

# Aus ionischen Flüssigkeiten hergestellte Materialien für die Energiespeicherung

Gebrekidan Gebresilassie Eshetu, Michel Armand, Bruno Scrosati\* und Stefano Passerini\*

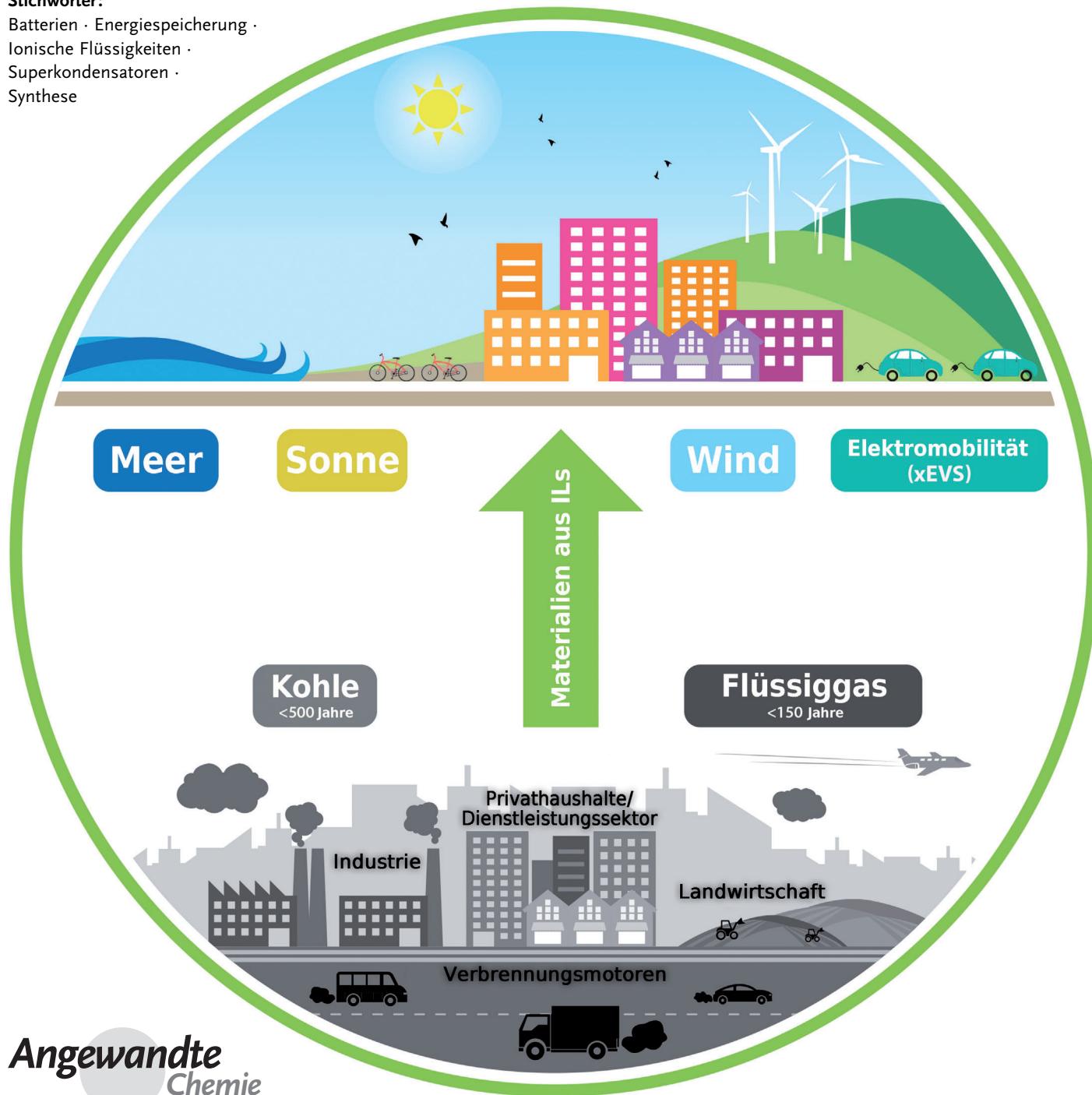
**Stichwörter:**

Batterien · Energiespeicherung ·

Ionische Flüssigkeiten ·

Superkondensatoren ·

Synthese



**D**as Aufkommen von ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) als umweltfreundliche und vielversprechende Reaktionsmedien eröffnete neue Möglichkeiten im Bereich der elektrochemischen Energiespeicherung. Über ihre Verwendung als Elektrolytbestandteile in Batterien und Superkondensatoren hinaus zeigen ILs eine einmalige Vielfalt an Eigenschaften, sodass sie sich als fortgeschrittene Funktionswerkstoffe, als Medium für die Materialherstellung und als Komponenten für den Aufbau von hochentwickelten Funktionsprodukten eignen. Dieser Aufsatz soll eine umfassende und detaillierte Überprüfung der neu entstehenden „grünen“ Syntheseprozesse für Energiespeichermaterialien auf Basis von ILs anbieten. Er liefert einen Überblick über die Rolle von ILs bei der Herstellung von Materialien für Batterien und Superkondensatoren und bei der „grünen“ Elektrodenfabrikation. Wir diskutieren den Status quo dieses Forschungsbereiches, mit dem Ziel, neue Gedanken und Ideen bezüglich der zukünftigen Aufgaben und Möglichkeiten der IL-basierten Synthese von Energiespeichermaterialien zu stimulieren.

## 1. Einleitung

Umweltpolitische Bedenken beim Umgang mit fossilen Brennstoffen, deren begrenzte Verfügbarkeit sowie Ängste bezüglich der Energiesicherheit haben eine immer dringliche Entwicklung alternativer Ansätze zur Energieproduktion, -speicherung und -verteilung angespornt. Die alarmierende derzeitige Lage fordert die Prüfung von erneuerbaren Energiequellen (z.B. Solarenergie und Windkraft), um ölbasierte Energieerzeugungssysteme abzulösen. Zwar haben diese leicht verfügbaren grünen Energieträger das Potential, unsere Abhängigkeit vom begrenzten fossilen Energievorrat zu verringern und dabei sowohl Klimaschutz als auch Energiesicherheit zu gewährleisten, allerdings ist es schwierig, mit ihnen den Grundlastbedarf abzudecken, da ihre Leistungsfähigkeit sehr schwankt und stark von ihren aktuellen Verfügbarkeiten abhängt. Um diese Schwankungen auszugleichen und dadurch die Balance zwischen Energiebedarf und -produktion sicherzustellen, ist es von größter Bedeutung, neue Materialien zu entwickeln, die signifikante Verbesserungen bei der Energieproduktion, -lagerung und -verteilung bieten.<sup>[1,2]</sup> Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) sind eine solche Klasse von verheißungsvollen Materialien, denn sie haben eine Reihe von Eigenschaften, die variiert werden können, um ihre Rolle in vielfältigen Anwendungen zu optimieren. Ionische Flüssigkeiten können als eine Familie von bei Raumtemperatur geschmolzenen Salzen angesehen werden, die vollständig aus Ionen zusammengesetzt sind, die durch geeignete Anpassung von Kation und Anion beinahe unbegrenzte Strukturvariationen eingehen.<sup>[3–5]</sup>

Während des letzten Jahrzehnts wurden ILs dank ihrer einzigartigen physikochemischen Eigenschaften (z.B. nahezu kein Dampfdruck, gute thermische Stabilität, breiter flüssiger Bereich, variable Löslichkeit von sowohl organischen als auch anorganischen Molekülen sowie breites elektrochemisches Stabilitätsfenster) zu einigen der meistbeforschten „grünen“

## Aus dem Inhalt

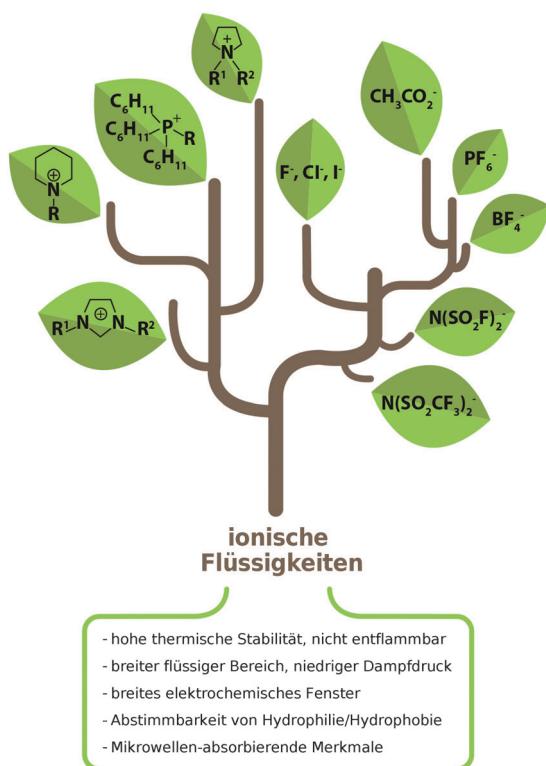
1. Einleitung	13559
2. ILs zur Synthese von Energiespeichersystemen	13561
3. ILs zur Herstellung von Elektroden für Energiespeichermaterialien	13573
4. Zusammenfassung und Ausblick	13574

Medien. Die hoch flexible Synthese dieser Materialien begünstigt die Einführung von speziellen Eigenschaften (z.B. Hydrophobie oder Hydrophilie) für eine gegebene Anwendung sowie die Einführung funktioneller Gruppen für bestimmte Reaktivitäten und vieles mehr.<sup>[6,7]</sup>

Abbildung 1 zeigt eine Liste repräsentativer Kationen/Anionen von ILs sowie ihrer Alleinstellungsmerkmale aus der Sicht der Materialsynthese. Diese einmaligen Eigenschaften begünstigen ILs als Reaktionsmedien bei der Synthese von anorganischen Materialien als fortschrittliche funktionale Lösungsmittel, strukturbestimmende und -induzierende Agentien, ladungsausgleichende Gruppen und Vorstufen. Dadurch werden Produkte mit speziellen Strukturen, Morphologien und Eigenschaften in einer gesteuerten Weise gewonnen, die auf anderen Wegen (unter Nutzung von konventionellen Methoden wie Festkörperreaktionen sowie Hydro- oder Solvothermalsynthese) nur schwierig oder gar nicht erhalten werden können.

Zusätzlich löst die unbegrenzte Wiederverwendbarkeit von ILs häufig das Problem ihrer hohen Kosten, die als großer Nachteil ionischer Flüssigkeiten angesehen werden. Für die meisten Anwendungen können diese Lösungsmittel nach

[\*] Dr. G. Gebresilassie Eshetu, Prof. Dr. S. Passerini  
Helmholtz-Institut Ulm (HIU), Electrochemical Energy Storage  
Helmholtz Straße 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: Stefano.passerini@kit.edu  
Dr. G. Gebresilassie Eshetu, Prof. Dr. S. Passerini  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
P.O. Box 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)  
Prof. Dr. B. Scrosati  
Italian Institute of Technology  
Genova (Italien)  
E-Mail: bruno.scrosati@gmail.com  
Prof. Dr. M. Armand  
CIC Energigune, Parque Tecnológico de Alava  
Albert Einstein, 48, ED. CIC, 01510 Miñano (Spanien)



**Abbildung 1.** Charakteristische Kationen/Anionen der ILs zusammen mit ihren Vorteilen.

Aufreinigung theoretisch unendlich oft ohne messbaren Unterschied in der Qualität der erhaltenen Produkte wieder verwendet werden.

Wie sich aus Tausenden von Publikationen ablesen lässt, decken ionische Flüssigkeiten einen weiten Bereich von Anwendungen ab: Sie fungieren als Elektrolyte in der Energiespeicherung (z. B. Batterien, Superkondensatoren) und -umwandlung (Solarzellen, Brennstoffzellen), Hilfsmittel in der Katalyse und bei Trennverfahren, maßgeschneiderte Schmiermittel und auch als Eintopfreaktionsmedien in der organischen und/oder anorganischen Synthese, um nur ein paar Beispiele zu nennen.

ILs haben nicht nur Anwendung in der Synthese von konventionellen anorganischen Materialien gefunden, sondern ziehen seit kurzem auch Aufmerksamkeit im Bereich der Energiespeichermaterialien auf sich, weil sie ganz neue Möglichkeiten für die Materialsynthese bieten. Prinzipiell könnten sie in jeder Situation verwendet werden, in der Hydro-/Solvothermal syntheserouten eingeführt wurden. Dank ihres großen Temperaturfensters sind ILs umweltverträglichere und sicherere Reaktionsmedien, und wegen ihres vernachlässigbaren Dampfdrucks kann auf das Arbeiten mit Autoklaven verzichtet werden.

Das breite elektrochemische Stabilitätsfenster der ILs ermöglicht die Elektroabscheidung von reduzierenden Metallen und Halbleitern, die vorher nicht aus konventionellen Wasserbädern abgeschieden werden konnten. Die gegenwärtigen Trends in der Materialsynthese gehen hin zu synergistischen Ansätzen, z. B. mikrowellen- und ultraschallunter-



Gebrekidan Gebresilassie Eshetu erhielt seinen M.Sc. in Materialwissenschaften und Verfahrenstechnik im Rahmen des Erasmus-Mundus-Stipendienprogramms der EU von folgenden Universitäten: UPJV (Frankreich), WUT (Polen), UPS (Frankreich), UCO (Spanien) und AMU (Frankreich). Er promovierte 2013 in Materialwissenschaften unter Anleitung von Prof. S. Laruelle, Prof. M. Armand, Dr. S. Grageon (LRCS) sowie Dr. G. Marlair (INERIS) an der UPJV (Frankreich). Derzeit ist er Postdoktorand am Helmholtz Institut Ulm des Karlsruher Instituts für Technologie, wo er sich mit elektrochemischer Energiespeicherung befasst.



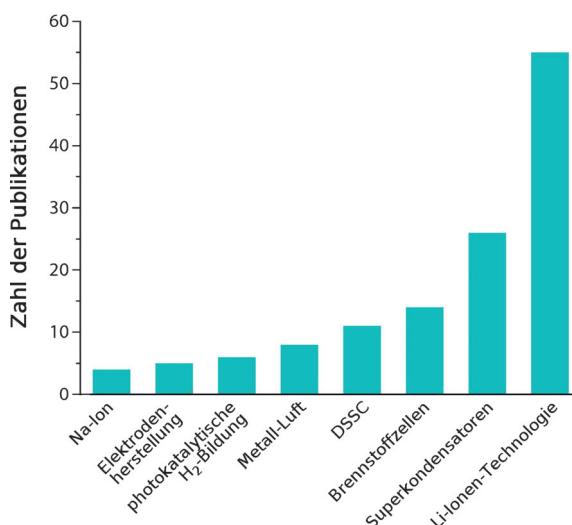
Bruno Scrosati, ehemals Professor an der Universität Rom La Sapienza (Italien), ist derzeit am Italian Institute of Technology in Genua tätig. Er war Gastprofessor an den Universitäten von Pennsylvania (USA), Hanyang (Korea) und Karlsruhe (HIU; Deutschland) und erhielt Ehrendoktortitel von den Universitäten St. Andrews (Schottland), Chalmers (Schweden) und Ulm (Deutschland). Zu seinen Auszeichnungen zählt der Vittorio de Nora Award der Electrochemical Society. Er war Präsident der Italienischen Chemischen Gesellschaft und der Electrochemical Society sowie European Editor des Journal of Power Sources.



Michel Armand wurde in Frankreich und den USA ausgebildet. Er promovierte 1978 in Physik und war danach Fulbright Fellow, Directeur de Recherche am CNRS sowie Invited Scholar am Lawrence Berkeley Laboratory (1982–1983). 2013–2014 war er „Thinker in Residence“ der Deakin University (Australien) und forscht jetzt am CNRS in Frankreich sowie am CIC Energigune in Spanien. Er entwickelte eine Reihe von Konzepten für energiebezogene Elektrochemie weiter: Interkalationsverbindungen, Polymer-elektrolyte sowie hoch leitfähige Salze für Elektrolyte auf Basis von flüssigen Lösungsmitteln, Polymeren und ILs.



Stefano Passerini ist seit 2014 Professor am Karlsruher Institut für Technologie, Helmholtz Institut Ulm, und war davor Professor an der Universität Münster. Er war Mitgründer des MEET (Münster Electrochemical Energy Technology). Seine Forschungsinteressen gelten der elektrochemischen Energiespeicherung in Batterien und Superkondensatoren. 2012 erhielt er den Research Award der Electrochemical Society Battery Division. Seit 2013 ist er European Editor des Journal of Power Sources.



