

Ein- oder Zwei-Elektronen-Transfer? – Zur Bestimmung des Entladeprodukts in Natrium-Sauerstoff-Batterien

Conrad L. Bender, Daniel Schröder, Ricardo Pinedo, Philipp Adelhelm und Jürgen Janek*

Elektrochemie · Lithium · Natrium · Peroxide ·
Natrium-Sauerstoff-Batterien

Wiederaufladbare Lithium- und Natrium-Sauerstoff-Batterien gelten als mögliche zukünftige Energiespeicher. Während die ablaufende Zellreaktion für die aprotische Lithium-Sauerstoff-Batterie (Bildung von Li_2O_2) eindeutig geklärt ist, gibt es widersprüchliche Berichte zum Entladeprodukt in der aprotischen Natrium-Sauerstoff-Batterie. Beim Entladen können Na_2O_2 und NaO_2 entstehen, die in ihrer freien Bildungsenthalpie kaum verschieden sind. Die Zahl der übertragenen Elektronen und die Kinetik unterscheiden sich jedoch sehr stark. Beide Oxide werden unabhängig voneinander als Entladeprodukt der aprotischen Natrium-Sauerstoff-Batterie beschrieben. Es ist jedoch bisher ungeklärt, ob und wie sich die Entladungsreaktion so beeinflussen lässt, dass selektiv der Ein- oder Zwei-Elektronen-Transfer erfolgt. Wir fassen die vorhandenen Daten zusammen, analysieren wichtige Einflussfaktoren auf die Zellreaktionen und zeigen Perspektiven auf. Eine entscheidende Rolle scheinen Wasser und Protonen zu spielen.


1. Einleitung

Innerhalb der letzten fünf Jahre hat sich die Forschung an Natrium-Sauerstoff-Zellen deutlich intensiviert. Es wurden vor allem Arbeiten zu den Grundlagen der Zellchemie publiziert, da sich die Forschung trotzdem noch in einem frühen Stadium befindet.^[1] Das Hauptaugenmerk liegt hier auf den wesentlichen Zellreaktionen und den Transportprozessen an Anode und Kathode. Darüber hinaus wurden verschiedene

Elektrodenmaterialien und Elektrolyte für eine Optimierung der Zelle getestet.^[2]

Das Funktionsprinzip einer nicht-wässrigen Natrium-Sauerstoff-Zelle ist in Abbildung 1 dargestellt. Während des Entladevorgangs wird Natriummetall an der Anode zu Natriumkationen oxidiert, während an der Kathode – die aus einem elektrisch leitfähigen Kohlenstoff besteht – Sauerstoff reduziert wird, der sich aus der Gasphase im Elektrolyt gelöst hat. Natriumionen aus dem Elektrolyten reagieren anschließend mit der reduzierten Sauerstoffspezies und bilden durch Fällung ein festes Reaktionsprodukt, d. h. ein Natriumoxid. Beim Ladevorgang laufen die Prozesse in entgegengesetzter Richtung ab, und aus dem Natriumoxid entstehen wieder gasförmiger Sauerstoff sowie gelöste Natriumionen. Typischerweise wird die Kathode mit einem definierten Partialdruck $p(\text{O}_2)$ an Sauerstoff betrieben. Das Gas enthält dabei auch eine (oft nicht genau) bestimmte Menge an Wasser sowie andere Verunreinigungen, die auf die Weise in die Zelle eingebracht werden. Neben dem Gas kann auch der Elektrolyt eine Quelle für Verunreinigungen und Wasser sein. Wie im Weiteren gezeigt wird, können diese einen entscheidenden Einfluss auf die Zellreaktion haben. Weiterführende Informationen zur Funktionsweise der Na/O_2 -Zelle können einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel entnommen werden.^[3]

[*] Dr. C. L. Bender, Dr. D. Schröder, Dr. R. Pinedo, Prof. J. Janek
Physikalisch-Chemisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen (Deutschland)
E-Mail: juergen.janek@phys.chemie.uni-giessen.de
Prof. P. Adelhelm
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
Zentrum für Energie- und Umweltchemie (CEEC Jena)
Philosophenweg 7a, 07743 Jena (Deutschland)

 Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510856> zu finden.

Ähnlich wie in Li/O_2 -Zellen treten auch in Na/O_2 -Zellen ungewollte Nebenreaktionen zwischen den Sauerstoffspezies, dem organischen Elektrolyten und der Kohlenstoffelektrode auf, die der Reversibilität der eigentlichen Zellreaktion entgegenwirken. Ein weiteres, vor allem sicherheitsrelevantes Problem für kommerzielle Systeme ist die Dendritenbildung auf der Alkalimetallanode.^[4]

Während Lithiumperoxid (Li_2O_2) in Li/O_2 -Zellen das einzige Entladeprodukt ist,^[3] wurden für Na/O_2 -Zellen mehrere Natriumoxide als Entladeprodukte gefunden. Einige Autoren berichten über die Bildung von festem NaO_2 in einem Ein-Elektronen-Transferprozess,^[1a,c,d,f,5] während andere Autoren die Bildung von Na_2O_2 (häufig auch als Dihydrat) in einem Zwei-Elektronen-Transferprozess beschreiben.^[1e,6] Aus diesem Grund liegt der Fokus der meisten Publikationen

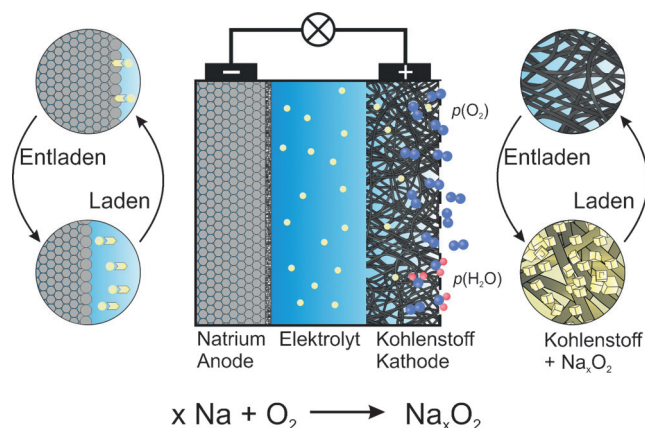


Abbildung 1. Funktionsprinzip einer nicht-wässrigen Natrium-Sauerstoff-Zelle: Die Natriumanode löst sich während des Entladevorgangs auf und bildet Natriumionen. Während des Ladevorgangs scheidet sich Natriummetall wieder auf der Oberfläche der Anode ab. An der Kathode wird beim Entladen Sauerstoff reduziert, der zu einem Natriumoxid weiterreagiert. Beim Laden wird dieses Oxid wieder zersetzt, und es wird gasförmiger Sauerstoff frei. Alle Prozesse in der Zelle sind durch Wasser oder andere Verunreinigungen leicht zu beeinflussen.

bisher auf der Identifizierung und Charakterisierung des Entladeprodukts mithilfe verschiedener analytischer Methoden. Wie bereits für Li/O_2 -Zellen wurde kürzlich auch für das natriumbasierte System die Wasserkonzentration als entscheidender Einflussfaktor auf die Zellreaktion diskutiert und wird daher im Folgenden genauer betrachtet.^[1d,7] Es sei



Conrad L. Bender promovierte 2015 an der Justus-Liebig-Universität Gießen über Natrium-Sauerstoff-Batterien in der Gruppe von Prof. Jürgen Janek. Sein Forschungsinteresse gilt dem grundlegenden Verständnis von Metall-Sauerstoff-Batterien, besonders von nicht-wässrigen Natrium-Sauerstoff-Batterien.



Daniel Schröder ist Verfahrenstechniker und erhielt seine Ausbildung an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. 2015 promovierte er an der TU Braunschweig, woraufhin er sich Prof. Jürgen Janek als Forschungsassistent und Gruppenleiter am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen anschloss. Er befasst sich mit Modell-basierter Analyse und In-situ-Studien elektrochemischer Zellen mit dem Ziel, Li-, Na- und Zn-basierte Metall-Luft-Batterien der nächsten Generation zu verstehen und zu verbessern.



Philipp Adelhelm ist Materialwissenschaftler und erhielt seine Ausbildung an der Universität Stuttgart. Danach wechselte er zu Prof. Markus Antonietti an das MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam. 2007 promovierte er in physikalischer Chemie und wurde anschließend Postdoktorand am Debye Institute of Nanomaterials Science in Utrecht (Niederlande) bei Prof. Petra de Jongh, wo er Natrium- und Magnesium-basierte Materialien zur Wasserstoffspeicherung erforschte. 2009 wurde er Forschungsgruppenleiter in der Gruppe von Prof. Jürgen Janek und 2015 Professor an der Friedrich-Schiller-Universität Jena.



