

# Die Lithium-Sauerstoff-Batterie mit etherbasierten Elektrolyten\*\*

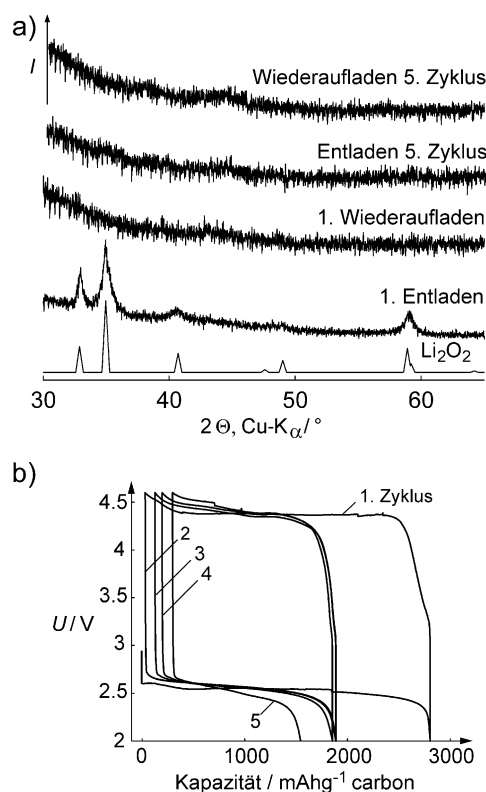
Stefan A. Freunberger, Yuhui Chen, Nicholas E. Drewett, Laurence J. Hardwick, Fanny Bardé und Peter G. Bruce\*

Die wiederaufladbare Lithium-Luft(O<sub>2</sub>)-Batterie findet großes Interesse, da sie theoretisch deutlich mehr Energie speichern kann als die Lithium-Ionen-Batterie, womit sie das Potenzial hat, die Energiespeicherung zu revolutionieren. Seit ihrer ersten Beschreibung wurde bereits eine Reihe von Aspekten untersucht.<sup>[1]</sup> Der Elektrolyt wird als eine der größten Hürden wahrgenommen. Bis jetzt waren Elektrolyte auf Basis organischer Carbonate (z.B. LiPF<sub>6</sub> in Propylencarbonat) am weitesten verbreitet.<sup>[2]</sup> Es wurde jedoch kürzlich gezeigt, dass O<sub>2</sub>-Reduktion in der porösen Kathode anstatt des gewünschten Entladungsprodukts Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu massiver Elektrolytzersetzung führt.<sup>[3]</sup> Daher ist es sehr wichtig, auf der Suche nach geeigneten Elektrolyten andere Lösungsmittel zu testen. Die Aufmerksamkeit verlagerte sich hier auf etherbasierte Elektrolyten [z.B. Tetraglyme (Tetraethylenglycol-dimethylether)].<sup>[4]</sup> Ether sind vielversprechend für die Li-O<sub>2</sub>-Batterie, da sie zu den wenigen Lösungsmitteln gehören, die die folgenden Eigenschaften vereinen: mögliche Verwendung mit Lithiummetall, Oxidationsstabilität gegen Li/Li<sup>+</sup> über 4.5 V hinaus, Sicherheit, geringer Preis und – im Falle hohen Molekulargewichts – geringe Flüchtigkeit. Darüber hinaus gelten sie als weitaus stabiler gegen reduzierte O<sub>2</sub>-Spezies als Carbonate.<sup>[4]</sup>

Hier zeigen wir, dass die erste Entladung in Ethern, obgleich diese stabiler als organische Carbonate sind, nicht nur mit der Bildung von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sondern auch mit einer Elektrolytzersetzung einhergeht, die eine Mischung aus Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>Li, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li, Polyethern/-estern, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O ergibt. Das Ausmaß der Elektrolytzersetzung steigt schnell bei wiederholtem Laden und Entladen (Zyklisieren), sodass nach fünf Zyklen Pulverröntgendiffraktogramme kaum oder keinen Nachweis von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erbringen. Wir zeigen, dass die gleichen Zersetzungsprodukte ungeachtet der Kettenlänge linearer Ether entstehen. Im Falle cyclischer Ether, etwa 1,3-Dioxolan und 2-Methyltetrahydrofuran (2-Me-THF), tritt ebenfalls Zersetzung auf. Bei 1,3-Dioxolan führt die Zersetzung zu Polyethern/-estern, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>Li und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-

(OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>, bei 2-Me-THF sind die Hauptprodukte HCO<sub>2</sub>Li, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li; CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entstehen in jedem Fall. Die Resultate zeigen, dass etherbasierte Elektrolyten ungeeignet für die wiederaufladbare Li-O<sub>2</sub>-Zelle sind.

