wie auch die Wiederaufladbarkeit. Des Weiteren ist ein eingehendes Verständnis der Zwischenschritte bei ORR und OER in Abhängigkeit des Elektrolyten unabdingbar, um eventuelle Zersetzungsreaktionen zu begegnen und um die auftretenden Überspannungen beim Entlade-/Ladevorgang zu beeinflussen.

2.3.1 Mechanismus der Sauerstoff Reduktions Reaktion (ORR) und Sauerstoff Entwicklungs Reaktion (OER)

Die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff in wässrigen als auch nichtwässrigen Medien ist eine der am meisten untersuchten Reaktionen. Durch das seit einigen Jahren steigende Interesse am aprotischen Li/O₂-System ist ein besseres Verständnis, der bei den ORR und OER ablaufenden Mechanismen im Zusammenhang mit lithiumhaltigen, aprotischen Elektrolyten, Gegenstand aktueller Forschungsbestrebungen. Dabei wurde und wird insbesondere der Einfluss verschiedener Kationen und Lösungsmittel auf die Sauerstoffreaktion und die dazugehörigen Mechanismen untersucht. Zum Beispiel untersuchten Abraham et al. den Einfluss verschiedener Kationen. Sie gingen bei der Erklärung des beobachteten Verhaltens anhand der von Pearson beschriebenen hard soft acid base (HSAB) Theorie vor. Demnach interagieren jeweils harte Säuren bevorzugt mit harten Basen und weiche Säuren bevorzugt mit weichen Basen. Bei den Alkalikationen Li⁺, Na⁺ und K⁺ handelt es sich um zunehmend weichere Säuren ausgehend von der harten Säure Li⁺. Superoxid und Peroxid sind harte Basen. In dieser Studie wurden ionische Flüssigkeiten in Form von EMITFSI verwendet und mit verschiedenen Alkalisalzen kombiniert. Für die Kationen TBA⁺ und EMI⁺ lag die Potentialdifferenz (ΔE_p) zwischen anodischem und kathodischem Strommaximum nahe dem theoretischen Wert (für eine reversible Ein-Elektronen Reaktion) von 59 mV (s. Gleichung 2.4).^{37,39}



Sind allerdings Kationen wie Li⁺, Na⁺ und K⁺ vorhanden, verschieben sich die

Oxidationsmaxima, in Abhängigkeit von der Härte des jeweiligen Kations, zu negativeren Potentialen. In Übereinstimmung mit der von Pearson beschriebenen hard soft acid base (HSAB) Theorie, begünstigen Wechselwirkungen mit einem hohen kovalenten Bindungscharakter weich/weiche Wechselwirkungen. Diese Art von Wechselwirkungen haben einen positiven Einfluss auf das Gleichgewicht der Redoxspezies an der Elektrodenoberfläche und somit auf die Reversibilität. Die Stabilität des Ionenpaares $M^+O_2^-$ nimmt mit ansteigender Härte der verwendeten Kationen ($K^+ < Na^+ < Li^+$) ab.³⁹ Dadurch wird eine chemische Disproportionierung begünstigt und es bildet sich Li_2O_2 . Die Oxidationsmaxima der jeweiligen Ionenpaare $M^+O_2^-$ wandern mit zunehmender Härte des Kations zu positiveren anodischen Potentialen (s. Abbildung 2.27).

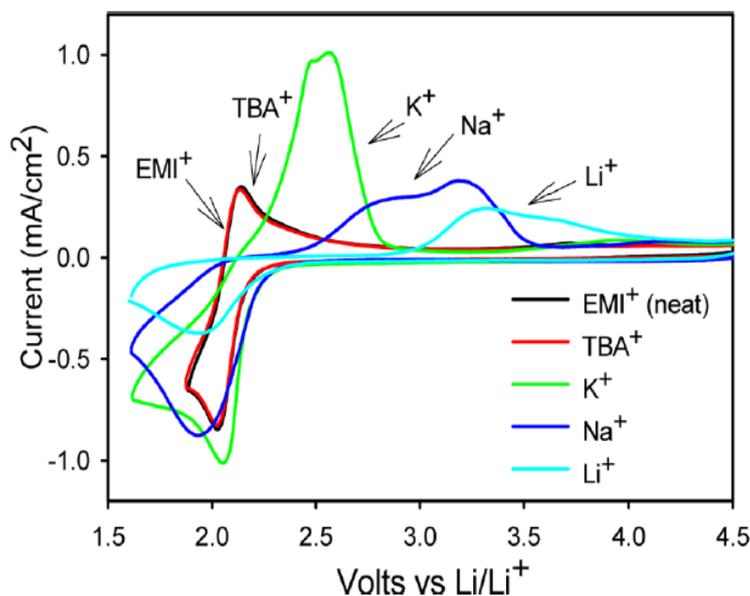
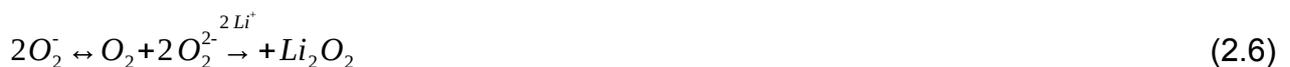


Abbildung 2.27: CVs von EMTFSI mit verschiedenen Salzen bei einer Konzentration von 0,025 M. Es wurde eine GC Elektrode verwendet und die Scanrate betrug $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.³⁹

Die Irreversibilität der ORR in alkalihaltigen aprotischen Lösungsmitteln rührt von der Weiterreaktion des Superoxids her. Für Li^+ beinhaltende Elektrolyte wurde folgender Mechanismus gezeigt:



oder



Während die elektrochemischen Untersuchungen wertvolle Einblicke in den Reaktionsmechanismus geben können, so müssen die auftretenden Reduktions- und Oxidationsprozesse mittels spektroskopischer Untersuchungen der chemischen Reaktionen charakterisiert werden. Intermediate (O_2^- bzw. LiO_2) und Produkte (Li_2O_2) im oben genannten Gleichungssystem konnten durch in-situ surface enhanced Raman Spektroskopie (SERS) nachgewiesen werden.⁴⁰ Für einen TBA⁺ haltigen Elektrolyten sind die Spektren in Abhängigkeit der Spannung in Abbildung 2.28 gezeigt. Die Entstehung von

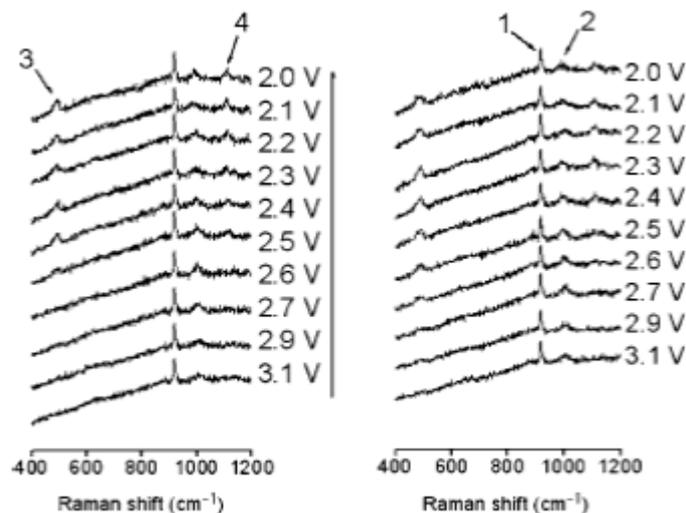


Abbildung 2.28: In situ SERS des Superoxids. Die Spektren wurden von einer aufgerauten Goldelektrode in einem mit O_2 gesättigtem Elektrolyten bestehend aus 0,1M nBu_4NClO_4 in CH_3CN aufgenommen. links) kathodischer Potentialdurchlauf von 3,1 V zu 2,0 V (vs Li/Li^+); rechts) anodischer Potentialdurchlauf. Peak Bezeichnung: 1) C-C Streckschwingung des CH_3CN bei 918 cm^{-1} , 2) $N-(C_4)_4$ Streckschwingung des nBu_4N^+ bei 996 cm^{-1} , 3) Au-O Streckschwingung des adsorbierten O_2^- bei 491 cm^{-1} , 4) O-O Streckschwingung des adsorbierten O_2^- bei 1109 cm^{-1} .⁴⁰

LiO_2 als Zwischenstufe der Sauerstoffreduktion in Acetonitril und Li_2O_2 als Endprodukt wird durch die Spektren in Abbildung 2.29 veranschaulicht. Die Peaks 2 bzw. 3. beschreiben die Reduktion bzw. Reoxidation. Zunächst bildet sich LiO_2 (Peak 2), dieser verschwindet und es bildet sich Li_2O_2 (Peak 3). Bei ausreichend hohen Spannungen verschwindet Peak 3 aufgrund der Reoxidation.

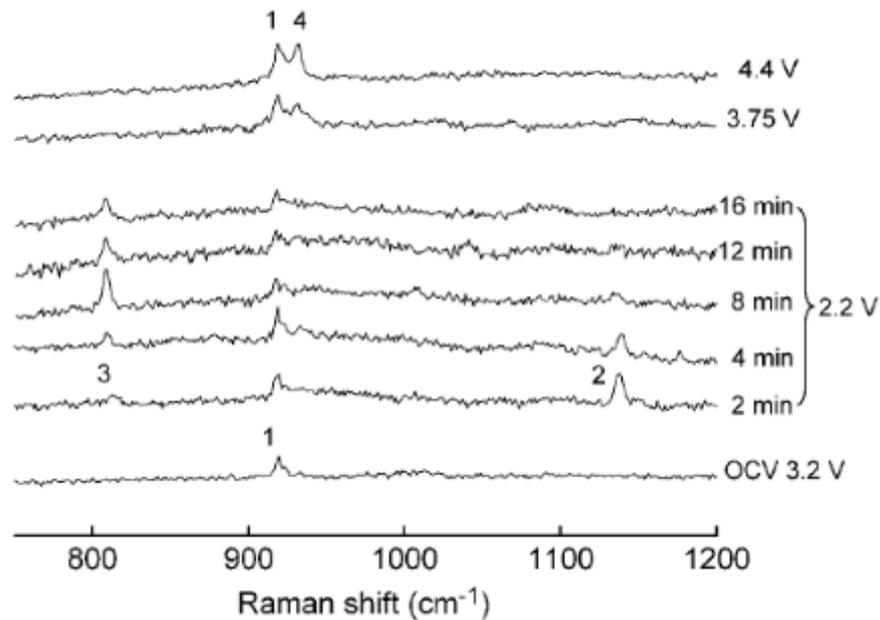


Abbildung 2.29: In situ SERS während der O₂ Reduktion und Reoxidation auf einer Goldoberfläche in einem mit O₂ gesättigtem Elektrolyten bestehend aus 0,1 M LiClO₄ in CH₃CN. Die Spektren wurden nach unterschiedlichen Zeiten und bei einem Reduktionspotential von 2,2 V (vs Li/Li⁺) aufgenommen. Darauf folgend wurden die Spektren bei verschiedenen Oxidationspotentialen aufgezeichnet. Peak Bezeichnung: 1) C-C Streckschwingung des CH₃CN bei 918 cm⁻¹, 2) O-O Streckschwingung von LiO₂ bei 1137 cm⁻¹, 3) O-O Streckschwingung des Li₂O₂ bei 808 cm⁻¹, 4) Cl-O Streckschwingung von ClO₄⁻ bei 931 cm⁻¹.⁴⁰

Die Erklärung der ORR und OER durch die HSAB wie von Abraham et al. vorgeschlagen ist jedoch umstritten und insbesondere nicht völlig überzeugend, um den Einfluss des Lösungsmittels zu beschreiben. Die Beeinflussung der ORR und OER durch Verwendung verschiedener nicht-wässriger Lösungsmittel wurde durch Bruce et al. beschrieben.² Dabei wurden Lösungsmittel mit verschiedenen Donorzahlen (DN) benutzt. Die DN ist ein Maß für die Möglichkeit eines Lösungsmittels ein Kation zu solvatisieren. In dieser Studie wurde die Sauerstoffreduktion bei Vorhandensein von Lithiumkationen in den Lösungsmitteln Acetonitril (DN = 14,3), DME (DN=18,6), DMSO (DN=29,8), 1-Methyl-Imidazole (DN=47,0) untersucht (s. Abb. 2.30). Das Lösungsmittel nimmt über die Löslichkeit der Zwischenstufe LiO₂ Einfluss auf den Bildungsmechanismus von Li₂O₂. Genauer gesagt über die freie Enthalpie der Reaktion:



Lösungsmittel mit hoher DN solvatisieren Li⁺ stark und verschieben das Gleichgewicht nach rechts. Lösungsmittel mit kleiner DN verschieben das Gleichgewicht hingegen nach

links in Richtung der oberflächengebundenen LiO_2^* Spezies. Im zweiten Fall bildet das LiO_2^* entweder durch Reduktion mit einem zweiten Elektron oder durch Disproportionierung Li_2O_2 . Im ersten Fall dominiert die Disproportionierung in Lösung. Für niedrige Spannungen wird das entstandene LiO_2 , in allen Lösungsmitteln, schnell durch eine zweite Reduktion auf der Elektrodenoberfläche zu Li_2O_2 umgewandelt. Der Erklärungsversuch über das HSAB-Modell geht davon aus, dass Li-Ionen die mit einem Lösungsmittel mit niedriger Donorzahl solvatisiert sind eher als harte Säure zu bezeichnen sind und die weiche Base O_2^- dadurch weniger stabilisiert wird. Dadurch sinkt die Lebensdauer des O_2^- und die Zersetzung zu Li_2O_2 findet schneller statt. Im Umkehrschluss seien Li^+ in Kombination mit hohen Donorzahlen weichere Säuren die mit der weichen Base O_2^- besser interagieren als mit der härteren O_2^{2-} . Bruce et al. gehen davon aus, dass durch die Solvatisierung der Li^+ mit üblicherweise vier Lösungsmittelmolekülen, unabhängig von der Donorzahl, eine polarisierbare Solvathülle und somit eine als weich zu bezeichnende Säure entsteht. Wie bereits angedeutet ist für hohe Spannungen, unabhängig vom Lösungsmittel, entscheidend auf welcher Seite das Gleichgewicht der Gleichung (2.10) liegt. Es wird angemerkt, dass diese Gleichung keine real stattfindenden Schritt während der Reduktion von O_2 darstellt, sondern vielmehr die relative Stabilität der zwei möglichen Intermediate O_2^- und LiO_2 repräsentiert. Abbildung 2.30 zeigt Zyklovoltammogramme, die bei Untersuchung von Elektrolyten auf Basis von Methylimidazol (Me-Im), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethoxyethan (DME) und Acetonitril (MeCN) aufgenommen wurden. Als Leitsalz wurden unterschiedliche Zusammensetzungen von TBAClO_4 und LiClO_4 verwendet, wobei die Gesamtkonzentration immer 100 mM betrug. Die Arbeitselektrode bestand aus Gold und die Gegenelektrode aus Platin. Die Referenzelektrode basiert auf Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4), diese wurde delithiert und so ein definiertes Potential gegenüber Li/Li^+ erreicht. Das $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ wurde in eine poröse Fritte, welche mit einem Elektrolyten bestehend aus 0,1 M LiClO_4 in DMSO gefüllt war, platziert. Das Potential der Referenz gegen metallisches Lithium lag bei 3,45 V, dieser Wert wurde von den gemessenen Potentialen subtrahiert, um den Bezug zu Li/Li^+ zu gewährleisten. Alle Messungen wurden mit einer Scanrate von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt.

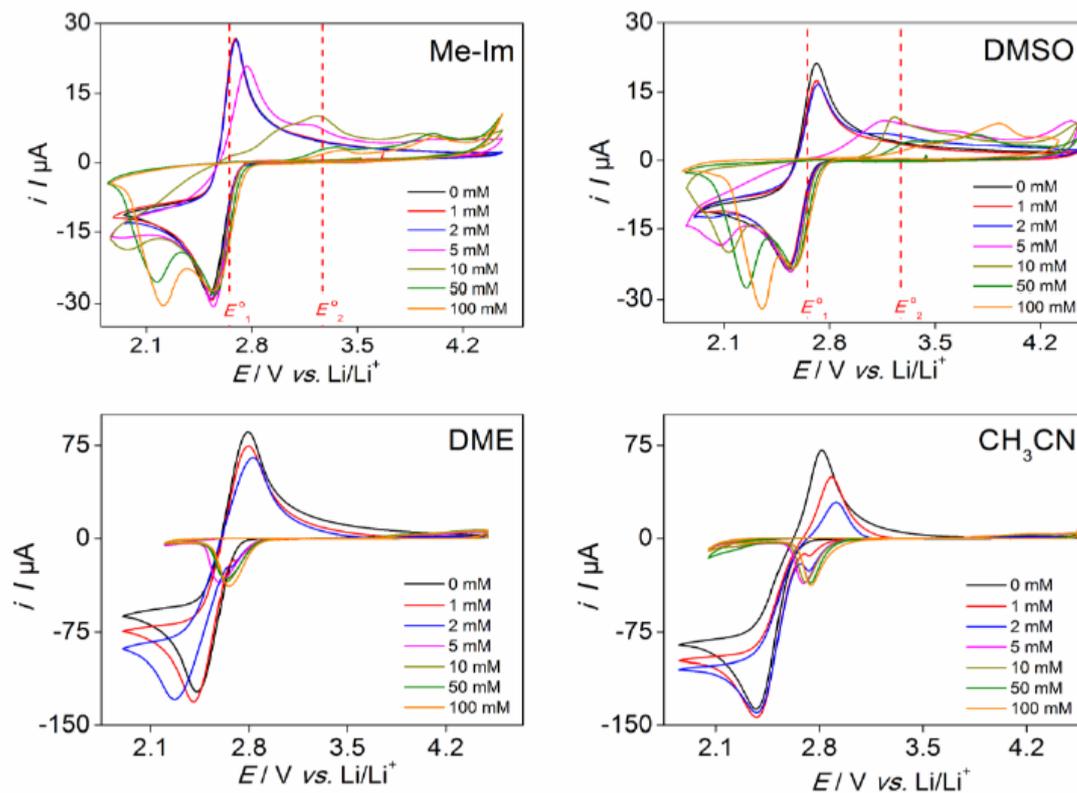


Abbildung 2.30: Vergleich von Elektrolyten basierend auf Lösungsmitteln mit unterschiedlichen DN. Die Salzkonzentration beträgt jeweils 0,1 M, wobei sich diese aus unterschiedlichen Anteilen an TBAClO₄ und LiClO₄ zusammensetzen (die in den Diagrammen angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die LiClO₄ Konzentration). E₁⁰ und E₂⁰ geben die Standardpotentiale für die 1. und 2. O₂-Reduktion an. Die Scanrate lag bei 100 mV·s⁻¹.²

Betrachtet man die Verschiebung des Standardpotential E₁⁰ für O₂/O₂⁻ mit ansteigender Li⁺ Konzentration fällt auf, dass die Verschiebungen in Me-Im relativ klein und linear sind. Für DMSO hingegen steigt das Potential, mit steigender Li⁺ Konzentration schneller und insgesamt stärker. Die höhere DN von Me-Im im Vergleich zu DMSO könnte eine schwächere Wechselwirkung von O₂⁻ mit Li⁺ in Me-Im zur Folge haben. Es wird die Möglichkeit von via Lösungsmittel separierten Ionenpaaren (Li⁺-LM-O₂⁻) beschrieben, sodass die Differenz zwischen Wechselwirkung von TBA⁺ und O₂⁻ nicht so stark von der Wechselwirkung O₂⁻ und Li⁺ abweicht. In DMSO ist mit steigender Li⁺ Konzentration vermutlich der Übergang von Lösungsmittel separierten Ionenpaaren zu Kontaktionenpaaren (Li⁺-O₂⁻) für die größere, positive Potentialverschiebung verantwortlich.

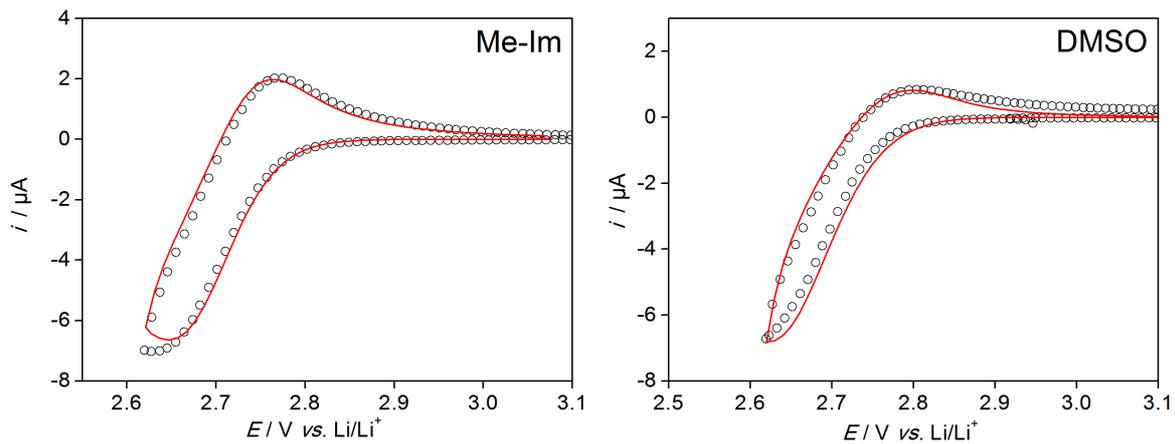


Abbildung 2.31: Kreise zeigen gemessene CV's, die roten Linien passende fits für die O_2 Reduktion in Me-Im und DMSO (mit jeweils 0,1 M $LiClO_4$) auf einer Au-Elektrode. Die CV's wurden mit einer Scanrate von $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und die Fits basieren auf einem EC-Mechanismus.⁴¹

Das Potentialfenster in Abbildung 2.30 liegt unterhalb des für die Li_2O_2 Bildung benötigten thermodynamischen Potentials, daher ist eine spontane Disproportionierung von O_2^- zu Li_2O_2 zu erwarten. Mit einer von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ auf $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ reduzierten Vorschubgeschwindigkeit ist die Fläche des zurücklaufenden anodischen Strommaximums im Vergleich zur Fläche des vorangegangenen kathodischen Strommaximums verkleinert. Diese Beobachtung lässt sich durch Auftreten eines EC-Mechanismus erklären, d.h. der Ein-Elektron Reduktion von O_2 zu O_2^- ist ein chemischer Schritt (Disproportionierung) nachgelagert, Abb. 2.31.

Eine schematische Darstellung des vereinheitlichten Modells und der dabei möglichen Mechanismen ist in Abbildung 2.32 dargestellt.