Ricardo Pinedo promovierte 2013 an der University of the Basque Country (UPV/EHU) in Bilbao (Spanien) über feste Oxidbrennstoffzellen. Während seiner Dissertation verbrachte er Forschungsaufenthalte am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden und am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) Berlin. 2014 begann er ein Postdoktorat an der UPV/EHU und wechselte anschließend an das Physikalisch-Chemische Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen. Dort forscht er über Metall-Luft-Batterien, Ni-reiche Materialien für Li-Ionen-Batterien sowie Zersetzungsprozesse in Na-basierten Systemen.



Jürgen Janek promovierte an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover bei Prof. Hermann Schmalzried und war Gastprofessor an der Seoul National University, Tohoku University/Sendai und Université d'Aix-Marseille. Er ist Professor für physikalische Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen und wissenschaftlicher Direktor des Batteries and Electrochemistry Laboratory (BELLA), das von der BASF SE und dem Karlsruher Institut für Technologie betrieben wird. Zu seinen Forschungsthemen zählen Transportstudien in gemischten Leitern, Elektrodenkinetik, Grenzflächenphänomene sowie In-situ-Studien in elektrochemischen Zellen.

an dieser Stelle erwähnt, dass auch Kalium in K/O_2 -Zellen Kaliumsuperoxid (KO_2) als einziges Entladeprodukt bildet.^[8] Diese Beobachtung unterstreicht die Tendenz des Übergangs von der Peroxid- zur Superoxidbildung in der Alkalimetallgruppe beim Gang von den leichten zu den schweren Alkalimetallen. Natrium ist hierbei offensichtlich ein Grenzfall, und beide Oxide mit molekularen Anionen, sowohl das Superoxid als auch das Peroxid, sind mögliche Entladeprodukte.

Aus thermodynamischer Sicht ist Natriumperoxid (Na_2O_2) bei Normaldruck und 298 K das stabilste Entladungsprodukt ($\Delta_f G(\text{Na}_2\text{O}_2) = -449.7 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[9] Mit einer freien Bildungsenthalpie von $\Delta_f G(\text{NaO}_2) = -437.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegt die Bildung von NaO_2 energetisch sehr nahe an der von Na_2O_2 . Die Differenz der Bildungsenthalpie beider Produkte beträgt lediglich 12 kJ mol^{-1} . Dieser geringe Unterschied wird auch beim Vergleich der beiden Standardzellspannungen von $E(\text{NaO}_2) = 2.27 \text{ V}$ und $E(\text{Na}_2\text{O}_2) = 2.33 \text{ V}$ deutlich. Der Unterschied in den freien Bildungsenthalpien der beiden Entladeprodukte ist so gering, dass die Messfehler in den thermodynamischen Daten vermutlich größer als die Differenz sind. Letztlich kann daher nicht sicher gesagt werden, ob tatsächlich Na_2O_2 das stabilere Produkt bei der Entladung der Zellen ist – wenngleich dies durchaus anzunehmen ist.

Rechnungen lassen vermuten, dass die relative thermodynamische Stabilität von NaO_2 und Na_2O_2 abhängig von der Kristallitgröße ist. Im Falle sehr kleiner Kristallite im Nanometerbereich scheint NaO_2 stabiler als Na_2O_2 zu sein, was die Nukleation von NaO_2 bevorzugen würde.^[10] Im Hinblick auf die energetische Nähe der beiden Produktphasen kann es also durchaus möglich sein, dass geringfügige Unterschiede in den Reaktionsbedingungen und der Kinetik das Reaktionsprodukt kontrollieren. Neben den beiden Hauptentladeprodukten wurden weitere Feststoffe wie Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Natriumhydroxid (NaOH) als Entladeprodukte bei ähnlichen Zellaufbauten beschrieben.^[3,11] Im Großen und Ganzen ist demnach unser aktuelles Verständnis von Na/O_2 -Zellen und ihrer Chemie bei weitem nicht vollständig. NaO_2 ist zweifellos in mehreren Studien das einzige Entladungsprodukt. In anderen Studien wurden, unter mehr oder weniger vergleichbaren Bedingungen, Peroxide (meist Hydrate) als Entladungsprodukt beobachtet – wobei die Gründe für die verschiedenen Beobachtungen unklar sind.

Hier fassen wir die bisher publizierten Ergebnisse zur Identifizierung des Entladeprodukts in Na/O_2 -Zellen zusammen, analysieren sie und versuchen die zurzeit wichtigsten Fragen zu beantworten: Welches ist der Schlüsselfaktor, der die Entladereaktion entweder über einen Ein- oder Zwei-Elektronen-Transfer (Sauerstoffreduktionsreaktion, ORR) steuert? Oder bildet sich Natriumperoxid nicht in einer elektrochemischen Reaktion, sondern vielmehr während der Analyse des Entladeprodukts post mortem? Wenn dem so ist – sind die verwendeten Analysemethoden zuverlässig? Wir hoffen, dass unsere Analyse hilft, die Einflussfaktoren auf den Lade- und Entladevorgang besser zu verstehen, und gleichzeitig weitere Forschung auf dem Gebiet der Na/O_2 -Zelle anregt. Aufgrund der Konkurrenz der beiden energetisch nahen Entladeprodukte betrachten wir die Na/O_2 -Zelle als höchst interessantes elektrochemisches Modellsystem, das bisher wenig verstanden ist.

2. Schlüsselexperimente

2.1. Lade- und Entladehysteresen

Lade-/Entladehysteresen (Zellpotential gegen Kapazität) enthalten thermodynamische sowie kinetische Informationen zur Entlade- und Ladereaktion der Zelle. Potentialplateaus korrespondieren dabei mit spezifischen Reaktionsgleichgewichten zwischen unterschiedlichen Phasen. Dies gilt auch, wenn das absolute Potential Überspannungen verschiedener Prozesse enthält. Abbildung 1 stellt alle bisher publizierten Potential-Kapazitäts-Hysteresen in einem Diagramm dar. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden die Daten digitalisiert und jeweils auf die maximale Entladekapazität normiert. Aufgrund der Normierung gehen jedoch Informationen zur Entladetiefe und der absoluten Kapazität verloren. Diese Anmerkung ist wichtig, da durch eine begrenzte Ausnutzung der Kapazität (Teilentladung oder „shallow cycling“) eine deutlich größere Anzahl an Zyklen ermöglicht wird. Der Fokus des Vergleichs liegt aus diesem Grund auf den qualitativen Unterschieden der Hysteresen.

Entsprechend der von den jeweiligen Autoren identifizierten Hauptentladeprodukte unterteilen wir die Daten in drei Gruppen (Abbildung 2 a–c):

- 1) Abbildung 2 a: Natriumsuperoxid (NaO_2), gebildet durch einen Ein-Elektronen-Transfer zu O_2
- 2) Abbildung 2 b: Natriumperoxid (Na_2O_2), gebildet durch einen Zwei-Elektronen-Transfer zu O_2
- 3) Abbildung 2 c: Hydratisiertes Natriumperoxid und andere hydratisierte Oxide wie NaOH

Die publizierten Potential-Kapazitäts-Graphen unterscheiden sich bereits auf den ersten Blick stark in ihrem Verlauf und ihren Potentialplateaus. Autoren, die NaO_2 als Entladeprodukt identifizieren, berichten von einem flachen Potentialplateau sowohl für den Entlade- als auch für den anschließenden Ladeschritt. Geringe Abweichungen des Potentials sind durch unterschiedliche Stromdichten bei den Messungen bedingt (Abbildung 2 a). Der Beginn des Ladeschritts ist typischerweise durch ein kurzes Überspringen der Spannung charakterisiert: Die Oberfläche ist nach dem Entladen zu einem großen Teil mit Entladeprodukt bedeckt und weist daher eine sehr geringe freie Oberfläche auf, die vermutlich für diesen Spannungsanstieg verantwortlich ist.^[1b] Für alle berichteten Hysteresen ist das Ende des Ladeschritts durch einen großen Potentialanstieg ohne weitere Plateaus zu erkennen. Dieses Verhalten zeigt, dass außer der Zersetzung von NaO_2 keine weitere Reaktion, beispielsweise Elektrolytzersetzung, stattfindet. Wie kürzlich von Lee et al. publiziert, ist die Solvationsenergie von NaO_2 sehr gering, was zu den berichteten kleinen Überspannungen während des Ladens führt.^[10b] Große Überspannungen, die während des Ladenvorgangs bei der Zersetzung von Natriumperoxid auftreten, können hingegen mit einer gehemmten Sauerstoffentwickelungskinetik und der geringen Leitfähigkeit von Na_2O_2 erklärt werden.^[12] Diese Befunde stützen die Beobachtungen zu den Entlade- und Ladehysteresen für NaO_2 .