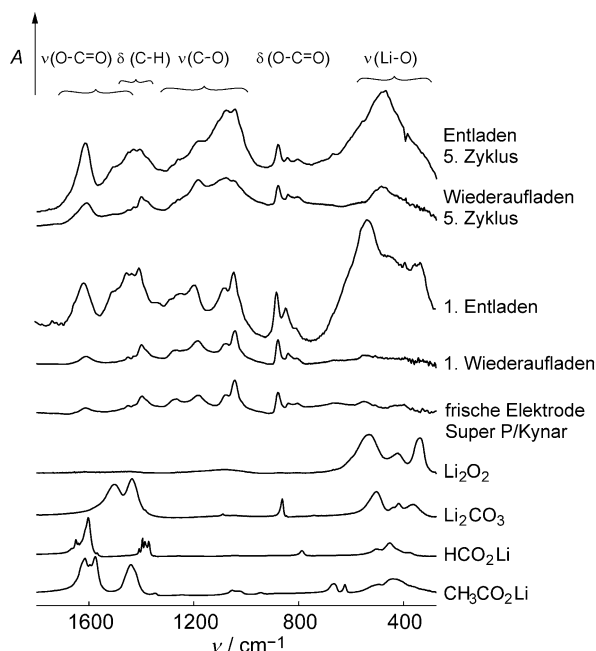
Wie unter *Experimentelles* beschrieben, wurden Li-O<sub>2</sub>-Zellen bestehend aus Lithiummetallanode, 1M LiPF<sub>6</sub> in Tetraglyme als Elektrolyt und einer porösen Kathode (SuperP/Kynar) gebaut. Die Zellen wurden in 1 atm O<sub>2</sub> auf 2 V entladen. Die Kathode wurde anschließend entfernt, mit CH<sub>3</sub>CN gewaschen und mit Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) und FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Resultate sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt. Die PXRD-Daten zeigen Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in Übereinstimmung mit früheren PXRD-Daten für die erste Entladung in Tetraglyme-Elektrolyten.<sup>[4a]</sup> Die Untersuchung der FTIR-Spektren (Abbildung 2) zeigt jedoch zusätzlich zu Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> andere Produkte. Obwohl die Spektren klar eine Elektrolytzersetzung zeigen, ist es schwierig, davon alleine die spezifischen Produkte abzuleiten. Zur genaueren



**Abbildung 1.** a) Pulverröntgendiffraktogramme von Kompositkathoden (SuperP/Kynar), zyklisiert in 1 M LiPF<sub>6</sub> in Tetraglyme unter 1 atm O<sub>2</sub> zwischen 2 und 4.6 V gegen Li/Li<sup>+</sup>, Rate = 70 mA g<sup>-1</sup>. b) Ladekurven der gleichen Zelle.

[\*] Dr. S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, Dr. L. J. Hardwick, Dr. F. Bardé, Prof. P. G. Bruce  
School of Chemistry, University of St Andrews  
The Purdie Building, North Haugh  
St Andrews KY16 9ST (Großbritannien)  
E-Mail: p.g.bruce@st-andrews.ac.uk  
Dr. F. Bardé  
Toyota Motor Europe, Technical Centre  
Hoge Wei 33 B, 1930 Zaventem (Belgien)

[\*\*] P.G.B. dankt Toyota und dem EPSRC für finanzielle Unterstützung.  
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102357> zu finden.



**Abbildung 2.** FTIR-Spektren von Kompositkathoden (SuperP/Kynar), zyklisiert in 1 M LiPF<sub>6</sub> in Tetraglyme unter 1 atm O<sub>2</sub> zwischen 2 und 4.6 V gegen Li/Li<sup>+</sup>. Die Referenzspektren für Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Signale kleiner Verunreinigungen bei 1080, 1450 und 1620 cm<sup>-1</sup>), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>Li, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li wie auch der frischen Elektrode (d. h. vor dem Zyklisieren) sind auch gezeigt. Die Signale der frischen Elektrode stammen von Kynar.

