

Elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff an Kohlenstoffoberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Andy Fiedler

aus

Hoyerswerda

Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2017

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und die Satzung der Universität Karlsruhe (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 06.03.2018

Andy Fiedler

Inhaltsverzeichnis

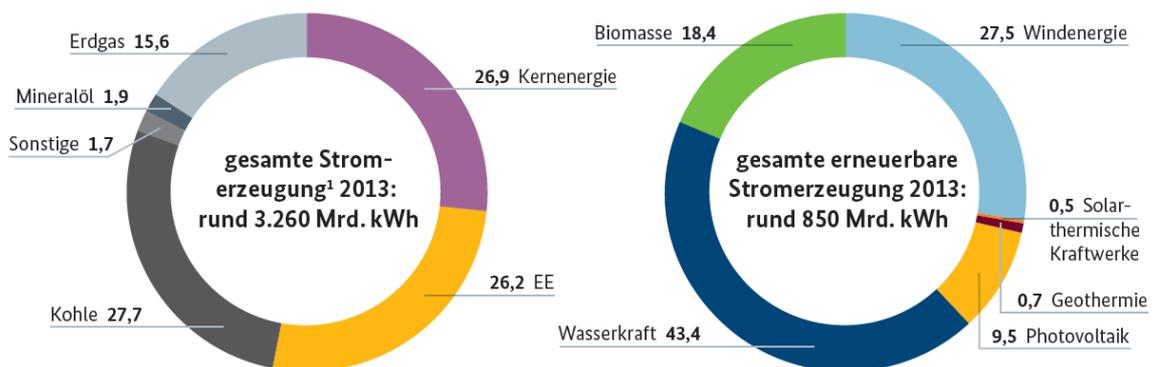
1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen	3
2.1	Funktionsweise der Lithium-Sauerstoff-Batterie	3
2.2	Stand der Forschung	6
2.3	Elektrochemische Methoden	9
2.3.1	Zyklische Voltammetrie	9
2.3.2	Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung	11
2.3.3	Das Onset-Potential	12
3	Experimentelle Untersuchungen	13
3.1	Elektrodenpräparation	13
3.1.1	Thermische Behandlung	13
3.1.2	Beschichtete Elektroden	13
3.2	Elektrolytpräparation	14
3.3	Elektrochemie	14
3.3.1	Elektrochemische Zelle	14
3.3.2	Der erste Zyklus in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie	16
3.3.3	Bestimmung des Onset-Potentials	17
3.3.4	Zyklische Voltammetrie	17
3.4	Raman-Spektroskopie	18
3.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	18

3.6	Rasterelektronenmikroskopie	19
3.7	Paarverteilungsanalyse	20
3.7.1	Aufbau an Petra III	20
3.7.2	Aufbau der <i>In operando</i> -Zelle	22
4	Ergebnisse	24
4.1	Untersuchungen zur Stabilität des Elektrolyten	24
4.2	Untersuchungen zum Einfluss von Sauerstoffgruppen auf Kohlenstoff	26
4.2.1	Strukturelle Untersuchungen der oxidierten Elektroden	26
4.2.2	Auswirkung der thermischen Oxidation auf die elektrochemische Aktivität	30
4.3	Untersuchungen zum Einfluss des Graphitisierungsgrades	37
4.3.1	Spektroskopische Untersuchungen	38
4.3.2	Untersuchung des Habitus	44
4.3.3	Elektrochemische Charakterisierung	47
4.4	Elektrodenmodifikation durch thermische Reaktion mit Borax	52
4.4.1	Präparation der Elektroden	52
4.4.2	Charakterisierung der Elektroden	54
4.5	<i>In operando</i> -Paarverteilungsfunktionsanalyse	62
4.5.1	Beschreibung der Parameter	62
4.5.2	Zusammenhang zwischen elektrochemischen Ladezuständen und struktureller Ordnung in den Reaktionsprodukten	64
5	Zusammenfassung	72

A	Abkürzungsverzeichnis	I
B	Anhang	VII
C	Curriculum Vitae	IX
	C.0.1 Zeitschriften	IX
	C.0.2 Posterbeiträge	IX
D	Danksagung	X

