

Warum Lithium-Sauerstoff-Batterien versagen: Parasitäre chemische Reaktionen und ihr synergistischer Effekt

Xiahui Yao⁺, Qi Dong⁺, Qingmei Cheng⁺ und Dunwei Wang*

Elektrochemie · Energiespeicherung · Lithium-Sauerstoff-Batterien · Reaktive Sauerstoffspezies · Synergistischer Effekt

Als Technologie zur elektrochemischen Energiespeicherung mit der höchsten theoretischen Kapazität sind Lithium-Sauerstoff-Batterien mit großen Herausforderungen im Hinblick auf die schlechte Stabilität und den geringen Round-Trip-Wirkungsgrad beim Laden/Entladen verbunden. Es ist allgemein anerkannt, dass diese Probleme mit den parasitären chemischen Reaktionen an der Anode, im Elektrolyten und an der Kathode in Zusammenhang stehen. Während die detaillierten Mechanismen dieser Reaktionen gesondert untersucht wurden, sind die möglichen synergistischen Effekte zwischen ihnen immer noch schlecht verstanden. Um diese Wissenslücke zu schließen, behandelt dieser Kurzaufsatz Literaturberichte zu den parasitären chemischen Reaktionen und stellt als entscheidenden chemischen Vermittler die reaktiven Sauerstoffspezies heraus, die an fast allen parasitären chemischen Reaktionen beteiligt sind oder diese fördern. In Anbetracht des ubiquitären Vorkommens von Sauerstoff in allen Testzellen ist diese Erkenntnis von großer Wichtigkeit. Sie liefert neue Einblicke dazu, wie verschiedene Komponenten von Lithium-Sauerstoff-Batterien für den Hochleistungsbetrieb stabilisiert werden können und wie das Potenzial dieser aussichtsreichen Technologie voll ausgeschöpft werden kann.

1. Einführung

Basierend auf der reversiblen Bildung und Zersetzung von Li_2O_2 sind aprotische Lithium-Sauerstoff-Batterien vielversprechend, um den Bedarf an Energiespeichern mit hoher Kapazität in solchen Bereichen wie Elektrofahrzeugen zu decken.^[1] Es kann eine theoretische spezifische Energie von 3505 Wh kg^{-1} erzielt werden, die

damit viel höher ist als bei anderen Energiespeichersystemen wie Lithium-Ionen-Batterien (LIBs, 387 Wh kg^{-1}) und Lithium-Schwefel-Batterien (2567 Wh kg^{-1}).^[2] Selbst bei vorsichtigeren Schätzungen ist die spezifische Energie von Li-O_2 -Batterien auf einer Systemebene (300 Wh kg^{-1}) immer noch deutlich höher als von auf dem Stand der Technik basierenden LIBs (120 Wh kg^{-1}).^[3] Erstmals 1996 veröffentlicht,^[4] erlangte diese Technologie seit 2006 erhebliche Aufmerksamkeit.^[5] Allerdings hat die kontinuierliche Forschung eine Reihe von wesentlichen Problemen offenbart, die die Weiterentwicklung von Li-O_2 -Batterien zu einer geeigneten Technologie einschränken.^[6,7] Dazu gehören die schlechte Stabilität aller Komponenten der Testzellen – der Anode, des Elektrolyten und der Kathode.^[8–10] Außerdem sind oft viel höhere Ladespannungen als Entladespannungen erforderlich, was die erreichbare Energieeffizienz begrenzt.^[11] Diese Pro-

[*] X. Yao, [+] Q. Dong, [+] Q. Cheng, [+] Prof. Dr. D. Wang
Department of Chemistry, Boston College
Merkert Chemistry Center, 2609 Beacon St., Chestnut Hill
Massachusetts 02467 (USA)
E-Mail: dunwei.wang@bc.edu

[+] Diese Autoren haben gleichermaßen mitgewirkt.

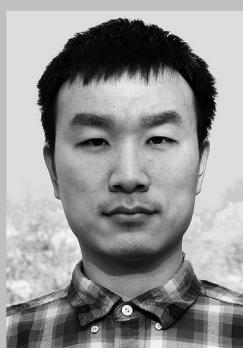
[ID] ORCID-Identifizierungsnummern der Autoren sind zu finden unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601783>.

© 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open-Access-Artikel steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der Originalartikel ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen oder Anpassungen vorgenommen werden.

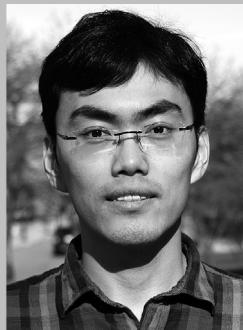
bleme und ihre chemischen Ursprünge sind das Thema zahlreicher aktueller Übersichtsartikel.^[12–14] Kurz gefasst: Es ist allgemein anerkannt, dass Kohlenstoff ein unbeständiges Kathodenmaterial ist, das während des Zellenbetriebs leicht korrodiert werden kann (sowohl beim Entladen als auch beim Laden, doch besonders beim Ladevorgang).^[15–17] Es wurden keine stabilen Elektrolyte gefunden, wenn auch Dimethoxyethan (DME), Tetraethylenglycoldimethylether (TE-GDME) und Dimethylsulfoxid (DMSO) breite Anwendung finden.^[18–20] Ohne eine stabile Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche (SEI, solid-electrolyte interface) verursacht Lithium als Anodenmaterial kritische Probleme.^[21] Durch Ersetzen von Lithium durch andere lithiumhaltige Materialien werden jedoch die erreichbaren Kapazitäten erheblich verringert, wodurch das Potenzial von Li-O₂-Batterien untergraben wird.^[22] Die hohen Überspannungen sind für den geringen Round-Trip-Wirkungsgrad verantwortlich. Während viele katalytische Materialien untersucht wurden und vielversprechend bei der Verringerung der Überspannungen sind, ist ihre Rolle in den Prozessen nach wie vor Gegenstand von Debatten.^[7,23–25] Trotz dieser Herausforderungen hat die intensive Forschungsarbeit unser Verständnis der chemischen Vorgänge in Li-O₂-Batterien wesentlich verbessert. Während die parasitären chemischen Reaktionen an der Anode, an der Kathode und im Elektrolyten angemessene Aufmerksamkeit erfahren haben, werden die möglichen synergistischen Effekte zwischen ihnen kaum diskutiert und sind immer noch schlecht verstanden. Das Hauptanliegen dieses Kurzaufsatzes ist die Schließung dieser Wissenslücke. Bei Fokussierung auf die unterschiedlichen parasitären chemischen Reaktionen finden sich deutliche Hinweise auf einen synergistischen Effekt zwischen diesen. Die mangelnde Beachtung eines möglichen synergistischen Effekts kann eine Erklärung dafür sein, warum Fortschritte bei der Erforschung von Li-O₂-Batterien

frustrierend schleppend erzielt werden. Das weist auf die Bedeutung von Systemansätzen bei der Untersuchung von Li-O₂-Batterien hin, um in der Zukunft einen Durchbruch zu erzielen.

Der Schlüssel zu dem in diesem Kurzaufsatz erörterten synergistischen Effekt ist das ubiquitäre Vorkommen von O₂ und seinen reaktiven Derivaten. Bei einer idealen Li-O₂-Batterie bilden der Elektrolyt (Flüssigkeit), der Kathodenträger und das Produkt Li₂O₂ (Feststoff) sowie O₂ (Gas) eine Dreiphasengrenzfläche.^[1] An dieser Grenzfläche finden Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, oxygen reduction reaction) und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, oxygen evolution reaction) statt. O₂ und seine reaktiven Derivate sind auf diese Dreiphasengrenzfläche begrenzt.^[26] Tatsächlich wird die Kathode normalerweise vom Elektrolyten umspült, durch den O₂ bei der ORR diffundieren muss, um die reaktiven Stellen zu erreichen, und von dem O₂ bei der OER wegdiffundieren muss. Folglich sind verschiedene reaktive Zwischenprodukte, darunter Superoxide, und mögliche Nebenprodukte wie H⁺ im Elektrolyten reichlich vorhanden.^[14,27] Das Gemisch aus dem Elektrolyten, O₂ und verschiedenen reaktiven Sauerstoffspezies bietet genügend Möglichkeiten für chemische Rückkopplungen in Form chemischer Reaktionen, die voneinander getrennt werden sollten, wodurch synergistische Effekte hervorgerufen werden, die bis jetzt schlecht verstanden sind. Für ein systematisches Verständnis der komplexen Prozesse fassen wir zunächst Literaturberichte zur Elektrolytzersetzung auf Basis der Reaktionswege zusammen und betrachten danach die möglichen synergistischen Effekte zwischen Elektrolytzersetzung und parasitären chemischen Reaktionen unter Einbeziehung der Anode bzw. der Kathode. Eine derartige Behandlung des vorhandenen Wissens liefert neue Einblicke in die parasitären chemischen Reaktionen, die die Entwicklung von Li-O₂-



Xiaohui Yao erhielt 2012 den Bachelor-Abschluss in Material Science and Engineering an der University of Science and Technology of China. Gegenwärtig ist er Doktorand bei Prof. Dunwei Wang am Department of Chemistry des Boston College. Seine Forschungsinteressen gelten der Oberflächenfunktionalisierung und dem Schutz der Elektrodenmaterialien in Energiespeichersystemen.