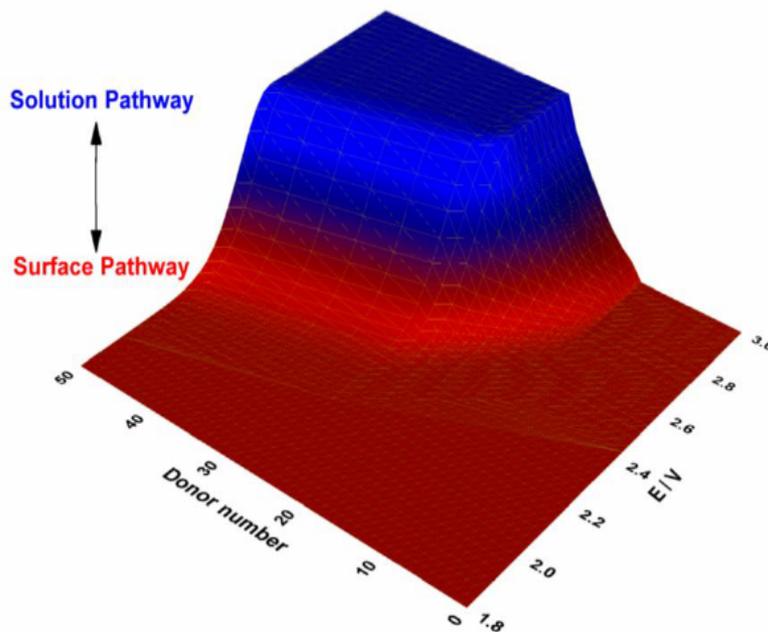
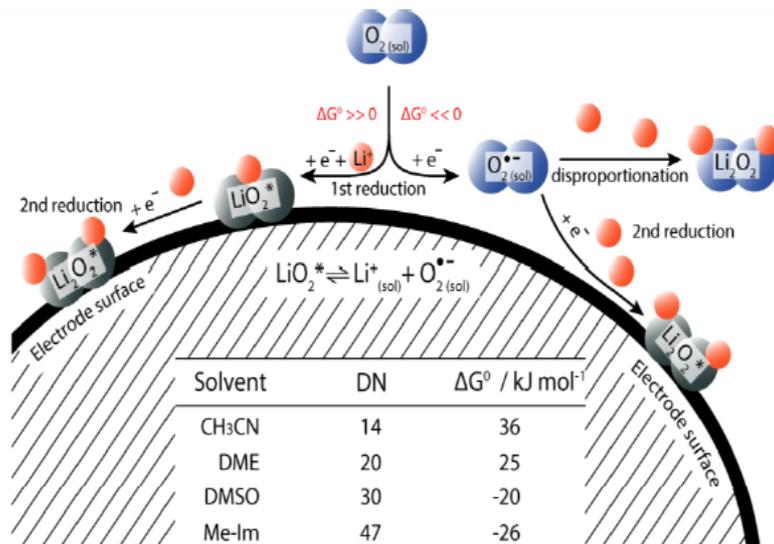


Abbildung 2.32: Schematische Darstellung des Lösungs- und Oberflächenmechanismus in Abhängigkeit von DN und ΔG_0 .²

Die Lage des Gleichgewichts von Gleichung (2.10) kann auch über die Gibbs-Energie ΔG_0 erklärt werden. Ist ΔG_0 negativ liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite und die Reduktion findet überwiegend über den Lösungsmechanismus statt. Ist ΔG_0 hinreichend positiv liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite und der Oberflächenmechanismus ist dominant. Die in Abb. 2.32 gezeigten Werte für ΔG_0 sind Schätzwerte. Mit steigender Donorzahl sinkt die Energiedifferenz ΔG_0 . Es ist ersichtlich, dass der Übergangsbereich von Lösungs- zu Oberflächenmechanismus für hohe Donorzahlen wesentlich größer ist (s. Abb. 39). Auch die Morphologie des gebildeten Li_2O_2 variiert mit der Art des

Lösungsmittels. In Abbildung 2.33 sind SEM Aufnahmen abgebildet, welche die Morphologie in Abhängigkeit vom Potential und Lösungsmittel zeigen. Der vereinheitlichte Mechanismus zeigt, dass sich auf der Elektrodenoberfläche, in allen Lösungsmitteln (niedrige und hohe Donorzahl), Li_2O_2 Schichten bilden, auch bei hohen Potentialen.

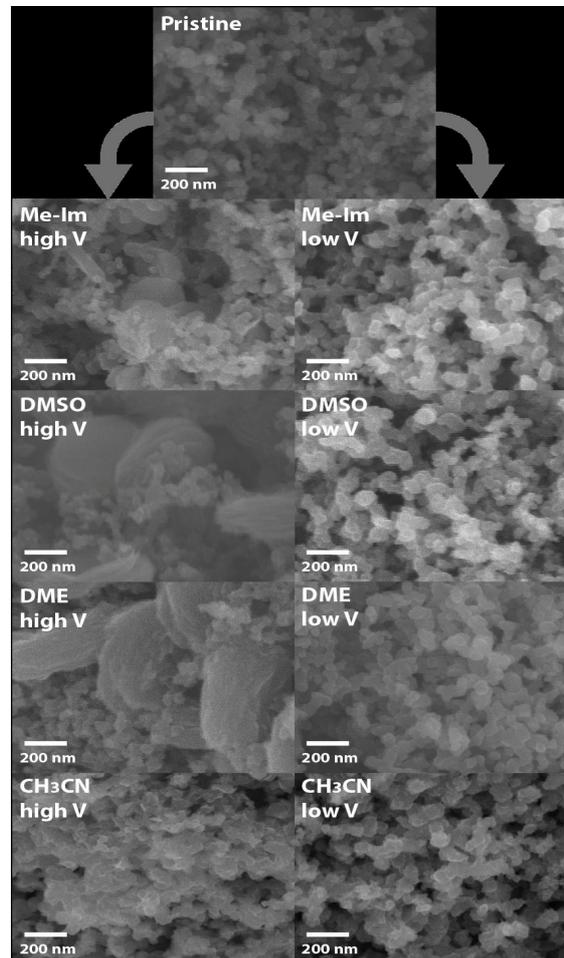


Abbildung 2.33: SEM Aufnahmen von Kohlenstoffkathoden vor und nach der Polarisation in mit Sauerstoff gesättigtem in vier verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln (0,1 M LiClO_4) bei hohen und niedrigen Potentialen.²

Diese Studie kommt zum Schluss, dass die Dominanz der gebildeten Oberflächenfilme, in Lösungsmitteln mit kleiner Donorzahl, zu einem vorzeitigem Ende der Entladung führt. Im Gegensatz dazu kann die in Lösungsmitteln mit hoher Donorzahl bevorzugte Bildung von Li_2O_2 durch den Lösungsmechanismus dazu führen, dass länger entladen werden und die Kapazität bis zu dreimal höher sein kann. Der Ladevorgang endet in diesem Fall mit der Bildung von Oberflächenschichten. Aus diesem Grund sollte der Fokus im Bezug auf die Erforschung neuer Elektrolyte für das aprotische Li/O_2 -System auf den Einsatz von Lösungsmitteln mit höherer Donorzahl gelenkt werden. Anhand dieser Studie konnten frühere Ergebnisse zur Li_2O_2 Morphologie in Ethern (z.B. TEGDME) in Abhängigkeit der

Stromdichte erklärt werden. Beispielsweise fanden Nazar et al. einen Wechsel von Li_2O_2 Morphologien, den sie mit dem Oberflächen- und Lösungsmechanismen erklärten, Abbildung 2.34.

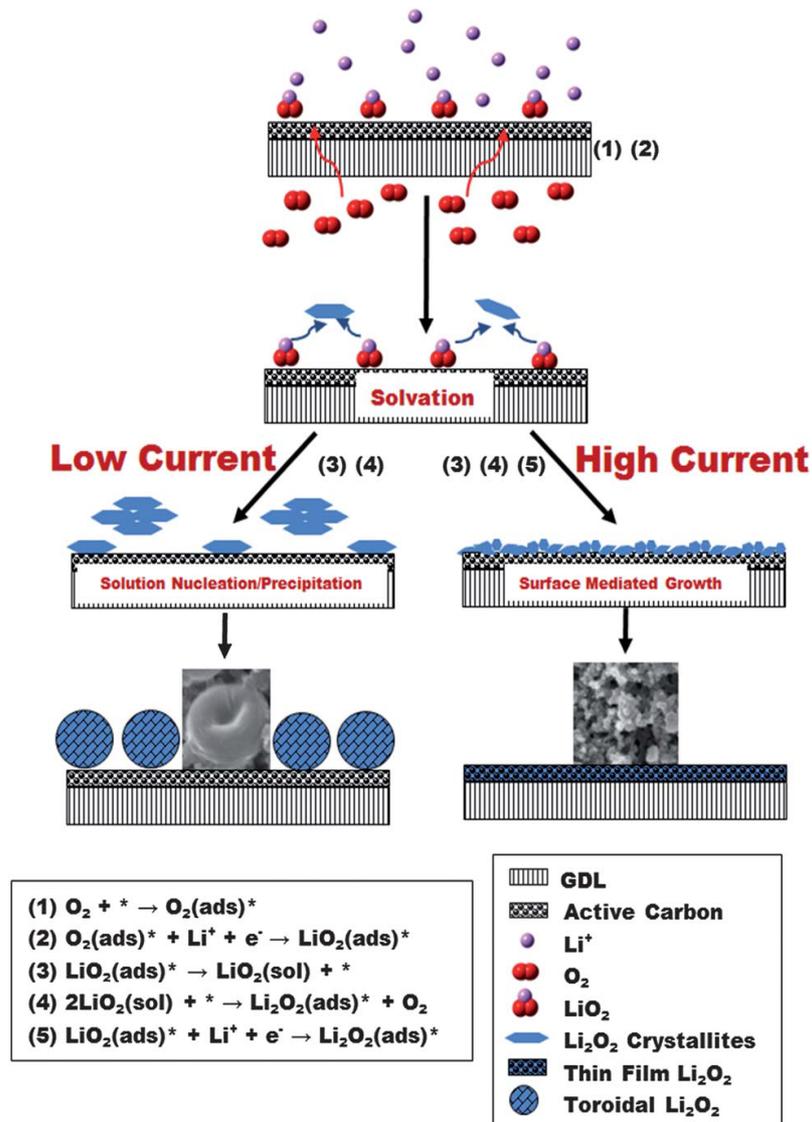


Abbildung 2.34: Schematische Darstellung der Li_2O_2 -Morphologie in Abhängigkeit von der Stromdichte.²⁴

Kleine Stromdichten begünstigen die Bildung von toroidalem, nanokristallinem Lithiumperoxid. Große Stromdichten favorisieren die Bildung von nieder kristallinen Li_2O_2 -Schichten, welche bei geringeren Überspannungen oxidiert werden konnten. Die hier untersuchten geometrischen Stromdichten lagen zwischen 5 und 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ bezüglich der realen Elektrodenoberfläche. In Abbildung 2.35 sind die Entladeprofile bei verschiedenen Stromdichten und FESEM Aufnahmen der Elektroden gezeigt.

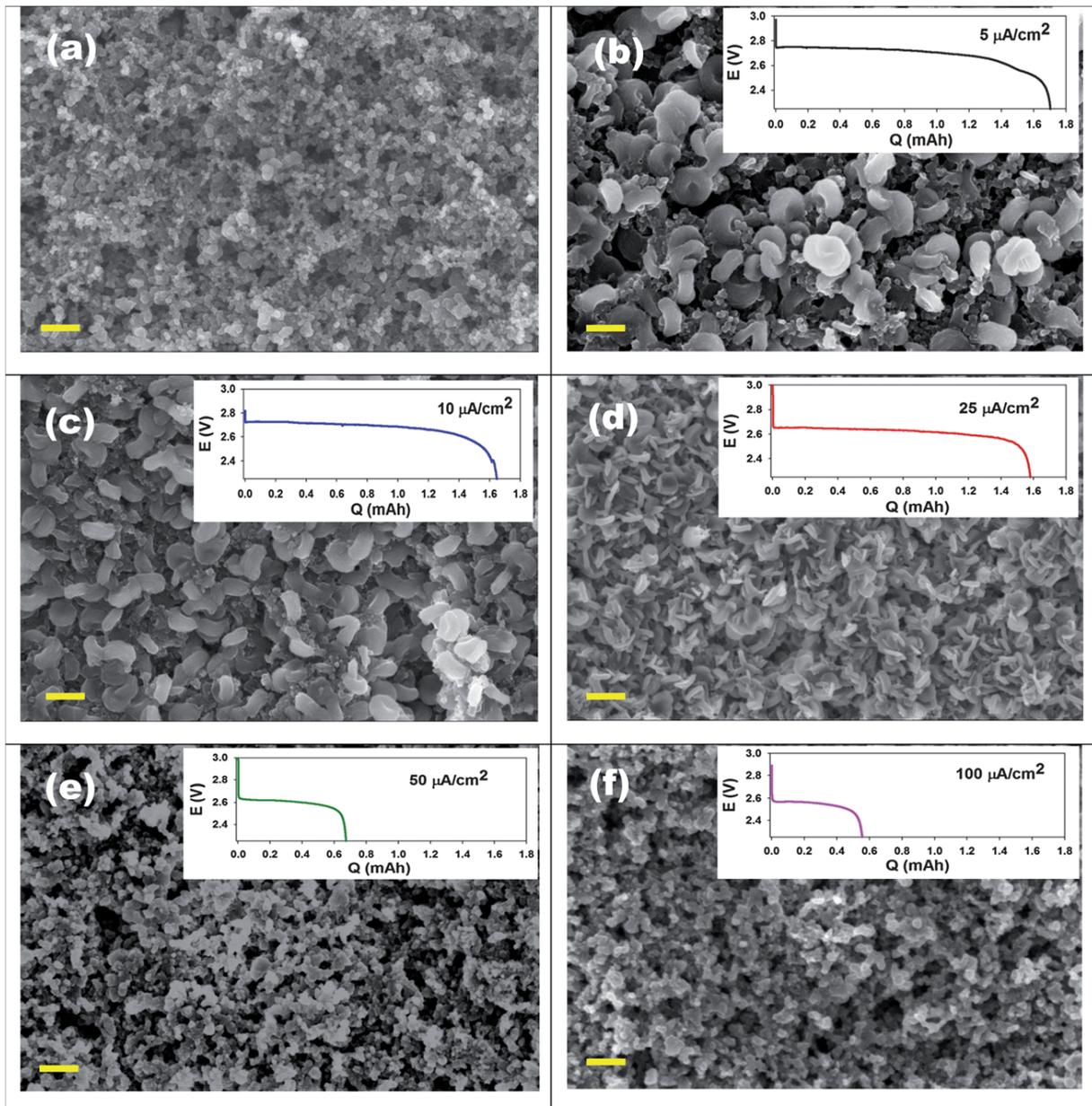


Abbildung 2.35: FESEM Aufnahmen (Skalierung: gelber Balken = 400 nm.) bei einer Vergrößerung von 20 000 von (a) der unbehandelten Elektrode und nach Entladung mit (b) 5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (c) 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (d) 25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (e) 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und (f) 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mit der jeweiligen Entladekurve.²⁴

Bei Stromdichten größer als 25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sind keine Toroide mehr zu erkennen. Diese Beobachtungen stimmen mit obigem vereinheitlichten Mechanismus überein. Des Weiteren, konnte gezeigt werden, dass bei einer mittleren Donorzahl bezogen auf die Lösungsmittelklasse der Ether und hohen Spannungen sowohl Lösungs- als auch Oberflächenmechanismus simultan auftreten. Dadurch werden sowohl große toroidale Li_2O_2 Partikel als auch Oberflächenfilme gebildet. Bei niedrigen Potentialen (hohen Überspannungen) findet die Li_2O_2 Bildung in allen Lösungsmitteln via Oberflächenmechanismus statt.

Frühere Forschungsergebnisse von Luntz et al. beschrieben die Bildung von Li_2O_2 als reinen Oberflächenmechanismus. Für die zykl voltammetrischen Untersuchungen und auch DEMS-Messungen wurde ein Elektrolyt bestehend aus 1 M LiTFSI in DME verwendet. Die Messergebnisse sind in den Abbildungen 2.36-37 dargestellt.

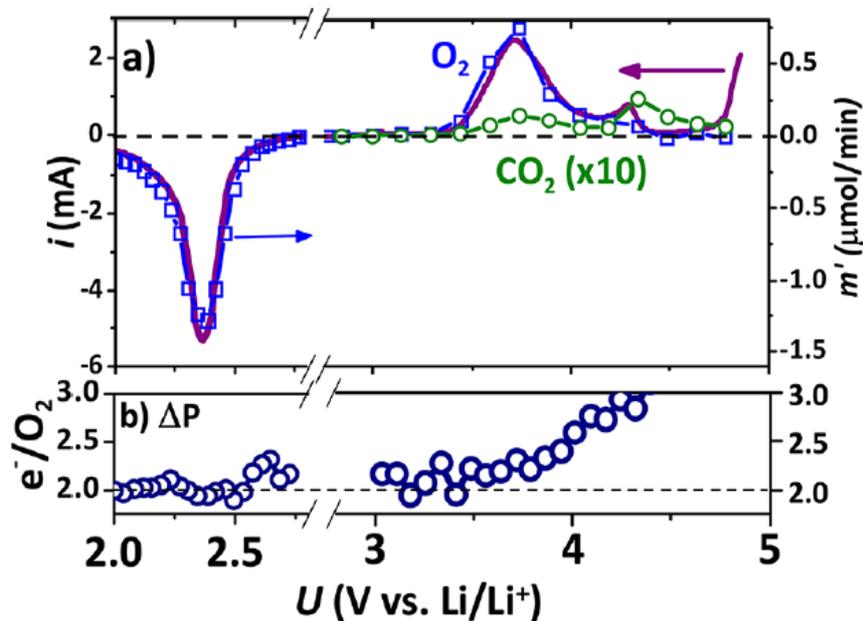


Abbildung 2.36: a) Linear sweep Voltammogramm gemessen in einer DEMS Zelle (XC72 Kohlenstoff Kathode, 1 M LiTFSI in DME) bei einer Vorschubrate von $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) Das e^-/O_2 Verhältnis bestimmt durch den Vergleich zwischen Strom und der verbrauchten/erzeugten Molen an O_2 (gemessen via Δp). Die gestrichelte Linie zeigt das ideale Verhältnis von $e^-/\text{O}_2 = 2,00$ an, wenn ausschließlich die Reaktion $2\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$ die Elektrochemie bestimmt.²⁰

Sie deuteten die aus den Messungen gewonnenen Ergebnisse so, dass das bei ORR und OER auftretende Verhältnis e^-/O_2 jeweils ~ 2 beträgt, Abbildung 2.37. Aus diesen Messungen konnten sie keine Beweise für Verhältnisse von $1e^-/\text{O}_2$ (Bildung von LiO_2) oder $4e^-/\text{O}_2$ (Bildung von Li_2O) ableiten. Die bei höheren Potentialen auftretende Abweichung von $2e^-/\text{O}_2$ wird mit der einsetzenden Elektrolytzersetzung erklärt. Abbildung 2.28 und 2.29 zeigen jedoch spektroskopische Beweise für das Vorhandensein von mehr oder weniger löslichem LiO_2 als Zwischenstufe in allen Elektrolyten. Da die in Abb 2.36 gezeigten Druckmessungen nicht die entsprechende Zeit- und Spannungsaufösung haben um LiO_2 als Zwischenstufe zu zeigen, stehen diese Ergebnisse nicht im Widerspruch zum Auftreten von LiO_2 als Zwischenstufe.

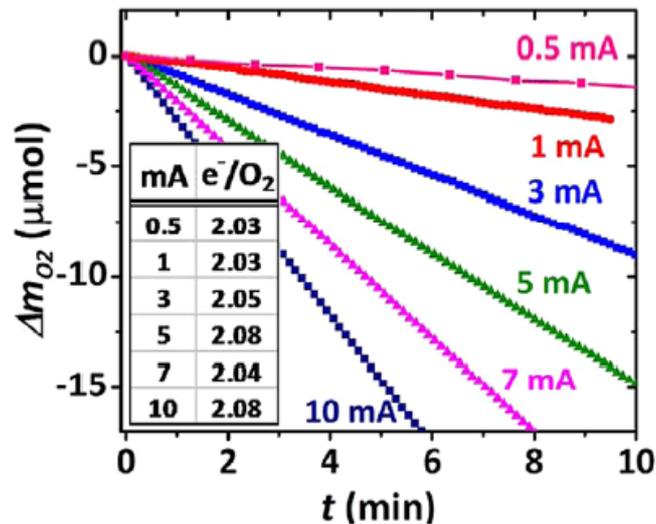


Abbildung 2.37: Änderung des molaren Sauerstoffflusses in einer DEMS-Zelle für verschiedene galvanostatische Entladeströme und die dazugehörigen Verhältnisse von e⁻/O₂.²⁰

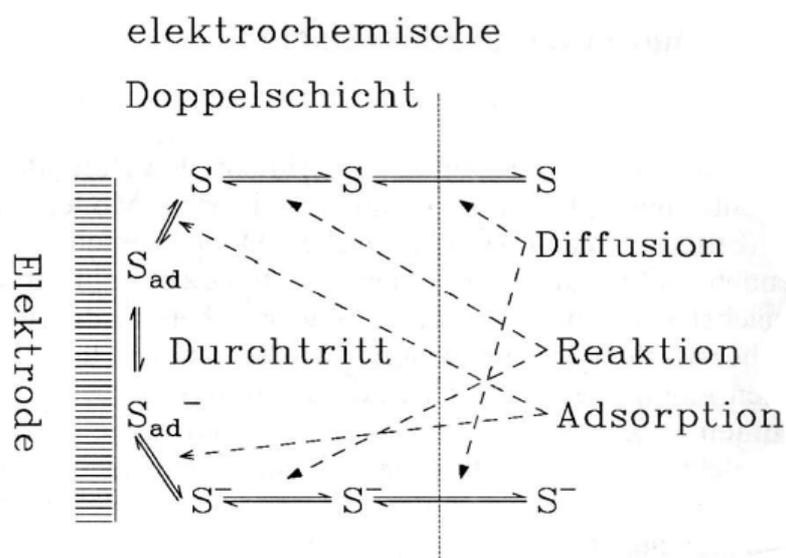
Die zuvor beschriebenen konkurrierenden Modelle stellen Grenzfälle des beschreibenden verallgemeinerten Mechanismus dar. Der eine beschreibt die O₂-Reduktion und Bildung von Li₂O₂ als einen Prozess, der an der Elektrodenoberfläche stattfindet, das zweite Modell basiert auf der HSAB-Theorie und postuliert die Li₂O₂ Bildung in Lösung. Allerdings liefert keines der beiden Modelle eine Erklärung für die O₂-Reduktion über die gesamte Bandbreite der infrage kommenden Lösungsmittel und Potentialbereiche. Die beiden Modelle haben direkte Auswirkungen auf Strategien, wie eine schnelle, reversible Bildung und Zersetzung von Li₂O₂ mit geringer Polarisierung erreicht werden könnte.

2.3.2 Überspannungen bei Entlade- und Ladeprozess

Um ein besseres Verständnis bezüglich der Ursachen für die auftretenden Überspannungen zu erlangen, ist ein besseres Verständnis der im vorigen Kapitel thematisierten ORR und OER von Nöten. Die Überspannung kann unterschiedlich definiert sein, für unsere Belange stellt die Überspannung ein Maß für die Hemmung des Stromflusses dar und es gilt: Je größer die Hemmung, desto größer muss die angelegte Überspannung sein, damit ein definierter Strom fließt. Die Hemmung des Stromflusses kann viele Ursachen haben, denn an einer Elektrodenreaktion können immer mehrere Prozesse beteiligt, wobei immer der Ionentransport und eine Durchtrittsreaktion stattfinden muss. Die möglichen Hemmungen bei einer elektrochemischen Reaktionen setzt sich aus ihren Teilschritten zusammen, diese sind im folgenden aufgelistet:

1. Leitungsüberspannung durch gehemmten Massen- oder Ladungstransport in der Lösung (d.h. der Ohm'sche Innenwiderstand der Elektrolytlösung)
2. Diffusionsüberspannung durch gehemmten Stofftransport
3. Reaktionsüberspannung durch vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen
4. Adsorptionsüberspannung
5. Durchtrittsüberspannung durch gehemmten Ladungsdurchtritt
6. Kristallisationsüberspannung

Punkt 2 und 3 könnte man auch als Konzentrationsüberspannung bezeichnen, da beide die Konzentration der beteiligten Stoffe beeinflussen. Alle Teilschritte einer elektrochemischen Reaktion sind in Abbildung 2.38 schematisch dargestellt.⁴²



Bezüglich der Li/O₂-Batterie ist es wichtig Lösungen zu finden und die Zykleneffizienz zu verbessern. Betrachtet man die in Abbildung 2.39 dargestellten experimentell und theoretisch ermittelten Tafeldiagramme fällt auf, dass beide sowohl für den Entlade- als auch Ladevorgang niedrige Überspannung bei niedrigen Stromdichten zeigen. Als Elektrolyt wurde 1 M LiTFSI in DME verwendet. In dieser Studie vergleicht man die, sogar für höhere Stromdichten von 10 mA·cm², relativ kleinen (<0,4 V) kinetisch bedingten Überspannungen für Entlade- und Ladevorgang mit den real auftretenden. Man kommt zum Entschluss dass der Anteil der kinetisch bedingten Überspannungen im Vergleich zu den durch den Zellwiderstand verursachten Überspannungen klein ist. Es wird eine Fokussierung auf die Verringerung der Zellimpedanz angeregt. In dieser Studie wird

jedoch ein Lösungsmittel mit niedriger DN eingesetzt, wodurch der Anteil der Li_2O_2 Bildung durch den Oberflächenmechanismus relativ groß ist. Tafelplots von Lösungsmitteln mit hoher Donorzahl könnten hilfreich sein, um den Einfluss der Morphologie und des jeweilig stattfindenden Bildungsmechanismus auf die Überspannungen zu bestimmen.