**Abbildung 2.** Gesamtzahl an Zitaten bei SciFinder/Scopus/WebScience zur Verwendung von ILs für die Synthese von Energiespeichermaterialien bis Mai 2014. DSSC = Farbstoff-sensibilisierte Solarzelle.

stützten Synthesen in IL-Medien. Wegen der exzellenten Absorptionseigenschaften von ILs können mikrowellenverstärkte Ionothermalsynthesen, die zu einem schnellen Kristallwachstum und hoher Produktselektivität führen, effektiv genutzt werden.

Auch wenn es bereits eine größere Zahl anregender Kurzaufsätze gibt, die sich mit dem allgemeinen Gebrauch von ILs in der Synthese anorganischer Materialien befassen, fehlt doch ein zusammenfassender und aktualisierter Aufsatz über die Verwendung von ILs für die Energiespeichermaterialiensynthese, besonders wenn man das schnelle Wachstum dieses Gebiets bedenkt. Selbst wenn man den Einsatz von  $\text{AlCl}_4^-$ - und  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ -basierten ILs für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen unberücksichtigt lässt, wächst die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet rapide (Abbildung 2).

Der vorliegende Aufsatz beleuchtet sowohl die neuesten Fortschritte bei der Synthese von Energiespeichermaterialien, besonders bei Batterien (Li-Ionen, Metall-Luft und Na-Ionen) und Superkondensatoren, als auch die Entwicklung von umweltfreundlichen Verfahren zur Elektrodenherstellung. Als Abschluss bewerten wir kritisch den aktuellen Stand des Forschungsfeldes und legen unsere eigenen Sichtweisen bezüglich künftiger Forschungsrichtungen

dar. Der Einfachheit halber sind die Akronyme zusammen mit den Beschreibungen der in diesem Aufsatz verwendeten ionischen Flüssigkeiten in Tabelle 1 aufgelistet.

## 2. ILs zur Synthese von Energiespeichersystemen

Der stärkste Antrieb für die Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiespeicherung war, dass man sie als funktionale Elektrolyte einsetzen wollte.<sup>[4,5]</sup> Seit kurzem haben ILs jedoch auch einen erheblichen Einfluss als Reaktionsmedien, Vorstufen und effiziente strukturdirezierende (-modifizierende) Agentien beim Aufbau maßgeschneiderter Elektrodenmaterialien, Stromableitern, keramischen Elektrolyten und Elektrokatalysatoren sowie bei Elektrodenherstellungsprozessen. Dieser Abschnitt beleuchtet die Entwicklung IL-basierter Herstellungsmethoden bei der Fabrikation von elektrochemisch aktiven und inaktiven Materialien, die neuartig sind oder eine bessere Leistung als herkömmliche Materialien bieten.

### 2.1. Lithium-Ionen-Batterien

Die Technologie der Lithium-Ionen-Batterien (LIBs), die den Markt für tragbare Geräte bereits erobert hat, ist dabei,

**Tabelle 1:** Vollständige Liste der in diesem Aufsatz verwendeten Akronyme und Beschreibungen von ILs.

Akronym	ionische Flüssigkeit
[C <sub>4</sub> mim][HSO <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbisulfat
[C <sub>n</sub> mim][Br]	1-Alkyl-3-methylimidazoliumbromid
[C <sub>16</sub> mim][Cl]	1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid
[C <sub>8</sub> mim][Cl]	1-Octyl-3-methylimidazoliumchlorid
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[C <sub>8</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1-Octyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imid
[C <sub>4</sub> mim][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[C <sub>6</sub> mim][FeCl <sub>4</sub> ]	1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III)
[C <sub>3</sub> mim][I]	1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid
[C <sub>2</sub> mim][OTf]	1-Ethyl-3-methylimidazolium(trifluormethan)sulfonat
[C <sub>n</sub> mim][Tf]	1-Alkyl-3-methylimidazoliumtriflat
[C <sub>2</sub> mim][OAc]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat
([PPr <sub>1</sub> ] <sub>4</sub> [Tf <sub>2</sub> N] oder [C <sub>4</sub> mpy][Tf <sub>2</sub> N])	N-Butyl-N-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfonyl)amid
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[C <sub>12</sub> mim][Br]	1-Dodecyl-3-methylimidazoliumbromid
[C <sub>8</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1-Octyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imid
[C <sub>16</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imid
[C <sub>2</sub> mim][Cl]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid
(3-aminopropyl)mim][Br]	1-(3-Aminopropyl)-3-methylimidazoliumbromid
[P <sub>6661</sub> ][Tf <sub>2</sub> N]	Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumbis(trifluormethansulfonyl)imid
[C <sub>4</sub> (2-C <sub>1</sub> )mim][Tf <sub>2</sub> N]	1,2-Dimethyl-3-butylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)amid
[C <sub>4</sub> mim][N(CN) <sub>2</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumdicyanamid
[C <sub>16</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imid
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyr][Tf <sub>2</sub> N]	1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfonyl)imid
[C <sub>4</sub> mim][FeCl <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrat(III)
[C <sub>2</sub> mim][Br]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid
[C <sub>16</sub> mim][Br]	1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumbromid
C <sub>2</sub> -OH	1,2-Dimethyl-3-(3-hydroxypropyl)imidazoliumbis(trifluormethansulfonylimid)

in den Markt für reine und „plug-in“-Hybrid-Elektrofahrzeuge einzudringen, vorausgesetzt, es gelingen weitere Verbesserungen bei Sicherheit, Preis und Leistung. Logischerweise sind hohe Energie, Langzeitstabilität, Sicherheit und geringe Kosten die bestimmenden Faktoren für die Verwendung in großem Maßstab, wie in der Elektromobilität und bei Stromversorgungssystemen für Grund- und Spitzenlast. Dies wiederum bedeutet, dass die gegenwärtig in diesen elektrischen Energiespeichersystemen verwendeten Materialien und ihre Herstellungswege kritisch betrachtet werden müssen, um mögliche Probleme zu eruieren. Dieser Unterabschnitt bietet einen umfassenden Überblick über die wichtigsten Forschungsfortschritte bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterie-Komponenten, wie Elektroden, Elektrolyten und Stromableitern, über Ionothermalsynthese.

### 2.1.1. Elektrodenmaterialien

Um die zukünftigen Herausforderungen von LIBs zu meistern, sind die Entdeckung neuer Elektrodenmaterialien und/oder die Suche nach neuen Wegen, um bekannte Materialien mit speziell zugeschnittenen Eigenschaften zu synthetisieren, unabdingbar. In letzter Zeit haben sich IL-unterstützte Prozesse als sehr interessant für die Herstellung hochentwickelter Elektrodenmaterialien bei deutlich niedrigeren Temperaturen erwiesen. Die Vielseitigkeit und Reichhaltigkeit der Ionothermalsynthese, ihre Kontrolle über Partikelgröße und -form sowie die Fähigkeit, neue Phasen zu stabilisieren, gehören zu den besonderen Vorzügen der ILs. Im weiteren Verlauf dieses Unterabschnitts präsentieren wir die Fortschritte, die bei der Produktion neuer oder verbesselter Anoden- und Kathodenmaterialien mithilfe IL-unterstützter Synthesemethoden gemacht wurden.

#### 2.1.1.1. Anodenmaterialien

Graphit-Wirtmaterialien sind bisher entscheidend für die umfassende kommerzielle Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien, da sie die Sicherheitsprobleme umgehen, die mit Dendritenwachstum auf Lithiummetallanoden verbunden sind. Graphit-Anodenmaterialien zeichnen sich durch eine lange Lebensdauer und geringe Kosten aus. Diese Vorteile werden jedoch gefährdet, wenn man energie- und leistungsintensive Anwendungen anstrebt. Forscher waren sich über diese Begrenzungen im Klaren und konzentrierten sich auf die Veränderung von bestehenden Materialien und/oder den Entwurf neuer Elektrodenmaterialien. Im Zusammenhang mit dem erstgenannten Ansatz wurde die Dotierung Kohlenstoff-haltiger Materialien mit Heteroatomen wie N, S und B untersucht, mit dem Ziel, die physikochemischen Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien abzustimmen und dadurch sowohl die Elektronenleitfähigkeit als auch die elektrochemische Aktivität gegenüber Lithium zu verbessern. Durch die Kombination von flüssigem Zustand und vernachlässigbarem Dampfdruck sind ILs beinahe ideale Vorstufen für die N- und S-Dotierung/Codotierung von Kohlenstoffmaterialien und ermöglichen eine einfache Handhabung und Variation als Feststoff- und besonders Gasphasenreaktionen.<sup>[8]</sup> Yan et al.<sup>[9]</sup> berichteten über die Herstellung

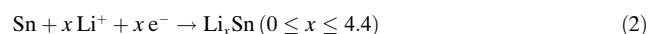
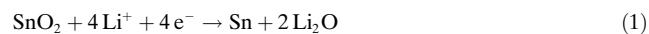
von S-dotiertem, porösem, mit Graphen hybridisiertem Kohlenstoff (SPC@G) unter Nutzung von  $[C_4mim][HSO_4]$  sowohl als Stabilisator für Graphen wie auch als weiches Opferplättchen. Während der hierarchisch aufgebaute poröse Kohlenstoff die reichliche Absorption von  $Li^+$ -Ionen durch SPC@G ermöglicht, erhöht der gleichmäßig in Graphen eingebettete, S-dotierte, poröse Kohlenstoff die Zahl von Nanoporen, den Schichtabstand entlang der  $d_{002}$ -Richtung und die Elektronenleitfähigkeit. Die kombinierten Struktureigenschaften verleihen SPC@G eine ultrahohe reversible Kapazität, lange Zyklenbeständigkeit und exzellente Leistung. In ähnlicher Weise zeigten Stickstoff- und Sauerstoff-codotierte poröse Kohlenstoff-Nanobläschen, die durch eine Siliciumdioxid-gestützte Imprägnierungsmethode mithilfe einer ionischen Flüssigkeit, ( $[C_nmim][Br]$ ), hergestellt wurden, verbessertes  $Li^+$ -Speichervermögen, Langzeitstabilität und überlegene Kinetik.<sup>[10]</sup> Das so erhaltene Nanokompositmaterial profitiert von den mehreren Größenordnungen übergreifenden Poren und den Heteroatom-haltigen funktionellen Gruppen und weist eine sehr hohe reversible Kapazität ( $1500 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , d. h. viel höher als kommerzieller Graphit) im ersten Lithiiierungs-/Delithiiierungszyklus auf, jedoch einhergehend mit einer ähnlichen irreversiblen Kapazität.

Wegen seiner geringen Kosten, leichten Verfügbarkeit und Umweltverträglichkeit ist  $TiO_2$ , das in mehreren polymorphen Modifikationen (z.B. Rutil, Anatas, Brookit, Bronze- $TiO_2$ -B) auftritt, ein vielversprechender Kandidat als LIB-Anodenmaterial.  $TiO_2$ -B hat eine hohe theoretische Kapazität von ungefähr  $335 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , und sein pseudokapazitiver Mechanismus der Li-Speicherung sowie seine offene Kanalstruktur machen es zu einem idealen Material für LIB-Anwendungen;<sup>[11]</sup> allerdings ist es wegen der Langsamkeit von Elektrodenkinetik und Massentransport nötig, die  $TiO_2$ -B-Partikel zu verkleinern. Bisher war jedoch keine skalierbare Synthese für eine echte Anwendung vorhanden. Die klassische Synthese von  $TiO_2$ -B, die auf Ionenaustausch und Kalzinierung von geschichteten Titanaten oder auf Hydrolysemethoden im Autoklaven beruht, ist entweder zu schwierig in den Großmaßstab zu überführen, oder sie benötigt viel Zeit. ILs wurden in der Synthese von  $TiO_2$  und anderen funktionalen Metalloxid-Nanopartikeln genutzt, um Hochtemperatur- und energieintensive Synthesetechniken zu vermeiden.<sup>[12]</sup> Chen et al.,<sup>[11]</sup> Mansfeldova et al.,<sup>[13]</sup> Li et al.<sup>[14]</sup> und Wessel et al.<sup>[15]</sup> demonstrierten kürzlich die kreative Nutzung von ionischen Flüssigkeiten für die Herstellung von  $TiO_2$ -B, von mit  $TiO_2$ -B-Nanoblättern beschichteten Kohlenstoffnanoröhren (CNTs@ $TiO_2$ -B NSs; CNT: carbon nanotube, NS: nanosheet), von  $TiO_2$ -Nanoröhrenstrukturen bzw. von  $TiO_2$ -B@Anatas. Es wurde festgestellt, dass die Sol-Gel-Synthese von  $TiO_2$  (Anatas) und  $TiO_2$ -B in Gegenwart verschiedener Imidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten mit Tetrafluoroborat- und Chlorid-Gegenionen wie  $[C_{16}mim][Cl]$ ,  $[C_8mim][Cl]$ ,  $[C_4mim][BF_4]$  und  $[C_8mim][BF_4]$  selektiv das Endprodukt in Bezug auf die Zusammensetzung der Anatas-/ $TiO_2$ -B-Phasen beeinflusst.<sup>[13]</sup> Man fand heraus, dass die Anteile der  $TiO_2$ -B- und Anatas-Fraktionen im Produkt mit der Art der IL variieren, wie durch Integration der voltammetrischen Ladung der Fläche der zu Anatas oder  $TiO_2$ -B gehörigen Peaks bestimmt wurde. Die Untersuchung des

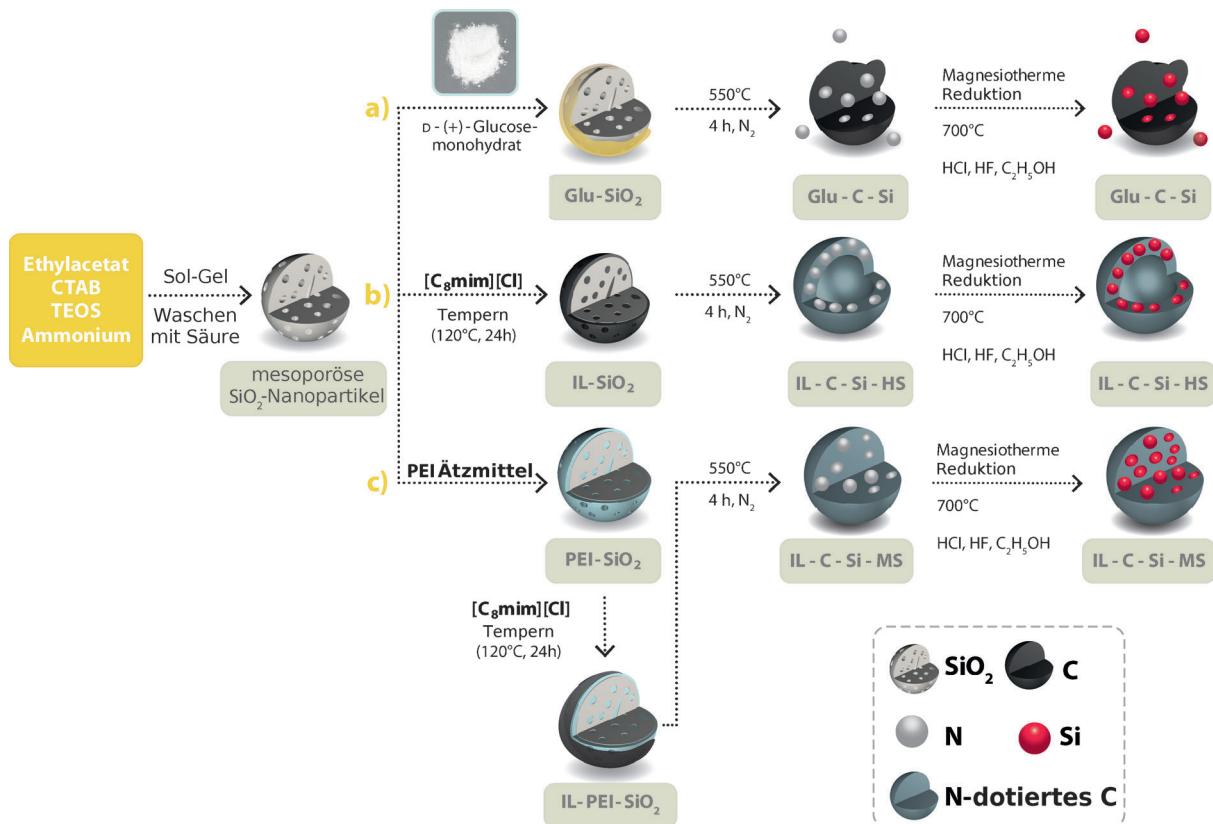
Einflusses der jeweiligen IL auf den Erhalt des gewünschten Produktes enthielt die Schlüsselrolle von  $[C_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$  als Tensid. Die höchste Menge an  $\text{TiO}_2\text{-B}$  im Endprodukt wurde durch die Kombination von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{Cl}]$  erhalten, während sie für andere IL-Kombinationen niedrig blieb. Interessanterweise zeigte das durch IL-unterstützte Synthese hergestellte  $\text{TiO}_2\text{-B}$  keine faserartige Morphologie, was charakteristisch für Produkte ist, die durch Feststoffsynthesen erhalten wurden.<sup>[16]</sup> Chen et al.<sup>[11]</sup> generierten CNTs@ $\text{TiO}_2\text{-B}$  unter Verwendung von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  als Templat für das In-situ-Wachstum von  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanoblattstrukturen auf CNTs über Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen. Die Erforschung des Einflusses der IL-Menge auf die Morphologie des Hybridmaterials ergab, dass  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanoblätter dazu tendieren, sich auf CNTs zusammenzufügen. Dies ist nicht der Fall in Abwesenheit von ILs, wo  $\text{TiO}_2\text{-B}$  einfach aus der Lösung ausfällt. Die große spezifische Oberfläche, die Porosität und die zahlreichen Elektronen-/Lithiumionenpfade des nanostrukturierten Hybridmaterials, zusammen mit dem pseudokapazitiven Verhalten und dem verringerten Ionendiffusionsweg der  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanoblätter, verleihen ihm eine hohe reversible Kapazität und überlegene Entladestromfestigkeit (rate capability) und machen es zu einem geeigneten Elektrodenmaterial. Li et al.<sup>[14]</sup> synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren-Anordnungen aus  $\text{Ti}^0$  in 98 Gew.-%  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  in Gegenwart von 2 %  $\text{H}_2\text{O}$  als anodisierendem Elektrolyten. Anders als mithilfe der konventionellen Ethylenglycol- $\text{NH}_3$ -Lösungsmethode erhaltene  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, die während des Zykлизierung zerfallen, zeigten die mit ILs produzierten  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren (ILNTs) exzellente Kapazitätserhaltung ohne jedwede mikrostrukturellen Defekte über beinahe 1200 Lade-/Entladezyklen.