Qi Dong erhielt 2012 den B.E. und 2014 den M.E. in Materials Science and Engineering an der Beihang University. Er erforschte in der Gruppe von Prof. Yan Zhao Kohlenstoff-Nanomaterialien für Brennstoffzellen und Polymerkomposite. Derzeit ist er Doktorand bei Prof. Dunwei Wang am Department of Chemistry des Boston College. Seine Forschungsinteressen umfassen Metall-Luft-Batterien und die photoelektrochemische Energieumwandlung und -speicherung.



Qingmei Cheng erhielt 2013 ihren B.Sc. in Chemie an der University of Science and Technology of China. Gegenwärtig ist sie Doktorandin bei Prof. Dunwei Wang am Department of Chemistry des Boston College. Ihre Forschungsinteressen gelten Lithium-Luft-Batterien und Energiespeichersystemen auf Basis von Solarenergie.



Dunwei Wang promovierte 2005 in Chemie an der Stanford University. Seit 2007 ist er am Boston College tätig, wo er Materialien zur Energieumwandlung und -speicherung erforscht. Er erhielt den CAREER Award der NSF, ein Sloan-Stipendium und ein JSPS-Stipendium.

Batterien beschränken, die am Ende dieses Kurzaufsatzes präsentiert werden.

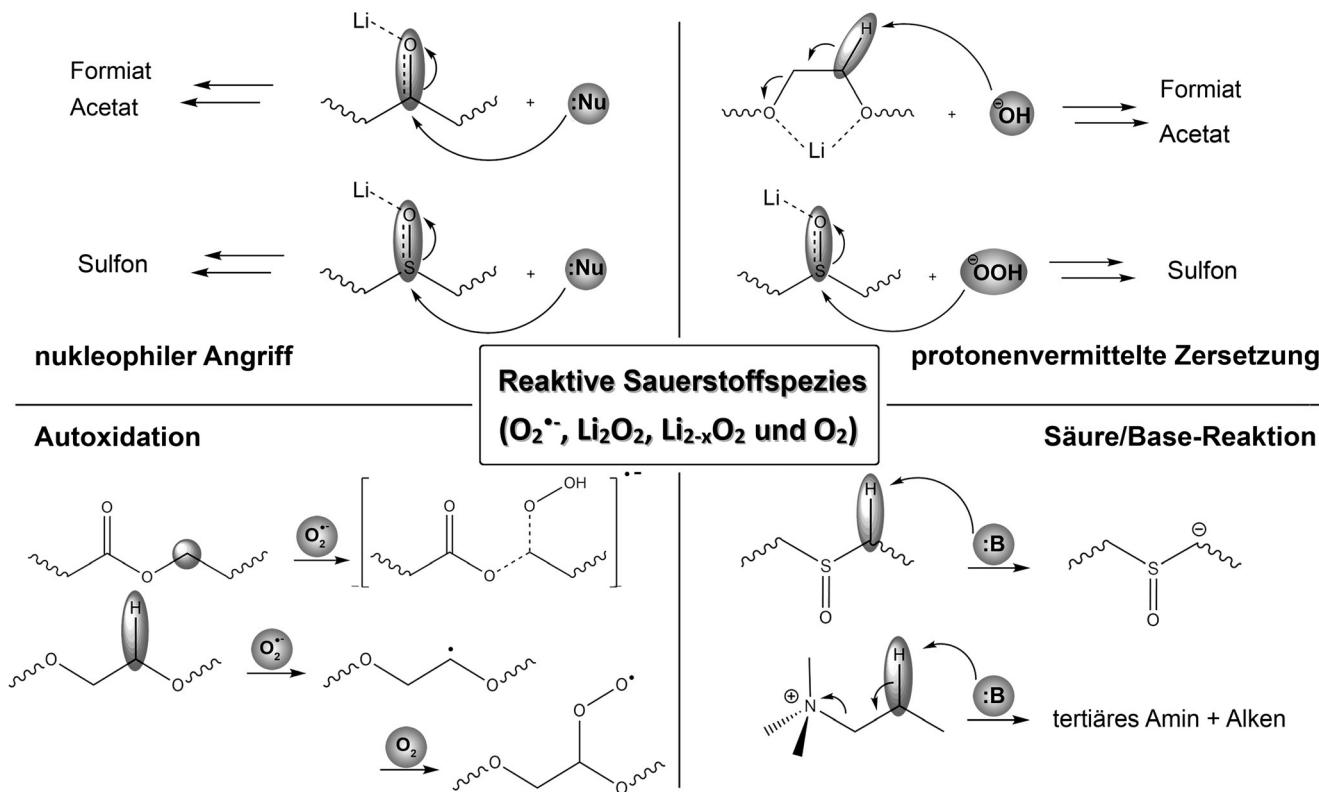
2. Wege der Elektrolytzersetzung

Aufgrund der ORR und OER an der Kathode und möglicher Reaktionen zwischen Li und gelöstem O₂ (siehe Abschnitt 3) ist zu erwarten, dass reaktive Sauerstoffspezies (z.B. O₂^{·-}, Li₂O₂ und Li_{2-x}O₂) und molekularer Sauerstoff (O₂) im Elektrolyten nebeneinander vorliegen.^[12,28] Ihre Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten ist eine wesentliche Ursache für die Elektrolytzersetzung.^[9] Im Einklang mit den Gepflogenheiten in der Literatur konzentrieren wir uns hier auf die Reaktivität der Lösungsmittel. Die mögliche Rolle von Salzen bei der Elektrolytzersetzung wird in diesem Kurzaufsatz nicht betrachtet.^[29] Zur besseren Übersichtlichkeit gliedern wir die bekannten Wege der Elektrolytzersetzung in fünf Kategorien auf: 1) nukleophile Angriffe, 2) Autoxidation, 3) Säure-Base-Reaktionen, 4) protonenvermittelte Reaktionen, 5) Reduktion mit Li. Die Kategorisierung ist in Schema 1 zusammengefasst und wird im Folgenden ausführlich erörtert.

2.1. Die Rolle von Sauerstoffspezies beim nukleophilen Angriff

Das gewünschte Produkt der O₂-Reduktion in einer aprotischen Li-O₂-Batterie ist Li₂O₂.^[4] Als Nukleophil ist seine Reaktivität gegenüber funktionellen Gruppen wie

Sulfoxiden (S=O) und Carbonylen (C=O) bekannt.^[30,31] Eine problematischer Spezies in Richtung der Elektrolytzersetzung ist O₂^{·-}, die ein wichtiges Zwischenprodukt sowohl bei der ORR als auch bei der OER ist.^[32,33] Als Zwischenprodukt wird O₂^{·-} nicht nur am Kathodenträger vorgefunden, wo ORR und OER ablaufen,^[27] sondern auch im Elektrolyten als solvatisierte Spezies.^[33,34] Diese reaktiven Spezies dienen als Promotor für die Elektrolytzersetzung. So wurde in frühen Studien von Li-O₂-Batterien festgestellt, dass sich eingesetzte Carbonate aufgrund des nukleophilen Angriffs von O₂^{·-} an den C=O-Gruppen stark zersetzen, unter Bildung von Lithiumalkylcarbonaten und Li₂CO₃.^[35] Rechnerische Studien zeigten, dass andere Ester mit ähnlichen Problemen verbunden sind.^[36] Die Gruppe von Bruce untersuchte DMSO als Elektrolyt, um eine bessere Beständigkeit gegen nukleophile Angriffe als mit Carbonaten zu erzielen.^[19] Es wurde außerdem gefunden, dass die hohe Donorzahl von DMSO geringe Überspannungen beim Entladen und hohe Entladekapazitäten ermöglicht.^[34] Untersuchungen von Shao-Horn,^[30] Aurbach et al.^[32] und anderen ließen jedoch erkennen, dass Sulfoxid ebenfalls anfällig für nukleophile Angriffe reduzierter Sauerstoffspezies ist. Im Vergleich zu Ester und Sulfoxid ist Amid eine weniger elektronenziehende Gruppe und wurde auf das Potenzial als gegen nukleophile Angriffe beständiger Elektrolyt untersucht.^[36-38] Die Annahme wird durch Computerberechnungen gestützt, die eine höhere Barriere der freien Energie als bei DMSO und Estern zeigen.^[36,37] Experimentelle Ergebnisse der Beständigkeit von Amiden gegen nukleophile Angriffe sind jedoch nicht schlüssig.^[39,40]



Schema 1. Wege der Elektrolytzersetzung durch reaktive Sauerstoffspezies.

2.2. Die Rolle von Sauerstoffspezies bei der Autoxidation

Als Elektrolytklasse sind Elektrolyte auf Etherbasis wie DME und TEGDME bemerkenswert hinsichtlich der Beständigkeit gegen Nukleophile aufgrund fehlender elektro-nenziehender funktioneller Gruppen in den Molekülstruk-turen. Als Folge davon wurden sie zu den am meisten ein-gesetzten Elektrolyten in neueren Veröffentlichungen zu Li-O₂-Batterien.^[41] Ihre Reaktivität in Richtung Autoxidation^[20] stellt allerdings ein wesentliches Problem dar (Abbildung 1).