Veröffentlichungen zu reinem Na_2O_2 als Entladeprodukt (Abbildung 2 b) zeigen vollkommen andere Verläufe der

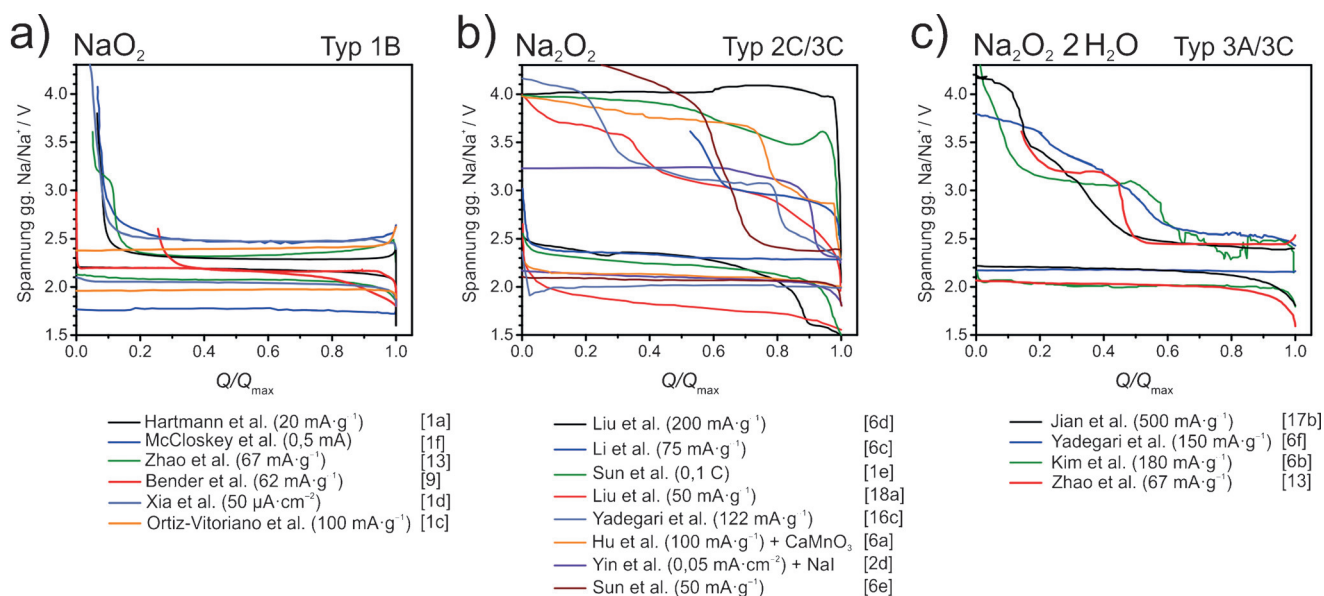


Abbildung 2. a)–c) Vergleich verschiedener Potential-Kapazitäts-Hysteresen (Entladen und Laden) aus der Literatur. Die Hysteresen sind, je nach Entladeprodukt, in drei Gruppen eingeteilt. Die Klassifizierung der Hysteresen erfolgt auf Grundlage von Ref. [3].

Potential-Kapazitäts-Hysteresen. Einige Ergebnisse lassen sich gut mit Berichten über Na₂O₂·2H₂O als Entladeprodukt vergleichen, andere hingegen sind eher vergleichbar mit den typischen Resultaten von Li/O₂-Zellen. Diese zeigen eine Hysterese vom Typ 2 mit hohen Überspannungen.^[1f]

Autoren, die Na₂O₂·2H₂O als Entladeprodukt identifizieren (Abbildung 2c), berichten von einem Ladeprozess, der durch mehreren Spannungsplateaus gekennzeichnet ist. Zu Beginn des Ladeschrittes ist die Überspannung vergleichbar mit Zellen, die NaO₂ bilden. Mit der Zeit (bzw. der Kapazität) steigt die Zellspannung kontinuierlich an. Am Ende des Ladeschrittes ist die Überspannung mit Werten von > 1 V sehr hoch. Bedingt durch die obere Potentialgrenze kann ein weiteres Potentialplateau beobachtet werden, das auf eine weitere elektrochemische Reaktion schließen lässt. Qualitativ unterscheiden sich die Ladekurven nur wenig von denjenigen bei Zellen, bei denen die Autoren reines Na₂O₂ als primäres Entladeprodukt gefunden haben.

Der Verlauf der Lade- und Entlade-Hysteresen lässt sich so offensichtlich als erster Indikator für die Zusammensetzung des entstehenden Entladeprodukts verwenden. Zellen, in denen NaO₂ entsteht, zeigen während der Entlade- und Ladeschritte sehr geringe Überspannungen. Die Bildung von Na₂O₂ oder Na₂O₂·2H₂O hingegen hat ein komplizierteres Ladeverhalten zur Folge, welches mit Li/O₂-Zellen vergleichbar ist. Zusätzlich zu einem Potentialplateau bei geringen Überspannungen treten mindestens zwei weitere Potentialplateaus auf, die der Zersetzung von NaOH und Na₂CO₃ zugeordnet werden können.

Faktoren wie das verwendete Potentialfenster, die Stromdichte, das Lösungsmittel und das Leitsalz, der Wassergehalt in der Zelle und selbst das Zeldesign können einen großen Einfluss auf die gezeigten Potential-Kapazitäts-Hysteresen haben. Diese Faktoren werden in Abschnitt 3 näher beleuchtet und diskutiert. Im Folgenden wird dabei die experimentelle Identifizierung der Entladeprodukte kritisch

diskutiert, da die in der Literatur verwendeten Nachweise nicht immer eindeutig sind.

2.2. Produktidentifizierung

Die Wahl einer geeigneten Technik zur Analyse der Reaktionsprodukte in Alkalimetall/Sauerstoff-Batterien ist anspruchsvoll. Die gewählte Methode muss zwingend die folgenden Bedingungen erfüllen:

- 1) Inerte Gasatmosphäre während der gesamten Probenvorbereitung, da sich NaO₂ an Luft in Na₂O₂·2H₂O umwandelt.^[1c]
- 2) Stabilität der Probe während der gesamten Messung.
- 3) Zweifelsfreie Unterscheidung zwischen Superoxid und hydratisiertem oder reinem Na₂O₂.

Die folgenden Methoden sind bisher für die Analyse der Entladeprodukte verwendet worden: In den meisten Fällen wird die Röntgen-Diffraktometrie (XRD) verwendet, die teilweise durch Raman-Spektroskopie ergänzt wird. Andere Autoren nutzen trotz der bereits nachgewiesenen Strahlstabilität der Superoxide die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM).^[13] Dabei wird im Elektronenstrahl NaO₂ zu Na₂O₂ reduziert. Infrarot-Spektroskopie bietet keine eindeutige Identifizierung der verschiedenen Natriumoxide; fehlende Referenzen für NaOH und die schwierige Unterscheidung zwischen NaOH, Na₂CO₃ und Na₂O₂ sind nur einige Gründe. Ähnliches gilt für XRD-Messungen, für die nicht immer zuverlässige kristallographische Referenzen vorhanden sind. Beispielsweise gibt es für hydratisiertes Natriumperoxid (Na₂O₂·2H₂O) keine verlässliche Referenz, die außer den Beugungsreflexen auch das Kristallsystem beschreibt. Für andere Entladeprodukte wie NaO₂, Na₂O₂, Na₂O₂·8H₂O, Na₂CO₃, NaOH sowie die hydratisierte Form der beiden letztgenannten sind in der Literatur zuverlässige

Referenzen vorhanden, sodass diese Entladeprodukte verlässlich identifiziert werden können. Dennoch identifizieren viele Autoren die Entladeprodukte offensichtlich fehlerhaft. Vor allem im Falle des Na_2O_2 werden die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Reflexe nicht berücksichtigt, was zur falschen Interpretation der Messung führt. Im Unterschied zur Röntgen-Diffraktometrie lassen sich mittels Raman-Spektroskopie die Entladeprodukte NaO_2 und Na_2O_2 sehr sicher schon bei geringen Mengen und geringer Kristallinität (zu Beginn des Entladeschrittes) eindeutig nachweisen. Eine Referenz für das hydratisierte Natriumperoxid gibt es jedoch auch für die Raman-Spektroskopie nicht. Die Zuordnung der experimentell beobachteten Banden zu dieser Spezies gelingt dann erst in Kombination mit XRD, wobei auch diese mit Zweifeln behaftet ist.^[1c] Aufgrund der unsicheren kristallographischen Daten muss die Identifizierung von $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ somit immer mit Vorsicht geschehen. Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) kann in manchen Fällen für die Detektion von Nebenprodukten wie Carbonaten oder Fluoriden verwendet werden. Eine Identifizierung der Natriumoxide ist hingegen nicht möglich, da alle Natriumverbindungen sehr ähnliche Bindungsenergien für die $\text{Na}1s$ -Spektrallinie aufweisen. Hinzu kommt, dass das Auftreten von Auger-Linien ($\text{O}1s$ -Spektrallinie) die Analyse weiter erschwert.