Analyse wurde die Kathode mit D<sub>2</sub>O gewaschen, und es wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Lösung gemessen (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Die Signalzuordnung ist in den Hintergrundinformationen gegeben; sie zeigt die Präsenz von HCO<sub>2</sub>D und CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D. Dies wiederum bestätigt das Vorhandensein von HCO<sub>2</sub>Li und CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li im Molverhältnis 1:1.2 in der Kathode, die bei Kontakt mit D<sub>2</sub>O die entsprechenden Carbonsäuren bilden. Eine Mischung der identifizierten Produkte ist in Einklang mit den Hauptmerkmalen des FTIR-Spektrums der Elektrode nach der ersten Entladung in Tetraglyme (Abbildung 2): Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (identifiziert durch PXRD), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (identifiziert durch FTIR-Spektroskopie), HCO<sub>2</sub>Li und CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li (identifiziert durch NMR-Spektroskopie). Massenspektrometrie an den sich entwickelnden Gasen nach Entladung wurde wie unter *Experimentelles* beschrieben ausgeführt und zeigt, dass CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O entstehen (Abbildung S2 der Hintergrundinformationen). Die gleichen Resultate (lediglich CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Entwicklung) wurden auch für alle anderen Ether erhalten. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie des Elektrolyten am Ende der Entladung zeigt keine löslichen Entladungsprodukte.

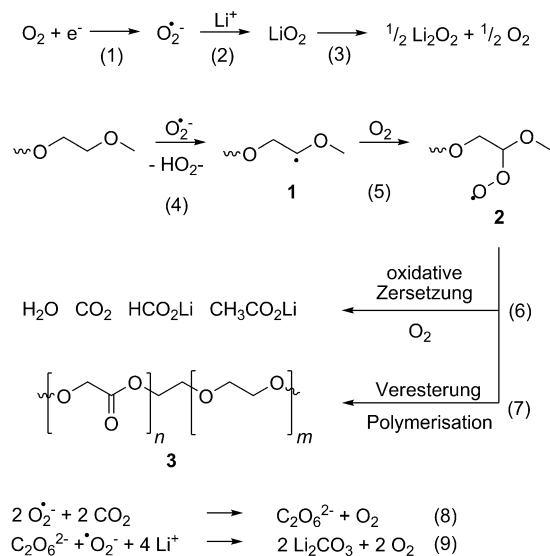
Der für die obigen Untersuchungen verwendete Super-P-Kohlenstoff (61 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) wurde im Anschluss durch zwei andere Kohlenstoffe mit größerer Oberfläche, Ketjen Black (1400 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) und Black Pearls 2000 (1369 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), ersetzt, und die Zellen wurden entladen und mit PXRD, FTIR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Die PXRD-Daten zeigen Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und stimmen dementsprechend mit den für SuperP erhaltenen Resultaten überein (Abbildung S3 der Hinter-

grundinformationen). In den FTIR-Spektren findet sich jedoch eine Reihe anderer Signale, die eine starke Elektrolytzersetzung bestätigen (Abbildung S4 der Hintergrundinformationen). <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen die gleichen Zersetzungsprodukte wie mit SuperP, wenngleich mit verschiedenen Verhältnissen von Lithiumformiat zu Lithiumacetat (Ketjen Black: 1:0.6, Black Pearls: 1:0.8; Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Während die Hauptmerkmale des FTIR-Spektrums der entladenen Ketjen-Black-Elektrode wie für SuperP einer Mischung aus Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>Li und CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li zugeordnet werden können (wenngleich in anderen Verhältnissen, Abbildung S4 der Hintergrundinformationen), sind diese Verbindungen nicht ausreichend, um die Banden zwischen 1000 und 1300 cm<sup>-1</sup> im Falle von Black Pearls zu erklären. Diese Banden können Polyethern/-estern zugeordnet werden, die bekanntermaßen starke ν(C-O)-Banden in genau dieser Region aufweisen.<sup>[5]</sup> Solche Verbindungen können aus dem Reaktionsschema für die Zersetzung von Ethern während der Entladung abgeleitet werden (Schema 1 und Schema S1 der Hintergrundinformationen). Das stärkere Auftreten dieser Spezies in Black Pearls als in SuperP und Ketjen Black (mit gleicher Oberfläche) kann ein Indiz für eine unterschiedliche Oberflächenchemie sein. Wir schließen die Möglichkeit des Vorliegens kleiner Mengen von Polyethern/-estern auf SuperP und Ketjen Black nach der ersten Entladung nicht aus, jedoch sind die Unterschiede zwischen dem Spektrum nach der ersten Entladung und dem der frischen Elektrode nur minimal: vergleiche die Spektren in Abbildungen 2 und S4 (Hintergrundinformationen) oben mit dem Spektrum der frischen Elektrode in Abbildung 2 im Bereich 1100–1300 cm<sup>-1</sup>. Insgesamt scheint das Elektroden-substrat einen gewissen Einfluss auf das Entladungsprodukt zu haben.