Die Suche nach Alternativen zu Kohlenstoff-haltigen Anoden für die elektrochemische Energiespeicherung im Großmaßstab sowie für leistungsorientierte Anwendungen konzentrierte sich auf Lithiumlegierungen ( $\text{Li}_x\text{M}$ ;  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Al}$  usw.) und Konversionsmaterialien ( $\text{CoO}, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{CuO}, \text{NiO}$  usw.), die äußerst hohe Kapazitäten versprechen. Die Legierungsreaktion von Si oder Sn mit Li führt beispielsweise zu  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  bzw.  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  mit der entsprechenden theoretischen Kapazität von 4200 bzw. 990  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$ , wohingegen Graphit eine theoretische Kapazität von nur 372  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$  ( $\text{LiC}_6$ ) aufweist.<sup>[17]</sup> Die praktische Verwendung dieser Legierungs-Anodenmaterialien in wiederaufladbaren LIBs ist jedoch stark beeinträchtigt durch die enorme Volumenausdehnung von bis zu 300 % für Si während der Lithiumionen-Legierung/-Entmischung, die zu einem raschen Kapazitätsschwind und großer irreversibler Kapazität führt. Viele Versuche wurden unternommen, um diese Herausforderung zu meistern, aber der Hauptansatz bestand darin, das Legierungsmaterial in die Nanoskala zu reduzieren, um interne Spannungen zu vermeiden und die Diffusionsweglänge von Elektronen und  $\text{Li}^+$ -Ionen zu verkürzen.<sup>[17]</sup> Allerdings kann die Verringerung der Partikelgröße zu mehr Sicherheitsproblemen, signifikanten Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten sowie Schwierigkeiten, den Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln aufrechtzuerhalten, führen. Darüber hinaus wird die Elektrodenrütteldichte verringert und dadurch auch die erreichbare volumetrische Energiedichte.

Zwischen den körnigen Partikeln des Elektrodenmaterials bleiben luftgefüllte Hohlräume, und somit ist nicht die Dichte des reinen Materials (Rohdichte) relevant, sondern die effektive Dichte aus Partikeln und Zwischenräumen, die Schüttdichte. Durch Schütteln oder Klopfen können diese Hohlräume verringert werden, wodurch das Material verdichtet wird. Diese Dichte wird als Stampf- oder Rütteldichte bezeichnet (DIN 53194) und ist für die Elektrodenherstellung das entscheidende Maß.] Ma und Mitarbeiter<sup>[18]</sup> berichteten jedoch kürzlich über eine skalierbare Methode, Siliciumnanokristalle in einer mesoporösen N-dotierten Kohlenstoffmatrix in  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{Cl}]$  einzuhüllen.<sup>[18]</sup> Durch die sorgfältige Auswahl der IL-Kohlenstoffvorstufe, die Anpassung der Porengröße von  $\text{SiO}_2$  und durch oberflächengeschütztes Ätzen unter Verwendung von Poly(ethylenimin) (PEI) wurde ein Nanokomposit (IL-C-Si-MS) mit einer gleichmäßigen Verteilung der Si-Nanokristalle erhalten. Die enge Integration von Si und Kohlenstoff ermöglichte dem Kompositmaterial eine gute Balance von Leitfähigkeit (ionisch wie auch elektronisch) und einer leistungsfähigen Matrix, die die Volumenänderung von Si während des Zykлизierens ausgleicht. Gegenüber aus Glucose hergestelltem Kohlenstoff ergab der IL-Kohlenstoff eine gleichförmigere Beschichtung und umfassendere Einhüllung der  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel, was durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem negativ geladenen  $\text{SiO}_2$  (durch die teilweise Ionisation der Silanolgruppen zu  $\text{SiO}^-$ ) und den Kationen der IL,  $[\text{C}_8\text{mim}]^+$  erklärt werden könnte (Abbildung 3). Galvanostatische Messungen belegten eine exzellente elektrochemische Leistungsfähigkeit (reversible Kapazität 1380  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$  bei 200  $\text{mA g}^{-1}$ ), Zykлизierbarkeit und Fähigkeit zu schneller Entladung (bis zu 4  $\text{A g}^{-1}$ ). Dies wurde der Synergie von ultrafeinen Si-Nanokristallen und mesoporöser N-dotierter Kohlenstoffmatrix zugeschrieben. Von den zinnbasierten Li-Speicherverbindungen wurde Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) als der erfolgversprechendste Kandidat dargestellt.  $\text{SnO}_2$  wird zuerst irreversibel gemäß Gleichung (1) zu Zinn ( $\text{Sn}^0$ ) umgewandelt. Anschließend könnte die in situ generierte Zinnphase gemäß der Li-Sn-Legierungs-/Entmischungsreaktion, die in Gleichung (2) gezeigt ist, bis zu 4.4 Li pro Sn ein- und auslagern.



Wie bei anderen Legierungsmaterialien auch wird die praktische Anwendung jedoch stark durch die enorme Volumenänderung während des Entladens und Ladens beeinträchtigt. Wieder einmal zeigten ionische Flüssigkeiten ihren äußerst vorteilhaften Einfluss bei der Herstellung von  $\text{SnO}_2$ /Graphen-Kompositelektroden mit verbesserten elektrochemischen Leistungen.  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikel, die einzeln dispergiert auf der Oberfläche von reduziertem Graphenoxid vorlagen, wurden mithilfe einer Ultraschall-unterstützten Redoxreaktion von  $\text{Sn}^{2+}$  mit Graphenoxid in einer auf Cholinchlorid/Ethylenglycol basierenden Pseudo-IL unter Umgebungsbedingungen hergestellt.<sup>[19]</sup> Cholinchlorid geht über seine Chloridfunktion starke Wasserstoffbrücken mit Ethylenglycol ein, wodurch eine homogene Flüssigkeit mit einem



**Abbildung 3.** Synthese verschiedener C/Si-Komposite. a) Synthese von aus Glucose (Glu) abgeleiteten C/Si-Nanokompositen (Glu-C-Si) mit Glu als Kohlenstoffvorstufe; b) Synthese von IL-abgeleiteten, hohlen C/Si-Nanokompositkugeln (IL-C-Si-HS) unter Verwendung der IL als Kohlenstoff- und Stickstoffvorstufe; c) Synthese von mesoporösen C/Si-Nanokompositen (IL-C-Si-MS) mit PEI-SiO<sub>2</sub> als Siliciumvorstufe. CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid, TEOS = Tetraethylorthosilicat.

signifikant herabgesetzten Schmelzpunkt gegenüber denjenigen der einzelnen Lösungsmittel entsteht. SnO<sub>2</sub>/Graphen-Nanokomposite zeigten zufriedenstellende Zyklenstabilität von 535 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> bei 100 mA g<sup>-1</sup> nach 50 Zyklen als Anodenmaterial für LIBs, womit sie einfachen SnO<sub>2</sub>-Nanokristallen deutlich überlegen sind. Die Verbesserung der Zyklenstabilität des SnO<sub>2</sub>/Graphen-Nanokomposites gegenüber denjenigen der einfachen SnO<sub>2</sub>-Nanopartikel ist dem Puffereffekt der Graphenschichten geschuldet, die die Volumenexpansion/-kontraktion der Sn-Nanokristalle während der Legierung/Entmischung aufheben.

In den letzten Jahren zogen dreidimensional geordnete makroporöse (3-dimensionally ordered macroporous, 3DOM) Filme mit inverser Opalstruktur viel Aufmerksamkeit als elektrochemisch aktive Materialien auf sich, weil sie etliche nützliche Eigenschaften aufweisen, wie bikontinuierliche Netzwerke, weite zugängliche Fläche, kurze Diffusionslängen und schneller Elektrolyttransport innerhalb der porösen Struktur, was sowohl die Entladestromfestigkeit als auch das Zyklisierungsverhalten der Elektrodenmaterialien verbessert. Für die Fabrikation von 3DOM-Germaniumfilmen wurde chemische Dampfabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) auf kolloidalen Siliciumdioxid-Kristalltemplate intensiv untersucht, weil die erhaltenen Filme vielversprechende Batterieleistungen zeigen. Aufgrund der Reaktion von Ge mit dem SiO<sub>2</sub>-Templat bei einer CVD-

Temperatur von über 300°C wurden allerdings unausweichlich inaktives Li<sub>2</sub>O und hohles Ge anstelle einer inversen Opalstruktur gebildet. Darüber hinaus wird die Elektroabscheidung von Ge in wässrigen und organischen Lösungsmitteln (z.B. Poly(ethylenglycol)) oder konventionellen geschmolzenen Salzen durch Wasserstoffbildung, geringe Stromeffizienz und hohe Energiekosten verhindert. Endres et al.<sup>[20]</sup> berichteten über die direkte Elektroabscheidung von 3DOM-Ge bei Raumtemperatur aus ILs.<sup>[21]</sup> Dieser Ansatz, durchgeführt in [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], brachte verschiedene Vorteile mit sich, wie die Verwendung von Polystyrol (PS) anstelle von Siliciumdioxidtemplaten, wodurch Ge-Oxidation verhindert wird, und führt zu hoch geordneten makroporösen Strukturen von nanokristallinem Germanium, die eine hohe elektrochemische Leistungsfähigkeit zur Folge haben. Die IL-basierten 3DOM-Ge-Filme zeigten eine reversible Kapazität von 1024 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> im ersten Zyklus und behielten ca. 844 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> nach 50 Zyklen bei 0.2 C. Im Unterschied dazu wurde berichtet, dass Ge-Nanofilme nur ungefähr 611 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> für dieselbe Zyklenzahl liefern. Der mithilfe IL-unterstützter Abscheidung erhaltene 3DOM-Film hat eine Vielzahl von Vorteilen, z.B. stellt er genügend freies Volumen zur Verfügung, um die Belastung durch Germaniumexpansion/-kontraktion auszugleichen, und bietet vielfältige Wege für Elektronen und Ionen an. Darüber hinaus federt das verfügbare freie Volumen die Rissbildung ab, die durch das

kontinuierliche SEI-Wachstum (SEI = solid electrolyte interphase) während der Zykлизierung ausgelöst werden könnte.

Die Kapazitätsbeschränkungen der gegenwärtigen LIB-Elektroden können vermieden werden, wenn Aktivmaterialien verwendet werden, die mehr als ein Li pro 3d-Metall reversibel einbauen können. Metalloxide, -fluoride, -oxyfluoride, -sulfide, -nitride und -phosphide zeigten große Lithiumkapazitäten infolge von Konversionsprozessen, die das Metall und  $\text{LiO}_2$  bilden. Diese Prozesse weisen jedoch allgemein eine markante Spannungshysterese zwischen Lade- und Entladevorgang auf, die Einschränkungen sowohl bei der Energieeffizienz als auch bei der Leistungsfähigkeit mit sich bringt.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist eines der vorteilhaftesten Materialien wegen seiner hohen spezifischen Kapazität (theoretisch  $1007 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ), natürlichen Häufigkeit, geringen Kosten und Umweltverträglichkeit. Die Probleme traditioneller Synthesewege zur Fabrikation von Konversionsmaterialien, wie die Notwendigkeit der Auswahl der richtigen Lösungsmittel und Kalzinierungstemperaturen sowie des vollständigen Entfernen der formgebenden Ionen ebenso wie ihre zeit- und energieintensive Natur, waren ein Antrieb, leichtere und umweltfreundlichere Synthesewege zu finden. Diesbezüglich stellten sich ILs und IL-unterstützte Methoden als besonders geeignet heraus, um die erwähnten Schwierigkeiten zu verringern. Lian et al.,<sup>[22]</sup> Xu et al.,<sup>[23]</sup> Ma et al.<sup>[24]</sup> sowie Coa und Zhu<sup>[25]</sup> synthetisierten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit kontrollierbarer Form unter Verwendung von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{FeCl}_4]$ ,  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{I}]$  bzw.  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4^-]$ . Hämatit verschiedener künstlicher Morphologien, wie Nanopartikel, mesoporöse hohle Mikrokugeln und Mikrowürfel, wurde mithilfe IL-unterstützter Hydrothermalmethoden erhalten.<sup>[22]</sup>  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  spielt eine wesentliche Rolle für die Morphologie des Eisenoxids, weil es die Oberflächenspannung verringert, wodurch eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit und dadurch die Bildung sehr kleiner Partikel erzielt werden. Ferner löst eine Erhöhung der Menge an  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$  morphologische Änderungen, z.B. von monodispersierten Nanopartikeln zu Überstrukturen (d.h. mesoporösen hohlen Mikrokugeln und -würfeln), aufgrund von Ostwald-Reifung aus. Die Bildung einzigartiger, selbstorganisierter Nanostrukturen durch IL-unterstützte

Methoden wurde als Ergebnis des ausgedehnten Wasserstoffbrücken-co- $\pi$ - $\pi$ -Stapel-Mechanismus erklärt. Trotz der wissenschaftlichen und technischen Bedeutung verhinderten geringe Elektronenleitfähigkeit, hohe Tendenz zur Agglomeration und schlechte Zyklenbeständigkeit wegen der großen Volumenänderung während des Lade-/Entladevorgangs die praktische Anwendung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in seiner Volumenform.