Während man mithilfe von XRD, Raman-Spektroskopie, XPS und TEM direkt chemische oder strukturelle Informationen erhält, dienen DEMS-Messungen (differentielle elektrochemische Massenspektrometrie) und Druckmessungen der qualitativen und quantitativen Beurteilung der Zellreaktion. Wichtiges Ziel ist dabei die Bestimmung der Anzahl der übertragenen Elektronen während der Sauerstoff-Oxidation oder -Reduktion. Erschwert wird die direkte Korrelation der Elektrodenreaktionen mit der Anzahl an übertragenen Elektronen stets von möglichen Nebenreaktionen.^[1f,14] Beide Methoden, DEMS und Druckmessung, werden bisher recht selten eingesetzt. Bislang haben nur zwei Arbeitsgruppen Ergebnisse mithilfe dieser beiden Methoden publiziert. Von beiden Gruppen wurde dabei eindeutig die Bildung von NaO_2 durch einem Ein-Elektronen-Transfer nachgewiesen.^[1d,f,5,15] Zur Erleichterung der korrekten Identifizierung und des Vergleichs der Entladeprodukte in zukünftigen Studien haben wir die Verlässlichkeit der Produktidentifizierung in bereits publizierten Arbeiten bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst und werden als zuverlässig, mehrdeutig oder falsch mit einem Stern (★), einem Fragezeichen (?) bzw. einem Kreuz (†) gekennzeichnet.

In einem Großteil der Studien, in denen NaO_2 nachgewiesen wurde, wurden zuverlässige Methoden wie XRD oder Raman-Spektroskopie zur Identifizierung eingesetzt. In zwei Arbeiten, die von gemischten Entladeprodukten mit NaO_2 als Hauptkomponente berichten, wurde jedoch der Hauptreflex bei 37° fälschlicherweise NaO_2 zugeordnet.^[6f,7] Trotzdem kann man die Identifizierung von NaO_2 in der Literatur als zuverlässig einstufen. Im Unterschied dazu ist die Identifizierung von Natriumperoxid, wie in Tabelle 1 dargestellt, vor allem aufgrund der gewählten Methoden als zweifelhaft zu beurteilen. Die häufig verwendete Mikrobereichsdiffraktion (SAED) und die Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) sind nicht

ausreichend für die Produktidentifizierung in Na/O_2 -Zellen. Beide erfüllen die zuvor genannten Voraussetzungen nicht. Probleme bei der Verwendung der Raman-Spektroskopie und/oder von XRD durch zu geringe Produktmengen oder den teilweise amorphen Charakter des Peroxides können durch eine Erhöhung der Entladetiefe oder des Stroms genauso erreicht werden wie durch weitere Anpassungen der experimentellen Parameter.

Wie oben beschrieben, sollte bei der Phasenidentifikation mittels XRD besonderes Augenmerk auf die Intensitätsverhältnisse der Reflexe gelegt werden, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Kompliziert sind die Verhältnisse vor allem beim Peroxid, da es in verschiedenen Formen auftritt (von amorph bis kristallin oder in hydratisierter Form). Es wird wichtig sein, die verschiedenen Strukturen des Peroxides noch einmal genauer zu untersuchen, um die zweifelsfreie Identifizierung der Produkte in Na/O_2 -Zellen zu ermöglichen.

3. Potentiell beeinflussende Parameter/potentielle Einfluss-Faktoren

3.1. Zellaufbau und Zellkomponenten

Einen Überblick über bereits publizierte Arbeiten zu Natrium-Sauerstoff-Zellen gibt Tabelle 1. Ausgewählte Parameter der verwendeten Zellen und das identifizierte Entladeprodukt sind dort zusammengefasst.

3.1.1. Zellgehäuse

Bei einem Großteil der bisherigen Arbeiten werden selbst konzipierte und konstruierte Zellaufbauten verwendet. Ein typischer Aufbau basiert auf vorgefertigten Bauteilen (z. B. Fa. Swagelok), die für die jeweiligen Anforderungen angepasst werden.^[1a,5,6b,e,f,7,9,13,16] Weiterhin werden auch Knopfzellen,^[6a,17] selbst entworfene Topfzellen in verschiedenen Größen und diverse andere Zellaufbauten verwendet.^[1e,2b,d,6d,17a,18] Kommerzielle Zellen finden hingegen recht selten Anwendung.^[1d] Jede Form des Zellaufbaus unterscheidet sich im Elektrodendurchmesser, dem Anpressdruck der Elektroden und dem Gasvolumen in der Zelle. Ein kritischer Punkt für jede Konstruktion ist vor allem die Dichtigkeit der Zelle. Unabhängig von den verwendeten Zellkomponenten wie Anode, Separator oder Kathode kann das Zelldesign stets der Grund für unterschiedliche (elektro)chemische Ergebnisse verantwortlich sein.^[9,19] In vielen Fällen fehlen in Publikationen jedoch genaue Angaben zum verwendeten Zellsystem, was einen Vergleich der Messergebnisse erschwert.

3.1.2. Zellkomponenten

Die meisten Autoren berichten bisher vom Einfluss der verwendeten Materialien wie der Anode, der Kathode oder des Elektrolyten auf die Zellreaktion. Da bisher für die Anode ausschließlich mit reinem Natriummetall gearbeitet wurde, kann sie als Ursache für verschiedene Zellreaktionen zunächst ausgeschlossen werden. In einer kürzlich erschie-

Tabelle 1: Zusammenfassung der experimentellen Daten aller bisher veröffentlichten Arbeiten mit Untersuchungen von Na/O₂-Zellen.^[a]

Autor	Sauerstoff- elektrode	Hysterese	Elektrolyt	Analyse- methode	
NaO ₂					
Hartmann ^[1a]	GDL H2315	1B	0.5 m NaOTf in Diglyme	Raman★, XRD★	
Hartmann ^[5]	GDL H2315	1B	0.5 m NaOTf in Diglyme	Raman★, XRD★	
Hartmann ^[14a]	GDL H2315	1B	0.5 m NaOTf in Diglyme	Druckmessung	
McCloskey ^[1f]	P50 Avcarb Carbon Paper	1B	0.2 N NaOTf in DME	DEMS★	
Bender ^[9]	GDL H2315, Ketjenblack und andere	1B	0.5 m NaOTf in Diglyme	XRD★	
Zhao ^[13]	vertikal ausgerichtete Kohlenstoffna- noröhren (VACNTs)	1B/3B	0.5 m NaOTf in Tetraglyme	SAED?, XRD★	
Bender ^[2a]	verschiedene CNTs	1B	0.5 m NaOTf in Diglyme	XRD★	
Bi ^[2c]	P50 Avcarb Carbon Paper	1B	0.5 m NaOTf in DME oder Diglyme	Raman★, XRD★	
Xia ^[1d]	GDL Freudenberg	1B	0.5 m NaOTf in Diglyme	DEMS★, XRD★	
Ortiz-Vitori- ano ^[1c]	vertikal ausgerichtete wenig-wandige CNT-„Teppiche“	1C	0.1 m NaClO ₄ in DME	Raman★, SAED★, XRD★	
Na ₂ O ₂					
Peled ^[15a]	E-TEK-Elektrode, 10% Pt, XC72 be- schichtet mit Na ₂ CO ₃	2C	0.1 m Calixpyrrol, 1 m NaClO ₄ in PEGDME/PC 90:10 + 1 Gew.-% Al ₂ O ₃	–	
Sun ^[1e]	diamantartige Kohlenstofffilme	2C	1 m NaPF ₆ in EC/DMC 1:1	FTIR?, SAED?	
Das ^[19]	Super P	–	1 m NaClO ₄ in Tetraglyme 0.75 m NaOTf in EMIMOTf	FTIR?, XRD†	
Liu ^[6d]	Graphen-Nanoschichten	2C	0.25 m NaPF ₆ in DME 0.25 m NaClO ₄ in DME	SAED?	
Li ^[6c]	Graphen-Nanoschichten und Stick- stoff-dotierte Graphen-Nanoschichten	3B	0.5 m NaOTf in Diglyme	XRD?	
Liu ^[16a]	NiCo ₂ O ₄ -Nanoschichten auf Ni- Schaum	3B	1 m NaClO ₄ in DME	FTIR?, SAED?	
Yin ^[2d]	CNT auf Ni-Schaum	2C	1 m NaClO ₄ in DME + 0.001 m NaI	Raman?, SAED?	
Na ₂ O ₂ ·2H ₂ O					
Kim ^[6b]	Ketjenblack	2C	1 m NaClO ₄ in PC	FTIR★, Ra- man, XRD★	
Jian ^[15b]	CNT-Papier	3B	1 m NaClO ₄ in Tetraglyme 0.5 m NaOTf in Diglyme 0.5 m NaTFSI in Tetraglyme	XRD★	
gemischte Entladeprodukte			Entladeprodukt		
Sun ^[6e]	N-dotierte CNTs und CNTs auf Poly- propylen + PVDF	2C	0.5 m NaOTf in Diglyme	NaO ₂ * Na ₂ O ₂	XRD†
Yadegari ^[14c]	Stickstoff-dotierte CNTs auf Kohlen- stoffpapier	3C	0.5 m NaOTf in Diglyme	NaO ₂ * Na ₂ O ₂ Na ₂ CO ₃	FTIR?, XANES, XRD†
Hu ^[6a]	CaMnO ₃ /Super P/PVdF 30:60:10	3C	1 m NaOTf in Tetraglyme	NaO ₂ Na ₂ O ₂ *	Raman?, XRD?
Yadegari ^[6f]	Carbon Black N330/NH ₃ oder CO ₂ -be- handelt	3C	0.5 m NaOTf in Diglyme	NaO ₂ Na ₂ O ₂ ·2 H ₂ O*	FTIR?, XRD†, Raman†
Sun ^[7]	Kohlenstoffnanoröhren	3C	0.5 m NaOTf in Diglyme	NaOH·H ₂ O Na ₂ O ₂ NaOH NaO ₂ Na ₂ CO ₃	FTIR?, XRD†
Xu ^[15c]	Super P-Li/PVDF 9:1 auf Toray Paper oder Aluminiumnetz	3C/2C	1 m NaTFSI in PC + 10 Vol-% SiO ₂ + 1-Methyl- 3-propylimidazolium is(trisfluormethansul- fon)imid	NaHCO ₃	FTIR, XRD