Um den Einfluss des Salzes zu untersuchen, wurde eine identische Zelle wie die zum Erhalt der Daten in Abbildung 1 gebaut (mit Ausnahme der Verwendung von LiTFSI (LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) anstatt von LiPF<sub>6</sub>) und auf 2 V in 1 atm O<sub>2</sub> entladen. PXRD-Daten zeigen wiederum Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen). NMR-spektroskopische Daten sind identisch zu den mit LiPF<sub>6</sub>-Salz erhaltenen, und auch das FTIR-Spektrum ist ähnlich (Abbildung S4 der Hintergrundinformationen). Dies zeigt, dass das Salz das Entladungsprodukt nicht entscheidend beeinflusst. Wie oben wurde auch der Einfluss der Kettenlänge linearer Ether mit Triglyme und Diglyme untersucht; die Daten sind in den Abbildungen S1, S3 und S4 (Hintergrundinformationen) gezeigt und sind in Einklang mit denjenigen für Tetraglyme, insofern als die PXRD-Daten nur Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigen und die FTIR-Spektren eine starke Elektrolytzersetzung belegen (Abbildung S3 und S4 der Hintergrundinformationen). Die Unterschiede im FTIR-Spektrum sprechen für eine stärkere Bildung von Polyethern/-estern in Triglyme. Die NMR-Spektren sind gleich für beide Lösungsmittel und ähnlich zu dem für Tetraglyme. Der Einfluss von als Katalysator eingesetzten α-MnO<sub>2</sub>-Nanofasern ist in Abbildung S5 (Hintergrundinformationen) dargestellt. Zwar ist Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vorhanden, allerdings zeigt die PXRD am Ende der ersten Entladung LiOH als Hauptprodukt, und im FTIR-Spektrum findet man HCO<sub>2</sub>Li, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Wir schlossen daraus, dass das

Ausmaß der Elektrolytzersetzung mit Katalysator verstärkt ist und konzentrierten unsere Studie daher nun auf katalysatorfreie Elektroden.

Die FTIR-spektroskopischen Daten weisen zwar gewisse Unterschiede zwischen den verschiedenen linearen Ethern nach der ersten Entladung auf, zeigen jedoch zusammen mit den PXRD- und NMR-spektroskopischen Daten, dass all diese Ether grundsätzlich die gleichen Produkte bilden:  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$  und Polyether/-ester. Diese Tatsache ermöglicht es, ein mechanistisches Schema für den Entladeprozess in  $\text{Li-O}_2$ -Batterien mit etherbasierten Elektrolyten vorzuschlagen: Schema 1 beginnt mit der  $\text{O}_2$ -