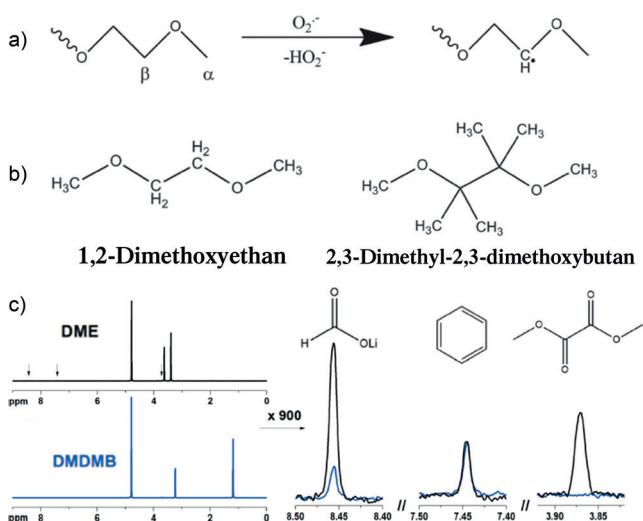


Abbildung 1. Elektrolytzerersetzung durch Autoxidation. a) Reaktionsmechanismus der Autoxidation von Ethern. b) Methylierung an den dafür empfänglichen Positionen. c) NMR-Ergebnisse der Zersetzung von DME und Schutzwirkung durch Methylierung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [20]. Copyright Wiley-VCH.

So hat sich das α -H-Atom von Ethern als reaktiv gegenüber Superoxidradikalen erwiesen.^[42] Tatsächlich haben Shao-Horn und Mitarbeiter aufgezeigt, dass ein einfaches Gemisch von Ethern mit molekularem Sauerstoff zu Autoxidation über Abspaltung des α -H-Atoms führt.^[43] Diese Reaktionen fördern weiter die Freisetzung von Protonen, Veresterung und Polymerisation, was eine starke Zersetzung des Elektrolyten zur Folge hat. Der Nachweis von Nebenprodukten wie Formiat und Acetat stützt den Autoxidationsmechanismus.^[44] Was die Autoxidation anbelangt, sind Superoxidradikale nicht die einzigen reaktiven Spezies. Es hat sich gezeigt, dass auch molekularer Sauerstoff ähnliche Reaktionen fördert. Beispielsweise erfahren Elektrolyte auf Polyetherbasis eine durch gelösten molekularen Sauerstoff ausgelöste Autoxidation.^[45] Die Autoxidation an der α - oder β -Position trägt auch zur Zersetzung von Carbonaten bei.^[35] Anhand von rechenrischen Studien wurde vorausgesagt, dass die Autoxidation ein üblicher Zersetzungsweg ist,^[37] der eine erhebliche Herausforderung bei der Entwicklung stabiler Elektrolytysysteme für Li-O₂-Batterien darstellt. Dieser Aspekt ist bei Elektrolyten auf Etherbasis besonders gravierend.

2.3. Die Rolle von Sauerstoffspezies bei Säure-Base-Reaktionen

Die reduzierten Sauerstoffspezies sind in aprotischem Milieu starke Lewis-Basen. Sie neigen dazu, das α -H-Atom oder das β -H-Atom anzugreifen, nach einem Mechanismus der Säure-Base-Chemie. Die Reaktivität wird durch das Vorhandensein polarisierender funktioneller Gruppen wie Sulfoxid oder geladener Atome erhöht.^[45] Betrachten wir DMSO als Beispiel. Es kann an der α -Position durch Superoxide und Peroxide leicht deprotoniert werden, einschließlich jener in fester Form (Li_2O_2 , $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$; siehe Abbildung 2).^[30,46]

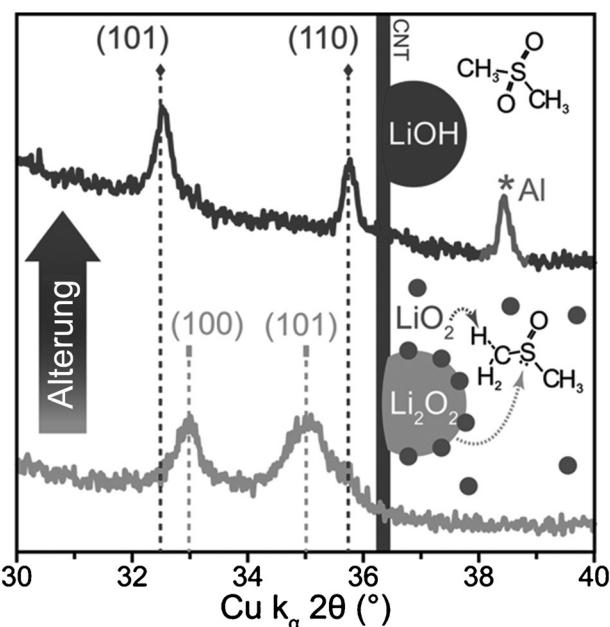


Abbildung 2. XRD-Ergebnisse, die zeigen, dass reduzierte Sauerstoffspezies (Li_2O_2 und LiO_2) DMSO angreifen, was zur Bildung von LiOH führt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [30]. Copyright American Chemical Society.

Die gebildeten Anionen führen zur weiteren Zersetzung des Elektrolyten, unter Verbrauch der Zwischenprodukte und/oder der Endprodukte und unter Verringerung des Coulomb-Wirkungsgrades. Solch ein Säure-Base-Reaktionsweg ist ein Hauptmechanismus bei der Zersetzung von ionischen Flüssigkeiten, die ursprünglich wegen des geringen Dampfdrucks, der geringen Entflammbarkeit, des geringen Wassergehaltes und der möglichen besseren Oxidationsbeständigkeit eingesetzt wurden. Bereits 2012 bewerteten McCloskey et al. die Leistungsfähigkeit verschiedener ionischer Flüssigkeiten und warfen Fragen zur Stabilität der Kationen auf.^[11] In diesen Versuchen wurde H₂ als Hauptnebenprodukt in der Gasphase während des Entladens nachgewiesen, was auf einen Mechanismus der β-H-Eliminierung über Säure-Base-Reaktionen hindeutet. Zwei neuere Studien der Gruppe von Gasteiger erbrachten den eindeutigen Nachweis der Zersetzungswege von 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfonyl)imid (PYR₁₄TFSI) nach dem Mechanismus der Hofmann-Eliminierung.^[47, 48] Als weiche Säure wechselwirkt das PYR-Kation gut mit Superoxid, das eine weiche Base ist – gemäß dem Konzept der harten und weichen Säuren.

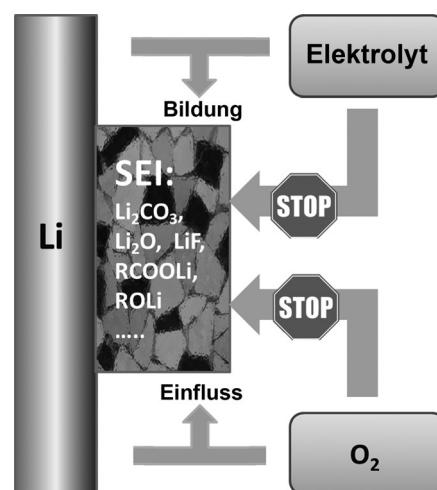
ren und Basen, HSAB-Konzept (HSAB, Hard and Soft Acids and Bases).^[49] Diese Wechselwirkung unterstützt die Stabilisierung von Superoxid im Elektrolyten, wobei die OER in Form eines Einelektronenprozess gefördert wird. Infolgedessen werden nur geringe Überspannungen beim Laden gemessen.^[33] Die relativ hohe Konzentration an Superoxid in PYRTFSI fördert jedoch auch die β -H-Eliminierung am PYR-Kation durch das Superoxid, was zur Zersetzung des Elektrolyten führt.^[33,48]

2.4. Die Rolle von Sauerstoffspezies bei der protonenvermittelten Zersetzung

Trotz größter Anstrengungen zur Entfernung von H_2O aus dem Elektrolyten war H_2O in allen in der Literatur beschriebenen Elektrolyten eine unvermeidbare Verunreinigung. Es ist eine wesentliche Quelle von Protonen, die mit Sauerstoffspezies wie Superoxiden und Peroxiden stark wechselwirken. Durch diese Wechselwirkungen werden protonierte Superoxide, Peroxide und Hydroxide gebildet, die Nukleophile und starke Basen sind. Sie sind, wie vorstehend erörtert, an verschiedenen Zersetzungreaktionen des Elektrolyten beteiligt. Darüber hinaus tragen die starken Wechselwirkungen zwischen Protonen und reduzierten Sauerstoffspezies dazu bei, dass letztere gelöst werden, wodurch die Elektrolytzersetzung durch reaktive Sauerstoffspezies weiter verstärkt wird.^[50] So hat sich gezeigt, dass durch das Vorhandensein von Protonen die Zersetzung der Elektrolyte unter Bildung von Formiat und Acetat als Nebenprodukten beschleunigt wird.^[51] Noch schlechter ist, dass in den Zersetzungreaktionen weitere Protonen freigesetzt werden, die eine selbstbeschleunigende Zersetzung des Elektrolyten verstärken.