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Autor	Sauerstoffelektrode	Hysterese	Elektrolyt	Analyse-methode
Kwak ^[15d]	geordnete mesoporöse Kohlenstoffe (OMC)/PVDF auf GDL SGL-35BC und Super P	3C	0.5 M NaOTf in PC/0.5 M NaOTf in Diglyme, Tetraglyme und Monoglyme	Na ₂ CO ₃ SAED, XRD
Zhang ^[2b]	Graphen-Nanoschichten + Pt-Nanopartikel + PVDF	2C	1 M NaClO ₄ in PC	Na ₂ CO ₃ FTIR, SAED

[a] Die Angaben sind nach dem hauptsächlichsten Entladeprodukt und dem Publikationsdatum sortiert. Die Einteilung der Hysterese in unterschiedliche Klassen geschah nach der Einteilung in Lit. [3]. Bei mehreren Entladeprodukten weist ein Stern (*) auf das Hauptentladeprodukt hin. DME = 1,2-Dimethoxyethan, EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, OTf = Triflat, PEGDME = Polyethylenglycoldimethylether, PVDF = Polyvinylidenfluorid, TFSI = Bis(trifluormethansulfonyl)imid.

nenen Arbeit zeigen wir die Verwendung einer nicht aus Metall bestehenden Anode und erhalten, wie bereits zuvor auch, NaO₂ als Reaktionsprodukt.^[20]

Die Kombination des Kathodenmaterials sowie die Zusammensetzung des Elektrolyten sind die am häufigsten variierten und am besten untersuchtesten Komponenten in der Zelle. Es wurden verschiedenste Kohlenstoffmaterialien als Kathodenmaterial verwendet und miteinander verglichen.

Interessanterweise fanden verschiedene Gruppen trotz gleicher Elektrodenmaterialien unterschiedliche Entladeprodukte. So wurden beispielsweise Ketjenblack, Super PLi und Kohlenstoffnanoröhren verwendet und im Anschluss an das Entladen NaO₂ oder Na₂O₂ nachgewiesen. In eigenen Arbeiten (mit identischem Zelldesign) fanden wir jedoch keinen signifikanten Einfluss des Kohlenstoffmaterials auf das Entladeprodukt.^[9]

Der verwendete Elektrolyt ist ein weiterer wichtiger Aspekt, der das Entladeverhalten beim Entlade- und dem Ladevorgang signifikant beeinflusst. Ein Überblick über bereits verwendete/getestete Kombinationen von Lösungsmitteln und Leitsalzen in Na/O₂-Zellen ist in Tabelle 2 aufgeführt. Basierend auf den verwendeten Lösungsmitteln und der jeweiligen Konzentration des Leitsalzes sind die identifizierten Entladeprodukte angegeben. In Zellen mit Carbonat-haltigen Elektrolyten, wie Propylencarbonat (PC) und Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC), wurde Na₂CO₃ als Entladeprodukt nachgewiesen. Dieses ist ein typisches Zersetzungsprodukt des Lösungsmittels. In Zellen mit Ether-basierten Elektrolyten konnten, unabhängig vom verwendeten Leitsalz, verschiedene Natriumoxide identifiziert werden. Interessanterweise wurde NaO₂ bisher nur in Zellen mit Ether-basiertem Lösungsmittel und der Verwendung von Natriumtriflat als Leitsalz nachgewiesen. Die Bildung von NaO₂ in diesem Elektrolyten gelingt jedoch nicht immer, da sowohl Na₂O₂ als auch hydratisiertes Na₂O₂ und Na₂CO₃ in anderen Studien als Entladeprodukt gefunden wurden. Eine ab-

Tabelle 2: Zusammenstellung aller bisher publizierten Elektrolytmischungen und der erhaltenen Entladeprodukte. Die Leitsalzkonzentration ist jeweils in Klammern angegeben.

	NaOTf	NaPF ₆	NaClO ₄	NaTFSI
DME/ Monoglyme	NaO ₂ (0.2 M, ^[1f] 0.5 M) ^[2c] Na ₂ CO ₃ (0.5 M) ^[15d]	Na ₂ O ₂ (0.25 M) ^[6d]	NaO ₂ (0.1 M) ^[1c] Na ₂ O ₂ (0.25 M, ^[6d] 1 M) ^[16a]	
Diglyme	NaO ₂ (0.5 M) ^[1a,d,2a,c,5,6e,f,9,14a,c] Na ₂ O ₂ (0.5 M) ^[6c,e,14c] Na ₂ O ₂ ·2 H ₂ O (0.5 M) ^[6f,15b] Na ₂ CO ₃ (0.5 M) ^[14c,15d]			
Tetraglyme	NaO ₂ (0.5 M) ^[13] Na ₂ O ₂ (1 M) ^[6a] Na ₂ CO ₃ (0.5 M) ^[15d]		Na ₂ O ₂ ·2 H ₂ O (1 M) ^[6b]	Na ₂ O ₂ ·2 H ₂ O (0.5 M) ^[15b]
PC	Na ₂ CO ₃ (0.5 M) ^[15d]		Na ₂ CO ₃ (1 M, ^[6b] 1 M) ^[2b]	
EC/DMC 1:1		Na ₂ O ₂ (1 M) ^[1e] Na ₂ CO ₃ (1 M) ^[1e]		
EMIM-OTf	Na ₂ O ₂ (0.75 M) ^[19]			

schließende Bewertung des Elektrolyten ist nicht möglich, da bisher zu wenig systematische Untersuchungen zum Einfluss der Kombination von Leitsalz mit Lösungsmitteln durchgeführt wurden. So fehlen beispielsweise Studien zur Kombination von Diglyme mit Leitsalzen wie NaPF₆ oder NaBF₄. Die Frage nach dem Einfluss des Elektrolyten auf das Entladeprodukt bleibt also bis auf weiteres offen.

Basierend auf den bisher veröffentlichten Arbeiten lässt sich also Folgendes erkennen: Der am häufigsten eingesetzte Elektrolyt ist eine Mischung aus NaOTf in Diglyme, jedoch unterscheiden sich die von verschiedenen Gruppen gefundenen Entladeprodukte ohne ersichtlichen Grund. Es liegt also nahe, dass ein anderer Faktor die Produktbildung bezüglich des Ein- oder Zwei-Elektronen-Transfers bestimmt.