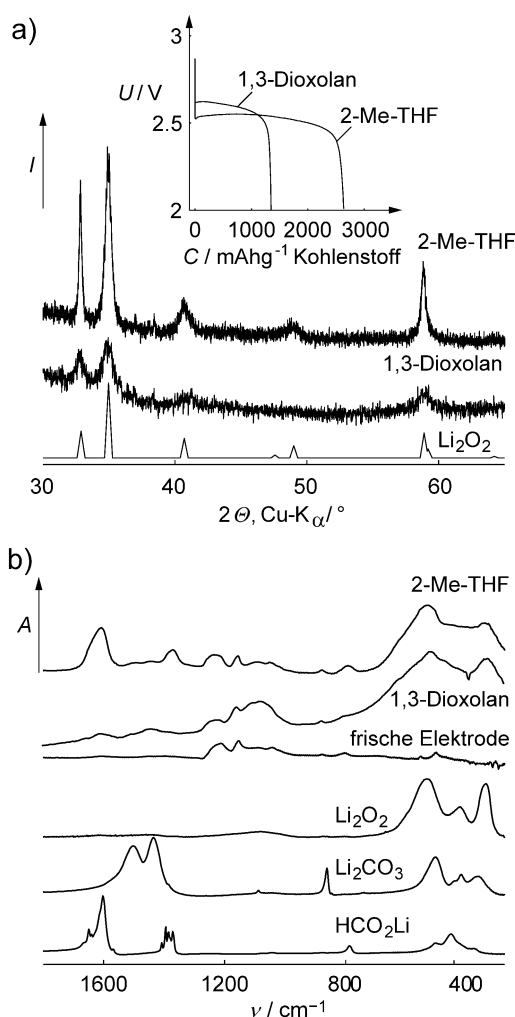
**Schema 1.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus beim Entladen.

Reduktion in der Kathode zu  $\text{O}_2^-$  [Reaktion (1)], das entweder mit  $\text{Li}^+$  zu  $\text{LiO}_2$  und weiter zu  $\text{Li}_2\text{O}_2$  reagieren [Reaktionen (2) und (3)] oder ein Proton vom Glyme unter Bildung eines Alkylradikals abstrahieren kann, das wiederum das Etherperoxid **2** bildet [Reaktionen (4) und (5); eine für Ether im Allgemeinen bekannte Reaktion].<sup>[6]</sup> Spezies wie die Zwischenstufe **2** können direkt oxidative Zersetzungsprozesse (analog zu einer Verbrennung<sup>[7]</sup>) durchlaufen, bei denen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Lithiumformiat und Lithiumacetat entstehen [Reaktion (6)]. Viele Routen sind hier möglich; bei der Modellierung solcher Prozesse werden oft Hunderte von Reaktionen berücksichtigt, was es unmöglich macht, einen einzigen Weg anzugeben.<sup>[7]</sup> Zwischenstufe **2** kann sich auch zu Polyether/-estern **3** umlagern. Ein detaillierteres Schema zu Reaktion (7) ist in Schema S1 (Hintergrundinformationen) gegeben.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann sich über die Reaktionen (8) und (9) in Schema 1 wie bereits beschrieben bilden.<sup>[8]</sup> Schema 1 ist in Einklang mit der verbreiteten Beobachtung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$  und Polyether/-estern in der PXRD sowie den FTIR- und NMR-Spektren ebenso wie mit den Massenspektren in Abbildung S2 (Hintergrundinformationen), die  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zeigen.

Anders als in organischen Carbonaten entsteht in Ethern beim ersten Entladen  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Um zu untersuchen, welcher Vorgang beim Laden abläuft und ob sich  $\text{Li}_2\text{O}_2$  beim Zyklisieren weiterhin bildet, wurde die Zelle  $\text{Li}/1\text{M LiPF}_6$  in Tetraglyme/(Super P/Kynar) Entlade-/Ladezyklen ausgesetzt. Die Resultate sind in Abbildung 1 und 2 gezeigt. Wir verwendeten Tetraglyme, da es bereits in  $\text{Li-O}_2$ -Zellen verwendet wurde und dank seiner geringen Flüchtigkeit vielversprechend ist. Zuerst wurde eine Zelle geladen, um die Oxidationsstabilität des Elektrolyten festzustellen; dabei wurde eine Zersetzung ab 4.75 V gefunden (Abbildung S6 der Hintergrundinformationen). Die Ladegrenze wurde daher auf 4.6 V gesetzt. Am Ende des ersten Entlade-/Ladezyklus scheinen alle beim ersten Entladen gebildeten Produkte oxidiert zu sein (Abbildung 1 und 2); das FTIR-Spektrum entspricht dem der frischen Elektrode (vor dem Entladen). Am Ende der fünften Entladung geben die PXRD-Daten keinen Nachweis auf  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (Abbildung 1). Das entsprechende FTIR-Spektrum zeigt eine starke Elektrolytzersetzung. Daher scheint die Entladekapazität  $C$  von etwa  $1500 \text{ mAh g}^{-1}$  im fünften Zyklus aus der Elektrolytzersetzung zu stammen. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen die Präsenz der gleichen Produkte wie nach der ersten Entladung –  $\text{HCO}_2\text{Li}$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$  –, jedoch mit beträchtlich mehr  $\text{HCO}_2\text{Li}$  (1:0.1). Ein Vergleich der FTIR-Spektren im Bereich der C-O-Streckschwingungen zeigt eine größere Menge von langkettigen Ethern und Estern infolge des Zyklisierens.