1 Einleitung und Motivation

Seit Beginn des Industriezeitalters steigt der Energieverbrauch in Deutschland und der Welt. Nachdem man in Deutschland die Energiewende beschlossen hatte, wurde die Entwicklung erneuerbarer Energien vorangetrieben. Die Vorteile liegen klar auf der Hand: Diese Art der Energieerzeugung ist umweltschonend und nachhaltig. In Abbildung 1.1 ist die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in der Europäischen Union für das Jahr 2013 dargestellt. Aus der Darstellung wird deutlich, dass Photovoltaik und Windenergie 37 Prozent bei der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien ausmachen. Von Nachteil ist hier, dass photovoltaische Anlagen nur tagsüber elektrische Energie gewinnen können und Windkraftanlagen eine minimale Windgeschwindigkeit von 4 Meter pro Sekunde benötigen, um Strom zu erzeugen^[1]. Es werden zunehmend Zwischenspeicher benötigt, die überschüssig produzierte elektrische Energie speichern und zu einem späteren Zeitpunkt wieder freigeben können.



Sonstige = Industriemüll, nicht erneuerbarer kommunaler Abfall, Pumpspeicher etc.
Meeresenergie ist aufgrund geringer Strommenge nicht dargestellt.

Abbildung 1.1: Stromerzeugung in der EU im Jahr 2013^[2].

Einige vielversprechende Ansätze bieten diverse Batteriesysteme, wobei die Zwischenspeicherung mit herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien einen hohen Kostenaufwand bedeuten würde. Daher geht die Entwicklung in Richtung neuer Lithium-Speicher. Diese sind zum einen die Lithium-Schwefel-Batterie (auch Natrium-Schwefel-Batterie) und die in dieser Arbeit behandelte Lithium-Sauerstoff-Batterie^[3]. Beide Batteriesysteme beruhen auf einer chemischen Reaktion von Lithium (Natrium) mit Schwefel beziehungsweise Sauerstoff und der Bildung von Lithiumverbindungen auf der Kathode. Bei diesen Batterien ist es somit möglich, elektrische Energie in chemische Energie umzuwandeln und als Ener-

giezwischenspeicher zum Beispiel für Grids zu verwenden. Beide Batteriesysteme bieten eine hohe theoretische Kapazität und hohe spezifische Energiedichten bei im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien niedrigen Materialkosten.^[4,5] Des Weiteren werden umweltfreundliche Materialien als Elektroden eingesetzt.

Die Lithium-Sauerstoff-Batterie hat mit einer theoretischen Kapazität von mehr als 6082 mAh/g_{Kohlenstoff} und mit einer spezifischen Energiedichte von 3458 Wh/kg die höchsten Werte^[6]. Zu diesen berechneten Werten wurden Annahmen von *Albertus et al.* getroffen, woraufhin von einer nutzbaren spezifischen Energiedichte von rund 600 Wh/kg ausgegangen werden kann.^[7,8] Als Entladereaktion für diese Kalkulationen wurde die Reaktion von zwei Lithium-Ionen mit Sauerstoff unter Aufnahme von zwei Elektronen angenommen, die dann Lithiumperoxid bilden. Es gibt jedoch zur Zeit einige Herausforderungen bei diesen Batterietypen, wie etwa die geringe Zyklenstabilität von circa 1000 Zyklen^[4]. Die geringe Stabilität kann auf irreversible Reaktionen des Elektrolyten und der Kathode zurückgeführt werden. Eine weitere Herausforderung ist die Verringerung der Zellpolarisation, um die Energieeffizienz zu erhöhen setzt die Forschung auf den Einsatz von Katalysatoren^[9]. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt bei Lithium-Sauerstoff-Batterien ist die Untersuchung von Einflussfaktoren wie Temperatur und Spannungsgrenzen auf die Zyklenstabilität^[10].