2.5. Die Anfälligkeit für eine Reduktion mit Lithium

Wie in Abschnitt 3 ausführlicher erläutert, ist Lithium eine notwendige Komponente, um das Potenzial von $\text{Li}-\text{O}_2$ -Batterien als Technologie zur Energiespeicherung mit hoher Kapazität auszuschöpfen. Seine Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten und gelösten Sauerstoffspezies ist daher ein wichtiger Gesichtspunkt, der berücksichtigt werden muss. Die Reaktivität von Lithium gegenüber Sauerstoffspezies wird in Abschnitt 3.2 näher erörtert. Hier konzentrieren sich die Ausführungen auf die direkten Reaktionen zwischen Lithium und dem Elektrolyten. Die Reaktivität, die von der stark reduzierenden Eigenschaft von Lithium herröhrt, bewirkt eine Zersetzung der meisten bekannten Elektrolyte.^[21] So wurde beispielsweise gezeigt, dass Ether und Carbonate nach Kontakt mit Lithium durch dieses zersetzt werden, wodurch unlösliche Nebenprodukte, wie Lithiumoxid, Lithiumcarbonat, Lithiumalkylcarbonate und Lithiumhydroxid, gebildet werden.^[21,52] Diese Nebenprodukte scheiden sich auf Lithium unter Bildung eines kompakten Films ab, der den weiteren direkten Kontakt zwischen Lithium und dem Elektrolyten verhindert, was die Reaktionen wirksam einschränkt (Schema 2). Außerdem wirkt dieser Film elektronisch isolierend,



Schema 2. Spontane Bildung einer SEI-Schicht und ihre Schutzwirkung für Lithium gegen den Elektrolyten und Sauerstoff. Für Erörterungen zur Bildung und Funktionsweise der SEI-Schicht siehe Abschnitt 2.5.

ermöglicht aber die Diffusion von Li^+ , indem er als SEI-Schicht dient.^[53] Diese Eigenschaft ermöglicht die Verwendung einer Lithium-Anode in $\text{Li}-\text{O}_2$ -Testzellen. Allerdings wurde beschrieben, dass bei bestimmten Elektrolytysystemen wie Amiden oder DMSO die Bildung einer stabilen SEI-Schicht nicht bekannt ist.^[37] Diese Elektrolyte haben wegen ihrer potenziellen Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoffspezies Beachtung gefunden. Die Reaktivität dieser Elektrolyte gegenüber Lithium stellt somit eine Herausforderung dar, die angegangen werden muss. Mit Zusätzen wie LiNO_3 wurden bereits erfolgversprechende Ergebnisse erhalten.^[38,54] Für die Langzeitstabilität dieser Elektrolyte wird jedoch eine äußerst stabile SEI-Schicht auf Lithium mit guter Steuerbarkeit ihrer Eigenschaften benötigt. Dieser Aspekt wird am Ende dieses Artikels näher erläutert (Abschnitt 5).

2.6. Zusammenfassung zur Elektrolytzersetzung und Ausblick auf zukünftige Arbeiten

Frühere Übersichtsartikel behandelten die Elektrolytysysteme meistens anhand ihrer chemischen Strukturen.^[7,9] Die auf verschiedenen Zersetzungswegen basierende Kategorisierung, wie oben zusammengefasst, ist neu. Die hier dargestellten Erkenntnisse sind nicht auf reaktive Sauerstoffspezies beschränkt, sondern auch auf andere Radikale oder Anionen anwendbar, die im System vorhanden sein könnten, wie Redoxvermittler, gelöste Metallkatalysatoren oder Zwischenprodukte der Elektrolytzersetzung. Um das Verständnis der Systeme zu erleichtern, sind außerdem verschiedene Erörterungen in Tabelle 1 aufgeführt, in der zur leichten Lesbarkeit die Mechanismen und chemischen Strukturen in Beziehung gesetzt sind. Diese Arbeiten liefern neue Einblicke in die Rolle von Sauerstoffspezies bei der Zersetzung der Elektrolyte. Es ist denkbar, dass Ether durch die Substitution des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffgerüst durch inerte Gruppen wie $-\text{CH}_3$ stabilisiert werden können. Diese Hypothese wurde kürzlich durch experimentelle Arbeiten von Nazar

Tabelle 1: Wege der Elektrolytzersetzung

	Li_2O_2	$\text{O}_2^{\cdot-}$	Li	O_2
Carbonat	–	B, N, O ^[31, 35]	–	–
Ether/Polyether	–	O, P ^[20, 42, 44, 51]	–	O ^[43]
DMSO	B, ^[32] N ^[30]	B, ^[32] N, ^[30] P ^[46]	R ^[19]	–
Ionische Flüssigkeit	–	B ^[47, 48]	R ^[47]	–
Amid	–	N ^[39, 40]	R ^[55]	–

Anmerkungen: N: nukleophiler Angriff; B: Säure-Base-Reaktion; O: Autoxidation; P: protonenvermittelter Prozess; R: Reduktion mit Lithium.

et al. bestätigt.^[20] Ebenso kann die Methylierung an β -Positionen am PYR-Kation die Stabilität des davon abgeleiteten Kations der ionischen Flüssigkeit verbessern. Allerdings können die Synthese und Reinigung modifizierter Elektrolyte mit hohen Kosten verbunden sein, was ein Problem bei Anwendungen in der Praxis sein kann. Zudem kann sich durch Einführung voluminöser Substituentengruppen das Diffusionsvermögen von Sauerstoff verringern, was hohe Überspannungen zur Folge hat.

3. Parasitäre chemische Reaktionen an der Lithium-Anode

Die gewünschten Reaktionen an der Anode sind die Ablösung von Lithium (während des Entladens) und die Abscheidung von Lithium (während des Ladens).^[14] Lithium ist die naheliegende Wahl als Anodenmaterial. Doch die hohe Reaktivität und das niedrige Redoxpotenzial von Lithium bedingen, dass oftmals komplexe chemische Reaktionen ablaufen, wenn Lithium in Kontakt mit anderen Chemikalien kommt.^[21] Grundsätzlich können die negativen Auswirkungen dieser chemischen Reaktionen vermieden werden, indem Lithium durch lithiumhaltige Verbindungen ersetzt wird, wie bei dem bei kommerziellen LIBs verfolgten Ansatz.^[56] Die Ablösung von Lithium durch andere Materialien untergräbt jedoch erheblich die erreichbaren Kapazitäten von Li-O₂-Batterien.^[22, 57–59] Von daher ist Lithium das gängige Anodenmaterial in fast allen veröffentlichten Studien zu Li-O₂-Batterien. Bisher wurde den parasitären chemischen Reaktionen zwischen Lithium und anderen Komponenten der Zelle – wie O₂, Elektrolyten und Produkten der O₂-Reduktion und Elektrolytzersetzung – wenig Aufmerksamkeit geschenkt.^[52, 60, 61] Wir werden uns im Folgenden mit diesem Aspekt befassen, indem drei herkömmliche Reaktionen an der Lithium-Anode betrachtet werden, und zwar die Reaktion zwischen Lithium und dem Elektrolyten, die Reaktivität von reduzierten Sauerstoffspezies auf Lithiumoberflächen und die Reaktionen zwischen Sauerstoffspezies und der SEI-Schicht.

3.1. Korrosion von Lithium durch die Elektrolyte

Wie in Abschnitt 2.5 erörtert wurde, können bei selbstbegrenzenden Reaktionen zwischen Lithium und Elektrolyten (z. B. DME, TEGDME und organische Carbonate) die

unlöslichen Produkte als Pseudo-SEI-Schicht fungieren, um die Lithium-Anode zu schützen.^[53] Diese Reaktionen ermöglichen den Einsatz von Lithium als Anodenmaterial.^[19] Dazu ist jedoch anzumerken, dass diese SEI-Schichten nur quasistabil sind. Das dendritische Wachstum von Lithium während des Ladens stellt nach wie vor eine erhebliche Herausforderung dar.^[62] So wurde bislang die Korrosion von Lithium in TEGDME als Folge der Lade- und Entladezyklen beobachtet (Abbildung 3), allerdings ist unklar, in welchem

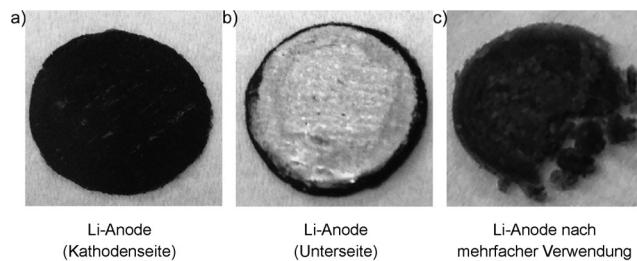


Abbildung 3. Zersetzung der Lithium-Anode in TEGDME als Elektrolyt. a) Seite der Lithium-Anode, die der Kathode zugewandt ist. b) Gegenüberliegende Seite. c) Deutliche Zersetzung nach Tests mit mehreren Lade- und Entladezyklen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [60]. Copyright NPG.