Balach et al.<sup>[26]</sup> präparierten kürzlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel, die in porösen, N-dotierten, hohlen Kohlenstoffkugeln (NHCSs) eingeschlossen sind, durch das Auftragen einer dünnen Schicht aus polymerer ionischer Flüssigkeit (PIL) als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle. Die solchermaßen hergestellten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -NHCS-Nanokomposite zeigten bei der Verwendung als Anodenmaterial eine hohe reversible Kapazität von  $1120 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  bei einer Stromstärke von  $100 \text{ mA g}^{-1}$  mit einer Coulomb-Effizienz von 98 % bei einer Stromstärke von  $500 \text{ mA g}^{-1}$  nach 65 Zyklen. Die verbesserte Leistungsfähigkeit wurde der Fähigkeit der dünnen dreidimensionalen Kohlenstoffschicht zugeschrieben, schnelle Elektronentransportwege aufzubauen und zugleich als physikalischer Puffer für die Volumenänderung der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel während des Lade-/Entladevorgangs zu wirken. In einer anderen Arbeit berichteten Park et al.<sup>[27]</sup> über die In-situ- und direkte Abscheidung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln auf  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4^-]$ -funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 4). Der bindemittelfreie, freistehende Film von IL-CNT/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigte bis zu  $413 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  Entladekapazität mit einer Coulomb-Effizienz von 98 % und einer Kapazitätserhaltung von 67 % nach 50 Lade-/Entladzyklen. Die IL spielte eine Rolle als CNT-Dispergierer, verbesserte die CNT-Produktion und stellte einen günstigen Grenzschichtenkontakt zwischen CNT und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zur Verfügung. Zusätzlich zu den oben erwähnten elektrochemisch aktiven Materialien wurde hinsichtlich der Verwendung von ILs über die Synthesen von Ni-P-Legierungen,<sup>[28, 29]</sup> dünnen Si-Filmen,<sup>[30]</sup>  $\text{MoO}_2$ -Nanoblättern,<sup>[31]</sup> Sb-dotiertem  $\text{SnO}_2$ ,<sup>[32]</sup> mesoporösem Rutil- $\text{TiO}_2$ ,<sup>[33]</sup> IL-abgeleitetem, N-dotiertem, Kohlenstoff-beschichtetem  $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{12}$ ,  $\text{M}_2\text{S}_3$  ( $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ )<sup>[34]</sup> und einigen weiteren Anodenmaterialien berichtet.

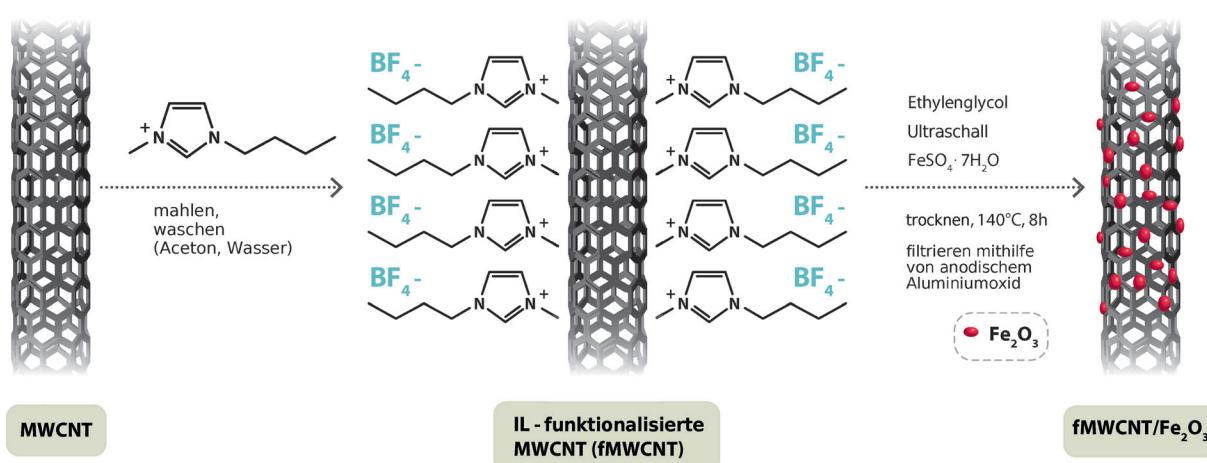


Abbildung 4. Synthese von IL-funktionalisierten, mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanokompositmaterialien.

Fazit: Innovative IL-unterstützte Synthesemethoden eröffnen eine Vielzahl von Möglichkeiten für die Entwicklung vielfältiger Anodenmaterialien für LIBs.

### 2.1.1.2. Kathodenmaterialien

Inspiriert von den wegweisenden Arbeiten von Recham et al.<sup>[35–37]</sup> erhalten seit kurzem Ionothermalmethoden große Aufmerksamkeit als neue, nachhaltige Verfahren für die Herstellung von Kathodenmaterialien mit fortschrittlichen Eigenschaften. Tarascon und Mitarbeiter lieferten einen Machbarkeitsnachweis unter Verwendung von Eisenoxalat ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  als Eisen-, Lithium- und Phosphatquelle sowie von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  als Reaktionsmedium. Das einphasige  $\text{LiFePO}_4$  wurde durch Erhitzung der Suspension bei niedriger Temperatur (bis zu 250 °C) erhalten und zeigte moderate elektrochemische Leistungsfähigkeit. Angesichts solch positiver Resultate wurden zahlreiche Studien durchgeführt, die verschiedene ILs als Reaktionsmedien für die Synthese zahlreicher elektrochemisch aktiver Kathodenmaterialien nutzten.<sup>[37,38]</sup> Ionierte Flüssigkeiten, die in den ersten Machbarkeitsstudien verwendet wurden, zeigten einen starken Einfluss auf die  $\text{LiFePO}_4$ -Kristallisations-/Wachstumsgeschwindigkeit und verhielten sich zugleich strukturbestimmend. Eine Vielzahl an ILs wurde in Bezug auf die Veränderung der anionischen Komponente [z.B.  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  und  $\text{Cl}^-$ ], des kationischen Zentrums (Pyrrolidinium, Imidazolium und Pyridinium) und der Länge der Kohlenstoffkette (C2–C8) am Imidazoliumkation

unter besonderer Berücksichtigung der resultierenden physikalisch-chemischen IL-Eigenschaften intensiv untersucht.

Zum Beispiel wurden nadelförmige (entlang [010])  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel durch Veränderung der Polarität des Mediums – des  $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ -Kations mit angehängten polaren Nitrilgruppen – erhalten. Dagegen wurden plättchenartige (entlang der [020]-Richtung) Partikel in Gegenwart weniger polarer ILs mit längeren aliphatischen Ketten (z.B.  $[\text{C}_{18}\text{mim}]^+$ -Kation) gefunden. Erklärt wurde der Erhalt zweier Morphologien durch die konkurrierenden Oberflächenenergien, die wiederum mit der Art der IL, ihrem Lösungsvermögen, ihrer Polarität und ihrer Neigung zur spezifischen Adsorption auf Oberflächen zusammenhängen. Die durch die IL bewirkte Polarität des Reaktionsmediums und ihre Lösungseigenschaften beeinflussen die Minimierung der Oberflächenenergie des Systems und dadurch das Kristallwachstum. Das erworbene  $\text{LiFePO}_4$  erwies sich als elektrochemisch aktiv, mit einer spezifischen Kapazität von 150 mAh<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> bei 15 mA g<sup>-1</sup> ohne jegliche Kohlenstoffbeschichtung. Weitere Arbeiten belegten, dass die Ionothermalsynthese über  $\text{LiFePO}_4$  hinaus auch auf andere bekannte anorganische Kathodenmaterialien durch einfache Abänderung der Art der 3d-Metallvorstufe unter Beibehaltung der IL und der Versuchsbedingungen ausgedehnt werden kann (Tabelle 2). Die Methode wurde für die Synthese von Kathodenmaterialien, die vom Olivin-Typ ( $\text{LiMPO}_4$ , M = Mn, Co und Ni)<sup>[37,39]</sup> abgeleitet sind, und anderen Elektrodenmaterialien angewendet, darunter: 1)  $\text{SiO}_4^{4-}$  anstelle von  $\text{PO}_4^{3-}$  (z.B.  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ),<sup>[40,41]</sup> der Einbau von  $\text{F}^-$  2) in

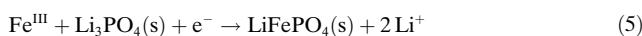
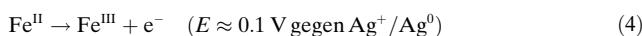
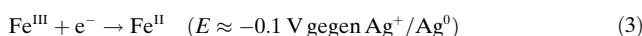
**Tabelle 2:** In ILs synthetisierte Kathodenmaterialien zusammen mit der Art der Vorstufe, den eingesetzten ILs und den Versuchsbedingungen.

Kathodenmaterial	Vorstufe	IL	$T_{\text{Reaktion}}$ [°C]	Partikelgröße	Lit.
$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	250	150–300 nm	[35]
	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{FeCl}_2$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	275	500 nm	[52]
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiOH}$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	240	200 nm	[53]
$\text{LiMnPO}_4$	$\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	250	100–400 nm	[39, 54]
$\text{LiMPO}_4$ , (M = Ni, Co)	$\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	250	800–1000 nm	[37–39]
$\text{LiFePO}_4\text{F}$	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{FeF}_3$	Triflat	260	< 50 nm	[43–45]
$\text{LiTiPO}_4\text{F}$	$\text{Li}_3\text{PO}_4$ , $\text{TiF}_3$	$\text{C}_2\text{-OH}$	260	< 50 nm	[43–45]
$\text{LiFeSO}_4\text{F}$	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiF}$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	280	600–1200 nm	[42]
$\text{LiMnSO}_4\text{F}$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiF}$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	280	600–1200 nm	[42]
$\text{FeF}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	< 50	10 nm	[46]
	$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	250	10 nm	[49]
$\text{FeF}_3/\text{Graphenhybrid}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , natürliche Graphitflocken, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	80	–	[48]
$\text{Nanodraht-FeF}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , SWCNTs, <sup>[a]</sup> $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	80	10 nm	[47]
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ , $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$ , $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$	200	0.2–1 $\mu\text{m}$	[60]
	$\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$[\text{Pyr}_{14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	–	50 nm	[58]
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiCH}_3\text{COO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , TEOS	$[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ , $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	–	50–80 nm	[40]
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Br}]$	–	700 nm	[51]

[a] SWCNT = einwandige Kohlenstoffnanoröhren.

$\text{SO}_4^{2-}$  (z.B.  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiMnSO}_4\text{F}$ )<sup>[42]</sup> und 3) in  $\text{PO}_4^{3-}$  als gemischtes anionisches Gitter (z.B.  $\text{LiFePO}_4\text{F}$ ,  $\text{LiTiPO}_4\text{F}$ ),<sup>[43–45]</sup> 4) Konversionskathodenmaterialien (z.B.  $\text{FeF}_3$ ),<sup>[46–49]</sup> 5) andere Batteriezusammensetzungen, z.B. der Einsatz von  $\text{Na}^+$  statt  $\text{Li}^+$  als Gastionen (z.B.  $\text{NaMPO}_4\text{F}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ )<sup>[55,50]</sup> und 6) Oxide wie  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ .<sup>[51]</sup>

Angespornt von den zuvor beschriebenen Entdeckungen stellten Chen et al.<sup>[52,53]</sup>  $\text{LiFePO}_4$  über eine elektrochemische Methode unter Verwendung von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  als Elektrolytbad, das  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  enthielt, bei 275 °C her. Die  $\text{LiFePO}_4$ -Bildung erfolgt über zwei Stufen, was durch die Gegenwart von zwei Redoxpeaks bei  $E = -0.1$  V gegen  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  [Gl. (3)] und  $E = 0.1$  V gegen  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  [Gl. (4)] belegt wird. Die daraus folgende Gesamtreaktion ist in Gleichung (5) beschrieben. Zudem wurde ein leistungsstarkes  $\text{LiFePO}_4$ -Material mit Nanostäbchenstruktur unter Nutzung des synergistischen Effekts von ILs und Tensidmolekülen hergestellt.<sup>[53]</sup>



Barpanda et al. synthetisierten  $\text{LiMnPO}_4$  unter Verwendung einer Vielzahl an ILs als Reaktionsmedien bei 220–250 °C unter Normaldruck.<sup>[54]</sup> Die Größe und Gestalt von  $\text{LiMnPO}_4$  konnten durch Veränderung der Art des IL-Mediums eingestellt werden. Die Einführung von OH-Gruppen in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  verbesserte die Löslichkeit der Vorstufe deutlich, senkte die Reaktionstemperatur von 250 auf 220 °C und führte zur Bildung von 200–400 nm großen  $\text{LiMnPO}_4$ -Partikeln. Wurde dagegen das  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ -Anion durch das kleinere und thermisch stabilere Triflatanion ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) ersetzt, ergab sich ein viel leichteres Kornwachstum, wodurch etwas größere (300–700 nm) Partikel gebildet wurden.

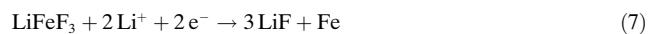
Darüber hinaus verstärkt die Verlängerung der Alkylkette die Mikrophasentrennung (Kette/Ring), verursacht schnellere Reaktionen und führt letztlich zu einer Erhöhung der Partikelgröße von 3–4 µm (für  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ ) auf 50 µm (für  $\text{C}_{18}$ ). Nach Kohlenstoffbeschichtung lieferte das IL-synthetisierte  $\text{LiMnPO}_4$  eine Entladekapazität von beinahe 100  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$  (bei C/20) bei einer Spannung von 4.1 V mit hervorragender Reversibilität.

Die Erhöhung der Betriebsspannung des Kathodenmaterials ist eine Möglichkeit, die Energiedichte moderner LIBs zu erhöhen. Dies könnte einfach durch eine Kombination des induktiven Effekts der  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe und der hohen Elektronegativität des  $\text{F}^-$ -Anions unter Bildung von Fluorophosphaten erreicht werden. Elektrochemisch aktives  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  konnte aus einer Tavoritphase kristallisiert werden.<sup>[45]</sup> Dieses Material enthält dreidimensionale Kanäle, die die  $\text{Li}^+$ -Ionenwanderung begünstigen und so zu höheren Elektronen- und Ionenleitfähigkeiten sowie einer etwas höheren Spannung als  $\text{LiFePO}_4$  führen. Wegen seiner vergleichsweise niedrigen Zersetzungstemperatur (ca. 375 °C) und seiner Instabilität in Wasser hatte  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  nie über keramische Prozesse oder in wässriger Umgebung hergestellt werden können.<sup>[55]</sup>

Die vielversprechende elektrochemische Leistung von derartig hergestelltem  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  beträgt 140  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$  reversible Kapazität (sehr nahe der theoretischen Kapazität von 151  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) bei einer Stromstärke von 15  $\text{mA g}^{-1}$  (das  $\text{Fe}^{2+/\beta+}$ -Redoxpotential liegt bei 3.6 V) ohne Partikelzerfall oder Kohlenstoffbeschichtung. Die höhere Ionenleitfähigkeit von  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  (ca.  $4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ) gegenüber der von  $\text{LiFePO}_4$  (ca.  $2 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ) lässt auf einen viel höheren Lithium-Diffusionskoeffizienten in  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  schließen. Dies erklärt, warum im Unterschied zu  $\text{LiFePO}_4$  hohe Entladestromfestigkeiten für die Li-Ein-/Auslagerung in  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  ohne die Notwendigkeit für nanoskalige Partikel erreichbar sind.