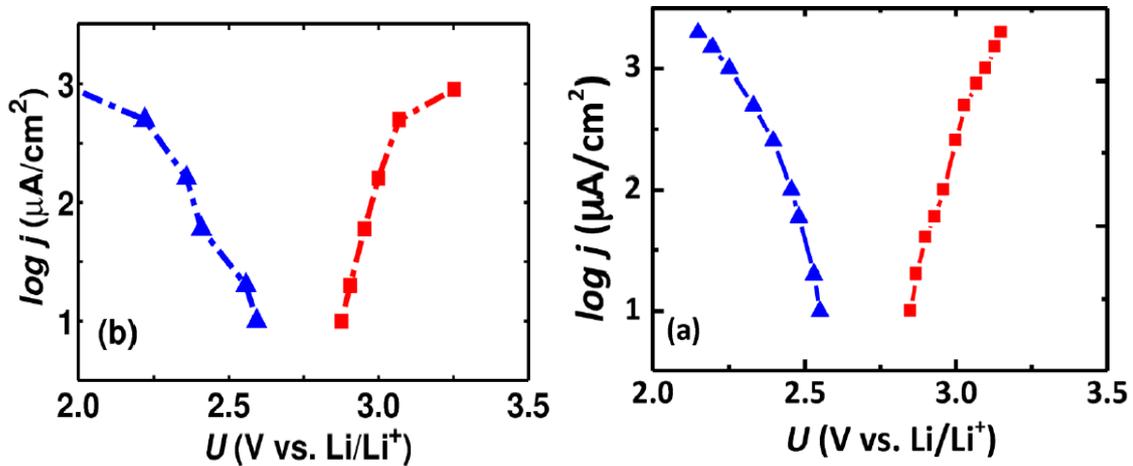


Abbildung 2.39: (a) Experimentelles Tafel Diagramm für Li/O_2 Entladung (ORR, blaue Dreiecke) und für die darauf folgende Ladung (OER, rote Quadrate), (b) Theoretisch vorhergesagte Tafel Diagramme für Li_2O_2 Kristallwachstum (blaue Dreiecke), und Li_2O_2 Auflösung (rote Quadrate). Elektrolyt: 1 M LiTFSI/DME.⁴³

Der Einsatz von den in 2.1.2 erwähnten Redoxmediatoren ist ein möglicher Lösungsansatz zur Reduzierung von Überspannungen und der Verbesserung der Zykleneffizienz.

2.4 Herausforderungen hinsichtlich der aprotischen Li/O_2 Batterie

In den vergangenen Jahren fand eine Intensivierung der Forschungsbestrebungen im Bereich der Li/O_2 -Batterie statt, da der Markt nach immer leistungsfähigeren Energiespeichern verlangt. Ein Großteil der Studien untersucht die generellen Funktionsmechanismen und die damit einhergehenden Problemstellungen. Die auftretenden Probleme sind teilweise aus älteren Studien bekannt oder ergeben sich erst durch ein neuerlich gewonnenes, besseres Verständnis der elektrochemischen Vorgänge. Es gibt viele Faktoren die diese Mechanismen direkt oder auch indirekt beeinflussen. Alle Komponenten, einer in der Praxis einsetzbaren, reversiblen, aprotischen Li/O_2 -Batterie bergen Verbesserungs- ebenso wie Konfliktpotential. Die größte Herausforderung wird wohl die Vereinbarkeit aller beteiligten Komponenten werden, ohne sich dabei allzu weit von der theoretisch möglichen spezifischen Energie, dieses Systems, zu entfernen. Bevor es allerdings überhaupt dazu kommen kann, müssen in allen Bereichen noch einige komplexe Vorgänge verstanden und Lösungsansätze gefunden werden, die oftmals

vielschichtige Hindernisse möglichst elegant überwinden müssen. Betrachtet man die Lithium-Ionen-Batterie ganz allgemein, könnte man diese als einen ersten guten Kompromiss hin zum Li/O₂-System bezeichnen.

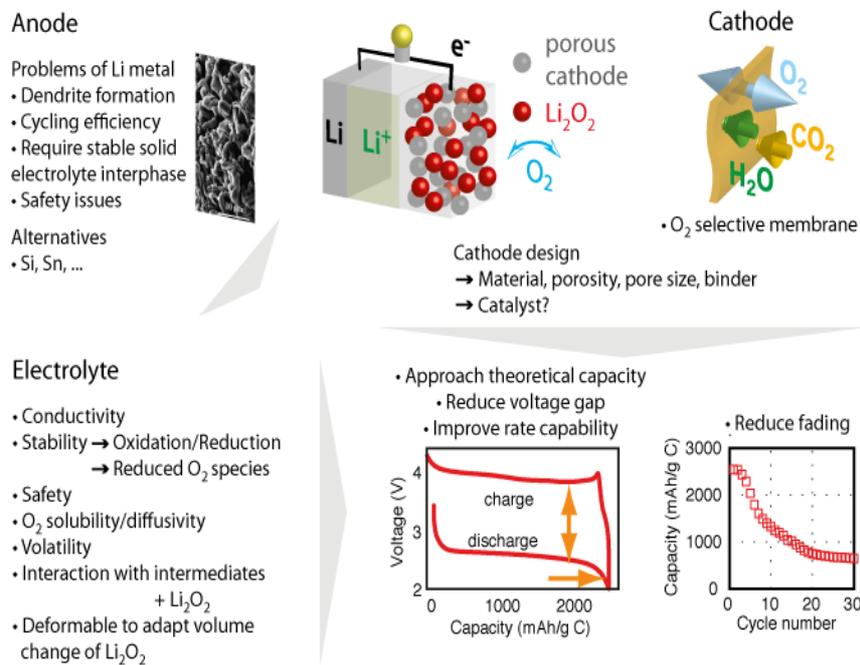


Abbildung 2.40: Kurze Zusammenfassung der Problemstellungen, die gelöst werden müssen um eine funktionstüchtige, effiziente nicht-wässrige Li/O₂-Batterie herstellen zu können.³

Sicherlich rechtfertigt das Potential dieses Systems eine weitere Erforschung, jedoch bleibt es zum Teil ungewiss welche Kompromisse in Zukunft noch eingegangen werden müssen und , ob das daraus resultierende Ergebnis den hohen Erwartungen gerecht werden kann. In Abbildung 2.40 sind die wichtigsten Herausforderungen stichpunktartig und schematisch zusammengefasst.

3. Experimenteller Teil

3.1. Herstellung der Elektrolyte

Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMA), 1-Methylimidazol (Me-Im) wurden unter Vakuum destilliert, Acetonitril (CH_3CN) und Dimethoxyethan (DME) in Argonatmosphäre. Zur weiteren Trocknung wurden die Lösungsmittel für mehrere Tage über aktivierten Molsieben (Typ 3/4 Å) gelagert, wodurch ein Wassergehalt von ≤ 10 ppm (bestimmt mittels Mettler-Toledo Karl Fischer Titrator) erreicht wurde. Electrochemical grade Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAClO_4), und battery grade Lithiumperchlorat (LiClO_4) wurden für die Elektrolytherstellung benutzt und in einer Glovebox gelagert. Der verwendete Einzelionenleiter in Form von halbsulfoniertem Polyphenylensulfon in der Lithium-Form (S360Li; MPI Stuttgart) wurde fein gemahlen und bei 140°C unter Vakuum getrocknet. Gelagert wurde der Polymerelektrolyt ebenfalls in einer Argon Glovebox. Zur Erstellung der Polyelektrolytstammlösungen ($\lambda=10 \text{ n(LM)/n(Li}^+)$), auf Basis von DMA und DMSO, wurde das Polymerpulver bei ca. 80°C unter Rühren im jeweiligen Lösungsmittel gelöst. Der Lösungsvorgang fand ebenfalls in einer Glovebox statt und dauerte circa zwei Tage an. Zur Berechnung der Konzentration mussten die Dichten der Polymerlösungen bestimmt werden. Diese wurden gravimetrisch bestimmt und die so erhaltenen Konzentrationen der jeweiligen Verdünnungen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

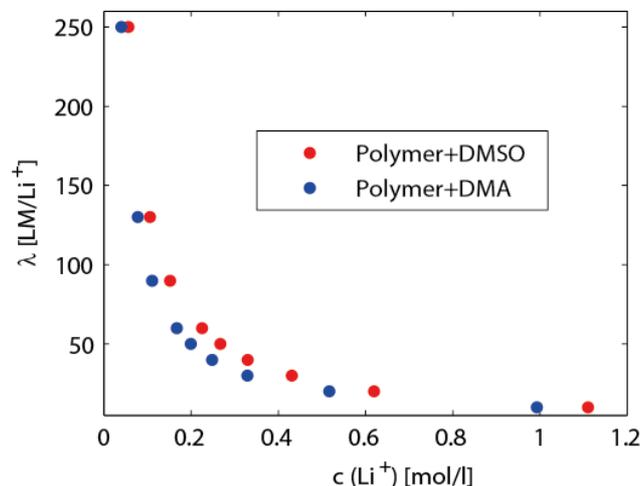


Abbildung 3.1: Darstellung der den Solvatisierungszahlen [$\lambda=n(\text{LM})/n(\text{SO}_3^-)$] entsprechende Lithium-Konzentrationen.

3.2 Herstellung der Elektroden

3.2.1 Herstellung der LiFePO₄ Elektroden

Um mögliche Nebenreaktionen des Elektrolyten mit Li-Metall und damit die Reaktionen an der Kathode zu verhindern, erwies es sich als vorteilhaft LiFePO₄ (LFP) als Gegenelektrode einzusetzen. Durch sein flaches Potential von 3.45 V über fast den ganzen Lithiierungsbereich liegt es innerhalb des Stabilitätsfensters aller Elektrolyten, wird nicht von O₂ oxidiert und eignet sich auch als Referenzelektrode. Elektroden wurden aus LFP, Leitruß (SuperP) and Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einem Massenverhältnis von 78:8:14 hergestellt. Alle Bestandteile wurden mit Isopropanol miteinander vermengt. Die teigartige Masse wurde in Stücke zerteilt und flach gestrichen. Jede Elektrode enthielt circa 15 mg LFP, was einer Kapazität von 2,5 mAh entspricht. Zur Beseitigung, der in der PTFE-Suspension enthaltenen Benetzungsmittel wurden die Elektroden 3 mal für jeweils ca. 45 Minuten in einem H₂O/Aceton-Gemisch gewaschen. Anschließend wurden sie für 12 Stunden bei 200 °C unter Vakuum getrocknet. Die Elektroden wurden entweder elektrochemisch oder chemisch delithiert. Letztere erfolgte mit einem Gemisch aus 2 vol% Essigsäure und 5 vol% Wasserstoffperoxid in destilliertem Wasser. Nach der chemischen Delithierung wurden die Elektroden erneut für ca. 12 Stunden, bei 200 °C unter Vakuum getrocknet.

3.2.2 Herstellung der Kohlenstoffelektroden

Die Kohlenstoffelektroden wurden aus SuperP und einer wässrigen PTFE-Suspension (Verhältnis 80:20) analog der LFP Elektroden hergestellt. Bevor jedoch die Benetzungsmittel entfernt werden, wird die noch feuchte SuperP-Masse auf ein Edelmetallgitter (12mm Durchmesser) aufgestrichen. Jede Elektrode enthielt circa 1 mg SuperP. Bevor die Elektroden in die Glovebox eingeschleust wurden, wurden diese für 12 Stunden unter Vakuum bei 150 °C getrocknet.

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.2 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie (CV) ist eine elektrochemische Analysetechnik die in vielen Bereichen zum Einsatz kommt und mit der sich verschiedenste Elektrodenprozesse untersuchen lassen. Die Messanordnung besteht aus einer Arbeits- (AE), Referenz-(RE) und Gegenelektrode (GE).

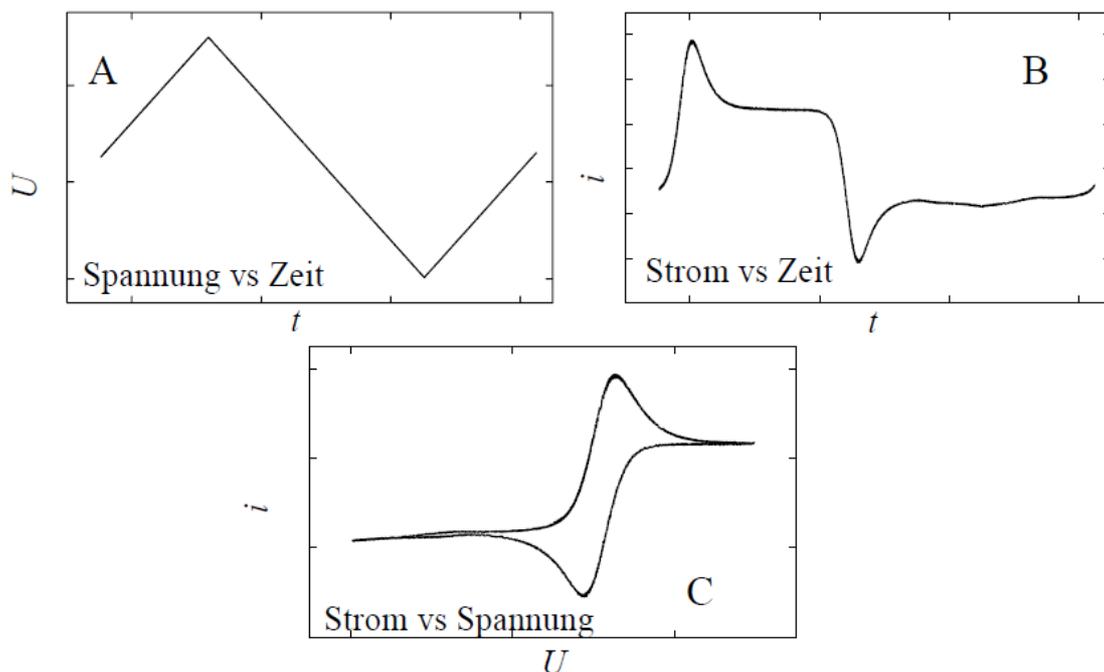


Abbildung 3.2: A) Dreiecksspannung (U vs t), B) Auftragung des geflossenen Stroms gegen die Zeit (i vs t) und C) ein klassisches Cyclovoltammogramm (i vs U).⁴⁴

Diese besteht meist aus einem inerten Metall, wie Gold oder Platin, aber auch andere Materialien finden Verwendung, wie z.B. Glaskohlenstoff (GC). Bei der Messung wird das Potential der AE mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit gegenüber der RE zwischen den Umkehrpotentialen ausgelenkt, Abb 3.2 A. Von einem Funktionsgenerator (im Potentiostat integriert) wird die Sollspannung $U(t)$ zwischen der AE und einer nicht polarisierbaren RE angelegt. Die Referenzelektrode besteht zumeist aus einer Elektrode zweiter Art, beispielsweise eine gesättigte Kalomelektrode oder eine Silber-Silberchlorid-Elektrode. Die RE dient als Bezugspunkt und sollte daher ein zeitlich möglichst konstantes und bekanntes Potential besitzen. Die an der AE ablaufende elektrochemische Reaktion ist die Antwort auf die zeitabhängig aufgeprägte Triebkraft $U(t)$. Die Reaktionsrate drückt sich dabei über den Strom j aus. Der gleiche Strom $-j$ muss an der GE fließen.

Als Material für die Gegenelektrode wird typischerweise ein Platindraht verwendet, an dem undefinierte Reaktionen wie zum Beispiel die Elektrolytzersetzung ablaufen. Bei Messungen, die eine signifikante Kapazität umsetzen wird zur Vermeidung von Elektrolytverunreinigungen eine Gegenelektrode verwendet, die den Elektrolyten unverändert lässt. Hierzu wird beispielsweise LFP eingesetzt, da dieses das an der AE verbrauchte Li^+ simultan nachliefert. Um eine Polarisierung der RE und eine damit verbundene Potentialänderung zu vermeiden, darf über die RE kein Stromfluss erfolgen.

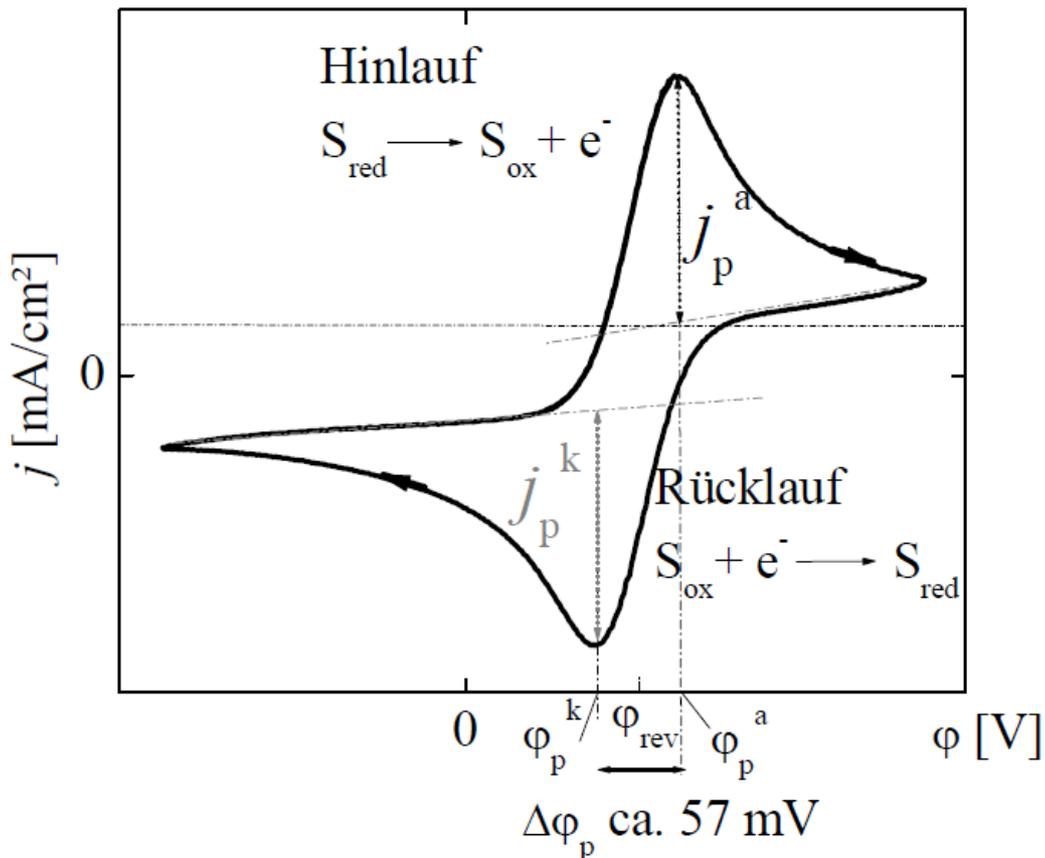


Abbildung 3.3: Darstellung eines Zyklovoltammograms einer reversiblen Ein-Elektronen Reaktion und einigen daraus ablesbaren Parametern.⁴⁴

Führt man einen anodischen Scan aus, wird aufgrund der Oxidation einer elektrochemisch aktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche ein positiver Strom aufgezeichnet. Umgekehrt verhält es sich bei einem kathodischen Scan bei dem aufgrund der elektrochemischen Reduktion ein negativer Strom generiert wird (s. Abbildung 3.3). Bezogen auf die Li/O_2 -Batterie bedeutet dies, dass es idealerweise bei einem kathodischen Scan zu einer Reduktion von O_2 zu $\text{O}_2^{\bullet-}$ und beim anodischen Scan zu einer

Oxidation von O_2^- zu O_2 kommt. Die jeweiligen Strommaxima (i_c und i_a) hängen von der Anzahl der übertragenen Elektronen, der Elektrodenoberfläche, der Scanrate, dem Diffusionskoeffizienten und der Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies ab. Die reduktiven Strommaxima werden in weiterer Folge zur Bestimmung der O_2 Diffusivität und Konzentration verwendet. Allerdings kommt es bei der reduktiven Bildung von Li_2O_2 zu einer Passivierung der Elektrodenoberfläche, wodurch ein reversibler anodischer Peak ausbleibt. Eine ausreichend hohe Li^+ Konzentration vorausgesetzt, sind die den Strom bestimmenden Prozesse die O_2 Diffusion und der heterogene Ladungstransfer an der Phasengrenzfläche. Diese werden durch die Fick'schen Gesetze und die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben. In Abhängigkeit davon, ob zu jeder Zeit ein der Nernst-Gleichung entsprechendes dynamisches Gleichgewicht vorliegt oder nicht, bezeichnet man die an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Prozesse als reversibel und irreversibel. Die elektrochemische Zelle arbeitet reversibel, wenn die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstrfers hoch genug ist und eine Diffusionskontrolle des Massentransports an die Elektrodenoberfläche vorliegt. Für die elektrochemische, über die Diffusion bestimmte, Stromdichte gilt nach dem ersten Fick'schen Gesetz:

$$j = nFD \frac{[c_0 - c_s]}{\delta} \quad (3.1)$$

n : Elektrodenreaktionswertigkeit

F : Faraday-Konstante

D : Diffusionskoeffizient

C_0 : ungestörte Konzentration

C_s : Oberflächenkonzentration

δ : Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht

Es ist zu erkennen, dass die Stromdichte, eine zeitlich konstante Diffusionsschicht δ vorausgesetzt, mit sinkender Oberflächenkonzentration einem Grenzstrom zustrebt. Verbindet man die Stromdichte j mit der Nernst-Gleichung, so lässt sich die Diffusionsüberspannung η_d als Funktion der Diffusionsstromdichte darstellen.

$$\eta_d = \frac{RT}{nF \ln\left[1 - \frac{j}{j_{lim}}\right]} \quad (3.2)$$

j_{lim} : Grenzstromdichte

Allerdings ist die Diffusionsschicht nicht konstant. Während des Stromflusses breitet sie sich aus und dringt quasi immer weiter in den Elektrolyten ein. Dies hat eine zeitlich abhängige Absenkung der Stromdichte zur Folge. Mit dem zweiten Fick'schen Gesetz ergibt sich:

$$\delta = \sqrt{\pi Dt} \quad (3.3)$$

Die zeitabhängige Stromdichte ergibt sich somit aus:

$$j = nF \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{c_o - c_s}{t} \quad (3.4)$$

Der charakteristischen Kurvenform von Zyclovoltammogrammen, Abb. 3.3, liegt also die Abhängigkeit der Stromdichte von der Zeit und Diffusionsüberspannung zu Grunde. Die Auswertung von Zyclovoltammogrammen kann mitunter sehr kompliziert sein, gerade bei Vorhandensein mehrere Reaktionen. Es gibt einige Diagnosekriterien, die Hinweise auf den vorliegenden Mechanismus geben können. Diese Parameter sind:

- Verschiebung der Peakpotentiale ϕ_p^{hin} in Abhängigkeit von der gewählten

Potentialvorschubgeschwindigkeit (Scanrate)

- Differenz zwischen den Peakpotentialen $\Delta\phi_p$

- Verhältnis der Peakstromdichte zur Wurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit

$$j_p^{hin} / v^{1/2}$$

- Verhältnis der maximalen Peakstromdichten $j_p^{rück} / j_p^{hin}$ 44,45

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Elektrolyte wurden verschiedene Messaufbauten genutzt. Die Untersuchung verschiedener Lösungsmittel mit verschiedenen Leitsalz- bzw. Polymergehalten wurde in einer Glasmesszelle (s. Abb. 3.4) durchgeführt.