Ausmaß die Korrosion der Anode zum gesamten Zellenabbau beiträgt.^[60] Wenn die Reaktionen zwischen Lithium und dem Elektrolyten nicht selbstbegrenzend sind, wie es der Fall ist, wenn DMA oder DMSO als Elektrolyt eingesetzt werden, erfolgt eine viel stärkere Korrosion von Lithium.^[9] Wenn keine stabilen künstlichen SEI-Schichten erreicht werden können (siehe Abschnitt 5), sind diese Elektrolyte inkompatibel mit Lithium.^[19, 54] Obwohl das Problem durch Ersetzen von Lithium durch lithiumhaltige Verbindungen angegangen werden könnte,^[57, 58] würde solch ein Ansatz sowohl zur deutlichen Verringerung der Zellenspannung als auch zum Anstieg der Masse führen und ist somit für Li-O₂-Batterien nicht geeignet.

3.2. Reaktivität von reduzierten Sauerstoffspezies auf den Lithiumoberflächen

Wie in Abschnitt 1 erörtert, sind die Elektrolyte der meisten Li-O₂-Testzellen mit O₂ gesättigt. Der direkte Kontakt zwischen Li und O₂ führt zu Redoxreaktionen, durch die reduzierte Sauerstoffspezies wie Superoxide (z. B. O₂^{·-}, Abbildung 4) gebildet werden.^[52, 63] Unter idealen Bedingungen wäre das Endprodukt dieser Reaktionen Li₂O. Es kann als SEI-Schicht dienen, um weitere Reaktionen zwischen Li und O₂ zu verhindern, wobei die Menge der reduzierten Sauerstoffspezies aufgrund dieser Reaktionen vernachlässigbar ist. Es wurde jedoch gefunden, dass die Reaktionen zwischen Li und O₂ bei wiederholten Lade- und Entladezyklen von Li-O₂-Testzellen wegen der schlechten Qualität der SEI-Schicht und auch wegen des dendritischen Wachstums von Lithium weiter ablaufen.^[52, 60, 63, 64] Daher ist es wichtig zu untersuchen, inwiefern die parasitären chemischen Reaktionen an der Li-

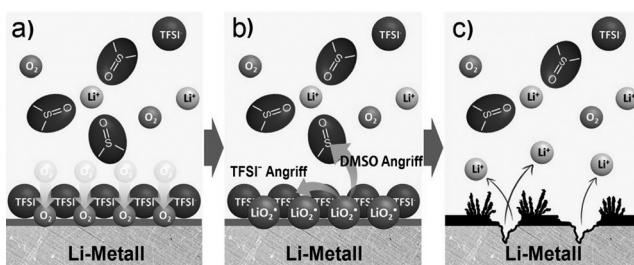


Abbildung 4. Vorliegen von reduzierten Sauerstoffspezies auf den Anodenoberflächen und ihre Reaktivität hinsichtlich der Korrosion der Lithium-Anode. a) Bildung von Superoxidspezies auf der Lithiumoberfläche. b) Superoxidspezies greifen den Elektrolyten an. c) Die Reaktion führt zum Anätzen der Lithium-Anode. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [63]. Copyright Elsevier.

thium-Anode die Gesamtstabilität von Li-O₂-Batterien beeinflussen.

Die Reaktivität von Superoxidspezies gegenüber den Elektrolyten wurde im vorangegangenen Abschnitt erläutert. Sie greifen die Lithium-Anode und die Kohlenstoff-Kathode an, weil sie oxidativ wirken, sie spalten Wasserstoffatome von Molekülen organischer Elektrolyte ab, weil sie basisch sind, und sie greifen Carbonylgruppen an, weil sie nukleophil sind.^[28] Als unumgängliche Zwischenprodukte der ORR an der Kathode (siehe Abschnitt 4.1) sind Superoxidspezies im System bereits reichlich vorhanden. Die Mengen der zusätzlich an der Lithium-Anode erzeugten Superoxidspezies sind vergleichsweise gering. Trotzdem ist ihr Einfluss bei der Förderung der parasitären chemischen Reaktionen erheblich (Abbildung 4).

Außerdem sollte selbst bei thermodynamisch stabileren Produkten wie Li₂O₂ und Li₂O die Reaktivität gegenüber den Elektrolyten mit großer Sorgfalt untersucht werden.^[15,30] So ist Li₂O als beständiges Endprodukt stark basisch. Es kann sogar Protonen von Lösungsmitteln abspalten, die normalerweise als aprotisch gelten. Es hat sich gezeigt, dass das Eindringen von Li₂O und Li₂O₂ in eine reine DMSO-Lösung zur Bildung von LiOH und zur starken Zersetzung von DMSO führt (Abbildung 2).^[30,45,65] Folglich wurde, in den vollständigen Zellenprüfungen, eine große Menge an LiOH auf der Lithiumoberfläche festgestellt, die viel größer als die Menge ist, die mit der Verunreinigung des Elektrolyten mit Wasser erklärt werden kann.^[65]

3.3. Synergie zwischen Sauerstoff und Bildung der SEI-Schicht

Die in der Ar-Atmosphäre spontan gebildete SEI-Schicht enthält gewöhnlich Li₂CO₃, Li₂O, LiF, RCOOLi, ROLi und einige polymere Verbindungen (Schema 2). Wenn O₂ in das System eingebracht wird, werden häufig Änderungen der Zusammensetzung und der Morphologie beobachtet. Es wurden sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf die Zellenstabilität aufgrund dieser Änderungen beschrieben.^[63,66] Im Falle von DMSO fördert die Zunahme von Li₂O die Bildung von LiOH, wodurch der Coulomb-Wirkungsgrad der Lithium-Anode verringert wird.^[63,65] Im Falle der ionischen Flüssigkeit N₁₁₁₄Tf₂N wurde in trockenem Sauerstoff

jedoch eine Verbesserung des Coulomb-Wirkungsgrades um 10% im Vergleich zur Ar-Atmosphäre beobachtet. Es wurde gefunden, dass O₂ dazu beiträgt, dass die Dicke der SEI-Schicht um bis zu 67% verringert wird (Abbildung 5).^[67] In

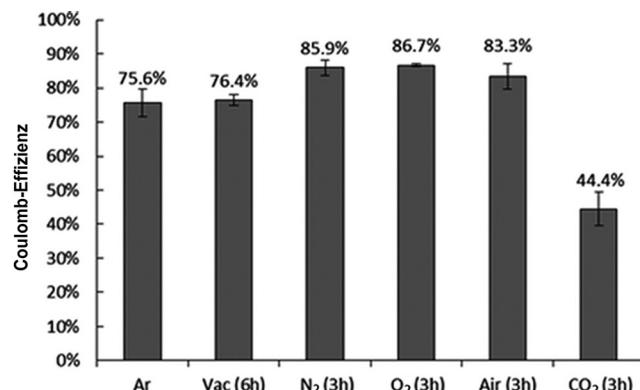


Abbildung 5. Auswirkungen des Vordringens von Sauerstoff zur Anode. Der Coulomb-Wirkungsgrad reagiert empfindlich auf die Atmosphäre, in der die SEI-Schicht gebildet wird. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [67]. Copyright American Chemical Society.

einem anderen Beispiel wurde festgestellt, dass O₂ die Regenerierung von LiNO₃ fördert (LiNO₂ + O₂ → LiNO₃), für das nachgewiesen wurde, dass es mit Li unter Bildung von Li₂O als einigermaßen stabile SEI in DMA reagiert.^[55] Ohne O₂ lässt die Schutzwirkung aufgrund des Verbrauchs von LiNO₃ schnell nach.^[54]

3.4. Zusammenfassung der parasitären chemischen Reaktionen an der Lithium-Anode

Die Verwendung von Lithium als Anodenmaterial ist von großer Bedeutung, um das Potenzial von Li-O₂-Batterien als Technologie zur Energiespeicherung mit hoher Energiedichte voll auszuschöpfen. Die Reaktivität von Lithium gegenüber dem Elektrolyten und O₂ ist daher ein entscheidender Aspekt, dem bislang keine sonderliche Aufmerksamkeit entgegengebracht wurde.^[52,60,63,65,68] Aus den obigen Erörterungen ist ersichtlich, dass das Vorhandensein von O₂ gravierende Auswirkungen auf die SEI-Schicht hat, sowohl hinsichtlich der Bildung als auch hinsichtlich der Änderung der Zusammensetzung. Durch die direkten Reaktionen zwischen Li und O₂ werden reaktive Sauerstoffspezies erzeugt, die zur Zersetzung des Elektrolyten beitragen können. Außerdem schränkt die reduzierende Eigenschaft von Lithium die Wahl des Elektrolyten weiter ein. Diese Aspekte erfordern eine Lösung, die mit einer stabilen künstlichen SEI-Schicht erreicht werden könnte (siehe Abschnitt 5).