Den FTIR-spektroskopischen Daten am Ende des fünften Ladens zufolge verbleibt, im Unterschied zum ersten Zyklus, eine beträchtliche Menge Entladeprodukt in der Elektrode (Abbildung 2). Dies stimmt mit der Verringerung der Kapazität mit zunehmender Zahl an Lade-/Entladezyklen überein, wie in Abbildung 1b gezeigt. Wir nehmen an, dass sich die isolierenden Entladeprodukte an der Elektrodenoberfläche anreichern, was zu zunehmender Passivierung führt. Zusammenfassend können wir sagen, dass die Möglichkeit,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zu bilden, innerhalb weniger Zyklen abnimmt; danach ist die Elektrochemie von Elektrolytzersetzung beim Entladen dominiert.

Cyclische Ether wie 1,3-Dioxolan und 2-Me-THF wurden verbreitet als Basis von Elektrolyten in Lithium-Batterien verwendet.<sup>[9]</sup> Solche Ether wurden nun verwendet, um Tetraglyme in  $\text{Li-O}_2$ -Zellen zu ersetzen. Die Zellen wurden anschließend entladen und mit PXRD, FTIR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Im Falle von 1,3-Dioxolan (Abbildung 3) bestätigt PXRD die Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , und FTIR-Spektroskopie zeigt, dass dieser Vorgang mit Elektrolytzersetzung einhergeht, wobei Banden in der C-O-Region auf eine Ringöffnung sowie die Bildung von Polyether/-estern,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und organischen Carbonylspezies schließen lassen.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten nach dem Waschen der Elektrode mit  $\text{D}_2\text{O}$  zufolge sind dies  $\text{HCO}_2\text{Li}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OCO}_2\text{Li})_2$  im Molverhältnis 1:0.4.  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$  tritt im NMR-Spektrum in sehr kleiner Menge ( $< 1\%$  bezüglich  $\text{HCO}_2\text{Li}$ ) auf. All diese Produkte sind in guter Übereinstimmung mit den in Schema S2 (Hintergrundinformationen) vorgeschlagenen Zersetzungsreaktionen von 1,3-Dioxolan beim Entladen. Bei 2-Me-THF (Abbildung 3) zeigen die PXRD-Daten eine  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Bildung, und FTIR- sowie NMR-Spektroskopie



**Abbildung 3.** a) Pulverröntgendiffraktogramme von Kompositkathoden (Super P/PTFE) in 1,3-Dioxolan oder 2-Me-THF, 1 M LiPF<sub>6</sub> in 1 atm O<sub>2</sub>, entladen auf 2 V. Der Einschub zeigt die Entladekurven. b) FTIR-Spektren der entladenen Kathoden. Die Referenzspektren der Elektrode vor dem Entladen, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und HCO<sub>2</sub>Li, sind auch gezeigt. PTFE (Polytetrafluorethylen) wurde als Binder verwendet, da Kynar in cyclischen Ethern löslich ist; die Signale der frischen Elektrode stammen daher von PTFE.

sprechen für die Gegenwart von HCO<sub>2</sub>Li und CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li (1:0.3). Schema S3 (Hintergrundinformationen) gibt einen möglichen Reaktionspfad für die Bildung der beobachteten Produkte an.