3.2. Einfluss von Wasser

Der Einfluss von Wasser auf die Eigenschaften von Metall-Sauerstoff-Zellen (primär von Li/O₂-Zellen) wurde bereits im Detail untersucht.^[22] Die Bestimmung des Wasser-

gehalts erfolgt typischerweise durch die Karl-Fischer-Titration. Wassergehalte unter 5 ppm im Elektrolyten sind gängige Messwerte für Batterieelektrolyte. In einer Arbeit von Xia et al. wurde gezeigt, dass die Wasserkonzentration im Elektrolyten ein wesentlicher Faktor für hohe Entladekapazitäten sowie für die NaO_2 -Bildung in der Zelle ist.^[14] Geringe Mengen an Wasser sind vermutlich entscheidend für den Betrieb der Zelle, da Wasser katalytisch auf die Bildung von NaO_2 wirkt. Höhere Wasserkonzentrationen (bis zu 100 ppm) steigern die Entladekapazität deutlich. Das Entladeprodukt NaO_2 wurde jedoch unabhängig von der verwendeten Wasserkonzentration identifiziert. Thermodynamisch gesehen müssten hohe Wasserkonzentrationen zur Bildung von NaOH ^[9] oder dem hydratisierten Natriumperoxid $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ führen. Die Wasserkonzentrationen, die von Xia et al. sowie in den bisherigen Veröffentlichungen unserer Gruppe verwendet wurden, waren vermutlich zu gering für die Bildung von NaOH oder $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Interessanterweise konnten Ortiz-Vitoriano et al. bei der Verwendung von über 6000 ppm Wasser im Elektrolyten weiterhin NaO_2 als einziges Entladeprodukt identifizieren.^[16] Der Nachweis wurde durch Röntgendiffraktometrie erbracht. Die Autoren vermuten, dass NaO_2 nicht allein durch Wasser in $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt werden kann.

Bei Untersuchungen zum Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Zellreaktion zeigten Sun et al. vergleichbare Ergebnisse.^[7] Beim Entladen in trockener Luft bildeten sich NaO_2 und Na_2O_2 . Eine relative Luftfeuchtigkeit von 30 % führte zur Bildung von hydratisiertem Natriumhydroxid ($\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) als Entladeprodukt. Mit einer noch höheren Luftfeuchtigkeit reagierte das entstandene NaOH mit CO_2 aus der Atmosphäre zu Na_2CO_3 . Der Nachweis der Entladeprodukte gelang mithilfe von XRD-Messungen ex situ. Anders als bei den Arbeiten von Ortiz-Vitoriano et al. wies das Diffraktogramm nur sehr kleine Reflexe und eine geringe Auflösung auf, wodurch die eindeutige Identifizierung deutlich erschwert wurde. Obwohl hydratisiertes Peroxid bei der Reaktion von NaO_2 mit Wasser entsteht, konnte dieses überraschenderweise in keiner der Zellen nachgewiesen werden.

Zhao et al. variierten den Gasstrom (statische oder dynamische Bedingungen) und identifizierten die verschiedenen Entladeprodukte. In geschlossenen Zellen mit einem statischen Sauerstoffvolumen bildete sich NaO_2 , während in Zellen mit kontinuierlichem Sauerstoffstrom $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden konnte. Die Autoren erklären den Unterschied mit der geringen Luftfeuchtigkeit des Sauerstoff-Gasstroms. Die Luftfeuchtigkeit führt nach der Reaktion $2\text{NaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zur Hydratisierung des gebildeten NaO_2 . Aufgrund langer Reaktionszeiten kann sich Wasser in der Zelle ansammeln und so in situ die hydratisierte Phase bilden.

Detaillierte Informationen zur jeweiligen Sauerstoffzufuhr fehlen in den meisten Arbeiten, sodass keine Korrelation der Eigenschaften der Gasphase und des entstehenden Entladeprodukts in Na/O_2 -Zellen möglich ist. Wie bereits erwähnt, verwenden manche Gruppen ein statisches Gasreservoir^[1a,c,d,2a,c,5,6c,9,16a,17c,d], wohingegen andere eine aktive Sauerstoffversorgung mit zuströmendem Gas einsetzen.^[1e,6b,f,16b,17a,21] In beiden Fällen kann die Wasserkonzentration

die zu Beginn gemessene Konzentration mit der Zeit übersteigen. Dieser Einfluss ist für die aktive Sauerstoffversorgung natürlich deutlich größer als für das statische Gasreservoir. In jedem Falle ist die Menge an Wasser, die durch das Gas in die Zelle gelangt, um ein Vielfaches größer als die Menge an Wasser, die der Elektrolyt enthält.

Ein weiterer wichtiger, oft vernachlässigter Aspekt ist die Natriumanode. Natriummetall fungiert in der Zelle als Wasserfall und bildet bei der Reaktion mit Wasser NaOH auf der Oberfläche, das wiederum die Zellreaktion beeinflussen kann. Auch eine schützende feste Elektrolytgrenzfläche wird die Reaktion nicht stoppen, da die Schutzschicht während der Zyklisierung aufbrechen kann und weiteres Wasser verbraucht würde.

Die publizierten Ergebnisse zum Einfluss des Wassers auf die Zellreaktion in Na/O_2 -Zellen sind im Wesentlichen nicht konsistent. Die bereits von mehreren Autoren postulierte Bildung des hydratisierten Na_2O_2 benötigt zudem eine relativ große Menge an Wasser, die nur unkontrolliert in die Zelle gelangen könnte.

3.3. Andere Verunreinigungen

Außer Wasser können natürlich auch andere, bisher unbekannte Verunreinigungen im Elektrolyten einen zusätzlichen Einfluss auf die Zellchemie in Na/O_2 -Zellen haben. Selbst Lösungsmittel und Leitsalze, die in der höchsten erhaltlichen Reinheit erworben werden, enthalten immer noch geringe Mengen an Verunreinigungen. In einigen Arbeiten wurden die Komponenten daher destilliert, umkristallisiert oder vollständig selbst synthetisiert. Unsere ersten Messungen an Na/O_2 -Zellen wurden mit getrockneten Elektrolyten^[1a] ohne weitere Reinigung durchgeführt. Spätere Experimente mit speziell gereinigten Elektrolyten erzielten vergleichbare Resultate und das gleiche Entladeprodukt.^[9] Diese Beobachtung zeigt uns, dass eine geringe Konzentration an Verunreinigungen nur Auswirkungen auf die Entladekapazitäten, nicht aber auf die Zellreaktion und die chemische Zusammensetzung des Entladeprodukts an sich hat.

4. Theoretische und thermodynamische Überlegungen

4.1. Natriumsuperoxid oder Natriumperoxid?

Zwei theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit der thermodynamischen Stabilität der Natriumoxide in Na/O_2 -Zellen: Lee et al. konzentrieren sich dabei auf die Phasenstabilität als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes $p(\text{O}_2)$.^[10b] Sie schließen aus ihren Ergebnissen zur Oberflächenenergie, dass NaO_2 wegen des Ein-Elektronen-Transfers bei der Sauerstoffreduktionsreaktion das bevorzugte Entladeprodukt unter Standardbedingungen ist.

Die zweite theoretische Arbeit zu Oberflächenenergien wurde von Kang et al. publiziert.^[10a] Im Unterschied zu Lee et al. berichten sie, dass Na_2O_2 unter Standardbedingungen in der Volumenphase stabiler als NaO_2 ist. Mit abnehmender

Kristallitgröße ändert sich dies jedoch. So wird bei Kristallitgrößen unterhalb von 6 nm NaO_2 die thermodynamisch stabilere Phase. Einmal als Keim bei der Entladung gebildet, wächst NaO_2 dann zu größeren Kristalliten weiter. Beide Studien stützen, wenn man die metastabilen Eigenschaften relativ zu Na_2O_2 nicht berücksichtigt, die Bildung von NaO_2 als Entladeprodukt.

Wie bereits erwähnt, ist die Genauigkeit der tabellierten thermodynamischen Daten nicht hoch genug, um zweifelsfrei entscheiden zu können, welches Natriumoxid (NaO_2 oder Na_2O_2) das thermodynamisch stabilere Entladeprodukt ist. Die Differenz der freien Enthalpien der Volumenphase ist $< 3\%$, was vermutlich innerhalb der Unsicherheit der tabellierten Daten liegt. Aus diesem Grund können thermodynamische Rechnungen, denen diese Daten zu Grunde liegen, zu falschen Ergebnissen führen.

4.2. Der Einfluss von Wasser auf die Thermodynamik

Betrachtet man die thermodynamischen Daten möglicher Reaktionen zwischen Natrium und Sauerstoff in Gegenwart von Wasser (siehe Abschnitt 3.2), wird das Produkt in jedem Falle Natriumhydroxid sein. Die freie Reaktionsenthalpie und somit die Triebkraft für diese Reaktion sind deutlich größer als für die Bildung der beiden Oxide. Folglich sollte die Reaktion der Natriumoxide mit Wasser auch zur Bildung von NaOH führen. Abbildung 3 zeigt die thermodynamische Ausgangssituation für die Reaktion von Natrium mit Sauerstoff und Wasser. Die gezeigten Daten basieren auf tabellierten Messwerten.