4. Synergistische Effekte an der Kathode

Als hauptsächliche Stelle der Bildung und Zersetzung von Li₂O₂ ist die Kathode die am besten untersuchte Komponente in Li-O₂-Batterien. Sie war auch Gegenstand vieler Über-

sichtsartikel.^[6,12,69–71] Anstatt diese Erörterungen zu wiederholen, konzentrieren wir uns hier auf den synergistischen Effekt zwischen der Kathode und dem Elektrolyten, ein Gesichtspunkt, der bisher nur wenig Beachtung gefunden hat. Es zeigt sich, dass die parasitären chemischen Reaktionen an der Kathode und jene im Elektrolyten einen erheblichen Einfluss aufeinander haben.^[72] So wurde beispielsweise gefunden, dass die Reaktionsmechanismen an der Kathode empfindlich von der Auswahl des Elektrolyten abhängen. Die chemischen Zersetzungreaktionen auf der Kathodenoberfläche tragen andererseits erheblich zur Elektrolytzersetzung bei.

4.1 Durch den Elektrolyten beeinflusste Reaktionswege an der Kathode

In den an der Kathode ablaufenden Reaktionen (sowohl ORR während des Entladens als auch OER während des Ladens) werden reaktive Sauerstoffspezies gebildet, die parasitäre chemische Reaktionen fördern. Die detaillierten Mechanismen, nach denen diese Reaktionen ablaufen, hängen ebenfalls empfindlich von der Beschaffenheit des Elektrolyten ab. Im Folgenden erörtern wir, inwiefern die Wahl des Elektrolyten die Reaktionswege an der Kathode beeinflusst. Der typischste Reaktionsweg der ORR umfasst die elektrochemische Reduktion eines Sauerstoffmoleküls zu einem Superoxid-Anion (O_2^-). Als weiche Base wechselwirkt O_2^- stark mit Li^+ , das eine harte Säure ist, unter Disproportionierung zu Li_2O_2 und O_2 . Die elektrochemische Einelektronenreaktion zeichnet sich durch geringe Überspannungen aus. Alternativ kann LiO_2 ein zweites Elektron aufnehmen und zu Li_2O_2 reduziert werden, was einer elektrochemischen Zweielektronenreaktion entspricht, bei der eine relativ hohe Überspannung auftritt.^[34] Neuere Studien deuten darauf hin, dass bei der ORR der Einelektronenreaktionsweg begünstigt ist, wenn Elektrolyte mit einer hohen Donorzahl (DN, donor number) oder einer hohen Akzeptorzahl (AN, acceptor number) eingesetzt werden. So stellten Aetukuri et al. fest, dass der Einschluss einer Spurenmenge an H_2O den lö-

sungsbasierten Mechanismus aufgrund der starken Lewis-Acidität von H_2O ($AN = 54.8$) fördert (Abbildung 6a).^[50] Johnson et al. demonstrierten, dass Elektrolyte mit hoher DN die ORR über den Einelektronenreaktionsweg begünstigen und hohe Kapazitäten und geringe Überspannungen ermöglichen.^[34] Allerdings können durch die verbesserte Löslichkeit von LiO_2 mehr Superoxidspezies vorhanden sein, was sich negativ auf die Stabilität des Elektrolyten und der Kathode nach den in Abschnitt 2 erläuterten Mechanismen auswirkt.^[73–75] Experimentelle Untersuchungen dieses Effekts sind in der Literatur nicht beschrieben.

Kürzlich wurde ein ähnlicher Einfluss des Elektrolyten auch auf die OER-Wege während des Ladens beobachtet. Beispielsweise wurde gefunden, dass eine ionische Flüssigkeit ($PYR_{14}TFSI$) die Solvatisierung von Superoxidspezies fördert, wodurch der Einelektronenreaktionsweg während des Ladens begünstigt wird (Abbildung 6b).^[33] Dementsprechend werden nur geringe Überspannungen beim Laden gemessen. Was die Überspannungen anbelangt, hat sich gezeigt, dass H_2O im Elektrolyten als Vermittler dienen kann, um den Ladungstransfer zu fördern, damit nur geringe Überspannungen auftreten.^[76,77] Kürzlich wurde berichtet, dass beim reversiblen Laden und Entladen, gefördert durch H_2O , als Entladeprodukt $LiOH$ anstelle von Li_2O_2 gebildet wird, womit sich diese Chemie von der mit Li_2O_2 verbundenen grundlegend unterscheidet, wie im restlichen Kurzaufsatz erörtert wird.^[78]

4.2 Synergistischer Effekt zwischen Kohlenstoff-Kathode und Elektrolytzersetzung

Um Überspannungen zu verringern, untersuchten Forcher mehrere Katalysatoren der ORR und OER.^[79,80] Untersuchungen von McCloskey et al. zeigten jedoch, dass mit einem Katalysator wie Pt, MnO_2 oder Au beladener Kohlenstoff eine stärkere CO_2 -Bildung als Kohlenstoff allein aufweist, was darauf hindeutet, dass diese Katalysatoren die Zersetzung von Elektrolyten auf Etherbasis fördern können (Abbildung 7a).^[25] Die Frage der durch Katalysatoren ge-

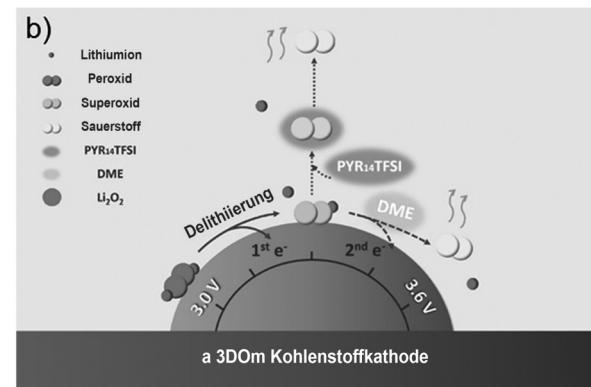
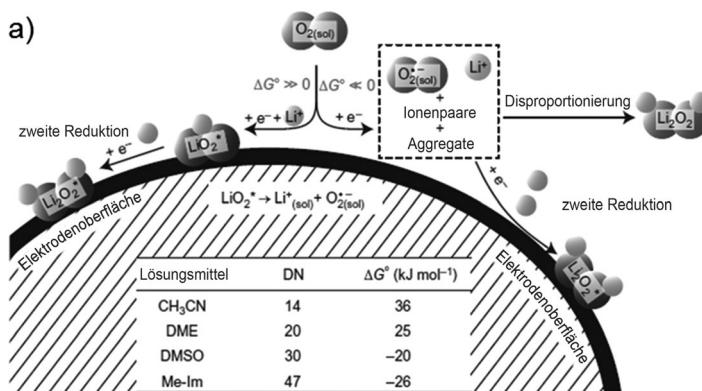


Abbildung 6. Schematische Darstellungen des Einflusses von Elektrolyten auf die Reaktionswege bei der a) Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und b) Sauerstoffbildungsreaktion (OER), 3DOM-Kohlenstoff-Elektrode = Elektrode aus dreidimensional geordnetem mesoporösem (3DOM, three-dimensionally ordered mesoporous) Kohlenstoff. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [34] und [33]. Copyright NPG bzw. American Chemical Society.

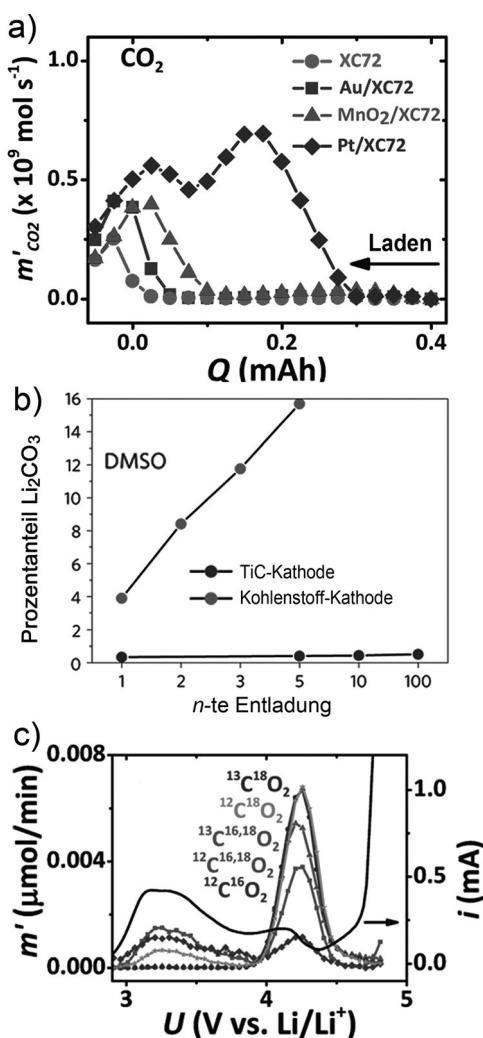


Abbildung 7. Synergistische Effekte zwischen parasitären chemischen Reaktionen an der Kathode und im Elektrolyten. a) Die Elektrolytzersetzung wird durch Katalysatoren auf der Kohlenstoff-Kathode gefördert. b) Die Elektrolytzersetzung wird unterbunden, wenn ein anderes Kathodenmaterial als Kohlenstoff verwendet wird. c) Außerdem wird die Kohlenstoffzersetzung durch die Elektrolyte gefördert. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [25], [87] und [16]. Copyright American Chemical Society und NPG.