Zusammenfassend wurde mit einer Kombination von elektrochemischen Messungen mit Pulverröntgendiffraktometrie, FTIR- und NMR-Spektroskopie gezeigt, dass Elektrolyten auf Basis von linearen und cyclischen Ethern eine Zersetzung bei der Verwendung in Li-O<sub>2</sub>-Zellen zeigen. Die Zersetzungsprodukte der linearen Ether bestehen aus einer Mischung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>Li, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li, Polyether/estern, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, während bei 1,3-Dioxolan als Produkte Polyether/-ester, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>Li und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub> und bei 2-Me-THF HCO<sub>2</sub>Li und CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li entstehen; CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bilden sich in allen Fällen. Stets gehen bei der ersten Entladung die Zersetzungsprodukte mit der Bildung von

Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einher. Wie wir jedoch mit dem Zyklisieren in Tetraglyme (ausgewählt wegen vorhergehender Verwendung und vielversprechender Eigenschaften, wie geringer Flüchtigkeit) zeigen, verringert sich der Anteil an Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Laufe dieses Prozesses zugunsten stärkerer Elektrolytzersetzung. Die Entladeprodukte verschwinden zwar beim ersten Laden, häufen sich aber mit steigender Zyklenzahl wieder an, was mit einer verringerten Kapazität einhergeht. Diese Befunde führen zum Schluss, dass etherbasierte Elektrolyten für Li-O<sub>2</sub>-Zellen ungeeignet sind. Etherbasierte Elektrolyten sind weitaus stabiler gegen reduzierte O<sub>2</sub>-Spezies als organische Carbonate, wie sich an der Bildung von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ethern, nicht aber in Carbonaten zeigt. Dennoch sind beide nicht stabil beim Zyklisieren, weshalb sie ungeeignet für die Li-O<sub>2</sub>-Zelle sind. Das Auffinden von Lösungsmitteln, die reduzierten O<sub>2</sub>-Spezies widerstehen, bleibt daher ein wichtiges Ziel.

### Experimentelles

Alle Etherlösungsmittel (Aldrich 99 % +) wurden über eine Füllkörperkolonne destilliert und über frisch aktivierten Molsieben (4 Å) weiter getrocknet. Alle Lösungsmittel hatten einen Wassergehalt von  $\leq 4$  ppm (bestimmt mit einer Mettler-Toledo-Karl-Fischer-Apparatur). Elektrochemiegrad-LiPF<sub>6</sub> (Stella) und -LiTFSI (Aldrich) wurden für die Elektrolyten verwendet. Die Zellen (Swagelok-Typ) waren aus einer Lithiummetallanode, dem Elektrolyten in einem Glasfaserseparator (Whatman) und einer porösen Kathode aufgebaut. Diese bestand aus Ruß (Super P Li), TIMCAL, Ketjen Black EC600 JD, Akzo Nobel oder Black Pearls 2000, Cabot), Kynarflex 2801 oder PTFE (mm<sup>-1</sup> 6/4), der ausgehend von einer Acetonpaste mit einer Streichklinge auf Glas aufgebracht wurde worden war. Eine typische Zelle enthielt 1 mg Kohlenstoff in der Kathode und 0.11 g Elektrolyt. Die Zelle war gasdicht, bis auf das Al-Gitterfenster, das die Kathode der O<sub>2</sub>-Atmosphäre aussetzte. Die Zelle wurde in 1 atm O<sub>2</sub> betrieben. Elektrochemische Messungen wurden bei Raumtemperatur an einem Maccor-Batterie-Zyklisierer ausgeführt. Alle Arbeiten wurden in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten ausgeführt. Zur Untersuchung der Elektroden wurden diese zuerst zweimal mit CH<sub>3</sub>CN gewaschen, wonach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Röntgendiffraktogramme wurden an einem STOE-STADI/P-Diffraktometer im Transmissionsmodus mit einem primären Monochromator und lageempfindlichem Detektor gemessen. Cu-K $\alpha$ 1-Strahlung ( $\lambda = 1.542$  Å) und luftdichte Probenhalterungen wurden verwendet. FTIR-Spektren wurden mit einem Nicolet-6700-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific) im Transmissionsmodus mit CsI-Pellets in einem N<sub>2</sub>-gefüllten Handschuhkasten ausgeführt. Für <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Messungen wurden die zuvor gewaschenen und getrockneten Elektroden mit D<sub>2</sub>O extrahiert, worauf diese Lösung auf einem Bruker-Avance-II-400-Spektrometer analysiert wurde. Für massenspektrometrische Analysen wurden die entstandenen Gase beim Entladen und Laden mit N<sub>2</sub>- oder Ar-Trärgas dem Massenspektrometer (ThermoFisher) zugeführt.