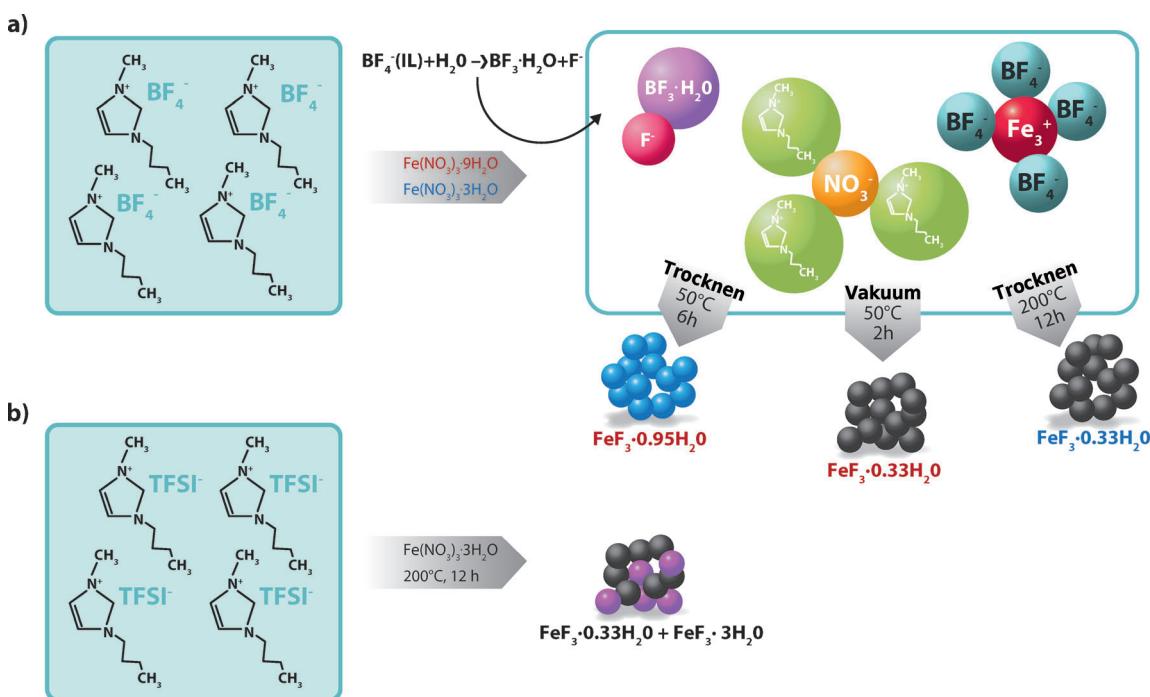
Der Synthesevorschrift für  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$  folgend wurde elektrochemisch aktives  $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{SO}_4\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ) des Triplittyps in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  erhalten.<sup>[44,55]</sup> Die ausgedehnten, kantenverknüpften Ketten der  $\text{MO}_4\text{F}_2$ -Oktaeder in der Triplitt-Struktur erhöhen das  $\text{Fe}^{2+/\beta+}$ -Redoxpotential auf 3.9 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , was um ca. 0.3 V höher liegt als das von Tavorit (eckenverbundene Ketten), und machen es zu einem Kathodenmaterial mit hoher Energiedichte. Zusätzlich zum Gewinn durch das höher liegende  $\text{Fe}^{2+/\beta+}$ -Redoxpaar (ca. 0.45 V mehr als in  $\text{LiFePO}_4$ ) ist das neu entdeckte Triplittphasen-Kathodenmaterial in der Lage, eine Kapazität von ungefähr 125  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$  mit einer viel kleineren Volumenänderung (ca. 0.6 %) während der Ein- und Auslagerung von Lithium als im Fall von  $\text{LiFePO}_4$  (ca. 7 %) und  $\text{LiFePO}_4\text{F}$  (ca. 10 %) zu liefern. Leider ist die  $\text{Li}^+$ -Diffusion in den ununterscheidbaren Fe/Li-Stellen relativ langsam, was die erreichbare Leistung begrenzt.

Auf der Suche nach Kathodenmaterialien mit hoher Kapazität weckte  $\text{FeF}_3$  großes Interesse als elektrochemisch aktives Material der nächsten Generation wegen seiner hohen spezifischen Kapazität, die 237  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$  [ $1\text{e}^-$ -Transfer, Gl. (6)] übersteigt und signifikant höher als jene von  $\text{LiFePO}_4$  (170  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) ist.<sup>[46,49]</sup> Eine sogar noch höhere theoretische Kapazität von 712  $\text{mA h}^{-1}\text{g}^{-1}$  könnte von der Konversionsreaktion bereitgestellt werden, in der  $\text{FeF}_3$  zu einem Fe- und LiF-Komposit reduziert wird [Gl. (7)].



Angeregt von der gelungenen Kohlenstoff-freien Herstellung eines Hochleistungs- $\text{LiFePO}_4\text{F}$ -Materials synthetisierten Li et al.<sup>[46]</sup> ein nanostrukturiertes Eisenfluorid ( $\text{FeF}_3$ ) mit  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  als Reaktionsmedium und Fluorquelle und Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) als Eisenvorstufe, wie in Abbildung 5 gezeigt. Gegenüber Ansätzen auf Basis mechanischer Kugelmühlen und wässriger Chemie weist die IL-unterstützte Synthese von  $\text{FeF}_3$  einige Vorteile auf, z.B.:

- 1) Man erhält wohldefinierte Nanostrukturen hoher Kristallinität bei ca. 50 °C (d.h. nahezu Raumtemperatur).
- 2) Vakuumbehandlungen, um gewünschte Mikrostrukturen, Morphologien und Kristallisationsgrade zu erreichen, sind möglich.



**Abbildung 5.** Übersicht über die Synthese von wasserhaltigen Eisenfluoriden a) aus  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und b) aus  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TFSI}]$  und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als Vorstufen.  $\text{TFSI} = (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ .

- 3) Eine umweltverträgliche Fluoridionenquelle mit höherer Anwendungssicherheit ist verfügbar.
- 4) Das Partikelwachstum und die Agglomeration lassen sich beeinflussen, wodurch monodispersierte Nanokristalle gebildet werden können.
- 5) Eine bessere Reproduzierbarkeit als Ergebnis von weniger Reagentien und stärker kontrollierten Reaktionsumgebungen ist sichergestellt.

Die chemische Umgebung, Temperatur und Art der IL spielen eine entscheidende Rolle für die Qualität des Endprodukts.<sup>[49]</sup> Einer der Herstellungsschritte zu  $\text{FeF}_3$  umfasst die Freisetzung von  $\text{F}^-$ -Ionen durch Hydrolyse des IL-Anions ( $\text{BF}_4^-$ ) und den strukturbestimmenden Effekt der IL. Die Verwendung des hydrophoben  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  anstatt des hydrophilen  $\text{BF}_4^-$  führt zu einer unvollständigen Umsetzung, was durch die Koexistenz des Zielprodukts ( $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ ) und von nicht umgesetztem  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  angezeigt wird (Abbildung 5).

Leistungsstarkes, CNT-verbundenes Eisenfluorid<sup>[47]</sup> wurde unter Verwendung von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ , das als Vorstufe, Dispergierer und Bindemittel fungiert, hergestellt. Analog dazu wurden Eisenfluorid/Graphenblättchen-Hybridnanostrukturen<sup>[48]</sup> mithilfe derselben IL synthetisiert.

Unter den vielversprechenden  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ -Kathodenmaterialien ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}$ ) mit NASICON-Struktur (NASICON = sodium (Na) super ionic conductor;  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  mit  $0 < x < 3$ ) ist  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (LVP) von besonderem Interesse, weil es theoretisch drei  $\text{Li}^+$ -Ionen pro Formeleinheit innerhalb eines Potentialbereichs von 3.0 bis 4.3 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  austauschen kann und somit eine maximale Entladekapazität von  $197 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  erreicht.<sup>[56–58]</sup> Monoklines  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  hat jedoch eine geringe intrinsische

Elektronenleitfähigkeit ( $2.4 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur, und somit sind Anwendungen ausgeschlossen, bei denen Entladestromfestigkeit eine Grundvoraussetzung ist. Unter den vielfältigen aktuellen Verfahren zur LVP-Produktion bietet die Ionothermalsynthese in IL-Medien neue Möglichkeiten, das Potential des Materials voll auszuschöpfen. Li et al.<sup>[59]</sup> synthetisierten jüngst ein sehr leistungsstarkes, nanostrukturiertes  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  in Gegenwart von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$ ,  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  als Reaktionsmedien und strukturdirigierende Mittel. Die Größe und Form der Partikel hingen stark von der verwendeten IL ab. Während in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  ein Material mit 0.2- $\mu\text{m}$ -Partikeln unregelmäßiger Form erhalten wurde, wurden in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$  kleinere Partikel mit einheitlicher Größenverteilung erzielt. Die Unterschiede in den Partikelgrößen wurden mit Variationen in der Oberflächenspannung erklärt: Je größer die Oberflächenspannung der gewählten IL ist, desto höher sind die Gibbs-Oberflächenenergie und damit die Größe der erhaltenen Kristalle.

Im Spannungsbereich 3.0–4.3 V lieferte das in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OTf}]$  erhaltene  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -Kompositmaterial nach 50 Zyklen Entladekapazitäten von 131.7 bzw.  $113.7 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  bei einem Lade-/Entladestrom von 3.94 bzw.  $19.7 \text{ A g}^{-1}$ . Die bemerkenswerte elektrochemische Leistungsfähigkeit wurde der Bildung von ultrafeinem, gleichmäßigem  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  mit geringer Agglomeration sowie verbesserter Ionendiffusion und Elektronenleitfähigkeit zugeschrieben. Kürzlich berichteten Balducci et al.<sup>[58]</sup> über die IL-unterstützte Synthese von nanostrukturierten, Kohlenstoff-beschichteten  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Partikeln über eine sorgfältige Auswahl von hochviskosen und thermisch stabilen ILs,  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$  und  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , die sowohl als Lö-

sungsmittel wie auch als Kohlenstoffvorstufe während der Sol-Gel-Synthese fungieren. Die Nanostruktur verkürzt die Diffusionswege und maximiert zugleich die Kontaktfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten und führt so zu einer verbesserten Li<sup>+</sup>-Diffusion. Bei Stromstärken bis 7.88 A g<sup>-1</sup> lieferte das hergestellte Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr]-[Tf<sub>2</sub>N]-Elektrodenmaterial eine reversible Kapazität von nahezu 100 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> und behielt 99 % der Anfangskapazität sogar nach 100 Zyklen bei Stromstärken von über 10 A g<sup>-1</sup>. Dies zeigt die Eignung von IL-unterstützten Sol-Gel-Synthesemethoden, um eine herausragende Entladestromfestigkeit und Zyklustabilität zu erzielen, und unterstreicht die Tauglichkeit von Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als Kathodenmaterial für Hochleistungsanwendungen.

Einer der Ansätze zur Erhöhung der Kapazität von Kathodenmaterialien röhrt von der Entwicklung von Materialien her, die mehr als ein Elektron pro Übergangsmetall reversibel austauschen können. Orthosilicate (Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>; M = Fe, Mn, Co, Ni) könnten das ideale Gerüst bieten, weil die SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Gruppen dem 3d-Übergangsmetall theoretisch ermöglichen, seinen Valenzzustand zwischen +2 und +4 zu wechseln und so zwei Lithiumionen pro Formeleinheit einzulagern. Unter den Orthosilicaten ist Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> vielversprechender als z. B. Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>, weil der höchste Oxidationszustand von Mn (+4) leichter zugänglich ist als jener von Fe. Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>, bei dem zwei Li<sup>+</sup>-Ionen ein-/ausgelagert werden können, hat eine theoretische Kapazität von 333 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> basierend auf dem Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>-Redoxpaar.<sup>[50]</sup>

Obwohl die Anwendung zahlreicher Methoden zur Umgehung der geringen Leitfähigkeit und Strukturinstabilität des vollständig Li-freien Materials (Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>) bereits zu merklichen Fortschritten führte, ist seine Leistung immer noch unzureichend für reale Batterieanwendungen. Die Ionothermalysynthese ermöglicht seit kurzem die Herstellung von einheitlich verteiltem Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> mit [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] und [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] als Reaktionsmedien, wobei die zweite IL dem resultierenden Kathodenmaterial eine bessere Leistungsfähigkeit verleiht.<sup>[40]</sup> Ein Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C-Kompositkathodenmaterial aus [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] bietet eine kleinere Partikelgröße und günstigere elektrochemische Eigenschaften als das aus [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] erhaltene Produkt, z. B. hohe Entladestromfestigkeit und Zyklisierungsstabilität mit einer maximalen Entladekapazität von 218.2 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> und einer reversiblen Kapazität von 175.7 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> im 50. Zyklus. Die Unterschiede könnten mit der höheren Viskosität und niedrigeren Oberflächenspannung von [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] erklärt werden, in dem die Gegenwart der längeren Alkylkette des Kations einen schnelleren Kristallisierungsprozess und damit kleinere Nanokristalle bewirkt. Die herausragende Leistung des erhaltenen Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>/C wird primär der Rolle der IL zugeschrieben, mit deren Hilfe eine gleichmäßige Verteilung der kleinen Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>-Partikel in Kombination mit einer äußerst effektiven Kohlenstoffbeschichtung, die die elektronische Gesamtleitfähigkeit verbessert, erreicht wird.

Zusammenfassend bieten IL-unterstützte Ionothermalysthesen besondere Eigenschaften, die nicht mit anderen hochsiedenden molekularen Lösungsmitteln erzielt werden könnten. Modifizierungen der Strukturen und Polaritäten der

ILs ermöglichen eine bessere Kontrolle der Eigenschaften des Endmaterials, wie der Partikelgröße und -form, Struktur und elektrochemischen Leistungsfähigkeit. Die geringe Oberflächenspannung der ILs resultiert beispielsweise in hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten und damit kleineren Partikelgrößen. ILs wirken auch als elektronische und sterische Stabilisatoren und führen zur Entwicklung neuer Materialien, die sonst wegen ihrer Instabilität nicht in molekularen Lösungsmitteln synthetisiert werden konnten. Ein Alleinstellungsmerkmal von ILs ist, dass sie zugleich als Lösungsmittel, als Ausgangsmaterial und als Templat bei der Synthese maßgeschneiderter anorganischer Materialien fungieren können.

## 2.1.2. Keramische Elektrolyte

Im Hinblick auf die Sicherheitsprobleme großformatiger LIBs könnte der Ersatz von modernen flüssigen organischen Elektrolyten durch feste Elektrolyte neue Möglichkeiten für die Herstellung von Li-Ionen-Batterien mit hoher Energie und sicherem Zelldesign eröffnen. Zwar ist die Suche nach guten Feststoffelektrolyten ein wichtiges Ziel, jedoch haben die wenigen derzeitigen Kandidaten entweder ein enges elektrochemisches Stabilitätsfenster oder eine zu geringe Ionenleitfähigkeit, was ihrer praktischen Anwendungen im Wege steht. Bestärkt durch die Entdeckung von Alkalimetallfluorosulfaten (AMSO<sub>4</sub>F) – die über Isothermalsynthese gewonnene NaMSO<sub>4</sub>F-Phase weist z. B. eine Leitfähigkeit von ca. 10<sup>-7</sup> S cm<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur auf – erforschten Barpanda et al.<sup>[60]</sup> andere Fluorosulfat-basierte Feststoffelektrolytmaterialien mit höherer intrinsischer Leitfähigkeit. Die IL-basierte Syntheseroute wurde wegen ihrer erwiesenen Nützlichkeit bei der Synthese vielfältiger Elektrodenmaterialien für die Suche nach weiteren Mitgliedern der Fluorosulfatgruppe genutzt, um neue keramische Elektrolytmaterialien zu entwickeln und so einen Wechsel von der Dünnschicht- zur Volumentechnologie in allen Feststoffbatterien zu ermöglichen. LiZnSO<sub>4</sub>F, ein Fluorosulfatmaterial vom LiTi-OPO<sub>4</sub>-Typ, das durch die Verwendung von [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] erhalten wurde, zeigte eine Ionenleitfähigkeit von 10<sup>-5</sup>–10<sup>-7</sup> S cm<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur in gepressten Pelletproben, was vier Größenordnungen höher ist als für den IL-freien LiZnSO<sub>4</sub>F-Elektrolyt (10<sup>-11</sup> S cm<sup>-1</sup>). Das neue Material hatte zudem ein elektrochemisches Stabilitätsfenster von 0–5 V (gegen Li<sup>+</sup>/Li).<sup>[60]</sup> Es wurde vorgeschlagen, dass der Zuwachs an Ionenleitfähigkeit darauf zurückgeht, dass die LiZnSO<sub>4</sub>F-Körner durch eine Schicht der IL, die ein passendes Perkolationsnetzwerk für Ionenleitfähigkeit anbietet, eingekapselt werden. Es wurde jedoch gefunden, dass das  $\log(\sigma) = f(1/T)$ -Diagramm für LiZnSO<sub>4</sub>F einwandfrei dem Arrhenius-Gesetz folgt, was die Frage nach der Rolle der IL, deren Beitrag dem Vogel-Fulcher-Tamman-(VFT)-Modell unterliegen sollte, aufwirft. Dementsprechend könnte die Zunahme der Ionenleitfähigkeit der LiZnSO<sub>4</sub>F-IL-Probe am ehesten mit der Li-haltigen IL-Schicht auf der Oberfläche der LiZnSO<sub>4</sub>F-Partikel verbunden sein. Barpanda und Mitarbeiter versuchten, den Mechanismus des Zuwachses an Ionenleitfähigkeit für das IL-hergestellte LiZnSO<sub>4</sub>F aufzuklären. Die Gegenwart einer dünnen IL-Schicht auf der LiZnSO<sub>4</sub>F-Oberfläche ver-

ursachte die Bildung eines mit etwas Li angereicherten Keramik-IL-Komposit, das zur Verbesserung der Leitfähigkeit beitragen soll.<sup>[61]</sup> Um die breite Anwendbarkeit der durch IL-Beschichtung bewirkten Leitfähigkeitsverbesserung sowie deren Kristallstruktur-unabhängige Natur zu bestätigen, wurde die Methode auch auf andere, nicht isostrukturelle Mitglieder der Li-Metallfluorosulfat-Familie, wie LiMSO<sub>4</sub>F (M=Co, Mn), ausgeweitet. Folglich kann die IL-Beschichtung als alternativer Prozess für die Synthese von Keramik-IL-Kompositen genutzt werden, die eine viel höhere Ionenleitfähigkeit – sehr nahe an den für Feststoffelektrolyte nötigen Vergleichswerten – aufweisen. Die Anwendung der Ionothermalsynthese zur Herstellung von Kompositelektrolyten befindet sich allerdings noch in einem frühen Stadium; dementsprechend sind noch zusätzliche Forschungen nötig, um die grundlegenden Mechanismen zu verstehen und so das Verfahren letztlich auch auf die Synthese anderer Materialien, z.B. konventioneller Oxide und Polyanion-basierter Feststoffelektrolyte, anwenden zu können.