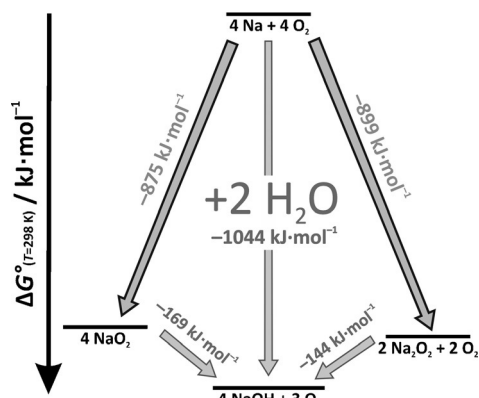


Abbildung 3. Thermodynamische Beziehungen für Reaktionen zwischen Natrium, Sauerstoff und Wasser.

Geringe Änderungen der thermodynamischen Bedingungen können darüber entscheiden, ob sich beim Entladen der Zelle NaO_2 oder Na_2O_2 bildet. Weiterhin kann, falls vorhanden, Wasser weitere Reaktionen begünstigen und die Eigenschaften der Zelle beeinflussen. Aus diesem Grund betonen wir hier, wie wichtig es ist, unter trockenen Bedingungen oder zumindest mit minimalen Wasserkonzentrationen zu arbeiten (siehe Xia et al.^[1d]).

5. Perspektiven für weitere Studien

Unserer Ansicht nach wurde bisher kein schlüssiges oder einheitliches Modell für die konkurrierende Bildung von NaO_2 und Na_2O_2 vorgeschlagen. Zur Anregung einer vertieften Diskussion schlagen wir in Abbildung 4 einen möglichen

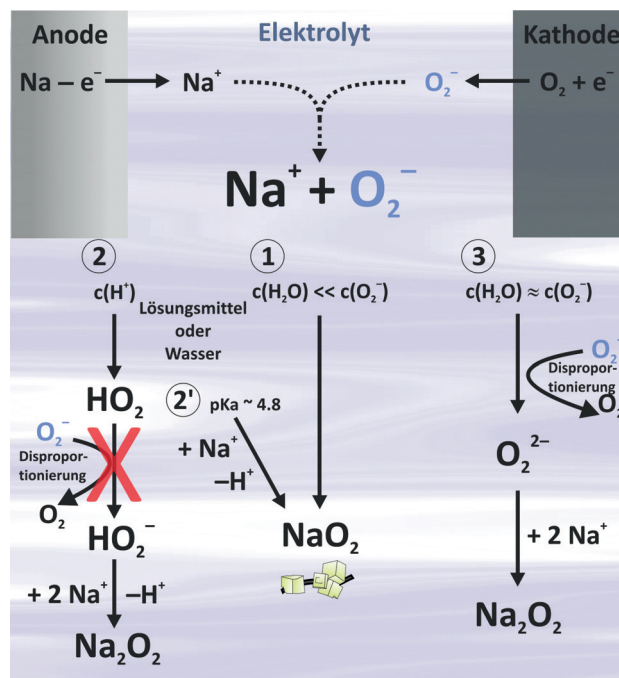


Abbildung 4. Vorgeschlagene Reaktionswege zur Bildung der Entladeprodukte Natriumsuperoxid und Natriumperoxid in Na/O_2 -Zellen.

chen Reaktionsweg für die Bildung der verschiedenen Natriumoxide in Na/O_2 -Zellen vor. Auf der Grundlage der bisher publizierten experimentellen Befunde (siehe Abschnitt 2.2) zeigen wir drei mögliche Reaktionswege auf.

In einem möglichen ersten Schritt bilden sich während der elektrochemischen Entladungsreaktion in jedem Fall Superoxidanionen an der Kathode, da der Ein-Elektronen-Transfer kinetisch bevorzugt und somit sehr schnell ist. Die Natriumkationen bilden sich zeitgleich durch Oxidation an der Anode. Da bisher nur NaO_2 zweifelsfrei identifiziert wurde, nehmen wir an, dass dieses anschließend aus der Lösung ausfällt und sich auf der Kathode abscheidet. Dieser Mechanismus wurde kürzlich von Hartmann et al. publiziert.^[1b] Mit der Annahme eines lösungsbasierten Mechanismus bekommt das Löslichkeitsprodukt, das durch das Produkt der Konzentrationen von Na^+ sowie O_2^- in der Lösung gegeben ist, eine entscheidende Bedeutung. Da das Löslichkeitsprodukt bisher jedoch nicht untersucht wurde, müssen hier weitere Untersuchungen folgen.

Reaktionsweg (1) ist durch die Annahme gekennzeichnet, dass kleine Konzentrationen an Wasser die Löslichkeit von O_2^- sowie von NaO_2 beeinflussen. Berücksichtigt man bisherige Studien, so ist dieser Weg bei sehr geringen Wasserkonzentrationen der wahrscheinlichste (vgl. Xia et al.^[1d]).

Ist die Wasserkonzentration im Elektrolyten gegenüber der bei Weg (1) deutlich erhöht und somit etwa vergleichbar mit der O_2^- -Konzentration, ist eine direkte Bildung von Peroxid möglich (3). Wir nehmen an, dass hohe Wasserkonzentrationen die Löslichkeit von O_2^- direkt erhöhen, wodurch die Disproportionierung von zwei O_2^- zu einem O_2^{2-} und einem O_2 begünstigt wird. Die anschließende Reaktion mit zwei Natriumkationen führt zu einem Abscheiden von Na_2O_2 .

Wie in den Abschnitten 3.2 und 4.2 diskutiert, spielt Wasser als Protonenquelle eine wichtige Rolle. Auch organische Verbindungen (Lösungsmittelmoleküle)^[23] sind in der Lage, Protonen zu liefern, die einen weiteren Weg zur Bildung von Na_2O_2 eröffnen (2). Wie die Befunde von Xia et al. und Hartmann et al. zeigen, können solvatisierte Superoxidionen homogene Reaktionen mit Protonen eingehen, wobei sich HO_2 bildet.^[1b,d] Das entstehende HO_2 hat jedoch einen relativ kleinen pK_a -Wert ($\text{pK}_\text{a} = 4.8$ in wässriger Umgebung),^[24] was zu kleinen HO_2 -Konzentrationen führt. Die weitere Umsetzung mit Reduktion zu HO_2^- ist somit nicht sehr wahrscheinlich, und die Ausfällung von NaO_2 wäre – sobald das Löslichkeitsprodukt überschritten wird – die logische Konsequenz (Reaktionsweg 2').

Die gezeigten Mechanismen basieren auf Hypothesen und sind bisher nicht bewiesen. Es gibt keine expliziten experimentellen Belege für die in den Reaktionswegen gezeigten Zwischenspezies. In zukünftigen Arbeiten muss aus diesem Grund ein besonderes Augenmerk auf Parameter wie die Protonen- und Wasserkonzentration, aber auch auf das Löslichkeitsprodukt von Na^+ und O_2^- gelegt werden. Weiterhin weisen wir darauf hin, dass bisher nur der experimentelle Nachweis für die Bildung von NaO_2 zweifelsfrei publiziert wurde. Der Nachweis der Peroxidphasen bleibt durch analytische Unklarheiten bisher uneindeutig.

6. Zusammenfassung

Während der Entladung einer Na/O_2 -Zelle wurde sowohl NaO_2 als auch Na_2O_2 (zumeist als Hydrat) in etwa der gleichen Anzahl an Publikationen als Produkt identifiziert. Jedoch ist nur NaO_2 mittels XRD und Raman-Spektroskopie zweifelsfrei bestätigt, und die Schritte, die zur Bildung des Superoxids führen, sind klar nachvollziehbar.

Im Falle von Na_2O_2 ist der Nachweis ungleich schwieriger, und auch der Mechanismus der Bildung ist bisher nicht verstanden. Aus diesem Grund schlagen wir ein mögliches Reaktionsschema vor und erläutern die möglichen Voraussetzungen für die Peroxidbildung. Wie in Abbildung 4 postuliert, kann eine geringe Konzentration an Wasser oder weiteren Verunreinigungen die Natur des Entladeprodukts in Na/O_2 -Zellen stark beeinflussen.

Basierend auf früheren Studien und thermodynamischen Rechnungen ist die Bildung von hydratisiertem Peroxid ($\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nach der Reaktion $2\text{NaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ möglich. Da eine signifikante (stöchiometrische) Menge an Wasser für diese Reaktion erforderlich ist, werden kleinere Wasserspuren im Elektrolyten nicht für die Bildung des hydratisierten Na_2O_2 ausreichen. Somit kann die

Bildung von $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nur durch die Gegenwart einer großen Menge Wasser oder durch die Zersetzung des Lösungsmittels in stöchiometrischen Mengen erklärt werden.