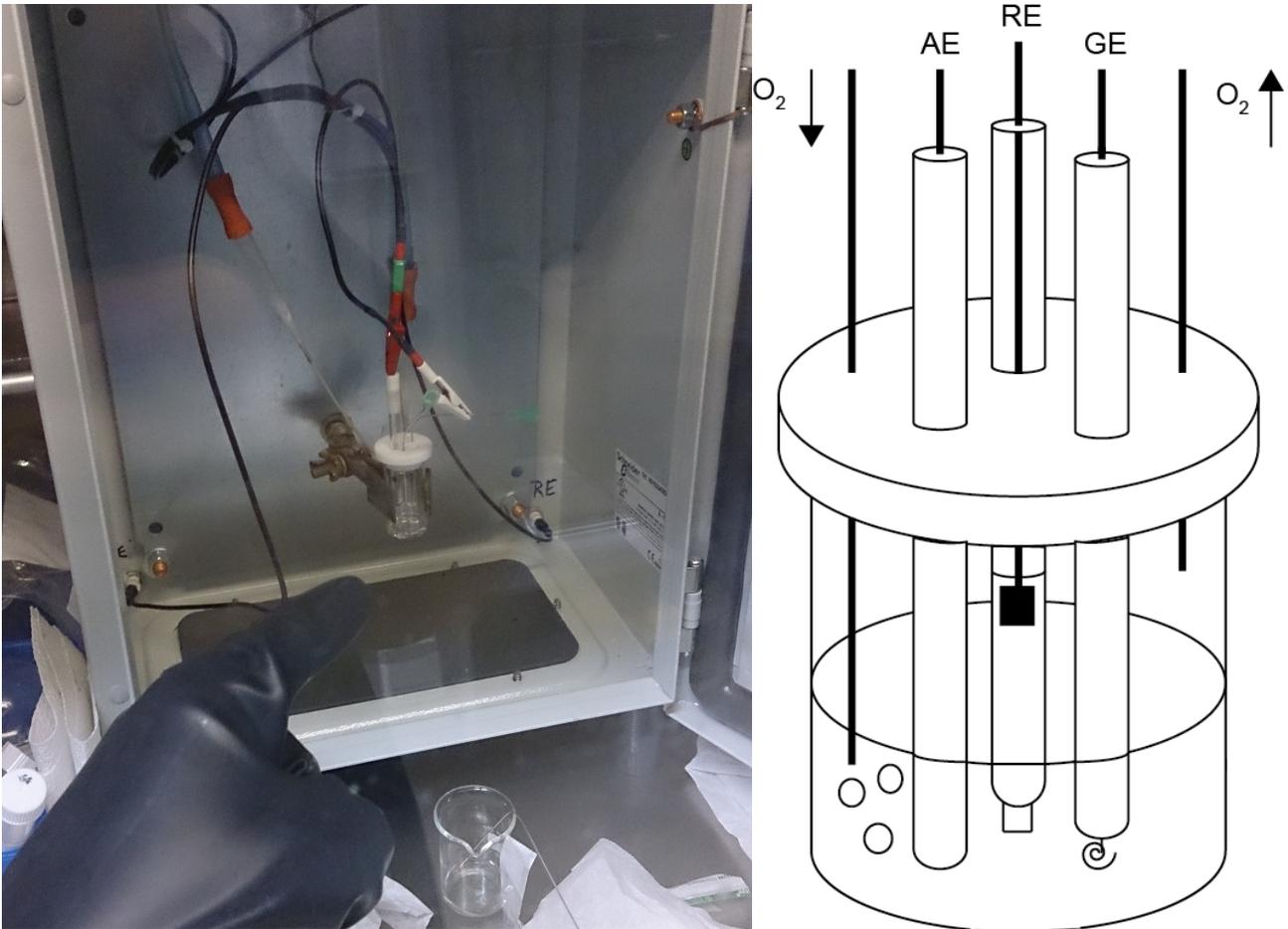


Abbildung 3.4: links: Messaufbau zur Aufnahme von CV's und Potentialdifferenzen in Abhängigkeit von der Donorzahl; rechts: Schematische Darstellung der verwendeten Messzelle.

Diese wurde mit einem aus Teflon gefertigten Deckel verschlossen. In dem Deckel befinden sich Bohrungen, die eine Einführung der verschiedenen Elektroden und der Gaszu- bzw. Gasableitung ermöglichen. Diese Messzelle befand sich während der Messungen in einem Faraday'schen Käfig (s. Abb. 3.4). Die Bestimmung der Potentialdifferenz, die in direkter Abhängigkeit zur jeweiligen Donorzahl des verwendeten Lösungsmittels steht wurde ebenfalls in diesem Messaufbau durchgeführt. Die Potentialdifferenz wurde zwischen einer Referenzelektrode, bestehend aus einer Glasfritte mit delithiertem LFP, eingetaucht in 0,1 M LiClO₄ in PC, und einem Stück delithiertem LFP, welches direkt in dem zu untersuchendem Elektrolyten eingetaucht war, gemessen. Das Potential der Referenzelektrode wurde gegen Lithium in 0,1 M LiClO₄ in PC bestimmt und

betrug circa 3,435 V. Für diese Messungen wurde ein Potentiostat/Galvanostat der Firma Autolab vom Typ PGSTAT 100 verwendet.

Da die Konzentration des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffes $c(\text{O}_2)$ und der zugehörige Diffusionskoeffizient $D(\text{O}_2)$ einen großen Einfluss auf die Elektrodenprozesse haben, wurde dieser Parameter für verschiedene Lösungsmittel, unter anderem DMSO und DMA, bestimmt. Unter der Annahme eines reversiblen diffusionskontrollierten Mechanismus wurde eine von Speiser et al. beschriebene Methode verwendet.⁴⁶ Dazu wurden die jeweiligen reduktiven Strommaxima (i_p) und reduktiven Grenzströme (i_{lim}) an einer Au Makroelektrode ($d=1,6 \text{ mm}$) bzw. Au Ultramikroelektrode (UME, $d=12,5 \mu\text{m}$) ermittelt. Für Makroelektroden geht man von einer planaren Diffusion und für Ultramikroelektroden ($d \leq 20 \mu\text{m}$) von hemisphärischer Diffusion aus (s. Abbildung 3.5). Die Form der Diffusionsschicht hängt nicht nur von der Elektrodenform, sondern auch von der Messzeit und gegebenenfalls von der Konvektion ab. Vorteile der Verwendung einer Ultramikroelektrode sind unter anderem der kleine Ohmsche Spannungsabfall, hohe Stromdichten, eine schnelle Einstellung von stationären Zuständen und die mögliche Unterdrückung von gekoppelten chemischen Reaktionen.

$\delta < r_0 \rightarrow$ Planare Diffusion

$\delta > r_0 \rightarrow$ Hemisphärische Diffusion



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Ausprägungsformen der Diffusionsschicht in Abhängigkeit vom Elektrodenradius.⁴⁷

Die Gleichungen 3.5 und 3.6 beschreiben die Größen i_p und i_{lim} und bilden ein System mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten.⁴⁶

$$i_p = 0,4463 nFAc \sqrt{D} \sqrt{\frac{nFv}{RT}} \quad (3.5)$$

$$i_{lim} = 4nrDFc \quad (3.6)$$

Löst man Gleichung (Gl. 3.6) nach c auf und setzt diese in Gleichung (Gl. 3.5) ein so ergibt nach D aufgelöst:

$$D = \left(\frac{0,4463 FA \sqrt{\frac{nF \nu}{RT}} i_{\text{lim}}}{4nFr i_p} \right)^2 \quad (3.7)$$

Setzt man D in Gleichung 3.6 ein und löst nach c auf, ergibt sich:

$$c = \frac{i_{\text{lim}} \cdot 1000}{4nFr i_p} \quad (3.8)$$

Vor jeder Messung wurden die Elektroden poliert. Zum Polieren wurde eine auf ein Vlies aufgetragene Polierpaste mit 0,05 μm großen Alumina Partikeln verwendet. Das Vlies wurde mit Ethanol feucht gehalten. Die zur Berechnung der notwendigen Radien und Oberflächen der benutzten Elektroden (Makro Au/GC, UME Au) wurden aus den in einer Lösung, bestehend aus 0.5 M TBAClO₄ in MeCN mit Redoxspezies 1.0 mM Ferrocen (Fc), gemessenen Strommaxima (Au; GC Makroelektroden) bzw. Grenzströmen (Au, UME) berechnet. Da der Diffusionskoeffizient für Ferrocen mit $D(\text{Fc}) = 1.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bekannt ist, können mit der bekannten Konzentration und den Gleichungen 3.9 und 3.10 der Radius der UME (r_{UME}) und die Fläche der Makroelektrode (A_{Makro}) bestimmt werden.

$$r_{\text{UME}} = \frac{i_{\text{lim}}}{4nFDc} \quad (3.9)$$

$$A_{\text{Makro}} = \frac{i_p}{0,4463 nFC \sqrt{D} \sqrt{\frac{nF \nu}{RT}}} \quad (3.10)$$

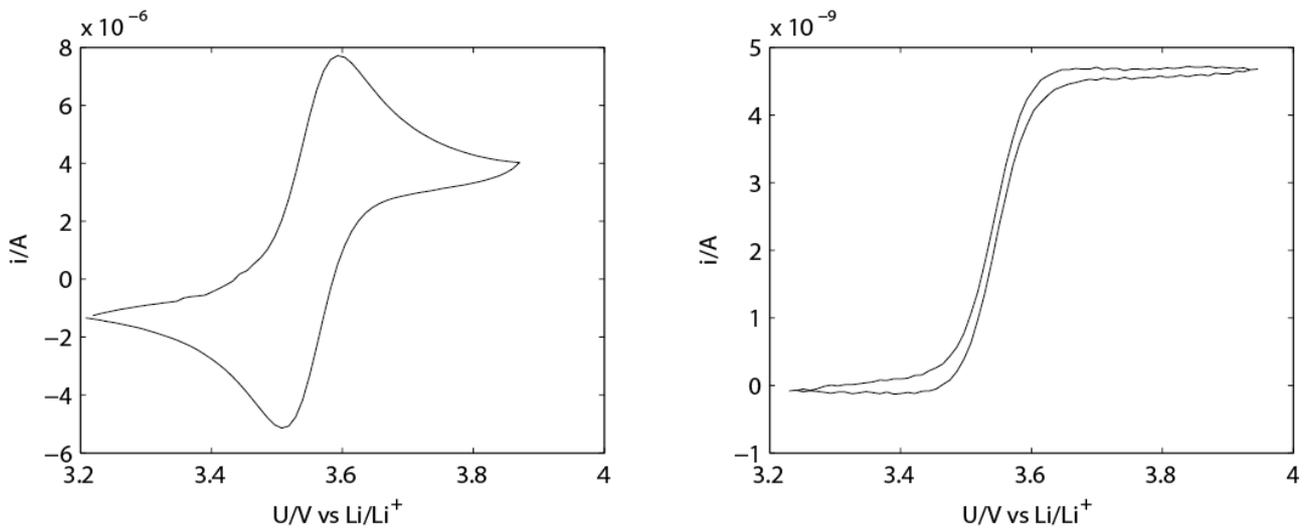


Abbildung 3.6: CV's von 1mM Ferrocen in 0,5 M TBACLO₄ in MeCN: links) Gold Makroelektrode, rechts) Gold Ultramikroelektrode. Die Vorschubsgeschwindigkeit lag jeweils bei 100 mV·s⁻¹.

Die Fläche der Gold-Makroelektrode wurde hiermit mit $A = 0,0219 \text{ cm}^2$ und der Radius der Gold UME mit $r = 0,000654 \text{ cm}$ bestimmt.

In einer von Strom durchflossenen Zelle stellt der Elektrolyt einen Ohmschen Widerstand dar. Aus diesem Grund kommt es auf der Strecke zwischen AE und RE zu einem Spannungsabfall, der das beabsichtigte Potential $U(t)$ um iR verfälscht (s. Abb. 3.7). Der Potentiostat prägt zu jedem Zeitpunkt eine Spannung zwischen AE und CE auf sodass $U(t) = U_{AE} - U_{RE}$ erfüllt ist.

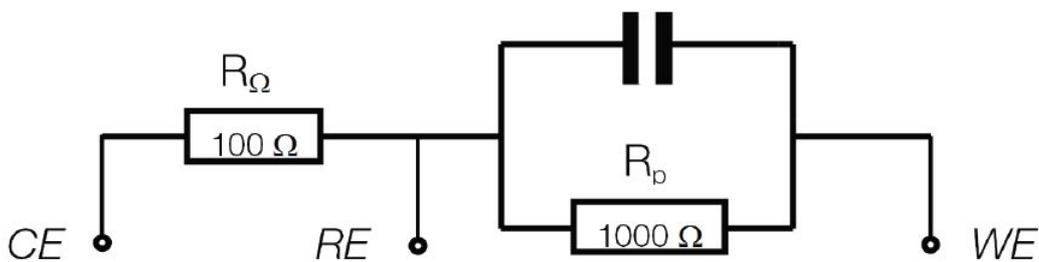


Abbildung 3.7: Ersatzschaltbild einer vereinfacht dargestellten elektrochemischen Zelle.⁴⁸

Allerdings entspricht die in Abbildung 3.7 dargestellte elektrochemische Zelle nicht ganz der Realität. Da die Referenzelektrode immer einen bestimmten Abstand zur Arbeitselektrode hat, kann das Auftreten eines unkompenzierten Widerstandes R_u nicht gänzlich vermieden werden (s. Abb. 3.8).^{48,49}

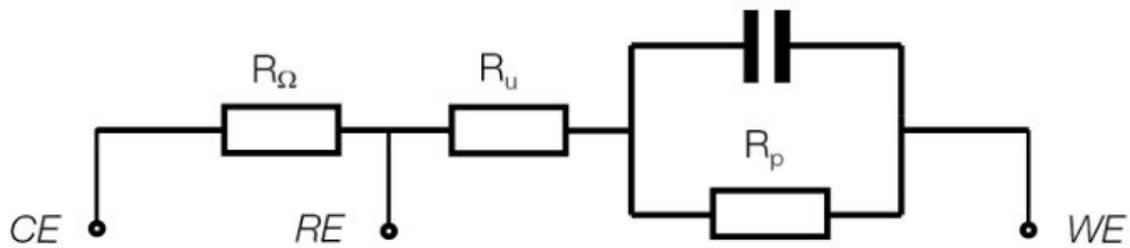


Abbildung 3.8 Ersatzschaltbild zur Veranschaulichung des unkompensierten Widerstands R_u .⁴⁸

Zur Verringerung des unkompensierten Ohmschen Spannungsabfalls (iR Drop) können verschiedenen Maßnahmen getroffen werden. Die Referenzelektrode sollte möglichst nah an der Arbeitselektrode positioniert werden. Auch die Geometrie der Arbeitselektrode beeinflusst den iR Abfall und zwar verkleinert sich der Beitrag, wenn man statt einer Scheibenelektrode eine Zylinder- oder Kugelelektrode verwendet. Die Zugabe eines Hilfselektrolyten steigert die Elektrolytleitfähigkeit. Außerdem gibt es verschiedene Möglichkeiten den iR Abfall mit dem Potentiostaten zu kompensieren. Dabei erhöht eine feedback-Schleife die zwischen RE und AE aufzuprägende Spannung um iR_u . Um R_u zu bestimmen wurde in dieser Arbeit die current-interrupt Methode verwendet. Der Schaltkreis in Abbildung 3.9 dient der Veranschaulichung dieser Methode.

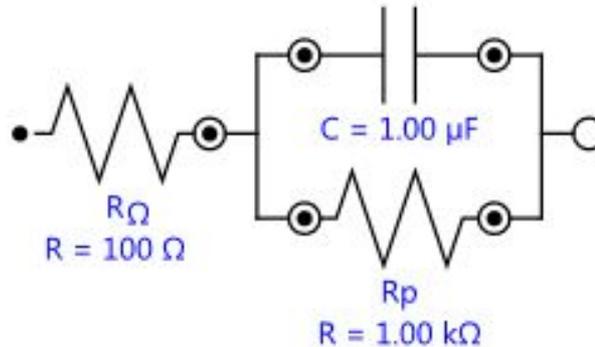


Abbildung 3.9: Stromkreis zur Erklärung der current-interrupt Methode.⁵⁰

Fließt ein Strom über diesen Schaltkreis dann entspricht der durch den Widerstand R_u bedingte Spannungsabfall iR_u . Der Spannungsabfall über R_p (Polarisationswiderstand) ist dementsprechend iR_p . Unterbricht man den Stromfluss schlagartig, dann ist i gleich Null und die Spannung über R_u fällt augenblicklich ab. Die Spannung über R_pC Glied fällt vergleichsweise langsam ab, da dieser durch den Kondensator C gepuffert ist. Die elektrolytische Doppelschicht entspricht hierbei dem Kondensator und entlädt sich. Misst man nun die Spannung, mittels eines schnellen A/D Wandlers vor und nachdem der Strom

unterbrochen wurde, so entspricht die Differenz dieser beiden Messungen dem Ohmschen Spannungsabfall iR_u .⁵⁰

3.3.2 In situ Druckmessung

Zur Untersuchung des mit DMSO und DMA gequollenen Einzelionenleiters wurden elektrochemische Zellen erstellt und mit einem Potentiostat der Firma Biologic (VMP3) zyclovoltammetrisch entladen. Die zu untersuchenden Zellen waren Drei-Elektroden Swagelokzellen, mit der Möglichkeit einer in situ Druckmessung, Abb. 3.10. Dazu wurde ein bekanntes geschlossenes O₂Volumen durch ein sich kathodenseitig angebrachtes Rohr mit einem Drucksensor (Omega PAA35X-C-0.8-1.2) verbunden. Durch eine mit dem Volumen des Rohres verbundene Spül-/Füllvorrichtung konnte dieses mit reinem Sauerstoff (Reinheit 4.5) gefüllt werden. Die Zellen wurden in einer Argon Glovebox gebaut und der Druck wurde so eingestellt, dass er über dem Umgebungsdruck aber unterhalb der oberen Messgrenze des Drucksensors lag.



Abbildung 3.10: links: Drucksensor der Firma Omega rechts: Swagelok® Drei-Elektrodenzelle mit Spül-/Füllvorrichtung.

Der verwendete Drucksensor arbeitet in einem Bereich von 800 bis 1200 mbar und liefert ein Ausgangssignal von 0 bis 10 V. Der Drucksensor wurde mittels 9 Pin D-Sub an den zum Messkanal zugehörigen Analogeingang angeschlossen. Durch die Aufzeichnung des Sauerstoffdrucks kann einerseits der zeit- und potentialabhängige Sauerstoffverbrauch und in Kombination mit dem gemessenen Strom das Verhältnis von Elektronen zu Sauerstoff (e^-/O_2) bestimmt werden. Die Molmenge der Elektronen (n_e) und der Elektronenfluss (n'_e) werden über die Gleichungen 3.11 und 3.12 berechnet. Das Integral über den gesamten Messzeitraum ergibt die Gesamtelektronenmenge.

$$n_e = \int_0^t i dt \quad (3.11)$$

$$n'_e = \frac{i}{F} \quad (3.12)$$

Die umgesetzte Molmenge an Sauerstoff (n_{O_2}) kann einerseits über die Druckdifferenz ($\Delta p(O_2)$) mithilfe der allgemeinen Gasgleichung (3.13) berechnet werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Integration der Druckänderung über die Zeit (3.14). Der momentane Sauerstofffluss (n'_{O_2}) ergibt sich durch Einsetzen der Ableitung des Drucks dp/dt in die allgemeine Gasgleichung (3.15).

$$n_{O_2} = \frac{\Delta p V}{RT} \quad (3.13)$$

$$n_{O_2} = \int_0^t \frac{dp}{dt} dt \quad (3.14)$$

$$n'_{O_2} = \frac{\frac{dp}{dt} V}{RT} \quad (3.15)$$

Während eine Integration verrauschter Daten problemlos durchführbar ist, führt deren Ableitung zu einer Verstärkung des Rauschens. Um den momentanen Molenstrom (n'_{O_2}) gemäss (3.15) zu berechnen, wurden die Rohdaten zuerst geglättet (Savitzky-Golay-Methode) und dann die Ableitung mittels Zentralfdifferenzen 4. Ordnung bzw. Vor- und Rückwärtsdifferenzen 2. Ordnung an den Rändern bestimmt, Gleichungen 3.16 bis 3.18.

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{-p_{i+2} + 8p_{i+1} - 8p_{i-1} + p_{i-2}}{12 \Delta t} \quad (3.16)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{-p_{i+2} + 4p_{i+1} - 3p_i}{2 \Delta t} \quad (3.17)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{3p_i - 4p_{i-1} + p_{i-2}}{2 \Delta t} \quad (3.18)$$

Ein Beispiel für die Auswirkungen der Datenglättung auf die Rohdaten und die daraus gewonnene Ableitung ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Das linke Diagramm zeigt die Rohdaten vor und nach der Glättung, woraus die Ableitungen im rechten Diagramm erhalten wurden und in weiterer Folge der molare O_2 -Fluss (links unten).

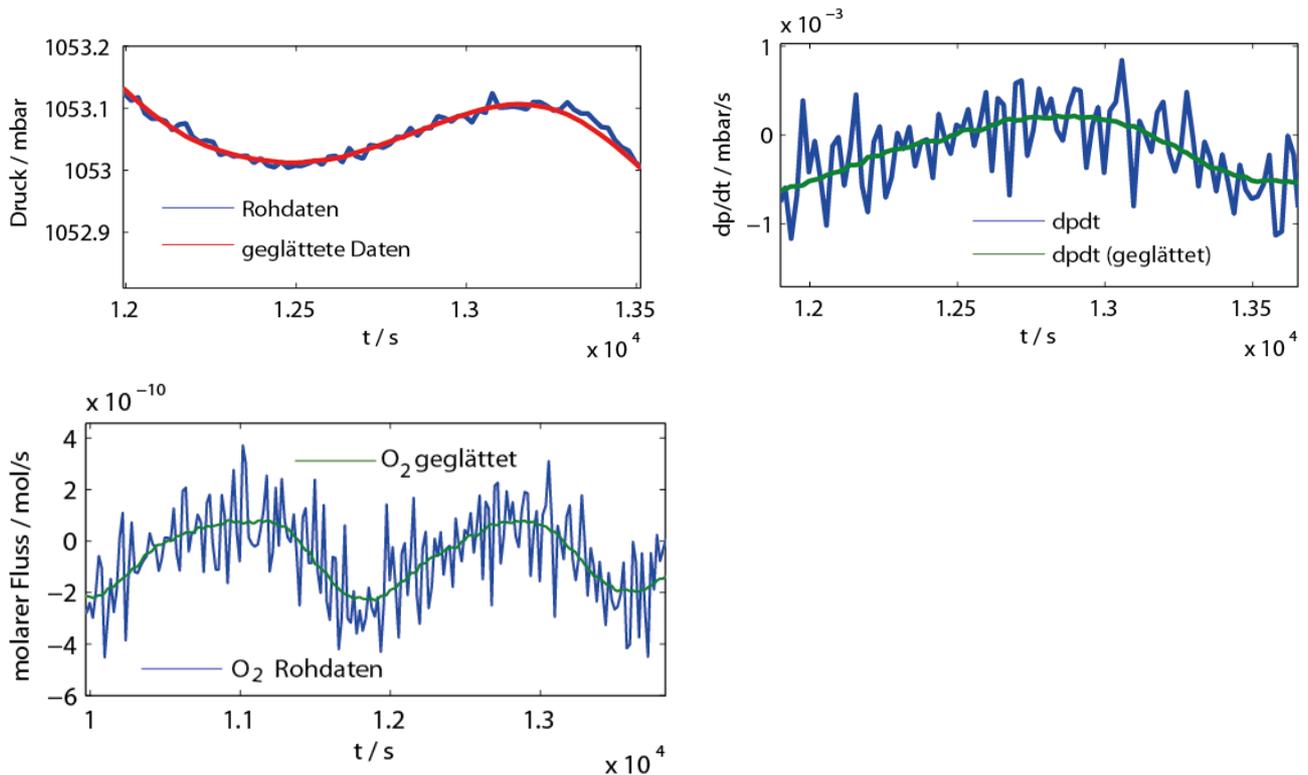


Abbildung 3.11: links) Rohdaten und geglättete Daten; rechts) Ableitung der Rohdaten (dp/dt) und der geglätteten Daten ($dp/dt(\text{geglättet})$); unten links: Aus den geglätteten und Rohdaten berechneter molare Fluss.