förderten Elektrolytzersetzung sollte deshalb bei zukünftigen Studien sorgfältig geprüft werden.^[23,81]

Als gängiges Kathodenmaterial weist poröser Kohlenstoff oft funktionelle Gruppen und Defektstellen auf, die mit Superoxidspezies nach den in Abschnitt 2 erörterten Mechanismen stark wechselwirken. Die Reaktivität von Kohlenstoff kann außerdem eine Elektrolytzersetzung bewirken (Abbildung 7b). So beobachteten Bruce et al., dass eine Kathoden- und Elektrolytzersetzung bei hydrophilem Kohlenstoff in stärkerem Ausmaß erfolgt als bei hydrophobem Kohlenstoff, da hydrophiler Kohlenstoff mehr Oberflächendefekte aufweist.^[17] Kang et al. stellten eine deutlich unterdrückte Zersetzung nicht nur der Kathode, sondern auch des Elektrolyten fest, wenn der Kohlenstoff durch Zusätze von LiNO₃ desaktiviert wurde.^[82] Tatsächlich wird eine durchweg höhere Beständigkeit gemessen, wenn eine kohlenstofffreie Kathode

eingesetzt wird, entweder durch Aufbringen einer Passivierungsschicht (z. B. Al₂O₃, FeO_x) auf die Kohlenstoffoberfläche oder durch Verwendung anderer Materialien als Kohlenstoff, wie Au, TiSi₂ und TiC (Abbildung 7b).^[19,83-87] Lu et al. untersuchten den Effekt der Beschichtung mit Al₂O₃ mittels DFT-Rechnungen und postulierten, dass die schützende Al₂O₃-Schicht die Elektrolytzersetzung an den Defektstellen unterbindet.^[83]

Es wurde gefunden, dass die Zersetzung des Elektrolyten in Li-O₂-Batterien unter Betriebsbedingungen auch eine Zersetzung des Kohlenstoffs bewirkt.^[72] Durch Isotopenmarkierung wiesen McCloskey et al. deutliche Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und der Kohlenstoff-Kathode nach (Abbildung 7c).^[16] Ihre Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die infolge der Elektrolytzersetzung gebildeten hochreaktiven Spezies zur Kathodenoberfläche diffundieren und mit Kohlenstoff reagieren können. Dieses Ergebnis unterstreicht außerdem die Bedeutung einer systematischen Untersuchung der Kathoden- und Elektrolytzersetzung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenüber LIBs weisen Li-O₂-Batterien eine zusätzliche Komponente – O₂ – auf, die hochreaktiv ist. Diese Ergänzung kompliziert die möglichen chemischen Reaktionen erheblich, was die Untersuchung der Li-O₂-Batterien innewohnenden parasitären chemischen Reaktionen an der Anode, an der Kathode und im Elektrolyten erschwert. Das Verständnis dieser chemischen Reaktionen ist jedoch entscheidend, wenn Li-O₂-Batterien das einlösen sollen, was sie versprechen. Während parasitäre Kathoden- und Elektrolytzersetzung zwar getrennt voneinander behandelt wurden, gibt es bisher kaum eine Erörterung ihrer möglichen synergistischen Effekte. Dieser Kurzaufsatz wurde verfasst, um diese Wissenslücke zu schließen.

Aus den Diskussionen wird ersichtlich, dass O₂ und reaktive Sauerstoffspezies eine wesentliche Rolle bei der Förderung verschiedener unerwünschter Nebenreaktionen in fast allen Komponenten einer Testzelle spielen. In der Anode reagieren Sauerstoffspezies mit Lithium, wodurch eine Reihe von Reaktionen ausgelöst wird, die zur Zersetzung der Anode beitragen. Außerdem weist Lithium oft Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten auf, insbesondere gegenüber oxidationsbeständigen Elektrolyten (z. B. DMA und DMSO). Obwohl die spontane Bildung einer SEI-Schicht zum teilweisen Schutz von Lithium beiträgt, ist der Effekt sehr phänomenologisch und unzureichend gesteuert. Um vorzukommen, soll dieser Punkt mit der Strategie der Bildung einer stabilen SEI-Schicht angegangen werden. Festkörperelektrolyte, die als ultradünne, einheitliche Schichten gewachsen sein können, können als künstliche SEI-Schicht fungieren und haben in letzter Zeit eine gewisse Beachtung in der Forschung gefunden.^[88,89] Die mit der Reaktivität von Kohlenstoffoberflächen verbundenen Probleme können durch Aufbringen von Passivierungsschichten auf die Kathode verringert werden. Ein derartiger Ansatz macht es jedoch schwierig, die gute Wirksamkeit von Kohlenstoff in der ORR zu nutzen,

wodurch sich die Überspannungen beim Entladen erhöhen können. Zur Lösung des Problems haben Forscher mit Untersuchungen dazu begonnen, inwieweit es möglich ist, Elektronenreaktionswege durch Auswahl geeigneter Elektrolyte zu fördern. Außerdem haben Forscher die Möglichkeiten der Steuerung der Reaktionswege durch Veränderung der Kohlenstoffoberflächen und der Morphologien untersucht.^[78,90] Bevor diese Ansätze weitreichend umgesetzt werden können, müssen allerdings sorgfältige Studien durchgeführt werden, um zu bewerten, wie sich die neuen Reaktionswege auf die Stabilität verschiedener Komponenten der Testzellen auswirken. Was den Elektrolyten anbetrifft, sind keine Verbindungen bekannt, die für den Betrieb von Li-O₂-Batterien stabil genug sind. Das ist mit Abstand die schwierigste Aufgabe, der die Forschung besondere Aufmerksamkeit widmen muss. Während die Modifizierung bekannter Verbindungen zur Erzielung einer besseren Stabilität, ohne ihre Eigenschaften hinsichtlich Salzlöslichkeit und O₂-Diffusionsvermögen zu beeinträchtigen, aussichtsreich erscheint, ist die mit diesen Derivaten erreichte Leistungsmetrik noch unterdurchschnittlich. Darüber hinaus müssen die aufgrund der Modifizierungen erhöhten Kosten bei praktischen Anwendungen berücksichtigt werden. Wie aus den hier präsentierten Erörterungen hervorgeht, ist es besonders wichtig, dass zukünftige Studien zu Li-O₂-Batterien von der systematischen Untersuchung der parasitären chemischen Reaktionen enorm profitieren könnten.

Danksagungen

Wir danken dem Boston College und dem MassCEC für die finanzielle Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11344–11353
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11514–11524

- [1] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193–2203.
- [2] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- [3] K. G. Gallagher, S. Goebel, T. Greszler, M. Mathias, W. Oelerich, D. Eroglu, V. Srinivasan, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1555–1563.
- [4] K. Abraham, Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1–5.
- [5] J. Read, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A96.
- [6] A. C. Luntz, B. D. McCloskey, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11721–11750.
- [7] F. Li, T. Zhang, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1125–1141.
- [8] M. D. Bhatt, H. Geaney, M. Nolan, C. O'Dwyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12093–12130.
- [9] M. Balaish, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2801–2822.
- [10] Z.-w. Chang, J.-j. Xu, Q.-c. Liu, L. Li, X.-b. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500633.
- [11] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, T. Mori, R. Scheffler, A. Speidel, M. Sherwood, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3043–3047.
- [12] Y. C. Lu, B. M. Gallant, D. G. Kwabi, J. R. Harding, R. R. Mitchell, M. S. Whittingham, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 750–768.
- [13] Z.-L. Wang, D. Xu, J.-J. Xu, X.-B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746–7786.
- [14] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, G. Girishkumar, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23897–23905.
- [15] B. D. McCloskey, A. Valery, A. C. Luntz, S. R. Gowda, G. M. Wallraff, J. M. Garcia, T. Mori, L. E. Krupp, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2989–2993.
- [16] B. D. McCloskey, A. Speidel, R. Scheffler, D. C. Miller, V. Viswanathan, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 997–1001.
- [17] M. M. O. Thotiyil, S. A. Freunberger, Z. Q. Peng, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 494–500.
- [18] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1161–1166.
- [19] Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, P. G. Bruce, *Science* **2012**, *337*, 563–566.
- [20] B. D. Adams, R. Black, Z. Williams, R. Fernandes, M. Cuisinier, E. J. Berg, P. Novak, G. K. Murphy, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1400867.
- [21] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 513–537.
- [22] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11444–11502.
- [23] F. S. Gittleson, R. C. Sekol, G. Doubek, M. Linardi, A. D. Taylor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3230–3237.
- [24] R. Black, J.-H. Lee, B. Adams, C. A. Mims, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 392–396; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 410–414.
- [25] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, D. S. Bethune, R. M. Shelby, A. C. Luntz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18038–18041.
- [26] E. J. Calvo, N. Mozhzhukhina, *Electrochim. Commun.* **2013**, *31*, 56–58.
- [27] J. Yang, D. Zhai, H.-H. Wang, K. C. Lau, J. A. Schlueter, P. Du, D. J. Myers, Y.-K. Sun, L. A. Curtiss, K. Amine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3764–3771.
- [28] R. Black, S. H. Oh, J. H. Lee, T. Yim, B. Adams, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2902–2905.
- [29] P. Du, J. Lu, K. C. Lau, X. Luo, J. Barenco, X. Zhang, Y. Ren, Z. Zhang, L. A. Curtiss, Y. K. Sun, K. Amine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5572–5581.
- [30] D. G. Kwabi, T. P. Batcho, C. V. Amanchukwu, N. Ortiz-Vitoriano, P. Hammond, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2850–2856.
- [31] W. Xu, K. Xu, V. V. Viswanathan, S. A. Towne, J. S. Hardy, J. Xiao, Z. Nie, D. Hu, D. Wang, J.-G. Zhang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9631–9639.
- [32] D. Sharon, M. Afri, M. Noked, A. Garsuch, A. A. Frimer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3115–3119.
- [33] J. Xie, Q. Dong, I. Madden, X. Yao, Q. Cheng, P. Dornath, W. Fan, D. Wang, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 8371–8376.
- [34] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S. A. Freunberger, P. C. Aschok, B. B. Praveen, K. Dholakia, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1091–1099.
- [35] S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8040–8047.
- [36] V. S. Bryantsev, V. Giordani, W. Walker, M. Blanco, S. Zecevic, K. Sasaki, J. Uddin, D. Addison, G. V. Chase, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12399–12409.
- [37] V. S. Bryantsev, J. Uddin, V. Giordani, W. Walker, D. Addison, G. V. Chase, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A160–A171.
- [38] W. Walker, V. Giordani, J. Uddin, V. S. Bryantsev, G. V. Chase, D. Addison, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2076–2079.
- [39] Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, F. Bardé, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7952–7957.
- [40] D. Sharon, D. Hirsberg, M. Afri, A. Garsuch, A. A. Frimer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15207–15213.