### 2.1.3. Stromableiter

Stromableiter werden als inaktive Komponenten in der Batterie angesehen und reduzieren folglich die gravimetrische und volumetrische Energiedichte des Systems, obwohl sie als elektrische Leiter und mechanische Stütze fungieren und Wärme aus der Zelle ableiten. Konventionelle Stromableiter in LIBs sind zusammengesetzt aus flachen, zweidimensionalen (2D-)Metallfolien. Der vielversprechendste Weg, um hohe Energiedichten und Entladestromfestigkeit auf einer begrenzten Oberfläche zu bekommen, ist jedoch die Integration der Stromableiter in eine dreidimensionale (3D-)Konfiguration.<sup>[62–66]</sup> 3D-Stromableiter können grundsätzlich mehrere Vorteile anbieten, wie die Möglichkeit einer größeren Massenbeladung ohne Ablösung des Elektrodenmaterials oder verbesserte Durchdringung aufgrund der größeren Oberfläche.<sup>[67]</sup> In dieser Hinsicht hat sich die Elektroabscheidung als Methode der Wahl erwiesen, um leitende Oberflächen mit komplizierter Geometrie sogar bei tiefen Temperaturen zu beschichten und/oder zu verändern. Durch Elektroabscheidung können die Morphologien der Elektrodenmaterialien gesteuert werden, was diese Methode besonders geeignet für die Realisierung von Nanoarchitekturen macht. Zwar wurden vielfältige Materialien als Kathodenstromableiter untersucht, allerdings gilt Aluminium als das Metall der Wahl für Hochspannungsstromableiter (bis zu 4.5 V gegen Li<sup>+</sup>/Li) in LIBs wegen seines geringen Preises, der leichten Verfügbarkeit von dünnen Folien und Blechen zufriedenstellender Reinheit, der guten elektrischen Leitfähigkeit in Bezug auf Volumen und Masse sowie der Neigung, eine Passivierungsschicht zu bilden. Al kann mit einem Elektrodenpotential von +1.3 V gegen Li<sup>+</sup>/Li aber nicht aus wässrigen Medien abgeschieden werden. Der etablierte SIGAL-Prozess unter Verwendung von Alkylaluminiumverbindungen in aromatischen Lösungsmitteln birgt Gefahren wegen der leichten Brennbarkeit der verwendeten Aluminiumvorstufen und erfordert den strengen Ausschluss von Sauerstoff.<sup>[68,69]</sup> Perre et al.<sup>[63]</sup> demonstrierten kürzlich jedoch die selektive Elektroabscheidung von freistehenden nano-

strukturierten Aluminiumdrähten kontrollierter Größe durch Verwendung von nanoporösen Aluminiumoxid-Templat-membranen. Das Verfahren beruht auf der Reduktion von Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> in einem Elektrolytbad von [C<sub>2</sub>mim][Cl]/AlCl<sub>3</sub> (1:2).

Poetz und Mitarbeiter<sup>[62]</sup> konstruierten jüngst einen 3D-Stromableiter aus einem Vliespolymer, das durch chemische Reduktion mit einer dünnen Ni-Schicht sowie durch nachfolgende Elektroabscheidung mit einer Aluminiumschicht, ausgehend von [C<sub>2</sub>mim][Cl]/AlCl<sub>3</sub> (1:1.5), beschichtet ist (dabei erfährt die IL allerdings eine durch AlCl<sub>3</sub> initiierte, thermische Zersetzung unter Abspaltung der Alkylkette). Lecoeur et al.<sup>[65]</sup> berichteten von der Synthese strukturierter Al-Stromableiter auf einem Aluminiumsubstrat mithilfe einer templatfreien Methode unter Nutzung einer Vielzahl von Imidazolium-ILs, namentlich [C<sub>2</sub>mim][Cl], [C<sub>2</sub>mim]-[Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] und [C<sub>16</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], als Elektrolytbäder unter Zugabe von AlCl<sub>3</sub> als Al-Quelle. Die Art des Kations spielte eine Schlüsselrolle bei der Strukturierung der Aluminiumabscheidungen: Eine Abscheidung aus [C<sub>8</sub>mim]-[Tf<sub>2</sub>N] und [C<sub>16</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] lieferte z.B. isolierte und glatte kugelförmige Agglomerate mit einer engen Größen- und Abstandsverteilung, wenn man sie mit denen aus [C<sub>2</sub>mim]-[Tf<sub>2</sub>N] vergleicht. Kationen mit längeren Alkylketten begünstigen Abscheidungen mit kleineren oder isolierten Einheiten; d.h., Abscheidungen aus [C<sub>16</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]-Elektrolytbädern zeigten 2.3 µm große, durch 7.5 µm breite Lücken getrennte Agglomerate, wogegen das Produkt aus [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] eine breite Durchmesserverteilung (0–8 µm) und 2.1 µm breite Lücken aufweist. Zum Nachweis der vorteilhaften Eigenschaften derartig strukturierter Stromableiter für die Elektrodenkinetik wurde eine Li/LiFePO<sub>4</sub>-Zelle gebaut, die freitragendes LiFePO<sub>4</sub> auf dem mithilfe einer IL elektroabgeschiedenen Al-Stromableiter enthielt. Diese Batterie erwies sich als vielversprechend für die Kapazitäts-erhaltung, da sie im Laufe von bis zu 45 Zyklen 95 % des Anfangswerts beibehielt.

### 2.2. Metall-Luft-Batterien

Metall-Luft(O<sub>2</sub>)-Batterien, die Konversionsreaktionen nutzen, besonders Zn-O<sub>2</sub>- und Li-O<sub>2</sub>-Batterien, zählen zu den aussichtsreichsten Systemen für Anwendungen mit hohen Anforderungen an die Energiedichte.<sup>[70,71]</sup> Ein bemerkenswertes Merkmal von Metall-Luft-Batterien ist ihr offener Zellaufbau, weil diese Batterien den Sauerstoff aus der Atmosphäre als Kathodenmaterial nutzen. Um Metall-Luft-Batterien jedoch kommerziell nutzbar zu machen, müssen noch viele Probleme gelöst werden. Ein kritischer Aspekt ist die Entwicklung von hoch effizienten und billigen Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction, ORR) an der Kathode. Die elektrochemischen Reaktionen für Zn-O<sub>2</sub> in alkalischen Elektrolyten [Gl. (8)] und Li-O<sub>2</sub> in nichtwässrigen Lösungen [Gl. (9)] zeigen, dass die Kathodenreaktion eine Mehrelektronenreduktion (4 oder 2 e<sup>-</sup>) von Sauerstoff umfasst. Diese verläuft wegen der Überspannung während der Lade-/Entladereaktionen äußerst unspezifisch.



Es wird allgemein angenommen, dass effektive Katalysatoren die Entladespannung erhöhen, die Ladespannung verringern und die Zyklisierleistung verbessern könnten. ILs bieten dank ihres modularen Charakters, ihrer Fähigkeit zur elektronischen und sterischen Stabilisierung, ihrer ionischen Natur und ihrer hohen Polarisierbarkeit herausragende Möglichkeiten als Medien für die Synthese von hocheffizienten Elektrokatalysatoren, z.B. Pt-basierten elementaren, legierten und mehrmetallischen Kern-Schale-Nanopartikeln sowie Nicht-Pt-Katalysatoren (wie Oxiden und funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien mit großer Oberfläche). Unter den Oxidkatalysatoren sind vor allem Manganoxide ansprechende Kandidaten wegen ihrer hohen katalytischen Aktivität, natürlichen Häufigkeit und hohen Stabilität sowie aufgrund der geringen Kosten und Umweltbelastungen, die von Mangan verursacht werden. Die größte Hürde für die Nutzung von Manganoxiden als effizienten ORR-Katalysatoren ist ihre geringe Elektronenleitfähigkeit. Die Verwendung von Oxidnanopartikeln, die an Kohlenstoffsubstraten verankert sind, wird als ein Ansatz beschrieben, die Einschränkungen solcher Oxide abzuschwächen. Wegen ihrer chemischen Stabilität, hohen Leitfähigkeit und großen Oberfläche bieten Graphennanoblättchen eine exzellente Grundlage für die Aufnahme und das Wachstum von funktionellen Nanomaterialien hoch elektrokatalytischer Einheiten. Dabei spielt das Aufbringen von ILs auf die Oberfläche von Graphenoxid eine wichtige Rolle für die Verbesserung der elektrochemischen Aktivität der erhaltenen Hybridnanostrukturen. Kürzlich stellten Lee et al.<sup>[72]</sup> Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Nanopartikel her, die mithilfe der IL [(3-aminopropyl)mim][Br] in einem lösungsbasierten Wachstumsmechanismus in elektrisch leitfähige Graphennanoblättchen eingebettet wurden. Die Gegenwart des IL-Anteils, der am Graphennanoblättchen verankert war, verbesserte die elektrochemische Aktivität der resultierenden Hybridnanopartikel in der Sauerstoffreduktionsreaktion über einen einstufigen Vierelektronentransfer. Das erhaltene Graphen/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Hybridmaterial erwies sich auch als effizienter Elektrokatalysator mit überlegener Aktivität in der Zn-O<sub>2</sub>-Batterie. Ferner wurde berichtet, dass neuartige Katalysatoren wie Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNTs, PIL/Kohlenstoff-Nanobläschen,<sup>[73]</sup> CoS<sub>2</sub>,<sup>[74]</sup> CNTs/Pt,<sup>[75]</sup> MWCNTs-gestütztes Au (MWCNTs = mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren), Pt und Pd<sup>[76]</sup> oder Pt-Ag-Nanoblumen/Graphenoxid,<sup>[77]</sup> die mithilfe von ILs synthetisiert wurden, die Kinetiken der ORR deutlich verbessern.

### 2.3. Natrium-Ionen-Batterien

Bedenken in Bezug auf die Nachhaltigkeit der Lithiumversorgung veranlassten Forscher in den letzten Jahren dazu, andere Anodenmaterialien zu berücksichtigen, z. B. Natrium, das sich durch großes natürliches Vorkommen, geringe Kosten, einfachen Abbau seiner Minerale sowie die Möglichkeit, Al als Anodenstromableiter und in einigen Fällen

wässrige Elektrolyte zu verwenden, auszeichnet.<sup>[78]</sup> Aus präparativer Sicht wurde die Ionothermalsynthese für Herstellung elektrochemisch aktiver Materialien für Na-Ionen-Batterien angewendet. Recham et al.<sup>[35]</sup>weiterten ihre IL-basierten Synthesewege der Li-Ionen-Batteriematerialien auf die Herstellung von größenkontrollierten Na-basierten Fluorophosphaten (Na<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub>F; M = Fe, Mn, Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>) aus, die besonders vielversprechend sind, weil sie auf kostengünstigen und umweltverträglichen Metallen basieren. Nanoskalige Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F- und Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F-Ektrodenmaterialien aus Nanopartikeln (ca. 25 nm Durchmesser) wurden in [C<sub>4</sub>(2-C<sub>1</sub>)mim][Tf<sub>2</sub>N] bei 250–280°C hergestellt, im Unterschied zu den groben Pulvern, die mithilfe konventioneller keramischer Synthese bei viel höheren Temperaturen erhalten wurden.<sup>[35]</sup> Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F zeigte bei elektrochemischen Tests eine hohe Kapazität von 115 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> mit niedrigerer irreversibler Kapazität, geringerer Polarisierung und besserer Kapazitäts-erhaltung als die mit keramischen Methoden hergestellten Proben.

### 2.4. Materialien für Superkondensatoren

Superkondensatoren sind Geräte, die elektrische Energie durch nichtfaradaysche (elektrochemische Doppelschichtkondensatoren; electrochemical double-layer capacitors, EDLCs; z.B. aktivierter Kohlenstoff, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen) und/oder schnelle reversible faradaysche Mechanismen (Pseudokondensatoren: z.B. Übergangsmetalloxide, leitfähige Polymere) speichern. Sie sind neu aufkommende Speicherelemente in einer Vielzahl von Anwendungen und ergänzen oder ersetzen LIBs. Dies ist möglich dank ihrer erstrebenswerten Eigenschaften, wie hoher Leistungs-aufnahme/-abgabe (10–100-mal mehr als Batterien), langer Betriebsdauer (> 100 000 Zyklen) und geringen Wartungs-kosten.

Mit dem Ziel, die elektronischen Eigenschaften abzu-wandeln und die kapazitive Leistungsfähigkeit von EDLCs zu erhöhen, kam in letzter Zeit die Oberflächenveränderung durch Dotieren des Kohlenstoffgerüsts mit elektronenpendenden/-ziehenden Elementen wie N, B und P auf. Für diesen Zweck wurden ILs in der Synthese von Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren angewendet, wo sie als Lösungsmittel, Heteroatomquelle und strukturbestimmende Mittel fungieren.

Kürzlich berichteten Qui et al.<sup>[79]</sup> von der Herstellung eines N-dotierten mesoporösen Kohlenstoffmaterials unter Verwendung von [C<sub>4</sub>mim][N(NC)<sub>2</sub>] als Kohlenstoffvorstufe und von geordnetem mesoporösem Siliciumoxid als hartem Templat. Die hergestellten Elektroden wiesen in wässrigem 6 M KOH-Elektrolyt eine hohe spezifische Kapazität von ungefähr 210 F g<sup>-1</sup> bei einer konstanten Stromdichte von 1 A g<sup>-1</sup> und eine Kapazitätserhaltung von ca. 95 % nach ungefähr 1000 Zyklen auf und illustrierten damit die möglichen Vorteile von ILs bei der Entwicklung Heteroatom-dotierter Kohlenstoffmaterialien.

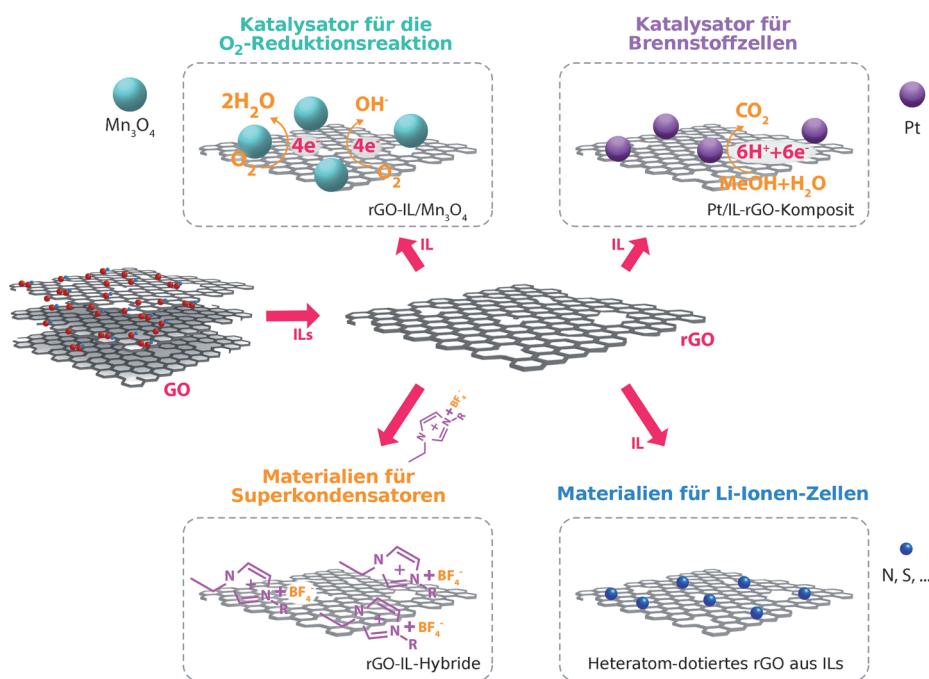
Die hohe gravimetrische Kapazität von EDLCs auf Basis von Kohlenstoffmaterialien mit großer Oberfläche geht häufig zugunsten der volumetrischen Kapazität und Entlade-

stromfestigkeit wegen der Schwierigkeit, sowohl Oberfläche als auch Schüttdichte gleichzeitig auszubalancieren. In diesem Zusammenhang nutzten Guo et al.<sup>[80]</sup> ILs, um N- und B-codotierte poröse Kohlenstoffmaterialien mit vollständig verbundener, dreidimensional hierarchischer Porosität und lokalem graphitischem Aufbau zu synthetisieren, die im Unterschied zu vorherigen Materialien hohe gravimetrische wie auch volumetrische Kapazitäten aufwiesen. Die  $[C_{16}\text{mim}][\text{BF}_4]$ -unterstützte Synthese von Poly(benzoxazin-co-resol)-basierten, hierarchisch porösen Kohlenstoffen ergibt Kohlenstoffmaterialien mit herausragenden gravimetrischen und volumetrischen Kapazitäten ( $C_g \approx 247 \text{ F g}^{-1}$  und  $C_v \approx 101 \text{ F cm}^{-3}$ ) sowie einer exzellenten Kapazitätserhaltung (96.2%) über 4000 Lade-/Entladezyklen.