3.3.3 Pulverröntgendiffraktometrie

Die Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) findet ihre Anwendung in vielen Fachgebieten, wie Geologie, Materialwissenschaften und auch in der Chemie. In dieser Arbeit wird PXRD zur Identifizierung von Li_2O_2 , also dem angestrebten Entladeprodukt in einer Li/O_2 -Batterie, genutzt. Auch das Auftreten unerwünschter Nebenprodukte wie Li_2CO_3 wurde überprüft. Diese Analysentechnik basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlung im Kristallgitter. Das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung führt zu einer erzwungenen Schwingungsanregung der atomaren Elektronenhülle. Dadurch kommt es zu einer Aussendung von Strahlung in Form von Kugelwellen. In erster Näherung kommt es zu einer Aufsummierung der Wellen der einzelnen Elektronen zu Wellen der zugehörigen Atome, Abb. 3.12. Da die Abstände im Kristallgitter und die Wellenlänge der

Röntgenstrahlung eine ähnliche Größenordnung besitzen, treten Interferenzerscheinungen auf. Ist die Bragg-Gleichung bei gegebener Wellenlänge für eine Netzebenenchar, das sind parallele Gitterebenen, erfüllt kommt es zu konstruktiver Interferenz der bei der Beugung an den Elektronenhüllen entstehenden Kugelwellen. Zur Erfüllung der Bragg-Gleichung muss die Röntgenstrahlung im richtigen Winkel (Bragg-Winkel) auf den Kristall treffen, wodurch makroskopisch der Eindruck einer Reflexion der Strahlung am Kristall entsteht.

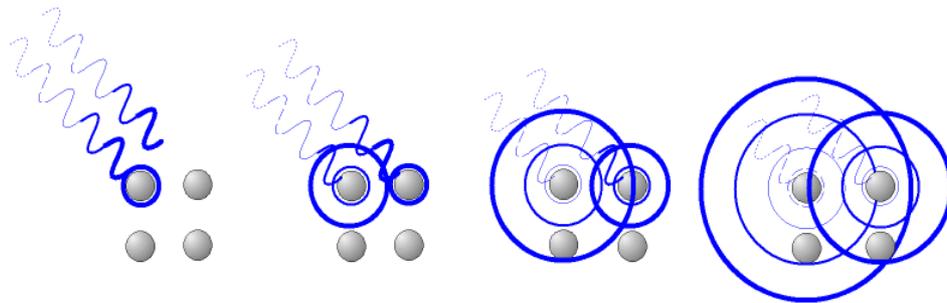


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des durch Röntgenstrahlung induzierten Beugungsphänomens und der Interferenzerscheinungen.⁵¹

Die Bragg-Gleichung (3.21) ergibt sich aus:

1. Der für konstruktive Interferenz verantwortlichen Phasenbeziehung. Betrachtet man Abbildung 3.13 so ergibt die in türkis gekennzeichnete Wegdifferenz zwischen oberem und unterem Wellenzug, die bei konstruktiver Interferenz einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht:

$$2\delta = n \cdot \lambda \quad (3.19)$$

2δ : Gangunterschied

n : Beugungsordnung

2. Die in Abbildung 3.13 gezeigte türkise, schwarze und gestrichelte Linie fügen sich zu einem rechtwinkligem Dreieck zusammen. Der Abstand zwischen den Netzebenen d bildet die Hypotenuse *des Dreiecks*. Die Sinusfunktion führt zu folgendem Ausdruck:

$$\delta = d \cdot \sin(\theta) \quad (3.20)$$

3. Durch Einsetzen des zweiten Ausdrucks in die erste Gleichung ein ergibt sich die Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.21)$$

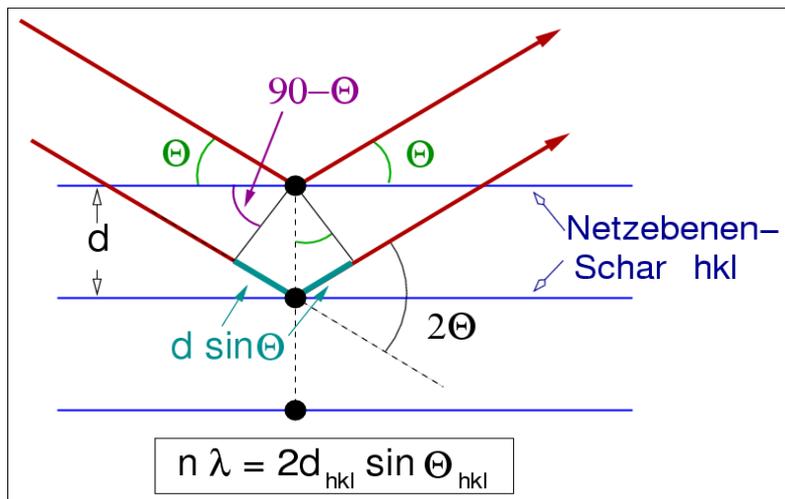


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Bragg'schen Gesetzes.⁵²

Die in dieser Arbeit vermessenen Proben sind pulverförmig. Zur Erfüllung der Bragg-Gleichung müssen die untersuchten Kristalle allerdings eine gewisse Dicke und somit eine Mindestanzahl von parallelen Netzebenen mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} aufweisen. Bei Verwendung des Debye-Scherrer-Verfahrens besitzen die Kristalle üblicherweise eine Korngröße von mindestens $0,1 \mu\text{m}$. Wohingegen bei Untersuchungen von Einkristallen Größen von $50\text{--}500 \mu\text{m}$ üblich sind. Sind die Kristalle sehr klein, kommt es zu einer Verbreiterung der Röntgenreflexe. Diese Verbreiterung wird durch die Scherrer-Gleichung beschrieben:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \lambda}{L \cos(\theta_0)} \quad (3.22)$$

$\Delta(2\theta)$: Halbwertsbreite des Reflexes (in Bogenmaß)

K : Scherrer-Formfaktor (ungefähr 1)

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

θ : Beugungswinkel

L : Ausdehnung des Kristalls (senkrecht zu den Netzebenen des Reflexes)

Röntgenstrahlung kann durch in speziellen Teilchenbeschleunigern erzeugten Synchrotronstrahlung oder durch den Beschuss von Metallen (Cu oder Fe) mit Elektronen erzeugt werden.⁵³ In dieser Arbeit wurde Cu $K_{\alpha 1}$ Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) verwendet. Die untersuchten Proben wurden mehrfach mit Acetonitril gespült, unter Vakuum getrocknet und anschließend in luftdichte Kapillaren überführt. Diese Arbeitsschritte wurden in einer Argon-gefüllten Glovebox ausgeführt. Das verwendete Röntgendiffraktometer stammt von

der Firma Bruker.

3.3.4 Rotierende Ring-Scheibenelektrode (RRDE)

Durch die Untersuchung der Elektrolyte mit einer rotierenden Ring-Scheibenelektrode (RRDE) sollten auftretende Intermediate im jeweilig auftretenden Mechanismus der Sauerstoffreduktion genauer untersucht werden. Allerdings konnten diese wichtigen Messungen aufgrund eines Elektrodendefektes (Bruch des Ringes) nicht durchgeführt werden. Jedoch soll die Methode aufgrund ihrer Wichtigkeit im Zusammenhang mit dieser Arbeit und möglichen weiteren Untersuchungen kurz beschrieben werden.

Bei der Verwendung von rotierenden Scheibenelektroden werden die an der Scheibe elektrochemisch erzeugten Produkte durch die Rotation der Elektrode von der Scheibe weg radial nach außen beschleunigt. Dadurch wird ein laminarer Analytfluss in Richtung der Elektrodenoberfläche erzeugt. Der stationäre Zustand an der Arbeitselektrode hängt bei diesem Verfahren von der Rotationsgeschwindigkeit und nicht wie bei der Zyclovoltammetrie von der Diffusion ab. Bei der RRDE-Methode ist die Scheibenelektrode zusätzlich von einer Ringelektrode umgeben. Die beiden Elektroden sind durch ein isolierendes Material (überlicherweise PTFE) voneinander getrennt, Abb. 3.14. Ebenso wie bei der RDE-Methode wird der Elektrolyt durch die Rotation von der Scheibenelektrode radial nach außen beschleunigt. Die an der Scheibenelektrode entstandenen Produkte, werden so in Richtung Ringelektrode transportiert und können dort elektrochemisch detektiert werden. Aus diesem Grund braucht man zwei von einander unabhängig arbeitende Potentiostaten (Bipotentiostat), der zwei AE bezüglich einer gemeinsamen RE und GE ansteuern kann.^{49,54} Der Aufbau einer RRDE und die bei einer Messung auftretenden Konzentrationskontouren sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

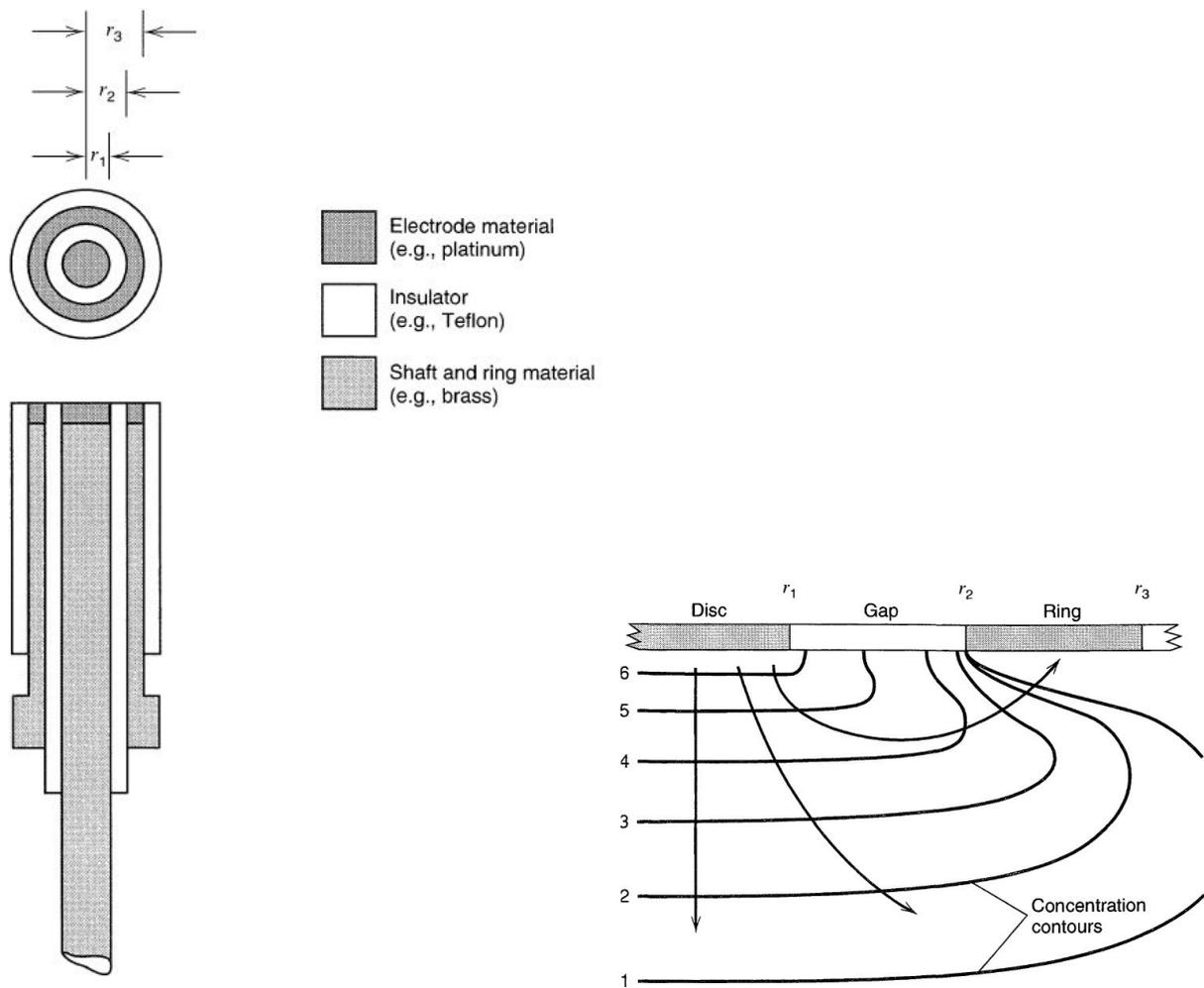


Abbildung 3.14: Aufbau einer rotierenden Ring-Scheibenelektrode und auftretende Konzentrationskonturen.⁵⁴

Zur Untersuchung der Sauerstoffreduktion würde man an der Scheibenelektrode einen bestimmten Potentialbereich abfahren und an der Ringelektrode ein festes Potential einstellen, bei dem man sicher sein kann, dass jegliches O_2^- in der Lösung oxidiert wird und der aufgezeichnete Strom proportional zu der Menge des durch Reduktion von O_2 gebildeten $O_2^-_{(sol)}$ ist. Durch die 2-Elektronen Reduktion oder Disproportionierung von LiO_2 auf bzw. nahe der Scheibe entstandenes festes Li_2O_2 kann nicht durch die Ringelektrode detektiert werden. In Abbildung 3.15 sind die hydrodynamischen Voltammogramme für die Reduktion von Sauerstoff in DMSO und DME zu sehen.²

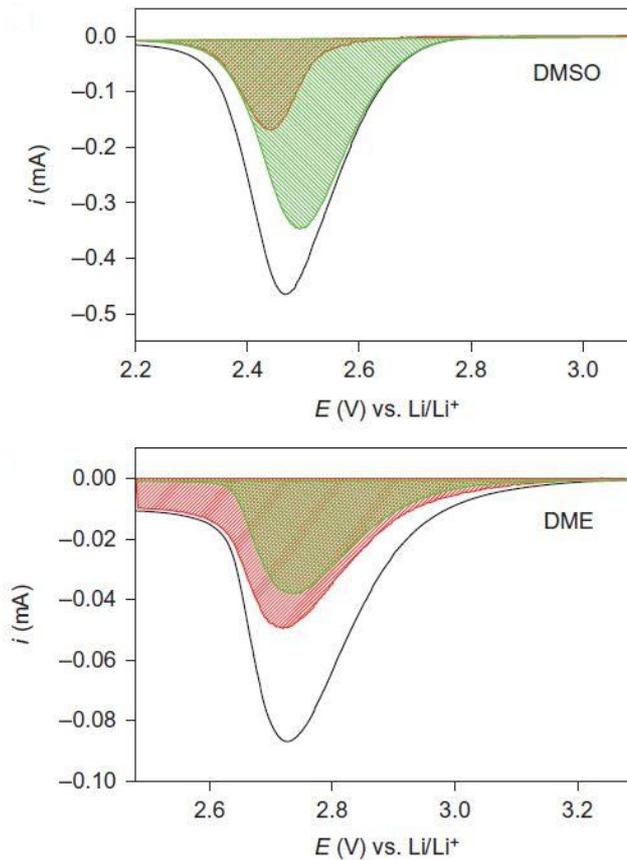


Abbildung 3.15: Durch RRDE-Messungen erbrachter Beweis für die Gegenwart von gelöstem LiO_2 in Lösungsmitteln mit hoher (DMSO) und mittlerer Donorzahl (DME) mit jeweils 100 mM LiClO_4 . Schwarze Linie: Scheibenstrom i_d ; grüne Fläche: Ringstrom i_r ; rote Fläche: $i_d - i_r$. Die RRDE besaß einen Durchmesser von 5 mm und bestand aus einer goldenen Scheibe und einem Ring aus Glaskohlenstoff. Die Rotationsrate lag bei $2,000 \text{ min}^{-1}$.²

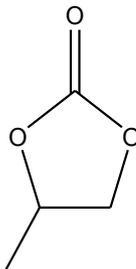
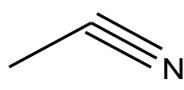
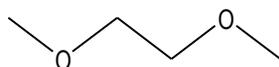
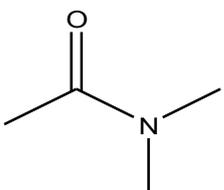
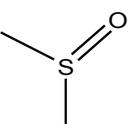
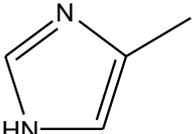
Der Ringstrom wurde mittels der separat bestimmten Einfangeffizienz der RRDE korrigiert. Die Einfangeffizienz wurde mittels Fc als idealem Ein-Elektronen Redoxmolekül bestimmt. Die Differenz zwischen i_d und i_r ist ein Maß für den Anteil des durch den Oberflächenmechanismus gebildeten Li_2O_2 . Der positive Ringstrom (Oxidation) wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Scheibenstrom, invertiert. Die Ergebnisse zeigen, dass bei niedrigen Potentialen sowohl bei DME als auch bei DMSO der Oberflächenmechanismus auftritt. Für DME treten auch bei höheren Potentialen beide Mechanismen auf. Bei DMSO verschwindet der Anteil des via Oberflächenmechanismus gebildeten Li_2O_2 bei höheren Potentialen ($U > 2,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$). In dieser Arbeit hätten diesen Messungen mit einem Elektrolyten auf DMA-Basis und in Kombination mit dem Einzel-Ionenleiter durchgeführt werden sollen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Sauerstoffreduktion in aprotischen Lösungsmittel mit unterschiedlicher Donorzahl

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, beeinflusst die Donorzahl die ORR und so den Bildungsmechanismus des Li_2O_2 . In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Lösungsmittel untersucht.

Tabelle 4.1: Untersuchte Lösungsmittel, chemische Struktur, Donor- und Akzeptorzahl.

Lösungsmittel	Chemische Struktur	DN	AN
Propylencarbonat (PC)		12	18,3
Acetonitril (MeCN)		14,1	18,9
Dimethoxyethan (DME)		18,6	10,2
Dimethylacetamid (DMA)		27,8	13,6
Dimethylsulfoxid (DMSO)		29,8	19,3
Methylimidazol (Me-Im)		47	

Mit der Änderung der DN bzw AN eines Lösungsmittels geht auch eine Änderung der Potentiallage von darin ablaufenden Redoxreaktionen einher. Im ersten Teil der Arbeit wurden diese Potentiallagen bezüglich einer invariablen (absoluten) RE bestimmt. In wässrigen Systemen wäre dies das SHE Potential, gegen das entweder direkt durch Verwendung einer SHE oder geeigneter RE, wie der Kalomel oder Ag/AgCl Elektrode referenziert werden kann. Generell gestalten sich RE in nichtwässrigen Systemen schwieriger. In dieser Arbeit wurde auf teilweise delithiiertes LFP als Potentialsonde zurückgegriffen. Das $\text{Li}^+/\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ Redoxpaar weist ein zeitlich stabiles und im Bereich $0,05 < x < 0,95$ konstantes Potential auf. Seine absolute Potentiallage hängt von der Li^+ Solvatisierung, d.h. der DN des Lösungsmittels ab. Wir verwendeten hier LFP in 0,1 M LiClO_4 in PC als invariablen Potentialbezugspunkt. Die RE wurde aufgebaut indem ein Stück LFP in einem mit obiger Lösung gefüllten und mit Vycor-Glas verschlossenem Glasröhrchen eingetaucht wurde. LFP in dieser Lösung weist gegenüber Li/Li^+ in der selben Lösung ein Potential von 3,435 V auf. Dieser Wert wurde verwendet, um die Werte auf die Li/Li^+ umzurechnen gegenüber dem sie im Folgenden angegeben sind. Es ist zu beachten, das auch Li/Li^+ DN-abhängig ist. Daher wird das in PC bestimmte Li/Li^+ Potential als Skalenursprung verwendet. Zur Messung der Lösungsmittel- bzw. Donorzahlbedingten Potentialänderung wurde die Spannung zwischen dem in PC gelagerten LFP und eines sich direkt im jeweiligen Lösungsmittel (mit 0,1 M) befindlichen LFP Stückes gemessen. Dieser Wert wurde dann von 3,435 V subtrahiert um es auf Li/Li^+ in PC zu beziehen. Alle Messlösungen waren durch Spülen mit Sauerstoff gesättigt. In Abbildung 4.1 ist das Potential von $\text{Li}^+/\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ in Abhängigkeit der DN aufgetragen (blaue Punkte). Die Verschiebung steigt bis zu einer DN von ca. 30 auf ca. -0,5 V und sättigt sich darüber. Die in schwarz dargestellten Werte zeigen die jeweiligen Halbwellenpotentiale von O_2/O_2^- , wobei deren Verschiebung weniger von der Donorzahl, sondern vielmehr von der jeweiligen Akzeptorzahl abhängt (s. Abb. 4.1). Da kein direkter Zusammenhang zwischen DN und AN des Lösungsmittels besteht zeigt dies keinen entsprechenden Trend gegenüber der DN. Im rechten Diagramm der Abbildung 4.1 sind die Halbwellenpotentiale von O_2/O_2^- gegen die Akzeptorzahl aufgetragen, welche den Einfluss der AN auf die Anionensolvatisierung darstellen.

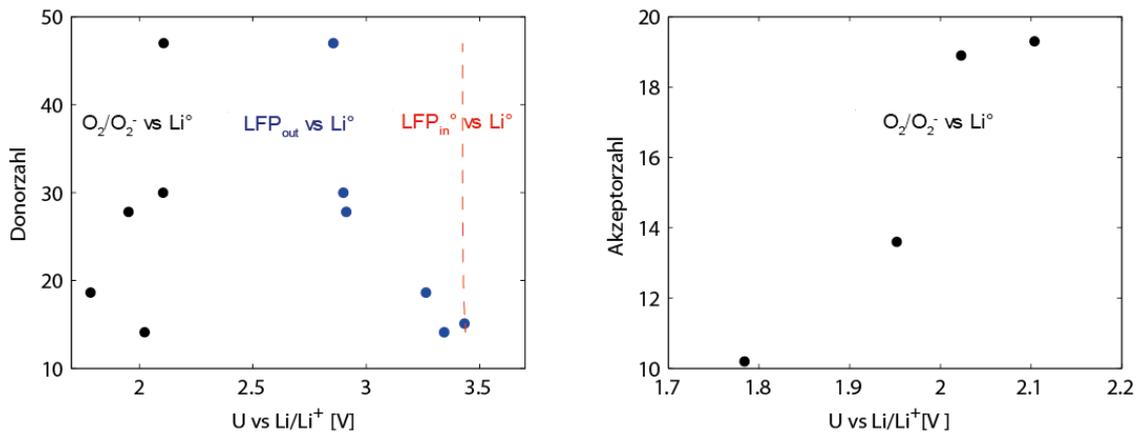


Abbildung 4.1: links: Verschiebung des Gleichgewichtspotentials in Abhängigkeit von der Donorzahl verschiedener Lösungsmittel (Verschiebung von rotem zu blauem Datenpunkt), rechts: Verschiebung des Halbwellenpotentials von O_2/O_2^- gegen die jeweilige Akzeptorzahl.