Eingegangen am 5. April 2011,  
veränderte Fassung am 10. Juni 2011  
Online veröffentlicht am 29. Juli 2011

**Stichwörter:** Elektrochemie · Ether · Lithium · Nebenreaktionen

- [1] a) K. M. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1–5; b) J. Read, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1190–A1195; c) T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390–1393; d) G. Girishkumar, B.



- McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193–2203; e) T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 766–769; f) X.-H. Yang, P. He, Y.-Y. Xia, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1127–1130; g) S. D. Beattie, D. M. Manolescu, S. L. Blair, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A44A47; h) Y.-C. Lu, Z. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12170–12171; i) G. Q. Zhang, J. P. Zheng, R. Liang, C. Zhang, B. Wang, M. Hendrickson, E. J. Plichta, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A953–A956; j) J. Xiao, D. Wang, W. Xu, D. Wang, R. E. Williford, J. Liu, J.-G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A487–A492; k) C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9178–9186.
- [2] a) A. Débart, A. Paterson, J. Bao, P. Bruce, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4597–4600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4521–4524; b) S. S. Zhang, J. Read, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2867–2870; c) Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A69–A72; d) J.-G. Zhang, D. Wang, W. Xu, J. Xiao, R. E. Williford, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4332–4337.
- [3] a) F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi, H. Iba, *Electrochemistry* **2010**, *78*, 403–405; b) S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, Z. Peng, V. Giordani, Y. Chen, P. Maire, P. Novák, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce, in *IMLB 2010 - The 15th International Meeting on Lithium Batteries*, Montreal (Kanada), 27. Juni – 2. Juli, **2010**; c) S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8040–8047; d) W. Xu, V. V. Viswanathan, D. Wang, S. A. Towne, J. Xiao, Z. Nie, D. Hu, J.-G. Zhang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3894–3899; e) J. Xiao, J. Hu, D. Wang, D. Hu, W. Xu, G. L. Graff, Z. Nie, J. Liu, J.-G. Zhang, *J. Power Sources*, *196*, 5674–5678; f) P. Albertus, G. Girishkumar, B. McCloskey, R. S. Sanchez-Carrera, B. Kozinsky, J. Christensen, A. C. Luntz, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A343–A351; g) V. S. Bryantsev, M. Blanco, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 379–383.
- [4] a) C. O. Laoire, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A302–A308; b) J. Hassoun, F. Croce, M. Armand, B. Scrosati, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3055–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2999–3002; c) J. Read, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A96–A100; d) R. A. Quinlan, Y.-C. Lu, A. N. Mansour, Y. Shao-Horn, *219th ECS Meeting*, Montreal (Kanada), Abstract No. 402; e) R. W. Black, S. Oh, J.-H. Lee, L. F. Nazar, *219th ECS Meeting*, Montreal (Kanada), Abstract No. 426; f) B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1161–1166.
- [5] a) Spectral Database for Organic Compounds SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; b) E. Pamula, M. Blazewicz, C. Paluszkiwicz, P. Dobrzynski, *J. Mol. Struct.* **2001**, *596*, 69–75.
- [6] H. Rein, *Angew. Chem.* **1950**, *62*, 120.
- [7] a) R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 99–111; b) H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, P. Dagaut, J. C. Boettner, M. Cathonnet, *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 229–241; c) O. A. Mkhatresh, F. Heatley, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2273–2280.
- [8] a) J. L. Roberts, T. S. Calderwood, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4667–4670; b) J. D. Wadhwani, P. J. Welford, E. Maisonhaute, V. Climent, N. S. Lawrence, R. G. Compton, H. B. McPeak, C. E. W. Hahn, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10659–10668.
- [9] a) D. Aurbach, Y. Gofer, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 3529–3536; b) Y. Gofer, M. Ben-Zion, D. Aurbach, *J. Power Sources* **1992**, *39*, 163–178.