Die Verwendung von Graphen als Elektrodenmaterial ist sehr vielversprechend, aber Graphen-Nanoblättchen neigen dazu, sich zu stapeln, wenn sie mit einer chemischen Oxidation mit nachfolgender Reduktion hergestellt werden, was eine weitverbreitete Methode für die Massenherstellung von Graphen ist. Die Zusammenlagerung der Graphennanoblättchen aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen verringert die spezifische Kapazität und elektrische Leitfähigkeit. Auch zur Lösung dieses Problems wurden ILs wieder als Medien für die direkte Exfoliation der Graphenschichten eingesetzt, wobei sie zugleich wirksam die Zusammenlagerung und das Wiederaufstapeln des reduzierten Graphenoxids aufgrund einer Stabilisierung durch elektrostatische und Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen verhindern.<sup>[81,82]</sup> Wie man in Abbildung 6 sehen kann, lässt sich das reduzierte Graphenoxid (rGO), das aus Graphen in ILs erhalten wurde, für eine Vielzahl von Anwendungen, wie Superkondensatoren,

Li-Luft- und Li-Ionen-Batterien, maßschneidern. Das rGO/IL-Kompositmaterial, das durch das Hinzufügen von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  zu einer Suspension von Graphenoxid vor der Reduktion zu rGO hergestellt wurde, erwies sich als gut geeignet, um das Wiederaufstapeln der Graphenschichten zu verhindern und so dank der verbesserten Zyklisierungseigenschaften ein geeignetes Material für Energiespeichergeräte mit vielen Ladezyklen zu erzielen. Kompositmaterialien mit einem Gewichtsverhältnis von rGO zu IL von 1:7 zeigten die höchsten spezifischen Kapazitäten von ca.  $147.5 \text{ F g}^{-1}$  bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mVs}^{-1}$  in einer 6M KOH-Elektrolytlösung und sehr gutes Zyklisierungsverhalten mit ca. 77% Kapazitätserhaltung nach 2000 Zyklen.<sup>[81]</sup> Die IL im rGO wirkt als Agens für die Exfoliation von rGO und verbessert zugleich die Ionendiffusion und den Ladungstransport, was eine gesteigerte elektrochemische Leistung bewirkt.

Pseudo- oder Redoxkondensatoren, die schnelle und reversible Oberflächen- und oberflächennahe Reaktionen nutzen, haben eine hohe spezifische Kapazität und verringern die energetischen Beschränkungen der EDLCs. Wasserfreies RuO<sub>2</sub> ist das am meisten untersuchte Oxid für Superkondensatoranwendungen wegen seiner überlegenen Leistungsfähigkeit. Seine praktische Anwendbarkeit wird jedoch durch die unbezahlbaren Kosten der Startmaterialien und deren ungenügende Sicherheit behindert. Daher zielt die gegenwärtige Forschung auf günstige und zum Teil wenig toxische Übergangsmetalle (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und MnO<sub>2</sub>) ab. NiO ist kostengünstiger als RuO<sub>2</sub>, umweltverträglich und auf vielerlei Weise leicht zu verarbeiten. Daher wurden einige Versuche unternommen, NiO-Nanostrukturen und -Filme mit verschiedenen Morphologien mithilfe von Techniken zu synthetisieren, die hohes Vakuum oder viel Energie benötigen, z.B. Vakuumverdampfung, Magneton-sputtern oder Elektronenstrahl, aber auch kostengünstigere Wege wie sonochemische, Hydrothermal- oder Sol-Gel-Synthesen. Kürzlich wurden IL-unterstützte Synthesewege als neue Verfahren zur Herstellung von Übergangsmetallnanooxiden und IL/anorganischen Hybriden mit faszinierenden Morphologien und Eigenschaften eingeführt.<sup>[83-89]</sup> Mesoporeöse Ni(OH)<sub>2</sub>-Nanoblättchen wurden sonochemisch in Gegenwart verschiedener ILs aus Nickelacetat und Natriumhydroxid hergestellt; je nach IL entstanden unterschiedliche Formen, wie Nanoblättchen, Nanostäbchen und Nanokugeln. Anschließende Kalzinierung des erhaltenen Ni(OH)<sub>2</sub>-Materials bei 285–425°C lieferte NiO unter Beibehaltung der vorherigen Nanostrukturen. Mesopo-



**Abbildung 6.** Synthese von Materialien auf Basis von reduziertem Graphenoxid (rGO) über IL-vermittelte Reaktionen von Graphenoxid (GO) sowie ihre Anwendung in verschiedenen Bereichen der Energiespeicherung und -umwandlung.

röse NiO-Nanoblättchen, die in  $[C_4mim][Tf_2N]$  erhalten wurden, wiesen eine außergewöhnlich hohe BET-Oberfläche von  $141.28\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  und exzellente spezifische Kapazität von  $199.4\text{ Fg}^{-1}$  auf.<sup>[85]</sup> Eine Synthese unter Verwendung von ILs in Kombination mit Sonochemie erwies sich als schnelle und leicht zu kontrollierende Methode, ohne die Notwendigkeit für zusätzliche Template und mit einem breiten Spektrum an Morphologien, von Nanoblättchen über Nanostäbchen bis hin zu Nanopartikeln. Ge et al.<sup>[84]</sup> und Azaceta et al.<sup>[83]</sup> berichteten über die Herstellung von NiO durch Reduktion von Nitraten in  $[C_4C_1pyr][Tf_2N]$  oder einer Cholinchlorid(ChCl)/Harnstoff-Mischung. Die Verwendung von ILs für die Synthese pseudokapazitiver Materialien wurde auf die Fabrikation vielfältiger leitfähiger Übergangsmetallocide, darunter dünner Filme von z.B. CuO,<sup>[87,88]</sup>  $Co_3O_4$ <sup>[90]</sup> und  $MnO_2$ <sup>[86,91]</sup> in unterschiedlichen angepassten Morphologien und Eigenschaften, ausgedehnt, was die Vielseitigkeit dieser Synthesemethode demonstriert.

Für die Synthese leitfähiger Polymere, einer anderen Materialklasse für Redoxkondensatoren, wurde die Anwendung von ILs als effektives Wachstumsmedium vorgeschlagen, das in signifikant abgeänderten Filmmorphologien gegenüber denen aus konventionellen Elektrolyten resultiert.<sup>[80,92–96]</sup> Poly(3,4-ethylendioxythiophen)(PEDOT)-Dünnenschichten, die durch Elektropolymerisation in  $[C_4mim][BF_4]$  hergestellt wurden, zeigten nahezu ideale kapazitive Eigenschaften mit einer spezifischen Kapazität von ungefähr  $130\text{ Fg}^{-1}$  (in  $1\text{ M H}_2SO_4$ -Elektrolyt) und einer erhöhten Lebensdauer (ca. 70000 Zyklen), die vergleichbar zu denen von aktiviertem Kohlenstoff ist (ca.  $10^5$  Zyklen).<sup>[96]</sup> Im Vergleich erreichte PEDOT, das durch Polymerisation in einem  $0.1\text{ M LiClO}_4/\text{MeCN}$ -Elektrolyten erhalten wurde, nur eine spezifische Kapazität von  $20\text{ Fg}^{-1}$  und verlor seine Kapazität nach ungefähr 1000 Zyklen. In gleicher Weise wurden ILs für die Produktion verschiedener leitfähiger Polymere, die pseudokapazitives Verhalten zeigten, wie Polythiophenfilme in  $[C_4mim][PF_6]$ ,<sup>[97]</sup> Poly(*p*-phenylen)nanodrähte<sup>[92]</sup> und Poly(3-methylthiophen),<sup>[93]</sup> eingesetzt.

Maßgeschneiderte Nanokompositelektroden, die durch die Kombination von Übergangsmetallociden mit Kohlenstoffmaterialien erhalten wurden, zeigen eine höhere Energie dichte als konventionelle EDLCs, sind (im Unterschied zu reinen Übergangsmetallociden) elektrisch leitfähig und erhöhen die kurze Lebensdauer von Redoxsuperkondensatoren. Jüngst stellten Xu et al.<sup>[89]</sup> Graphit-ähnliches  $C_3N_4$ , das mit  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$  zu hohlen Mikrokugeln ( $g\text{-}C_3N_4/\alpha\text{-Fe}_2O_3$ ) hybridisiert ist, über eine umweltverträgliche Ionothermalmethode her. Sie berichteten, dass in diesem Verfahren die Metallionen-haltige, reaktive ionische Flüssigkeit  $[C_4mim][FeCl_4]$  eine vierfache Rolle – als Ausgangsverbindung, Dispersionsmedium, Templat und Eisenquelle – spielt und damit entscheidend für die Einstellung der Struktur des finalen Hybridkompositen ist. Die hohlen  $g\text{-}C_3N_4/\alpha\text{-Fe}_2O_3$ -Mikrokugeln zeigten überraschenderweise eine größere spezifische Kapazität und Coulomb-Effizienzen als die einfachen  $g\text{-}C_3N_4$ -,  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ - und  $g\text{-}C_3N_4/\alpha\text{-Fe}_2O_3$ -Nanokomposite und bestätigten dadurch das Potential der IL-unterstützten Synthese von Materialien für Hochleistungs-Superkondensatoren. Die überlegene spezifische Kapazität von hohlen  $g\text{-}C_3N_4/\alpha\text{-Fe}_2O_3$ -Mikrokugeln wird

der speziellen Struktur, der hohen BET-Oberfläche und dem geringen elektrischen Widerstand zugeschrieben. Zusätzlich zu den oben genannten Elektrodenmaterialien wurden PIL-modifiziertes Graphen,<sup>[98]</sup> Graphenblätter,<sup>[99]</sup> PIL-modifiziertes Graphenoxid,<sup>[100]</sup> oberflächenmodifiziertes Graphenoxid,<sup>[101]</sup> ein freistehendes Kohlenstoffnanohybrid,<sup>[102]</sup> auf Graphen und CNTs verankertes  $RuO_2$ ,<sup>[103]</sup> poröses  $Co_3O_4$ <sup>[104]</sup> und andere innovative Materialien in ILs hergestellt.

### 3. ILs zur Herstellung von Elektroden für Energiespeichermaterialien

Für die Entwicklung fortgeschrittenener Geräte zur elektrochemischen Energiespeicherung muss man sowohl die aktiven als auch die inaktiven Bauteile genau berücksichtigen. Zwar sind inaktive Komponenten wie Bindemittel für die Fabrikation der Geräte notwendig, sie können jedoch möglicherweise die Leistungsfähigkeit, Sicherheit und Umweltverträglichkeit des Energiespeichersystems stark beeinflussen. Bei der LIB-Elektrodenherstellung ist das Polymerbindemittel dafür verantwortlich, die Elektrodenpartikel untereinander, mit Kohlenstoffkörnern und mit dem Stromableiter zusammenzuhalten. Bisher konzentrieren sich die meisten der Studien über Bindemittel für LIBs auf Latexsuspensionen wie Styrol-Butadien-Gummis (styrene butadiene rubbers, SBRs), lösliche Bindemittel wie Polyvinyliden-difluorid (PVDF) und unlösliche Bindemittel wie Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Größenordnungen der Latexsuspensionen, von 90 bis 170 nm, können allerdings diejenigen einiger der aktiven Materialpartikel überschreiten, was zur gegenwärtigen Entwicklung führt, sich für Nanolatex als Bindemittel zu entscheiden.<sup>[105,106]</sup> Lösliche Bindemittel wie PVDF neigen dazu, wegen des Zusammenziehens beim Trocknen Risse zu bilden oder vom Stromableiter abzublattern.<sup>[107]</sup> Antonietti und Yuan<sup>[108,109]</sup> beschrieben eine einfache Route zur Herstellung von Latex und Nanopartikeln aus PILs des Vinylimidazoliumtyps über eine Dispersionspolymerisation der IL-Monomere in wässriger Lösung und postulierten, dass diese als Bindemittel in Lithium-Ionen-Batterien genutzt werden könnte. In ihrer grundlegenden Arbeit wurden Bromid-ILs mit Alkyvinylimidazolium-Kationen (mit Alkylkettenlängen von C8 bis C18) genutzt. Überraschenderweise wurde die Bildung von Nanopartikeln mit 20–40 nm Größe bei Verwendung Bromid-basierter Alkyvinylimidazolium-ILs nur bei ausreichend langen Alkylketten ( $\geq C12$ ) beobachtet. Später demonstrierten Paillard et al.<sup>[107]</sup> die Möglichkeit, nanopartikuläre PILs aus 1-Vinyl-3-alkylimidazolium-TFSI-Monomeren mit kurzen Alkylketten zu erhalten, die, besonders in Kombination mit nanopartikulären Aktivmaterialien für LIB-Anwendungen, ein breites Spektrum von Vorteilen bieten. Die Elektroden, die mit PIL-Nanobindemitteln hergestellt wurden, zeigen exzellente Kapazitäten und Leistungen bei großen Strömen und sehr gute Langzeitzyklisierungsstabilität, wenn Lithiumtitanat (LTO) und Graphit-basierte Elektroden verwendet wurden. Die Entdeckung von PIL-Nanolatex eröffnet neue Möglichkeiten, die Probleme zu lösen, die mit der Verarbeitung von kleinen Partikeln in Li-Ionen-Elektroden verbunden sind, z.B. Riss-

bildung der Elektroden beim Trocknen, schlechte Adhäsion und die Erfordernis von mehr Bindemittel.