Zu beachten ist, dass in dieser Arbeit ein tatsächlich von der Messlösung unabhängiges Referenzpotential verwendet wurde. Die gängige Praxis in nichtwässrigen Systemen, einen Silberdraht als Pseudoreferenz zu verwenden und diesen dann mit z.B. Fc/Fc^+ im selben Elektrolyten zu kalibrieren ist ebenfalls fehlerbehaftet. Dies liegt an dem Einfluss der Donorzahl auf die Lage des Fc/Fc^+ . Ein ähnlicher Fehler tritt bei den von Gritzner et al. Erhaltenen werten auf, die auf das Redoxpaar Bis(benzol)chrom(I)/(0) bezogen sind, Abb 4.2. In dieser Arbeit beziehen sich alle Messergebnisse auf Li/Li^+ in PC, aus diesem Grund wurden die von Gritzner publizierten Messwerte ebenfalls auch auf Li/Li^+ in PC umgerechnet. Vergleicht man die in dieser Arbeiten gemessenen Werte mit der von G. Gritzner publizierten und von V. Viswanathan und Mitarbeitern (s. Abbildung 4.2) gegen die Donorzahl aufgetragenen Werte sind diese gut miteinander vereinbar.

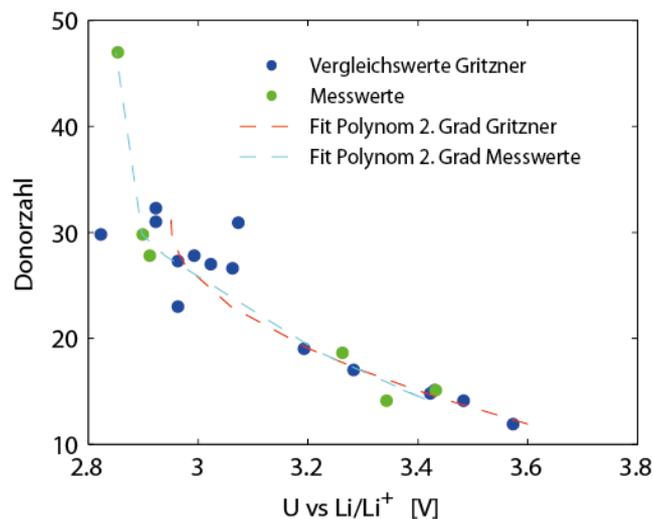


Abbildung 4.2: Halbwellenpotentials von Li/Li^+ in verschiedenen Lösungsmitteln und deren Abhängigkeit von Donorzahl. Vergleich der eigenen Messwerte mit denen von Gritzner et al.⁵⁵⁻⁵⁷

Zur weiteren Charakterisierung der auf verschiedenen Lösungsmitteln basierenden Elektrolyten wurden die Diffusionskoeffizienten $D(\text{O}_2)$ und die Konzentration $c(\text{O}_2)$ des gelösten Sauerstoffes bestimmt. Diese lassen sich über die in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Gleichungen (3.6-3.9) bestimmen und sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die Reduktionsstrommaxima i_p wurden mit einer Goldelektrode ($d = 1.6 \text{ mm}$) und die Grenzströme i_{lim} mit einer Ultramikroelektrode ($d = 12.5 \text{ }\mu\text{m}$), ebenfalls aus Gold, bestimmt. Die untersuchten Elektrolyte besaßen jeweils eine TBAClO₄ Konzentration von 0,1 M, die Vorschubgeschwindigkeit betrug $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tabelle 4.2: Gemessene $D(\text{O}_2)$ und $c(\text{O}_2)$ für verschiedene Elektrolyte (jeweils 0,1M TBAClO₄).

Lösungsmittel	i_p [μA]	i_{lim} [nA]	$D(\text{O}_2)$ [cm^2/s]	$c(\text{O}_2)$ [mmol/l]
MeCN	44,5	144	$8,70 \times 10^{-5}$	6,56
DME	30,6	185	$3,03 \times 10^{-4}$	2,42
DMA	21,6	44,6	$3,55 \times 10^{-5}$	4,99
DMSO	7,5	13,6	$2,75 \times 10^{-5}$	1,96
Me-Im	10,5	16	$1,91 \times 10^{-5}$	3,32

In dieser Arbeit wurde im Speziellen das Lösungsmittel DMA untersucht, da es mit einer Donorzahl von 27.8 in einem Bereich zwischen DMSO und DME liegt. In einem auf DMSO basierenden Elektrolyten dominiert der Lösungsmechanismus zur Bildung von Li_2O_2 und in DME der Oberflächenmechanismus (s. Abbildung 4.3). Daraus lässt sich mutmaßen, dass DMA von seinen Eigenschaften her zwischen diesen beiden Lösungsmitteln einzuordnen sein könnte.

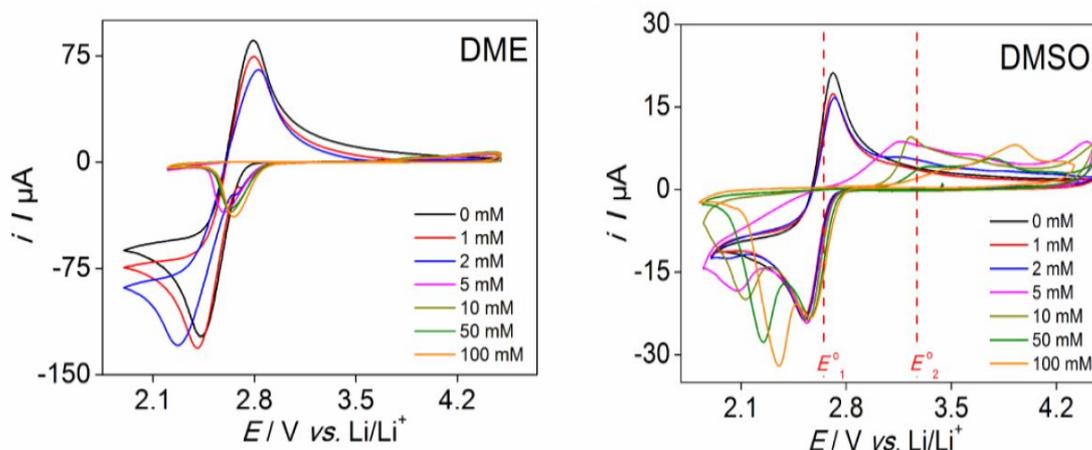


Abbildung 4.3: Zyclovoltammogramme mit verschiedenen LiClO₄- und TBAClO₄ Konzentrationen. Die in den Abbildungen angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf LiClO₄, die Gesamtkonzentration (TBAClO₄+LiClO₄) lag immer bei 100 mM.²

Die in Abbildung 4.3 dargestellten Messungen wurden für DMSO wiederholt. Dies geschah

um zu überprüfen, ob mit dem vorliegenden Messaufbau gleichwertige Resultate erhalten werden können. Anschließend wurden diese Messungen für DMA durchgeführt. Dazu wurden Elektrolyte mit verschiedenen TBAClO₄ bzw. LiClO₄ Konzentrationen hergestellt. Die Gesamtkonzentration betrug immer 100 mM und die Potentialvorschubrate lag immer bei 100 mV·s⁻¹. Vergleicht man die

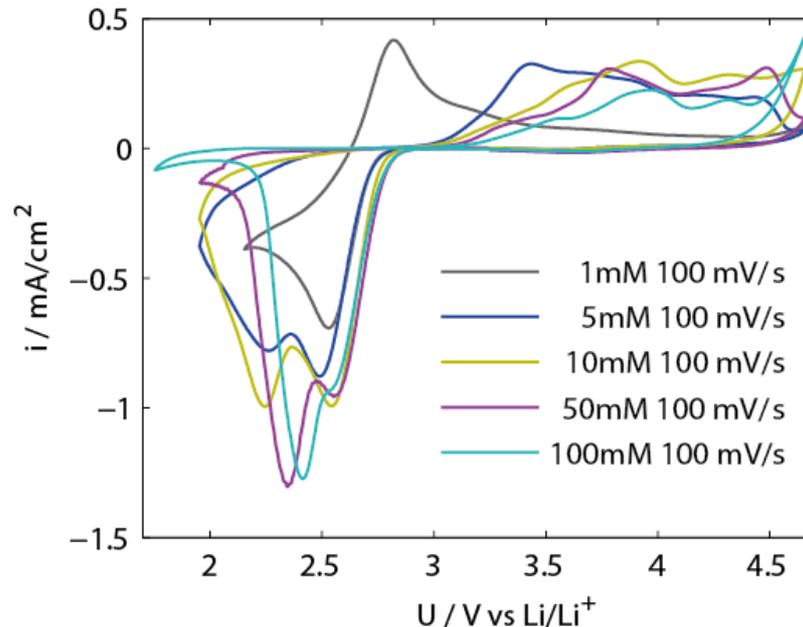


Abbildung 4.4: Zylovoltammogramme mit verschiedenen LiClO₄- und TBAClO₄ Konzentrationen und DMSO als Lösungsmittel. Die in den Abbildungen angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf LiClO₄, die Gesamtkonzentration lag jedoch immer bei 100 mM.

erhaltenen Ergebnisse (s. Abb. 4.4) für DMSO mit den bereits bekannten aus Abbildung 4.3 so ergibt sich eine sehr gute Vergleichbarkeit. Der Peak für die erste Reduktion befindet sich immer an der selben Position und bleibt bei steigen der Li⁺-Konzentration relativ konstant. Der zweite Reduktionspeak nähert sich mit steigender Li⁺-Konzentration dem ersten Reduktionspeak an.

Betrachtet man nun die mit DMA erhaltenen CVs fällt auf, dass teilweise nur Ansätze von sich überlappenden Mehrfachreduktionen vorliegen, jedoch bei gleichbleibender Peakstromdichte. Die Peaks erscheinen mit zunehmender Li⁺-Konzentration schmaler und wandern wiederum in Richtung höherer Potentiale. Die Oxidationspeaks nehmen mit steigender Li⁺-Konzentration ab und verschwinden. Die Peakstromdichte in DMA ist im Vergleich zu DMSO fast dreimal so hoch, dies ist auf einen höheren Sauerstoffdiffusionskoeffizienten $D(O_2)$ und eine höhere Sauerstoffkonzentration $c(O_2)$

zurückzuführen, vgl. Tabelle 4.2 und Gl.3.5.

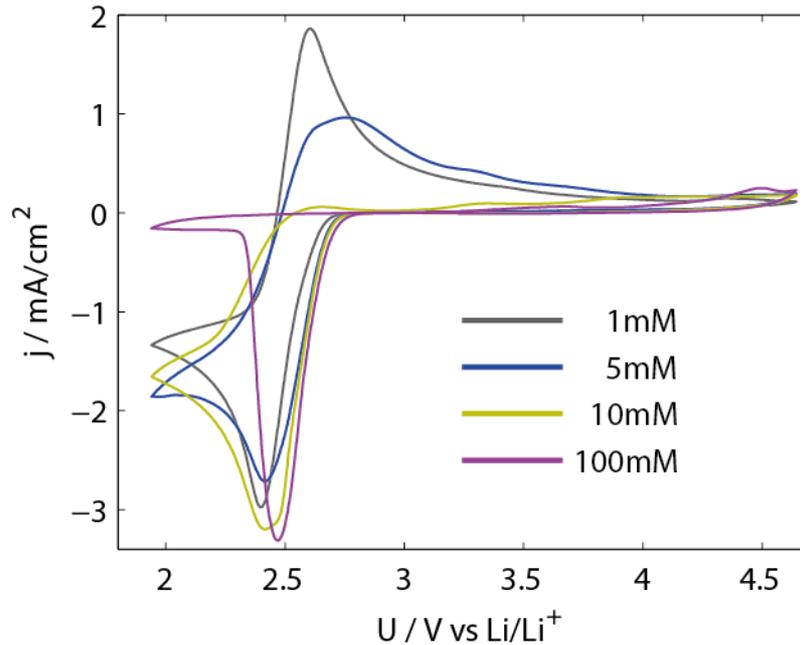


Abbildung 4.5: Zyclovoltammogramme mit verschiedenen LiClO₄ und TBAClO₄ Konzentrationen und DMA als Lösungsmittel. Die in den Abbildungen angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf LiClO₄, die Gesamtkonzentration lag jedoch immer bei 100 mM.

ganz. Im Vergleich zum Verhalten von DMSO und DME scheinen die Eigenschaften von DMA zwischen denen dieser beiden zu liegen. Der Anteil des Lösungsmechanismus ist in DMA höher, als in DME jedoch weniger ausgeprägt als in DMSO. Die Stromdichte der Reduktionspeaks bleibt auch bei steigender Li⁺-Konzentration konstant, vergleichbares lässt sich in DMSO beobachten. Die Oxidationspeaks verschwinden jedoch mit steigender Li⁺-Konzentration ebenso wie in DME. Für eine nähere Untersuchung löslicher Intermediate wären RRDE Messungen wie in Abb 3.15 nötig.

Das gewählte Potentialfenster in Abbildung 4.6 liegt unterhalb des thermodynamischen Potentials welches zur Bildung von Li₂O₂ führt. Folgt man dem in Kapitel 3.1 erläuterten verallgemeinerten Mechanismus so ist eine spontane Disproportionierung von O₂⁻ und die Bildung von Li₂O₂ zu erwarten. Wird die Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s⁻¹ auf 5 mV·s⁻¹ verringert, so kommt es zu einer wesentlichen Verkleinerung der Fläche des rücklaufenden (anodischen) Strommaximums im Vergleich zum vorlaufenden (kathodischen) Strommaximums. Dieses Verhalten passt zu einem EC-Mechanismus und bedeutet, dass auf die Ein-Elektronen-Reduktion von O₂ zu O₂⁻ ein chemischer Schritt, möglicherweise die Disproportionierung zu Li₂O₂, folgt.

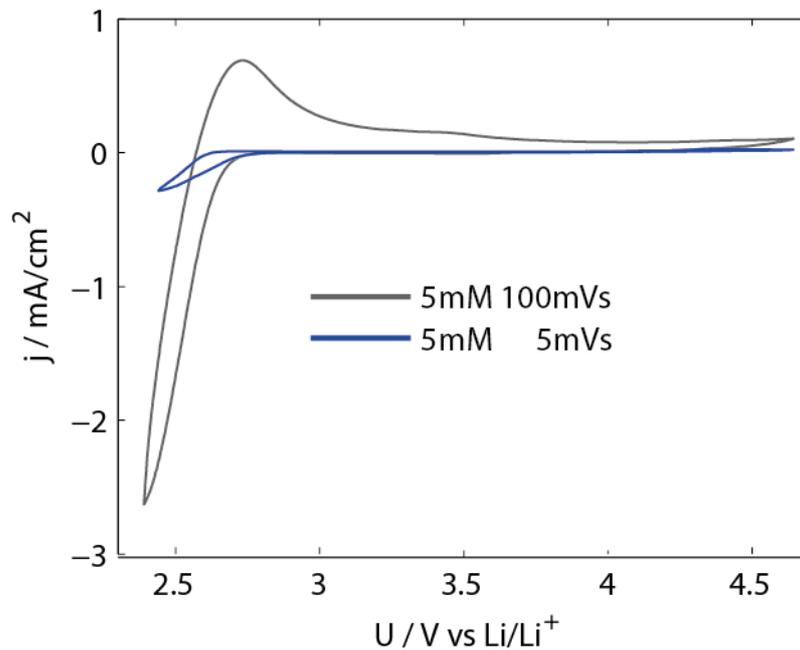


Abbildung 4.6: Zyklovoltammogramme von DMA mit jeweils 95 mM TBAClO₄ und 5 mM LiClO₄ aufgenommen mit einer Scanrate von 100 mV·s⁻¹ und 5 mV·s⁻¹.

4.2 Untersuchung des mit DMSO und DMA gequollenen halbsulfonierten Einzelionenleiters Polyphenylensulfon (Li-S360)

Bei dem verwendeten Polymer handelt es sich um sulfoniertes Polyphenylensulfon in der Lithium-Form, also um einen Einzel-Ionenleiter. Die Wiederholeinheit ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Das Polymer wurde mit den Lösungsmitteln DMSO und DMA gequollen. Das Verhältnis von Lösungsmittel zu Polymer/Lithiumionen wurde in der Stammlösung auf $\lambda = n(\text{LM})/n(\text{Li}^+) = 10$ (Solvatisierungszahl) eingestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten von DMSO und DMA ergeben sich unterschiedliche Lithium-Konzentrationen. In dem mit DMSO gequollenen Elektrolyten ergibt sich so eine Konzentration von 1,11 mol/L, in DMA liegt eine Konzentration von 0,993 mol/L vor.

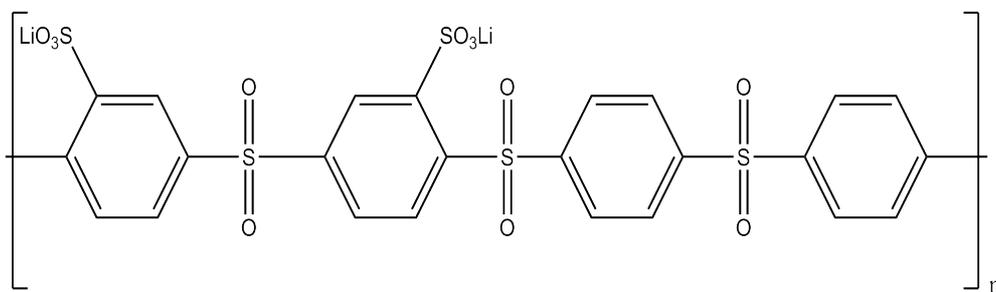


Abbildung 4.7: Darstellung einer Wiederholeinheit des halbsulfonierten Polyphenylensulfons in der Lithium-Form (Li-S360).

Ausgehend von diesen Stammlösungen wurden Elektrolyte mit unterschiedlichen Solvatisierungszahlen bzw. Lithiumkonzentrationen erstellt, mit Sauerstoff gesättigt und dann mittels Zyklovoltammetrie vermessen.

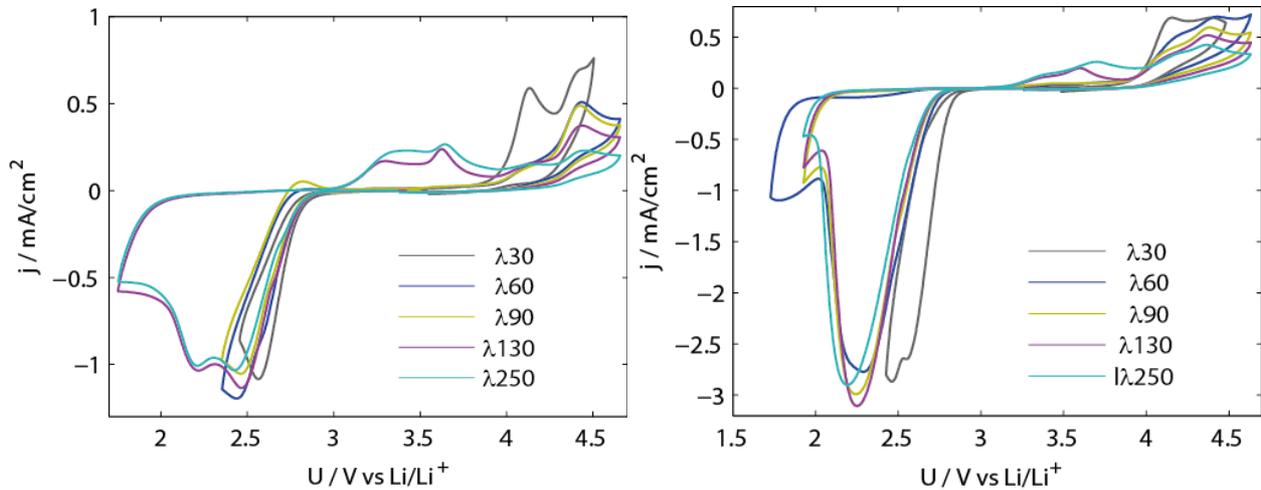


Abbildung 4.8: Zyklovoltammogramme von Polymerelektrolyten unterschiedlicher Solvatisierungszahlen. links: Polymerelektrolyt gequollen mit DMSO; rechts) Polymerelektrolyt gequollen mit DMA.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die zur jeweiligen Solvatisierungszahl zugehörige Li^+ -Konzentration ist in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Solvatisierungszahlen und Lithiumkonzentrationen in mit DMSO und DMA gequollenem Polymer.

$\lambda = n(\text{LM})/n(\text{SO}_3^-)$	$c(\text{Li}^+) \text{ (DMSO) mol/L}$	$c(\text{Li}^+) \text{ (DMA) mol/L}$
30	0,431	0,329
60	0,225	0,167
90	0,152	0,112
130	0,106	0,078
250	0,056	0,040

Die Zyklovoltammogramme für $\lambda=30$, 60 und 90 wurden mit einem auf den 1. Reduktionspeak begrenzten Potentialbereich aufgenommen, da für diese Polymerelektrolyte bei niedrigeren Potentialen die Stromdichte stark anstieg, was möglicherweise auf Nebenreaktionen des Polymers hindeutet (s. Abb. 4.9). Zur Klärung der Ursache für diese hohen Stromdichten müssen weitere Untersuchungen angestellt werden. Um abzuklären, ob es sich um eine konzentrationsabhängige Reaktion des Polymers, möglicherweise mit den anderen Komponenten (DMSO/DMA, O_2), handelt, müssen geeignete Analysentechniken (NMR, IR) zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte herangezogen werden. Auch die elektrochemische Zersetzung der

Polymerkettenwäre möglich. Zum Beispiel könnte es sich um eine Reduktion des Sulfons zum Sulfoxid oder Sulfid handeln. Für $\lambda=130$ und höher scheint die Elektrolytzersetzung bei Vorhandensein von O_2 unterdrückt zu werden, Abb. 4.9.