Im Wesentlichen ist bisher nicht klar, was die Zwei-Elektronen-Reaktion zur Bildung von Na_2O_2 begünstigt. Eine große Schwierigkeit dabei ist, dass in der Literatur sehr wenig über die Kristallstrukturen von Peroxiden und insbesondere der hydratisierten Peroxidphasen beschrieben ist. Somit fehlt derzeit noch die Basis für eine fehlerfreie Identifizierung aller möglichen Phasen unter Nutzung von Röntgenbeugung gegeben. Aus diesem Grund empfehlen wir die Verwendung der Raman-Spektroskopie für die zweifelsfreie Zuordnung der entstandenen Entladeprodukte in Na/O_2 -Zellen.

Die entscheidenden Faktoren für die Konkurrenz zwischen Ein- und Zwei-Elektronen-Transfer bleiben weiterhin unbekannt. Weitere Untersuchungen experimenteller Natur, aber auch modellbasierte Überlegungen, sind an diesem Punkt von Nöten. Antworten auf die folgenden Fragen können helfen, die Gründe für die Bildung verschiedener Oxide zu erschließen:

- 1) Wie verändert sich das Löslichkeitsprodukt von Na^+ und O_2^- bei Wahl verschiedener Lösungsmittel, Leitsalze oder verschiedener Temperaturen? Das Löslichkeitsprodukt kann dabei wertvolle Einblicke in die Reaktionswege für die Bildung der Natriumoxide liefern.
- 2) Welche Morphologie weisen Na_2O_2 -Partikel auf? Die kubische Kristallform von NaO_2 wurde mehrfach publiziert, die Morphologie von Na_2O_2 hingegen wurde bisher nur im TEM unter starkem Elektronenstrahl gezeigt.
- 3) Sind die Entladeprodukte der Na/O_2 -Zelle langzeitstabil? Wegen der geringen energetischen Unterschiede kann eine langsame Abreaktion metastabiler Phasen ablaufen.
- 4) Was ist der Grund für das plötzliche Versagen der Zellen? Sind eine Passivierungsschicht aus Entladungs- und Zersetzungsprodukten sowie eine gehinderte Sauerstoffdiffusion im Elektrolyten die wahren Gründe hierfür?

Die Klärung dieser zunächst einfach erscheinenden Fragen ist wegen der Vielzahl an möglichen Phasen und Einflussfaktoren eine große experimentelle Herausforderung. Erkenntnisse würden jedoch gleichermaßen auch zum besseren Verständnis weiterer nicht-wässriger Metall-Sauerstoff-Zellen beitragen.

Danksagung

C.L.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für ein Chemiefonds-Promotionsstipendium. Das Projekt wurde vom „BASF International Scientific Network for Electrochemistry and Batteries“ der BASF SE unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4640–4649
Angew. Chem. **2016**, 128, 4716–4726

- [1] a) P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Gar-such, J. Janek, P. Adelhelm, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 228–232; b) P. Hartmann, M. Heinemann, C. L. Bender, K. Graf, R.-P. Baumann, P. Adelhelm, C. Heiliger, J. Janek, *J. Phys. Chem. C* **2015**,

- 119, 22778–22786; c) N. Ortiz-Vitoriano, T. P. Batcho, D. G. Kwabi, B. Han, N. Pour, K. P. C. Yao, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 2636–2643; d) C. Xia, R. Black, R. Fernandes, B. Adams, L. F. Nazar, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 496–501; e) Q. Sun, Y. Yang, Z.-W. Fu, *Electrochem. Commun.* **2012**, 16, 22–25; f) B. D. McCloskey, J. M. Garcia, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1230–1235.
- [2] a) C. L. Bender, W. Bartuli, M. G. Schwab, P. Adelhelm, J. Janek, *Energy Technol.* **2015**, 3, 242–248; b) S. Zhang, Z. Wen, K. Rui, C. Shen, Y. Lu, J. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 2568–2571; c) X. Bi, X. Ren, Z. Huang, M. Yu, E. Kreidler, Y. Wu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7665–7668; d) W. W. Yin, Z. Shadike, Y. Yang, F. Ding, L. Sang, H. Li, Z. W. Fu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2324–2327.
- [3] P. Adelhelm, P. Hartmann, C. L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, J. Janek, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, 6, 1016–1055.
- [4] A. C. Luntz, B. D. McCloskey, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11721–11750.
- [5] P. Hartmann, C. L. Bender, J. Sann, A. K. Durr, M. Jansen, J. Janek, P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11661–11672.
- [6] a) Y. Hu, X. Han, Q. Zhao, J. Du, F. Cheng, J. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 3320–3324; b) J. Kim, H. D. Lim, H. Gwon, K. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 3623–3629; c) Y. Li, H. Yadegari, X. Li, M. N. Banis, R. Li, X. Sun, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11731–11733; d) W. Liu, Q. Sun, Y. Yang, J. Y. Xie, Z. W. Fu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1951–1953; e) Q. Sun, H. Yadegari, M. N. Banis, J. Liu, B. Xiao, B. Wang, S. Lawes, X. Li, R. Li, X. Sun, *Nano Energy* **2015**, 12, 698–708; f) H. Yadegari, Y. Li, M. N. Banis, X. Li, B. Wang, Q. Sun, R. Li, T.-K. Sham, X. Cui, X. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3747–3757.
- [7] Q. Sun, H. Yadegari, M. N. Banis, J. Liu, B. Xiao, X. Li, C. Langford, R. Li, X. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 13433–13441.
- [8] a) X. Ren, K. C. Lau, M. Yu, X. Bi, E. Kreidler, L. A. Curtiss, Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 19299–19307; b) X. Ren, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2923–2926.
- [9] C. L. Bender, P. Hartmann, M. Vračar, P. Adelhelm, J. Janek, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301863.
- [10] a) S. Kang, Y. Mo, S. P. Ong, G. Ceder, *Nano Lett.* **2014**, 14, 1016–1020; b) B. Lee, D.-H. Seo, H.-D. Lim, I. Park, K.-Y. Park, J. Kim, K. Kang, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1048–1055.
- [11] a) S. K. Das, S. Lau, A. Archer, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 12623–12629; b) S. Ha, J. K. Kim, A. Choi, Y. Kim, K. T. Lee, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 1971–1982.
- [12] B. Lee, J. Kim, G. Yoon, H.-D. Lim, I.-S. Choi, K. Kang, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 8406–8413.
- [13] N. Zhao, C. Li, X. Guo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 15646–15652.
- [14] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, D. S. Bethune, R. M. Shelby, A. C. Luntz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18038–18041.
- [15] N. Tsiouvaras, S. Meini, I. Buchberger, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, A471–A477.
- [16] a) P. Hartmann, D. Grübl, H. Sommer, J. Janek, W. G. Bessler, P. Adelhelm, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 1461–1471; b) H. Yadegari, M. N. Banis, B. Xiao, Q. Sun, X. Li, A. Lushington, B. Wang, R. Li, T.-K. Sham, X. Cui, X. Sun, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3040–3047.
- [17] a) E. Peled, D. Golodnitsky, H. Mazon, M. Goor, S. Avshalomov, *J. Power Sources* **2011**, 196, 6835–6840; b) Z. Jian, Y. Chen, F. Li, T. Zhang, C. Liu, H. Zhou, *J. Power Sources* **2014**, 251, 466–469; c) S. Xu, Y. Lu, H. Wang, H. D. Abruña, L. A. Archer, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 17723–17729; d) W.-J. Kwak, Z. Chen, C. S. Yoon, J.-K. Lee, K. Amine, Y.-K. Sun, *Nano Energy* **2015**, 12, 123–130.
- [18] a) W.-M. Liu, W.-W. Yin, F. Ding, L. Sang, Z.-W. Fu, *Electrochem. Commun.* **2014**, 45, 87–90; b) S. Rosenberg, A. Hintenach, *J. Power Sources* **2015**, 274, 1043–1048.
- [19] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2193–2203.
- [20] C. L. Bender, B. Jache, P. Adelhelm, J. Janek, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 20633–20641.
- [21] S. K. Das, S. Xu, L. A. Archer, *Electrochem. Commun.* **2013**, 27, 59–62.
- [22] a) K. U. Schwenke, M. Metzger, T. Restle, M. Piana, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A573–A584; b) M. H. Cho, J. Trottier, C. Gagnon, P. Hovington, D. Clément, A. Vijh, C. S. Kim, A. Guerfi, R. Black, L. Nazar, K. Zaghib, *J. Power Sources* **2014**, 268, 565–574; c) X. Wang, S. Cai, D. Zhu, S. Mu, Y. Chen, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, 19, 2421–2429.
- [23] N. Zhao, X. Guo, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 25319–25326.
- [24] B. H. Bielski, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **1985**, 311, 473–482.

Eingegangen am 23. November 2015
Online veröffentlicht am 11. März 2016