Wie erwähnt finden fluorierte Polymere wie PTFE und PVDF die meiste Anwendung und sind der Stand der Technik für Bindemittel in fortgeschrittenen Materialien zur elektrochemischen Energiespeicherung; sie sind allerdings beide vergleichsweise teuer (ca. 20 \$Kg<sup>-1</sup>). Darüber hinaus benötigt PVDF teure und giftige organische Lösungsmittel wie *N*-Methylpyrrolidon (NMP) zur Verarbeitung. All dies zeigt die Unabdingbarkeit alternativer, fluorfreier, umweltverträglicher und kostengünstiger Bindemittel auf, die möglicherweise sogar die Verwendung von Wasser als einzigem flüchtigem Lösungsmittel bei der Elektrodenherstellung ermöglichen. Vor kurzem wurde natürliche Cellulose (NC) als umweltverträgliches, gut verfügbares und erneuerbares natürliches Polymer als Ersatz für fluorierte Polymerbindemittel (z.B. PVDF, PTFE) in LIB- und EDLC-Elektroden vorgeschlagen.<sup>[105, 106, 110, 111]</sup> Allerdings ist natürliche Cellulose praktisch unlöslich sowohl in Wasser als auch in den meisten organischen Lösungsmitteln und ist daher nicht leicht zu verarbeiten. In den letzten Jahren wurde für dieses Problem jedoch mit der Verwendung von [C<sub>n</sub>mim][OAc] als Medium für die Slurry-Vorbereitung und Elektrodenbeschichtung eine Antwort gefunden. Das Lösungsvermögen solch einer IL für Cellulose wird der Fähigkeit des H-Atoms an der C-2-Position des Imidazoliumkerns zugeschrieben, eine Bindung mit der C-1-Hydroxygruppe der Glucoseeinheit der Cellulose einzugehen, wodurch die Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten geschwächt und so nach und nach die Glucosefasern in -fibrillen aufgespalten werden;<sup>[112]</sup> dies ermöglicht eine sofortige Auflösung. Jeong et al.<sup>[105]</sup> machten sich diese IL-Eigenschaft zur Lösung von NC zunutze und verarbeiteten flüchtige, lösungsmittelfreie Slurries durch Auflösen der Cellulose in [C<sub>2</sub>mim][OAc], das nach dem Auftragen auf den Batteriestromableiter mit Wasser verdünnt wurde. Dadurch wurde eine Phaseninversion eingeleitet, und überschüssige Slurry kann vollständig zurückgewonnen werden. Lithium-Ionen-Zellen, die mit Graphit und Kohlenstoff-beschichtetem LiFePO<sub>4</sub> (LFP) als Aktivmaterialien und 1M LiPF<sub>6</sub> in Ethylencarbonat(EC)/Diethylcarbonat(DEC) (3:7, Gew.-%) als Elektrolyt hergestellt wurden, zeigten eine spezifische Kapazität des LFP von 123 mA h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur. Dies belegt, dass der Einsatz natürlicher Cellulose als Bindemittel neue Wege für die Entwicklung nachhaltiger und kostengünstiger Methoden zur Herstellung von LIB-Elektroden ebnet. Böckenfeld et al.<sup>[106]</sup> und Varzi et al.<sup>[111]</sup> demonstrierten daraufhin den Einsatz von NC als Bindemittel für die Entwicklung leistungsfähiger, kostengünstiger und umweltverträglicher EDLCs. Cellulose-EDLCs mit [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][Tf<sub>2</sub>N]-Elektrolyt zeigten bei 3.7 V nach 750 h eine Kapazitätserhaltung von ungefähr 52.7% gegenüber nur 7.5% im Falle eines aktuellen PVDF-Bindemittels. Insgesamt hatten Cellulose-basierte Elektroden, die in ILs hergestellt wurden, bessere Eigenschaften als die PVDF-basierten in Bezug auf die Morphologie, Porosität und Benetzbarkeit. Post-mortem-Untersuchungen der gealterten Elektroden ergaben, dass natürliche Cellulose eine enorme chemische und mechanische Stabilität sowohl bei hohen (Kathoden-) als auch bei tiefen (Anoden-)Spannungen bietet.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl die meisten Forschungsaktivitäten erst 2013/2014 gestartet wurden, ist das enorme Potential der ionischen Flüssigkeiten als fortschrittliche, funktionale Lösungsmittel, strukturbestimmende Agentien, ladungskompensierende Gruppen, Stabilisatoren und Ausgangsverbindungen (Vorstufen) für die Konstruktion von Energiespeichern bereits offensichtlich. Auch wenn sich das Gebiet noch in einer frühen Phase befindet, belegen die hier zusammengefassten Arbeiten doch die innovativen Eigenschaften der Ionothermalsynthese bei der Verbesserung bekannter Materialien/Prozesse und/oder als neuer Syntheseansatz, der neuartige, innovative Energiespeichermaterialien ermöglicht. Unter Verwendung maßgeschneiderter ILs, deren Eigenschaften und Merkmale durch die passende Kombination von Anionen und Kationen ausgewählt wurden, ist die Synthese fortgeschrittenen Materialien in Bezug auf Morphologie, Form, Größe, Oberflächenfunktionalisierung und Stabilisierung metastabiler Verbindungen möglich.

Zukünftig sollten folgende Aspekte im Mittelpunkt der Forschungen stehen: 1) umfassende und exakte Kontrolle der Grenzflächen zwischen Materialien und ILs; 2) theoretische Modellierung, um die besonderen Reaktionsmechanismen der ILs bei der Synthese maßgeschneiderter elektrochemisch aktiver Materialien zu verstehen; 3) Verstehen des formgebenden und stabilisierenden Mechanismus von Zwischenprodukten; und 4) Entwicklung von Strategien, um die Ionothermalsynthese-Verfahren in den Großmaßstab zu überführen.

*Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Helmholtz-Gemeinschaft.*

Eingegangen am 4. Juni 2014  
Online veröffentlicht am 9. Oktober 2014

- [1] J.-M. Tarascon, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 3227–3241.
- [2] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- [3] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 232.
- [4] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- [5] G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *Ion. Liq. Sci. Appl.*, American Chemical Society, Washington, DC, **2012**, S. 4–67.
- [6] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11050–11060; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244–11255.
- [7] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196–1221.
- [8] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6746.
- [9] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10663–10665.
- [10] H. Song, N. Li, H. Cui, C. Wang, *Nano Energy* **2014**, *4*, 81–87.
- [11] C. Chen, X. Hu, Z. Wang, X. Xiong, P. Hu, Y. Liu, Y. Huang, *Carbon* **2014**, *69*, 302–310.

- [12] P. Periyat, J. Colreavy, R. George, H. Hayden, M. Seery, D. E. McCormack, D. Corr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1605–1611.
- [13] V. Mansfeldova, B. Laskova, H. Krysova, M. Zukalova, L. Kavan, *Catal. Today* **2014**, *2*, 3–8.
- [14] H. Li, S. K. Martha, R. R. Unocic, H. Luo, S. Dai, J. Qu, *J. Power Sources* **2012**, *218*, 88–92.
- [15] C. Wessel, L. Zhao, S. Urban, R. Ostermann, I. Djerdj, B. M. Smarsly, L. Chen, Y.-S. Hu, S. Sallard, *Chemistry* **2011**, *17*, 775–779.
- [16] M. Zukalova, M. Kalba, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1248–1255.
- [17] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287.
- [18] Y. Ma, G. Ji, B. Ding, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13625–13631.
- [19] C. Gu, H. Zhang, X. Wang, J. Tu, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 4112–4117.
- [20] X. Meng, R. Al-Salman, J. Zhao, N. Borissenko, Y. Li, F. Endres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2703–2707; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2741–2745.
- [21] X. Liu, J. Zhao, J. Hao, B.-L. Su, Y. Li, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15076.
- [22] J. Lian, X. Duan, J. Ma, P. Peng, T. Kim, W. Zheng, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3749–3761.
- [23] L. Xu, J. Xia, K. Wang, L. Wang, H. Li, H. Xu, L. Huang, M. He, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6468–6477.
- [24] J. Ma, T. Wang, X. Duan, J. Lian, Z. Liu, W. Zheng, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4372–4375.
- [25] S. Cao, Y. Zhu, *Acta Mater.* **2009**, *57*, 2154–2165.
- [26] J. Balach, H. Wu, F. Polzer, H. Kirmse, Q. Zhao, Z. Wei, J. Yuan, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7979.
- [27] B. M. Bak, S.-K. Kim, H. S. Park, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *8*–13.
- [28] Y. Lu, C. D. Gu, X. Ge, H. Zhang, S. Huang, X. Y. Zhao, X. L. Wang, J. P. Tu, S. X. Mao, *Electrochim. Acta* **2013**, *112*, 212–220.
- [29] Y. You, C. Gu, X. Wang, J. Tu, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, D642–D648.
- [30] J. S. Park, J. J. Park, K. J. Kwon, H. S. Kim, C. K. Lee, *Adv. Mater. Res.* **2013**, *650*, 145–149.
- [31] H. Zhang, L. Zeng, X. Wu, L. Lian, M. Wei, *J. Alloys Compd.* **2013**, *580*, 358–362.
- [32] C. C. Jara, G. R. Salazar-Banda, R. S. Arratia, J. S. Campino, M. I. Aguilera, *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 1253–1262.
- [33] L. Suo, S. Sallard, Y.-S. Hu, B. Smarsly, L. Chen *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 549–553.
- [34] L. Zhao, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, L. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1385–1388.
- [35] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A993.
- [36] N. Recham, J.-N. Chotard, J.-C. Jumas, L. Laffont, M. Armand, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1142–1148.
- [37] N. Recham, L. Dupont, M. Courty, K. Djellab, D. Larcher, M. Armand, J. Tarascon, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1096–1107.
- [38] N. Recham, M. Armand, J.-M. Tarascon, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 106–116.
- [39] J.-M. Tarascon, N. Recham, M. Armand, J.-N. Chotard, P. Barpanda, W. Walker, L. Dupont, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 724–739.
- [40] X. Li, Y. Liu, Z. Xiao, W. Guo, R. Zhang, *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 289–296.
- [41] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 156–160.
- [42] P. Barpanda, N. Recham, J.-N. Chotard, K. Djellab, W. Walker, M. Armand, J.-M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1659.
- [43] M. Ati, M. T. Sougrati, N. Recham, P. Barpanda, J.-B. Leriche, M. Courty, M. Armand, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1007.
- [44] P. Barpanda, M. Ati, B. C. Melot, G. Rousse, J.-N. Chotard, M.-L. Doublet, M. T. Sougrati, S. A. Corr, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 772–779.
- [45] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, C. Delacourt, W. Walker, M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 68–74.
- [46] C. Li, L. Gu, S. Tsukimoto, P. A. van Aken, J. Maier, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3650–3654.
- [47] C. Li, L. Gu, J. Tong, J. Maier, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2930–2938.
- [48] B. Li, D. W. Rooney, N. Zhang, K. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5057–5063.
- [49] C. Li, C. Yin, X. Mu, J. Maier, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 962–969.
- [50] Z. Gong, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3223.
- [51] X. Li, W. Guo, Y. Liu, W. He, Z. Xiao, *Electrochim. Acta* **2014**, *116*, 278–283.
- [52] Y. Chen, J.-M. Tarascon, C. Guéry, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 673–676.
- [53] F. Teng, M. Chen, G. Li, Y. Teng, T. Xu, S. Mho, X. Hua, *J. Power Sources* **2012**, *202*, 384–388.
- [54] P. Barpanda, K. Djellab, N. Recham, M. Armand, J.-M. Tarascon, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10143.
- [55] R. Tripathi, G. Popov, B. L. Ellis, A. Huq, L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6238.
- [56] Q. Wei, Q. An, D. Chen, L. Mai, S. Chen, Y. Zhao, K.-M. Hercule, L. Xu, A. Minhas-Khan, Q. Zhang, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1042–1048.
- [57] X. Li, W. He, Z. Xiao, F. Peng, J. Chen, *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 1991–2000.
- [58] X. Zhang, N. Böckenfeld, F. Berkemeier, A. Balducci, *ChemSusChem* **2014**, *1*–10.
- [59] Siehe Lit. [57].
- [60] P. Barpanda, J.-N. Chotard, C. Delacourt, M. Reynaud, Y. Filinchuk, M. Armand, M. Deschamps, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2526–2531; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2574–2579.
- [61] P. Barpanda, R. Dedryvère, M. Deschamps, C. Delacourt, M. Reynaud, A. Yamada, J.-M. Tarascon, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 1743–1751.
- [62] S. Poetz, P. Handel, G. Fauler, B. Fuchsbechler, M. Schmuck, S. Koller, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 6685.
- [63] E. Perre, L. Nyholm, T. Gustafsson, P.-L. Taberna, P. Simon, K. Edström, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1467–1470.
- [64] G. Oltean, L. Nyholm, K. Edström, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3203–3208.
- [65] C. Lecoeur, J.-M. Tarascon, C. Guéry, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A641.
- [66] K. Edström, D. Brandell, T. Gustafsson, L. Nyholm, *Electrochim. Soc. Interface* **2011**, *20*, 41–46.
- [67] L. Hu, F. La Mantia, H. Wu, X. Xie, J. McDonough, M. Pasta, Y. Cui, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1012–1017.
- [68] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Z. Anorg. Allg. Chem. **1956**, *283*, 414–424.
- [69] W. Kautek, S. Birkle, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1213–1218.
- [70] J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N.-S. Choi, K. T. Lee, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 34–50.
- [71] Y. Li, M. Gong, Y. Liang, J. Feng, J.-E. Kim, H. Wang, G. Hong, B. Zhang, H. Dai, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1805.
- [72] J.-S. Lee, T. Lee, H.-K. Song, J. Cho, B.-S. Kim, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4148.
- [73] S. Soll, T.-P. Fellinger, X. Wang, Q. Zhao, M. Antonietti, J. Yuan, *Small* **2013**, *9*, 4135–4141.
- [74] C. Zhao, D. Li, Y. Feng, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5741.
- [75] S. Guo, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1269–1272.
- [76] D. V. K. D. Sara, M. Shamsipur, A. Rouhollahi, *Adv. Mater. Res.* **2013**, *829*, 589–593.

- [77] J.-J. Lv, J.-X. Feng, S.-S. Li, Y.-Y. Wang, A.-J. Wang, Q.-L. Zhang, J.-R. Chen, J.-J. Feng, *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 407–413.
- [78] L. G. Chagas, D. Buchholz, L. Wu, B. Vortmann, S. Passerini, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 377–383.
- [79] B. Qiu, C. Pan, W. Qian, Y. Peng, L. Qiu, F. Yan, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6373.
- [80] D.-C. Guo, J. Mi, G.-P. Hao, W. Dong, G. Xiong, W.-C. Li, A.-H. Lu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 652.
- [81] J. Kim, S. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *1*–7.
- [82] J. Kim, S. Kim, *Electrochim. Acta* **2014**, *119*, 11–15.
- [83] E. Azaceta, N. T. Tuyen, D. F. Pickup, C. Rogero, J. E. Ortega, O. Miguel, H.-J. Grande, R. Tena-Zaera, *Electrochim. Acta* **2013**, *96*, 261–267.
- [84] X. Ge, C. D. Gu, Y. Lu, X. L. Wang, J. P. Tu, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13454.
- [85] T. Alammar, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18252.
- [86] J.-K. Chang, C.-H. Huang, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, I.-W. Sun, P.-Y. Chen, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4447–4453.
- [87] J. S. Shaikh, R. C. Pawar, R. S. Devan, Y. R. Ma, P. P. Salvi, S. S. Kolekar, P. S. Patil, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2127–2134.
- [88] L. Xu, J. Xia, K. Wang, H. Li, L. Huang, Z. Luo, L. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2315–2323.
- [89] L. Xu, J. Xia, H. Xu, S. Yin, K. Wang, L. Huang, L. Wang, H. Li, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 866–874.
- [90] B. G. Choi, M. Yang, S. C. Jung, K. G. Lee, J.-G. Kim, H. Park, T. J. Park, S. B. Lee, Y.-K. Han, Y. S. Huh, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2453–2460.
- [91] J.-K. Chang, C.-H. Huang, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, I.-W. Sun, *J. Power Sources* **2008**, *179*, 435–440.
- [92] M. Al Zoubi, F. Endres, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5872–5876.
- [93] M. Biso, M. Mastragostino, M. Montanino, S. Passerini, F. Soavi, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7967–7971.
- [94] T. Carstens, A. Prowald, S. Z. El Abedin, F. Endres, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 3479–3485.
- [95] D. He, Y. Guo, Z. Zhou, S. Xia, X. Xie, R. Yang, *Electrochim. Commun.* **2009**, *11*, 1671–1674.
- [96] K. Liu, Z. Hu, R. Xue, J. Zhang, J. Zhu, *J. Power Sources* **2008**, *179*, 858–862.
- [97] H. Zhang, L. Hu, J. Tu, S. Jiao, *Electrochim. Acta* **2014**, *120*, 122–127.
- [98] J. P. C. Trigueiro, R. L. Lavall, G. G. Silva, *J. Power Sources* **2014**, *256*, 264–273.
- [99] J. Yan, Y. Xiao, G. Ning, T. Wei, Z. Fan, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2566.
- [100] T. Y. Kim, H. W. Lee, M. Stoller, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, K. S. Suh, *ACS Nano* **2011**, *5*, 436–442.
- [101] J. Kim, S. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *295*, 31–37.
- [102] L. Wei, W. Jiang, Y. Yuan, K. Goh, D. Yu, L. Wang, Y. Chen, *J. Solid State Chem.* **2014**, *1*–7.
- [103] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C. S. Ozkan, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4452.
- [104] W. Liu, L. Xu, D. Jiang, J. Qian, Q. Liu, X. Yang, K. Wang, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 2395.
- [105] S. S. Jeong, N. Böckenfeld, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, *J. Power Sources* **2012**, *199*, 331–335.
- [106] N. Böckenfeld, S. S. Jeong, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *J. Power Sources* **2013**, *221*, 14–20.
- [107] J. von Zamory, M. Bedu, S. Fantini, S. Passerini, E. Paillard, *J. Power Sources* **2013**, *240*, 745–752.
- [108] J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469–1482.
- [109] J. Yuan, M. Antonietti, *Macromolecules* **2011**, *44*, 744–750.
- [110] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, *MRS Bull.* **2013**, *38*, 554–559.
- [111] A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A368–A375.
- [112] T. Heinze, S. Dorn, M. Schöbitz, T. Liebert, S. Köhler, F. Meister, *Macromol. Symp.* **2008**, *262*, 8–22.