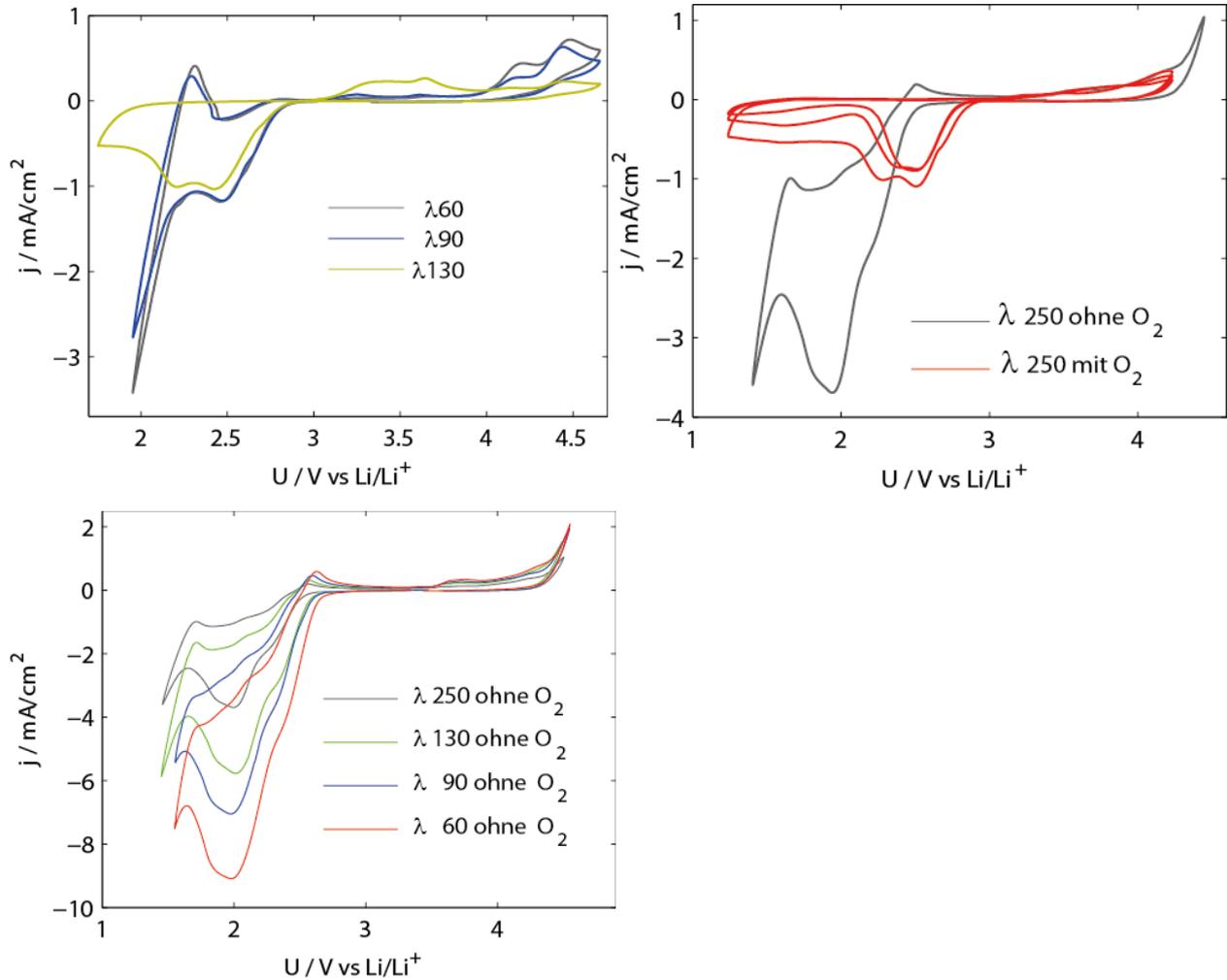


Abbildung 4.9: links: Bei hohen Lithium-Konzentrationen (niedrige λ) auftretende hohe Stromdichten im Bereich des zweiten Reduktionspeaks. Rechts: Blindmessungen des in DMSO gequollenen und mit Argon gespülten Polymers und Vergleich mit Sauerstoff gesättigtem Elektrolyt. Links unten: Blindmessungen des in DMSO gequollenen und mit Argon gespülten Polymers für verschiedene Solvatisierungszahlen.

Die vermutete Unterdrückung der Elektrolytzerersetzung lässt sich auch für das in DMA gequollenen Polymer beobachten, Abb. 4.10.

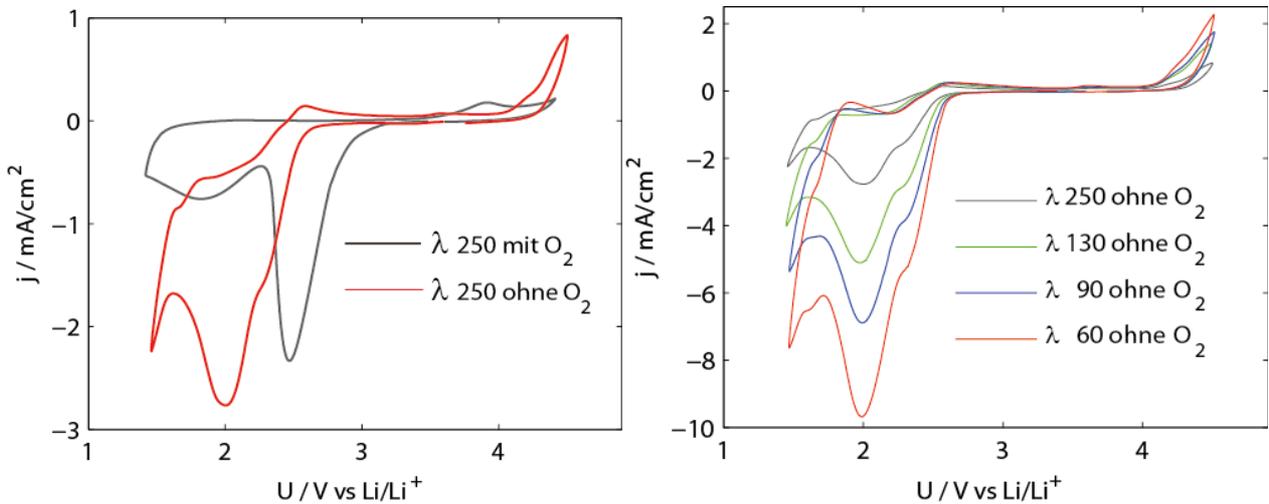


Abbildung 4.10: links: Iindmessungen des in DMA gequollenen und mit Argon gespülten Polymers und Vergleich mit Sauerstoff gesättigtem Elektrolyt. Unten: Blindmessungen des DMA gequollenen und mit Argon gespülten Polymers für verschiedene Solvatisierungszahlen.

Der Vergleich der Zyklovoltammogramme der Polymerelektrolyten mit denen auf den reinen Lösungsmitteln basierenden Elektrolyten zeigt durchaus vergleichbare Charakteristika. Beim mit DMSO gequollenen Polymerelektrolyten sind zwei Reduktionsmaxima zu erkennen, Abbildung 4.8. Die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Maxima ist auch bei sich ändernder Lithiumkonzentration nahezu konstant. Ebenso sind die jeweiligen Stromdichten nahezu konstant. Für die höchste Lithiumkonzentration ($\lambda=30$) ist das Reduktionsmaximum gegenüber den anderen in Richtung höherer Potentiale bei ähnlichem Peakansatz verschoben. Dieses lässt sich auch für den mit DMA gequollenen Polymerelektrolyten beobachten, Abb. 4.8. Dies deutet auf eine beschleunigte Kinetik hin. Eine mögliche Erklärung kann analog zum Effekt von Superoxid-komplexierenden Kationen gefunden werden, die von Armand et al. beschrieben wurden.⁵⁸ Bei kleinen Solvatisierungszahlen λ könnte demnach Li⁺ auch vermehrt mit den SO₂-Gruppen interagieren, wodurch die effektive Lewis Azidität und damit die Interaktion mit dem Superoxid erklärt moduliert würde.

Die Stromdichte im DMA gequollenem Polymer ist wiederum wesentlich höher als im DMSO Analogon und das Auftreten zweier Reduktionsmaxima lässt sich nur aufgrund der zum Teil asymmetrischen Form der Maxima erahnen. Die Peakpotentiale verschieben sich mit steigendem λ tendenziell nach unten, was auf die Verdünnung in Verbindung mit relativ

geringem Dissoziationsgrad der SO_3Li Gruppen und der Abwesenheit von weitreichender Ordnung zurückgeführt werden könnte.¹ Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Zyklovoltammogramme der jeweiligen Polymerelektrolyten mit $\lambda=130$ (DMSO) und $\lambda=90$ (DMA) gegen die Zyklovoltammogramme, der auf den reinen Lösungsmittel (0,1 M LiClO_4) basierenden Elektrolyte, aufgetragen, Abb. 4.11.

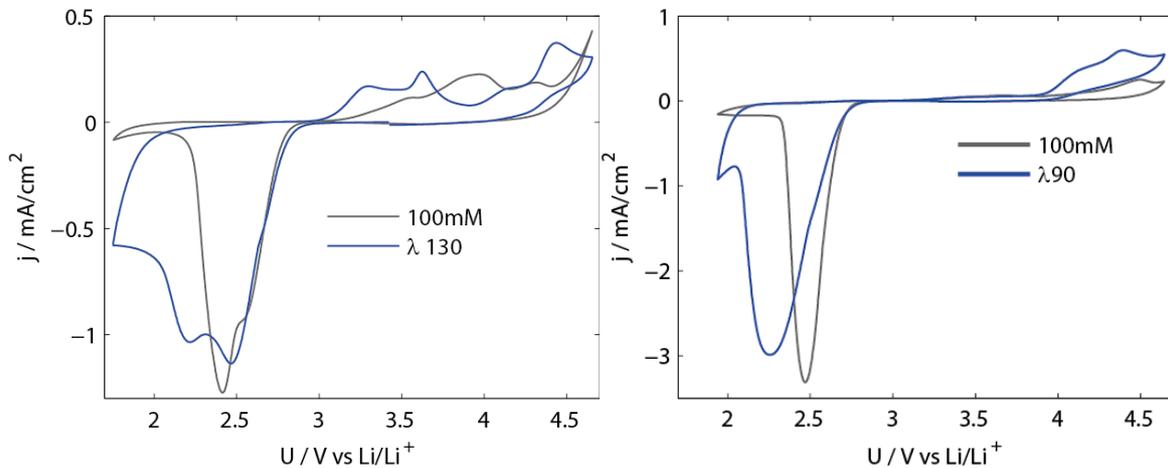


Abbildung 4.11: links: 0,1 M LiClO_4 in DMSO und Polymerelektrolyt mit 0,106 M Li^+ ($\lambda = 130$) gequollen mit DMSO, rechts: 0,1 M LiClO_4 in DMA und Polymerelektrolyt mit 0,112 M Li^+ ($\lambda = 90$) gequollen mit DMA.

Bei Verwendung von DMSO zum Quellen des Einzel-Ionenleiters bleibt die Aufspaltung der beiden Reduktionsmaxima auch bei höheren Li^+ -Konzentrationen konstant. Die anodischen Rücklaufpeaks sind im Vergleich zum reinen Lösungsmittel zu niedrigeren Potentialen verschoben. Im CV des mit DMA gequollenen Polymerelektrolyten ist das Reduktionsmaximum im Vergleich zum reinen Lösungsmittel zu einem kleineren Potential verschoben. Der Peak ist insgesamt breiter und leicht asymmetrisch, wodurch man auch hier die Überlappung zweier Reduktionsmaxima vermuten könnte. In beiden Fällen ist die Stromdichte für die Polymerelektrolyte nur geringfügig kleiner als im reinen Lösungsmittel. Angesichts der sehr viel größeren Viskosität der Polymerelektrolyte ist dies bemerkenswert. Obgleich die Viskosität nicht gemessen wurde, ist diese als deutlich höher als im reinen Lösungsmittel bei gleicher Li Konzentration anzunehmen. Dies deutet auf eine nur unwesentlich verringerte O_2 Diffusivität hin, was sich aus freiem Lösungsmittel im gequollenem Polymer erklären lässt.

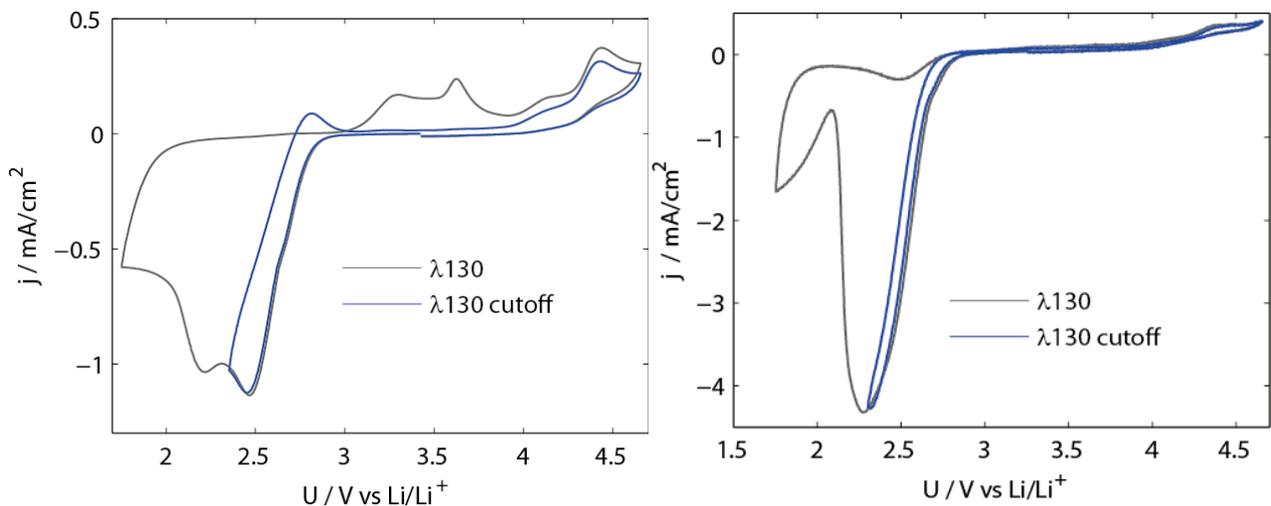


Abbildung 4.11: Zyklovoltammogramme des Polymerelektrolyten (DMSO) mit $\lambda=130$. links: Au-Makroelektrode (100 mVs^{-1}); rechts): Au-UME. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug jeweils $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Zur Ermittlung der jeweiligen Diffusionskoeffizienten $D(\text{O}_2)$ und der Konzentration des gelösten Sauerstoffes $c(\text{O}_2)$ wurde versucht das gleiche Verfahren, wie in Kapitel 3.1, anzuwenden. Dies gestaltete sich allerdings schwierig, da nun lithiumhaltige Elektrolyte verwendet wurden und somit die Bildung von Li_2O_2 auftrat. Dadurch wurde die Messung von Reduktionsmaxima (i_p) und Grenzströmen (i_{lim}) durch Bedeckung dieser erschwert bzw. unmöglich. Im mit DMSO gequollenen Polymerelektrolyten liegen der erste und zweite Reduktionsschritt allerdings ausreichend weit auseinander, sodass durch Begrenzung des Potentialfensters auf den 1. Reduktionsschritt, die Aufnahme eines Zyklovoltammogramms mit teilweise reversiblen Rücklaufpeak möglich wurde, Abb. 4.11.

Dies gilt insbesondere für die Messungen mit der Au Makroelektrode. Bei Messungen mit der Au UME überlappen sich die Reduktionsmaxima sehr stark und eine geeignete Begrenzung des Potentialbereichs ist nur bedingt möglich (s. Abb. 4.11). Betrachtet man den/die Reduktionspeak/s genauer, so fällt eine Änderung der negativen Steigung auf. Mit abnehmenden Potential nimmt die Stromänderungsrate zu. Diesen Übergangsbereich könnte man als Übergang vom 1. zum 2. Reduktionsschritt deuten. Für den auf DMA basierenden Polymerelektrolyten gestaltet sich die Bestimmung von $D(\text{O}_2)$ und $c(\text{O}_2)$ wesentlich schwerer, da die Reduktionspeaks sich schon bei der Messung mit der Makroelektrode stark überschneiden und somit eine Abgrenzung des ersten vom zweitem Reduktionsschritt nahezu unmöglich ist. Die mit dieser Methode berechneten $D(\text{O}_2)$ und $c(\text{O}_2)$ sind nur mit Vorbehalt zu betrachten und ermöglichen eventuell die Beobachtung von Tendenzen, dürfen aber keinesfalls als Absolutwerte betrachtet werden. Die

gefundenen Werte für $D(O_2)$ liegen um circa eine Größenordnung unterhalb der im reinen Lösungsmittel gemessenen. Dies könnte durch die Bildung von Li_2O_2 auf der Elektrodenoberfläche der UME und dem damit verbundenen verringerten Grenzstrom zusammenhängen. Auch etwaige Elektrolytzersetzungsprodukte könnten diesen Wert beeinflussen. Die Berechnungen wurden nur für DMSO mit $LiClO_4/TBAClO_4$ und DMSO/Einzelionenleiter durchgeführt (s. Abbildung 4.13 ,Tabelle 4.3 und 4.4).

Tabelle 4.5: $D(O_2)$ und $c(O_2)$ für DMSO mit unterschiedlichen $LiClO_4/TBAClO_4$ Verhältnissen. Die Gesamtkonzentration betrug immer 0,1 M und die Scanrate $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

$c(Li^+)$ [mol/l]	i_p [μA]	i_{lim} [nA]	$D(O_2)$ [cm^2/s]* 10^6	$c(O_2)$ [mmol/l]
5	19,2	5,0	3,8	5,3
10	21,8	5,0	2,9	6,8
50	21,0	4,7	2,7	6,8
100	20,5	3,0	1,2	9,9

Tabelle 4.4: $D(O_2)$ und $c(O_2)$ für DMSO mit unterschiedlichen Verhältnissen zum Polymer bzw. Li^+ . Die Scanrate lag bei $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

$\lambda = n$ (DMSO)/n(Li)	$c(Li^+)$ [mol/l]	i_p [μA]	i_{lim} [nA]	$D(O_2)$ [cm^2/s]* 10^6	$c(O_2)$ [mmol/l]
10	1,110	6,8	1,4	2,22	2,43
20	0,620	13,6	3,1	2,93	4,24
30	0,431	23,8	3,6	1,29	11,2
40	0,330	26,8	3,7	1,05	13,9
50	0,267	28,1	4,0	1,12	14,2
60	0,225	25,9	3,7	1,13	13,0

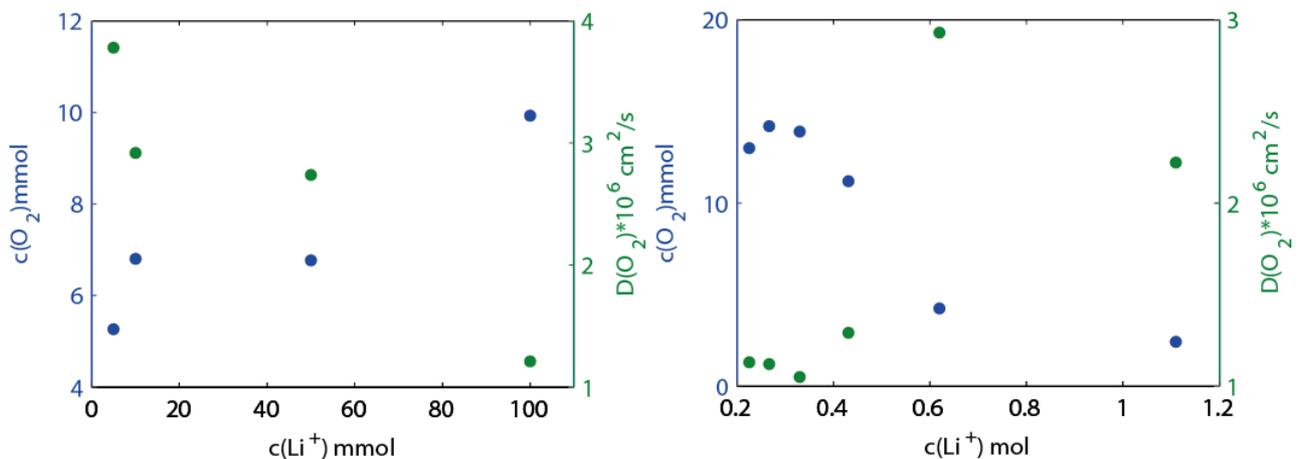


Abbildung 4.12: links) $c(O_2)$ und $D(O_2)$ für verschiedene Li^+ Konzentrationen in DMSO ; rechts) $c(O_2)$ und $D(O_2)$ für verschiedene Li^+ Konzentrationen in mit DMSO gequollenem Polymer.

Eine alternative Messmethode zur Bestimmung von $D(\text{O}_2)$ und $c(\text{O}_2)$ wird von P. Adelhelm et al beschrieben.⁵⁹ Diese beruht auf einem von Hou et al publizierten Modell zur Aufnahme von CO_2 in ionischen Flüssigkeiten.⁶⁰ Diese Methode könnte zur Untersuchung lithiumhaltiger Elektrolyte besser geeignet sein, als die in dieser Arbeit verwendete. Allerdings muss dafür der experimentelle Aufbau erstellt werden. Die Ergebnisse (Tabelle 4.5) erscheinen aber vielversprechend.

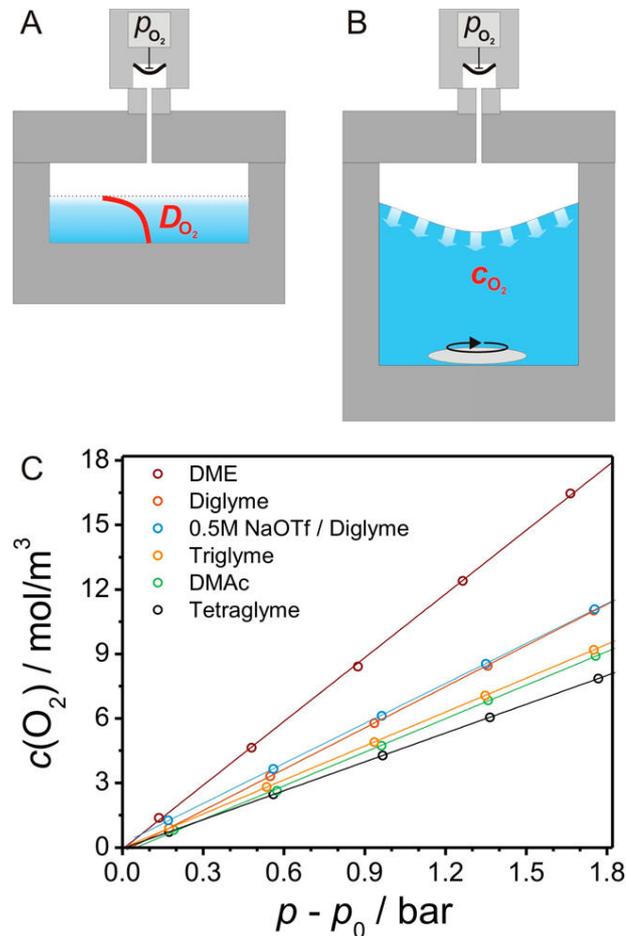


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Bestimmung von $D(\text{O}_2)$ (A) und $c(\text{O}_2)$ (B) und die Darstellung der Sauerstoffkonzentration in verschiedenen Elektrolyten in Abhängigkeit von der Druckdifferenz $p - p_0$ (C).⁵⁹

Für die galvanostatische Zyklisierung und Zyclovoltammetrie (bei kleinen Scanraten) konnte gezeigt werden, dass die Druckveränderung in der Zelle durch die Annahme, dass die Sauerstoffkonzentration in der Gasatmosphäre direkt mit der übertragenen elektrischen Ladung im Zusammenhang steht. Für zyclovoltammetrische Experimente mit höheren Scanraten tritt eine signifikante Verschiebung und Dämpfung des Drucksignales auf. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt im direkten Zusammenhang mit dem Sauerstofftransport in die flüssige Elektrolytphase steht.

Tabelle 4.5: Diffusionskoeffizienten $D(O_2)$ und $H(O_2)$ für verschiedene Elektrolyte. $H(O_2)$ beschreibt die Sauerstofflöslichkeit in Bezug auf Volumen und Druck.

solvent/electrolyte	$D_{O_2}/10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$H_{O_2}/\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{bar})$
DME	6.0 ± 0.5	10.1 ± 0.3
diglyme	4.4 ± 0.3	6.4 ± 0.2
0.5 M NaTfO/diglyme	3.9 ± 0.3	6.3 ± 0.2
triglyme	3.2 ± 0.3	5.6 ± 0.3
tetraglyme	2.6 ± 0.3	4.3 ± 0.2
DMAc	4.3 ± 0.3	5.4 ± 0.3

Zur weiteren Untersuchung des mit DMSO und DMA gequollenen Einzelionenleiters wurden Kohlenstoff Komposit Elektroden in den Elektrolyten entladen, vgl. Abschnitts. 2.1.3. Die Referenzelektrode bestand aus delithiertem LFP, die Gegenelektrode aus LFP und als Kathode wurde auf einem Edeltahlgitter aufgebrachte SuperP/PTFE Elektroden genutzt. Als Separator wurde ein mehrlagiges Fiberglasgewebe der Firma Whatman benutzt, dieser wurde mit dem jeweiligen Polymerelektrolyten getränkt. Die Lithiumkonzentration lag bei circa 0.1 M, welches für DMSO einem λ von ungefähr 130 und für DMA einem λ von circa 90 entspricht. Der Potentialbereich lag zwischen der jeweiligen Leerlaufspannung (OCV) und -1.45 V vs RE , d.h. 2 V vs Li/Li^+ , die Vorschubgeschwindigkeit betrug $50 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. In den Abbildungen 4.14 bis 4.16 sind die Messergebnisse der Drei-Elektroden Swaglok Zelle in Kombination mit einer Differenzdruckmessung für den mit DMA gequollenen Polymerelektrolyten dargestellt.