[41] H. G. Jung, J. Hassoun, J. B. Park, Y. K. Sun, B. Scrosati, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 579–585.

[42] V. S. Bryantsev, F. Faglioni, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7128–7138.

[43] J. R. Harding, C. V. Amanchukwu, P. T. Hammond, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6947–6955.

[44] S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8609–8613; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8768–8772.

[45] A. Khetan, H. Pitsch, V. Viswanathan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2419–2424.

[46] N. Mozhzhukhina, L. P. M. De Leo, E. J. Calvo, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18375–18380.

[47] M. Piana, J. Wandt, S. Meini, I. Buchberger, N. Tsiovaras, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1992–A2001.

[48] K. U. Schwenke, J. Herranz, H. A. Gasteiger, M. Piana, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A905–A914.

[49] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9178–9186.

[50] N. B. Aetukuri, B. D. McCloskey, J. M. García, L. E. Krupp, V. Viswanathan, A. C. Luntz, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 50–56.

[51] J. M. García, H. W. Horn, J. E. Rice, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1795–1799.

[52] R. S. Assary, J. Lu, P. Du, X. Luo, X. Zhang, Y. Ren, L. A. Curtiss, K. Amine, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 51–55.

[53] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, F. Wei, J.-G. Zhang, Q. Zhang, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1500213.

[54] J. Uddin, V. S. Bryantsev, V. Giordani, W. Walker, G. V. Chase, D. Addison, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3760–3765.

[55] V. Giordani, W. Walker, V. S. Bryantsev, J. Uddin, G. V. Chase, D. Addison, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1544–A1550.

[56] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243–3262.

[57] J. Hassoun, H. G. Jung, D. J. Lee, J. B. Park, K. Amine, Y. K. Sun, B. Scrosati, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5775–5779.

[58] Z. Guo, X. Dong, Y. Wang, Y. Xia, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 676–678.

[59] G. A. Elia, D. Bresser, J. Reiter, P. Oberhumer, Y.-K. Sun, B. Scrosati, S. Passerini, J. Hassoun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22638–22643.

[60] J.-L. Shui, J. S. Okasinski, P. Kenesei, H. A. Dobbs, D. Zhao, J. D. Almer, D.-J. Liu, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2255.

[61] R. Younesi, M. Hahlin, M. Roberts, K. Edström, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 40–45.

[62] M. S. Park, S. B. Ma, D. J. Lee, D. Im, S.-G. Doo, O. Yamamoto, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3815.

[63] H. Lee, D. J. Lee, J.-N. Lee, J. Song, Y. Lee, M.-H. Ryou, J.-K. Park, Y. M. Lee, *Electrochim. Acta* **2014**, *123*, 419–425.

[64] R. S. Assary, J. Lu, X. Luo, X. Zhang, Y. Ren, H. Wu, H. M. Albishri, D. A. El-Hady, A. S. Al-Bogami, L. A. Curtiss, K. Amine, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2077–2083.

[65] M. Marinaro, P. Balasubramanian, E. Gucciardi, S. Theil, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3139–3145.

[66] N. Togasaki, T. Momma, T. Osaka, *J. Power Sources* **2015**, *294*, 588–592.

[67] J. K. Stark, Y. Ding, P. A. Kohl, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4980–4985.

[68] D. J. Lee, H. Lee, Y.-J. Kim, J.-K. Park, H.-T. Kim, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 857–863.

[69] Y. Shao, F. Ding, J. Xiao, J. Zhang, W. Xu, S. Park, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 987–1004.

[70] J. Lu, L. Li, J.-B. Park, Y.-K. Sun, F. Wu, K. Amine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5611–5640.

[71] J. Wang, Y. Li, X. Sun, *Nano Energy* **2013**, *2*, 443–467.

[72] M. A. Schroeder, A. J. Pearse, A. C. Kozen, X. Chen, K. Gregorczyk, X. Han, A. Cao, L. Hu, S. B. Lee, G. W. Rubloff, M. Noked, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5305–5313.

[73] A. Khetan, A. Luntz, V. Viswanathan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1254–1259.

[74] C. M. Burke, V. Pande, A. Khetan, V. Viswanathan, B. D. McCloskey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 9293–9298.

[75] B. D. McCloskey, C. M. Burke, J. E. Nichols, S. E. Renfrew, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12701–12715.

[76] S. Meini, S. Solchenbach, M. Piana, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1306–A1314.

[77] F. Li, S. Wu, D. Li, T. Zhang, P. He, A. Yamada, H. Zhou, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7843.

[78] T. Liu, M. Leskes, W. Yu, A. J. Moore, L. Zhou, P. M. Bayley, G. Kim, C. P. Grey, *Science* **2015**, *350*, 530–533.

[79] Y. Shao, S. Park, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 844–857.

[80] J. R. Harding, Y. C. Lu, Y. Tsukada, Y. Shao-Horn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10540–10546.

[81] S. Ma, Y. Wu, J. Wang, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Yan, Y. Wei, P. Liu, J. Wang, K. Jiang, S. Fan, Y. Xu, Z. Peng, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 8084–8090.

[82] S. J. Kang, T. Mori, S. Narizuka, W. Wilcke, H.-C. Kim, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3937.

[83] J. Lu, Y. Lei, K. C. Lau, X. Y. Luo, P. Du, J. G. Wen, R. S. Assary, U. Das, D. J. Miller, J. W. Elam, H. M. Albishri, D. Abd El-Hady, Y. K. Sun, L. A. Curtiss, K. Amine, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2383.

[84] J. Xie, X. Yao, Q. Cheng, I. P. Madden, P. Dornath, C.-C. Chang, W. Fan, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4299–4303; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4373–4377.

[85] J. Xie, X. Yao, I. P. Madden, D.-E. Jiang, L.-Y. Chou, C.-K. Tsung, D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8903–8906.

[86] X. Yao, Q. Cheng, J. Xie, Q. Dong, D. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21948–21955.

[87] M. M. O. Thotiyil, S. A. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu, P. G. Bruce, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1050–1056.

[88] A. C. Kozen, C.-F. Lin, A. J. Pearse, M. A. Schroeder, X. Han, L. Hu, S. B. Lee, G. W. Rubloff, M. Noked, *ACS Nano* **2015**, *9*, 5884–5892.

[89] S. Visco, V. Nimon, A. Petrov, K. Pridatko, N. Goncharenko, E. Nimon, L. De Jonghe, Y. Volkovich, D. Bograchev, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 1443–1456.

[90] J. Lu, Y. J. Lee, X. Luo, K. C. Lau, M. Asadi, H.-H. Wang, S. Brombosz, J. Wen, D. Zhai, Z. Chen, D. J. Miller, Y. S. Jeong, J.-B. Park, Z. Z. Fang, B. Kumar, A. Salehi-Khojin, Y.-K. Sun, L. A. Curtiss, K. Amine, *Nature* **2016**, *529*, 377–382.

Eingegangen am 19. Februar 2016,
veränderte Fassung am 12. April 2016
Online veröffentlicht am 6. Juli 2016
Übersetzt von Kerstin Mühlé, Chemnitz