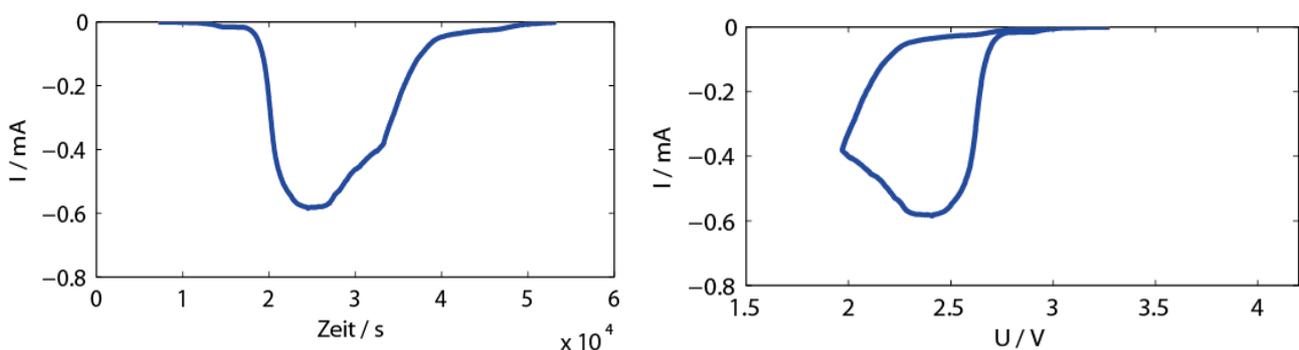


Abbildung 4.14: links: Strom vs. Zeit und rechts: Strom vs. Spannung. Für mit DMA gequollenem Polymerelektrolyten. Die Vorschubgeschwindigkeit lag bei $50 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

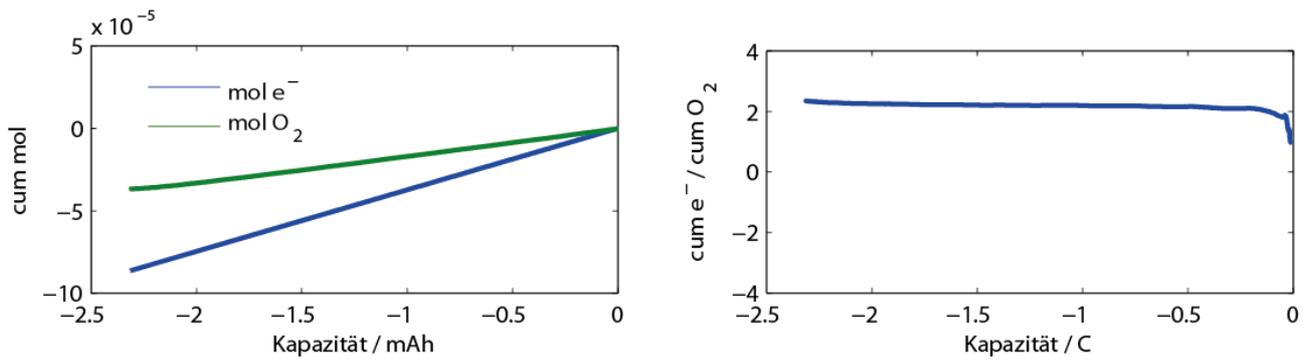


Abbildung 4.15: links: Kumulierte Stoffmenge an Elektronen und Sauerstoff vs. Kapazität und rechts: Verhältnis von Elektronen/Sauerstoff vs. Kapazität.

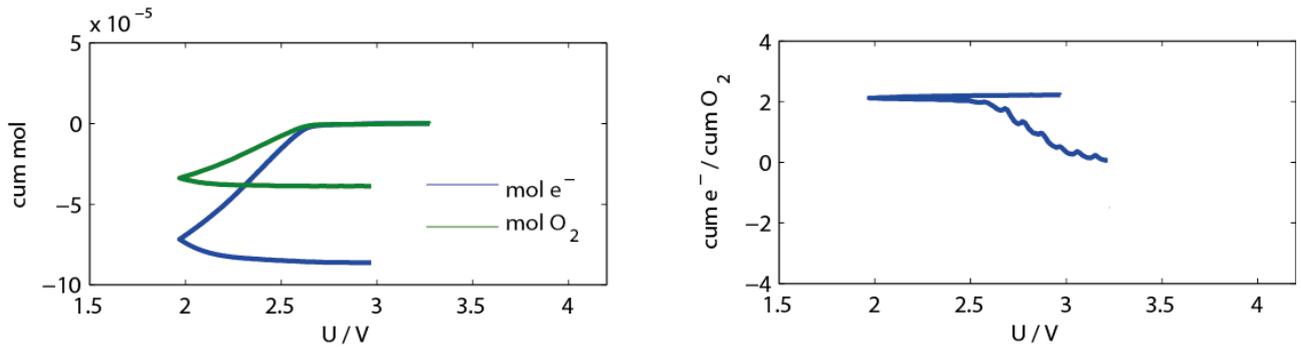


Abbildung 4.16: links: Kumulierte Stoffmenge an Elektronen und Sauerstoff vs. Spannung und rechts: Verhältnis von Elektronen/Sauerstoff vs. Spannung.

Die Messergebnisse weisen nicht auf massive parasitäre Nebenreaktionen hin. Das Verhältnis von e^- zu O_2 liegt nahe bei 2 und die PXRD-Analyse (Abb. 4.17) zeigt eindeutig die Bildung von Li_2O_2 .

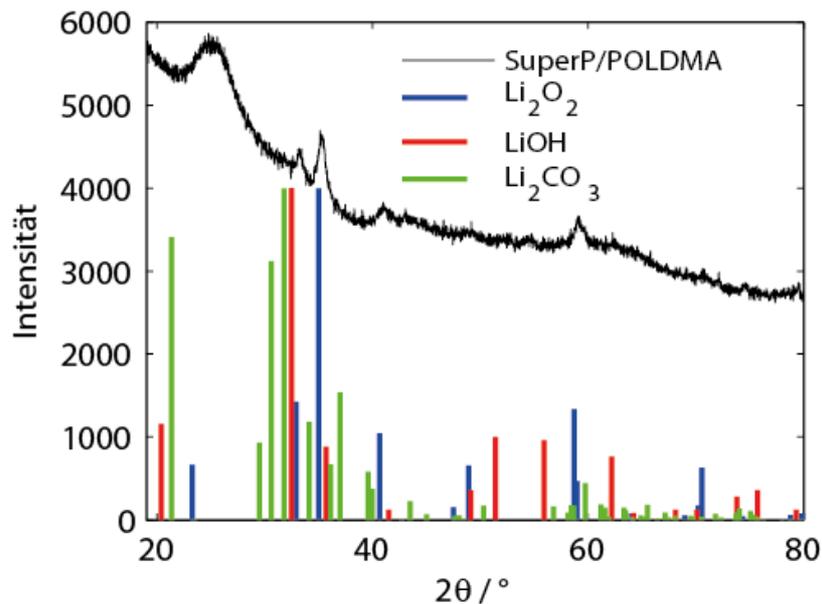


Abbildung 4.17: PXRD der Entladeprodukte in der SuperP-Elektrode in mit DMA gequollenem Polymer.

Auch für DMSO liegt die das Verhältnis von e^- zu O_2 zwar sehr nahe bei 2 und die PXRD-Analyse (Abb. 4.18) zeigt eindeutig die Bildung von Li_2O_2 , jedoch auch die Bildung von $LiOH$. Die Bildung von $LiOH$ wurde bereits mehrfach im Zusammenhang mit der Verwendung von DMSO als Elektrolytbestandteil beschrieben.

Aus den erhaltenen Ergebnissen lässt sich vermuten, dass bei Entladung des mit DMSO gequollenen Polymers mehr parasitäre Nebenreaktionen als beim DMA Analogon ablaufen.

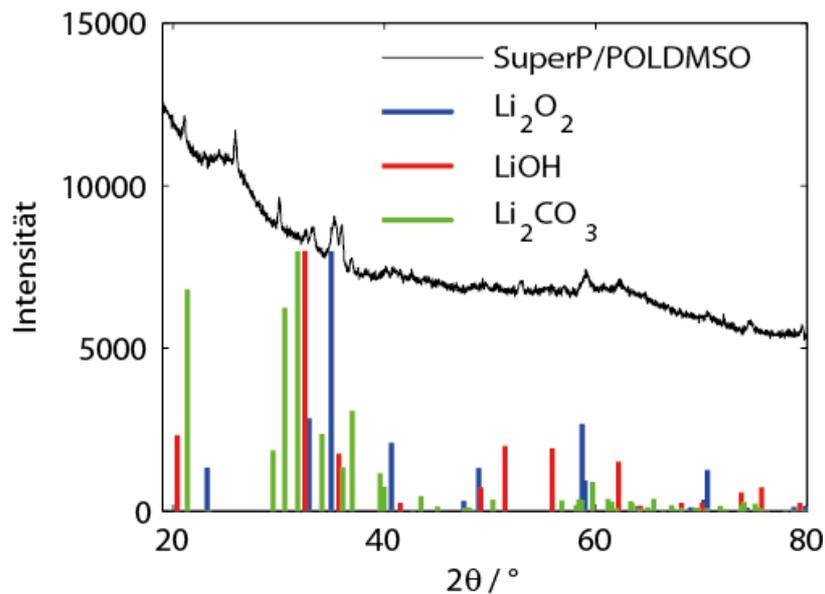


Abbildung 4.18: PXRD der Entladeprodukte auf der SuperP-Elektrode in mit DMSO gequollenem Polymer

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten verschiedene Elektrolyten für die aprotische Li/O_2 Batterie untersucht werden. Insbesondere sollte der Einfluss auf die Art des stattfindenden Mechanismus zur Sauerstoffreduktion beschrieben werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Elektrolyten wurden die Lösungsmittel DMSO und DMA verwendet und als Leitsalz kamen entweder $TBAClO_4$, $LiClO_4$ und ein Einzel-Ionenleiter mit der Bezeichnung halbsulfoniertes Polyphenylensulfon in der Li-Form zum Einsatz.

Der Einfluss der Donorzahl des Lösungsmittels ist einer der Faktoren der die Art des Bildungsmechanismus von Li_2O_2 bestimmt. DMSO ($DN=29,8$) begünstigt, gerade bei höheren Potentialen ($>2,5$ V) den Lösungsmechanismus. DME ($DN=18,6$) findet die Bildung von Li_2O_2 zu einem großen Anteil über den Oberflächenmechanismus statt.² Für DMA mit einer DN von 27,8 wurde eine Mischform aus Oberflächen- und

Lösungsmittelmechanismus gefunden, wobei diese Feststellung noch genauer via RRDE verifiziert werden muss. Der Anteil des Lösungsmechanismus ist in DMA höher, als in DME jedoch weniger ausgeprägt als in DMSO. Jedoch ist die Peakstromdichte in DMA im Vergleich zu DMSO fast dreimal so hoch, was vermutlich auf einen höheren Diffusionskoeffizienten $D(O_2)$ und höhere Sauerstoffkonzentration $c(O_2)$ zurückzuführen ist. Um nähere und bzgl. der Anteile der Mechanismen quantitativ aussagekräftigere Erkenntnisse zu erlangen, müsste man den Elektrolyten mittels RRDE untersuchen. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten $D(O_2)$ und Sauerstoffkonzentrationen $c(O_2)$ stellte sich gerade in den Li^+ haltigen Elektrolyten als schwierig heraus, da es zur Bildung von Li_2O_2 auf der Elektrodenoberfläche kam und somit die zur Berechnung benötigten Ströme verfälscht worden sein könnten.

Die Ergebnisse der mit DMSO und DMA gequollenen Polymerelektrolyte legen nahe, dass das in DMA gequollene Polymer die vielversprechendere Option darstellt. Die aufgenommenen Zyklovoltammogramme zeigen durchaus vergleichbare Charakteristika mit denen der auf den reinen Lösungsmitteln basierenden Elektrolyten. In beiden Polymerelektrolyten konnte das Entladeprodukt Li_2O_2 via PXRD festgestellt werden. Bei der Entladung im mit DMA gequollenen Polymerelektrolyten scheinen weniger parasitäre Nebenreaktionen abzulaufen, als im DMSO Analogon. Allerdings geben die durchgeführten Messungen keine Auskunft über die Langzeitstabilität dieser Elektrolyten. Auch die Frage der Stabilität des Polymer in dem für das Li/O_2 -System notwendige Potentialfenster muss näher untersucht werden. Zur genaueren Charakterisierung der Entladeprozesse bzw. Entladeprodukte sollten weitere Analysetechniken, wie RRDE, FTIR, SERS oder auch GSAXS eingesetzt werden. Ebenso müsste die Verträglichkeit mit elementarem Lithium und möglichen Additiven, wie beispielsweise $LiNO_3$ oder einem Redoxmediator untersucht werden. Auch die Auswirkungen anderer Elektrodenmaterialien (Kathode), wie beispielsweise TiC, könnten Gegenstand weiterer Forschungsbestrebungen sein.

Tatsache ist, dass die momentan weltweit stattfindende Forschung im Bereich Lithium-Luft-Batterie eigentlich noch in den Kinderschuhen steckt und falls es zur Marktreife dieses Systems kommen sollte, noch etliche Jahre vergehen werden. Jedoch werden vermutlich zurecht, aufgrund des großen Potentials dieses Systems, immense finanzielle Ressourcen bereitgestellt. Dadurch steigt die Zahl der Publikationen und Informationen, die bezüglich

zukünftiger Forschungsbestrebungen berücksichtigt werden müssen. Damit man im Rahmen dieser Erkenntnisflut nicht den Überblick verliert, ist die fortwährende Reflexion bezüglich neuester Erkenntnisse, aber auch über bereits als anerkannt geltende „Fakten“ eine der größten Herausforderungen.

6. Literaturverzeichnis

1. Kreuer, K. D., Wohlfarth, A., De Araujo, C. C., Fuchs, A. & Maier, J. Single alkaline-ion (Li⁺, Na⁺) conductors by ion exchange of proton-conducting ionomers and polyelectrolytes. *ChemPhysChem* **12**, 2558–2560 (2011).
2. Johnson, L. *et al.* The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li–O₂ batteries. *Nat. Chem.* **6**, 1091–1099 (2014).
3. Choi, N.-S. *et al.* Lithiumbatterien und elektrische Doppelschichtkondensatoren: aktuelle Herausforderungen. *Angew. Chemie* **124**, 10134–10166 (2012).
4. Ippen, H. Elektroauto: Lithium-Ionen-Batterie - Technik. at <http://www.autozeitung.de/technik/elektroauto-lithium-batterie-akku-technik-2014/Lithium-Luft-Batterie/n405495/4?panorama=1>
5. Imanishi, N., Luntz, A. & Bruce, P. *The Lithium Air Battery: Fundamentals.* (2014). doi:10.1007/978-1-4899-8062-5
6. Brandt, K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* **69**, 173–183 (1994).
7. Read, J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A96 (2006).
8. Li, X. *et al.* Hollow core–shell structured porous Si–C nanocomposites for Li-ion battery anodes. *J. Mater. Chem.* **22**, 11014 (2012).
9. Choi, D. *et al.* Li-ion batteries from LiFePO₄ cathode and anatase/graphene composite anode for stationary energy storage. *Electrochem. commun.* **12**, 378–381 (2010).
10. Zhang, W. J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 13–24 (2011).
11. Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M. & van Schalkwijk, W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* **4**, 366–377 (2005).
12. Cohen, Y. S., Cohen, Y. & Aurbach, D. Micromorphological Studies of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions Using in Situ Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **104**, 12282–12291 (2000).
13. Hassoun, J. *et al.* A metal-free, lithium-ion oxygen battery: A step forward to safety in lithium-air batteries. *Nano Lett.* **12**, 5775–5779 (2012).

14. Cho, J. Porous Si anode materials for lithium rechargeable batteries. *J. Mater. Chem.* **20**, 4009 (2010).
15. Wang, D., Xiao, J., Xu, W. & Zhang, J.-G. High Capacity Pouch-Type Li–Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **157**, A760 (2010).
16. Zhang, J., Xu, W. & Liu, W. Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air. *J. Power Sources* **195**, 7438–7444 (2010).
17. Andrei, P., Zheng, J. P., Hendrickson, M. & Plichta, E. J. Some Possible Approaches for Improving the Energy Density of Li-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **157**, A1287 (2010).
18. Albertus, P. *et al.* Identifying Capacity Limitations in the Li/Oxygen Battery Using Experiments and Modeling. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A343 (2011).
19. Ottakam Thotiyl, M. M., Freunberger, S. a., Peng, Z. & Bruce, P. G. The carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 494–500 (2013).
20. McCloskey, B. D., Scheffler, R., Speidel, A., Girishkumar, G. & Luntz, A. C. On the mechanism of nonaqueous Li-O₂ electrochemistry on C and its kinetic overpotentials: Some implications for Li-air batteries. *J. Phys. Chem. C* **116**, 23897–23905 (2012).
21. Ottakam Thotiyl, M. M. *et al.* A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery. *Nat. Mater.* **12**, 1050–6 (2013).
22. Ottakam Thotiyl, M. M. *et al.* A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery. *Nat. Mater.* **12**, 1050–6 (2013).
23. Lu, Y. C. *et al.* Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12170–12171 (2010).
24. Adams, B. D. *et al.* Current density dependence of peroxide formation in the Li–O₂ battery and its effect on charge. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1772 (2013).
25. Mitchell, R. R., Gallant, B. M., Shao-Horn, Y. & Thompson, C. V. Mechanisms of Morphological Evolution of Li₂O₂ Particles during Electrochemical Growth. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1060–1064 (2013).
26. Xia, C. *et al.* Evolution of Li₂O₂ Growth and Its Effect on Kinetics of Li-O₂ Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 12083–92 (2014).
27. Chen, Y., Freunberger, S. a, Peng, Z., Fontaine, O. & Bruce, P. G. Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator. *Nat. Chem.* **5**, 489–94 (2013).
28. Chen, Y., Freunberger, S. a, Peng, Z., Fontaine, O. & Bruce, P. G. Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator. *Nat. Chem.* **5**, 489–94 (2013).
29. Freunberger, S. a. *et al.* Reactions in the rechargeable lithium-O₂ battery with alkyl carbonate electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8040–8047 (2011).
30. Freunberger, S. a. *et al.* Die Lithium-Sauerstoff-Batterie mit etherbasierten Elektrolyten. *Angew.*

Chemie **123**, 8768–8772 (2011).

31. Chen, Y., Freunberger, S. a., Peng, Z., Bardé, F. & Bruce, P. G. Li-O₂ battery with a dimethylformamide electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7952–7957 (2012).
32. Uddin, J. *et al.* Lithium nitrate as regenerable SEI stabilizing agent for rechargeable Li/O₂ batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3760–3765 (2013).
33. Sharon, D. *et al.* Reactivity of amide based solutions in lithium-oxygen cells. *J. Phys. Chem. C* **118**, 15207–15213 (2014).
34. Peng, Z., Freunberger, S. a., Chen, Y. & Bruce, P. G. A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery. *Science (80-.)*. **337**, 563–566 (2012).
35. Trahan, M. J., Mukerjee, S., Plichta, E. J., Hendrickson, M. a & Abraham, K. M. Studies of Li-Air Cells Utilizing Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A259–A267 (2013).
36. Veith, G. M., Nanda, J., Delmau, L. H. & Dudney, N. J. Influence of Lithium Salts on the Discharge Chemistry of Li – Air Cells. (2012).
37. Allen, C. J., Mukerjee, S., Plichta, E. J., Hendrickson, M. a & Abraham, K. M. Oxygen Electrode Rechargeability in an Ionic Liquid for the Li–Air Battery. *J. Phys. Chem. Lett.* 2420–2424 (2011). doi:10.1021/jz201070t
38. Xu, W. *et al.* The stability of organic solvents and carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ batteries. *J. Power Sources* **215**, 240–247 (2012).
39. Allen, C. J. *et al.* Oxygen reduction reactions in ionic liquids and the formulation of a general ORR mechanism for Li-air batteries. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20755–20764 (2012).
40. Peng, Z. *et al.* Oxygen reactions in a non-aqueous Li⁺ electrolyte. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 6351–6355 (2011).
41. Johnson, L. *et al.* The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li–O₂ batteries SI. *Nat. Chem.* **6**, 1091–1099 (2014).
42. Simon Penner, U. I. Kinetik von Elektrodenreaktionen. at <http://www.uibk.ac.at/physchem/staff_folder/simon_penner/kapitel-6-pc-iii-2-ws-2012-13.pdf>
43. Viswanathan, V., Speidel, A., Gowda, S. & Luntz, A. C. Li – O₂ Kinetic Overpotentials: Tafel Plots from Experiment and First- Principles Theory. (2013).
44. TU Clausthal, I. für P. C. Cyclovoltammetrie. 1–16 at <<http://www.pc.tu-clausthal.de/fileadmin/homes/praktikum/05-CYCLOVOLTAMMETRIE.pdf>>
45. Carl H. Hamann, W. V. *Elektrochemie*. (John Wiley & Sons, 2005).
46. Janisch, J. *et al.* Consistent diffusion coefficients of ferrocene in some non-aqueous solvents: Electrochemical simultaneous determination together with electrode sizes and comparison to

- pulse-gradient spin-echo NMR results. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 2083–2094 (2011).
47. Pohlmann, L. Elektrochemische Messmethoden 1. 1–8 (2005). at http://www.dechema.de/kwi_media/7+Messmethoden.pdf
 48. Metrohm. NOVA iR compensation tutorial 1 – The uncompensated resistance. 1–31 (2000).
 49. Bard, A., Inzelt, G. & Scholz, F. *Electrochemical dictionary. Biomacromolecules* **54**, (2012).
 50. Metrohm. Ohmic Drop Part 2 – Measurements. *Autolab Appl. Note EC03* 1–3 (2011).
 51. Wikipedia. Bragg-Gleichung. at https://de.wikipedia.org/wiki/Bragg-Gleichung#/media/File:Diffusion_rayleigh_et_diffraction.png
 52. Universität Freiburg, I. für A. C. Bragg'sches Gesetz. at http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/SVG/Methoden_ac/bragg_vorlage_c.svg
 53. Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006).
 54. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. (2001). doi:10.1016/j.aca.2010.06.020
 55. Gritzner, G. Polarographic half-wave potentials of cations in nonaqueous solvents. *Pure Appl. Chem.* **62**, 1839–1858 (1990).
 56. Khetan, A., Luntz, A. & Viswanathan, V. Trade-offs in Capacity and Rechargeability in nonaqueous Li-O₂ Batteries: Solution-driven Growth vs Nucleophilic Stability. *J. Phys. Chem. Lett.* 150319112551002 (2015). doi:10.1021/acs.jpcclett.5b00324
 57. Khetan, A., Luntz, A. & Viswanathan, V. Supporting information for : Trade-offs in Capacity and Rechargeability in Growth vs Nucleophilic Stability. 0–6
 58. Li, C. *et al.* Aprotic Li-O₂ battery: Influence of complexing agents on oxygen reduction in an aprotic solvent. *J. Phys. Chem. C* **118**, 3393–3401 (2014).
 59. Adelhelm, P. Pressure Dynamics in Metal – Oxygen (Metal – Air) Batteries: A Case Study on Sodium Superoxide Cells. **2**, (2013).
 60. Hou, Y. Experimental measurement of the solubility and diffusivity of CO₂ in room-temperature ionic liquids using a transient thin-liquid-film method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 8166–8175 (2007).