In der vorliegenden Arbeit fand eine Analyse des Einflusses von Kohlenstoffoberflächen auf die elektrochemische Performanz statt. Dazu wurde zum einen der Einfluss von Sauerstoffgruppen auf dem Kohlenstoff untersucht. Diese wurden durch thermische Oxidation auf der Kohlenstoffoberfläche aufgebracht. Zum anderen wurde der Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs verändert und die Auswirkung auf die Elektrochemie studiert. Für die genauere Betrachtung parasitärer Reaktionen und deren Reaktionsprodukte wurde die *in operando*-Röntgendiffraktion genutzt. Mit dieser Methode konnten unterschiedliche Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit nachgewiesen werden.

Eine Kombination dieser Untersuchungen soll im Folgenden neue Einblicke auf Einflussfaktoren bei der Entwicklung einer Lithium-Sauerstoff-Batterie liefern.

2 Grundlagen

2.1 Funktionsweise der Lithium-Sauerstoff-Batterie

Um die Funktionsweise einer Lithium-Sauerstoff-Batterie (LSB) näher zu erläutern, soll ein Vergleich zwischen einer kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie (LIB) gezogen werden. In Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau beider Systeme gezeigt. Der Aufbau der Anode unterscheidet sich insofern, dass die Lithium-Sauerstoff-Batterie mit metallischem Lithium als Anode arbeitet, die Lithium-Cobalt-Batterie dagegen mit Graphit. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch im Aufbau der Kathode. Die Kathode der LIB besteht aus einem Metalloxid, hier Lithiumcobaltoxid, vermischt mit Kohlenstoff für eine verbesserte Leitfähigkeit. Aus dieser Struktur wird Lithium beim Zyklieren aus- bzw. eingelagert. Für die LSB werden qualitativ andere Kathodenfilme benötigt als für die LIB. Die Kathode ist eine poröse Membran aus Kohlenstoff und einem Katalysator. Der Katalysator hat die Aufgabe, die Überspannungen zu verringern.

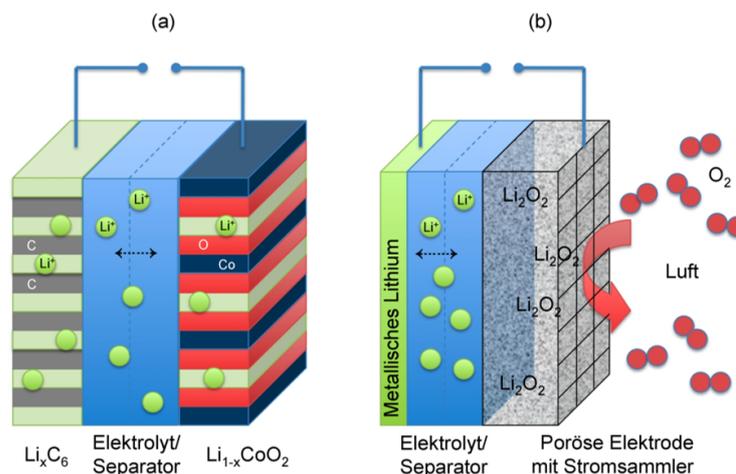
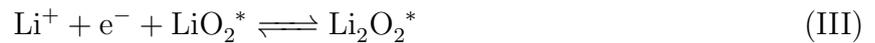
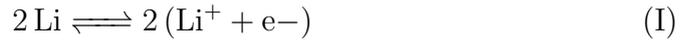


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau (a) einer Lithium-Ionen-Batterie und (b) einer Lithium-Sauerstoff-Batterie.

Als Elektrolyt wird in LSB meist eine ionische Flüssigkeit oder ein Ether als Lösungsmittel und Lithium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imid als Leitsalz eingesetzt. Der benötigte Sauerstoff durchspült dabei während des Entladens und Ladens ständig den Elektrolyten. Beim Entladen der elektrochemischen Zelle wird an der Anode Lithium zu Lithium-Ionen oxidiert. Diese werden im Elektrolyten solvatisiert und diffundieren zur Kathode. An der Kathodenseite bildet sich, durch die Reaktion der Lithium-Ionen mit adsorbiertem Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche, Lithiumperoxid. *Abraham und Jiang* zeigten, dass eine Lithium-Sauerstoff-Batterie, die einen Lithium leitenden Elektrolyten

besitzt, wiederaufladbar sein kann^[11]. Mithilfe von Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktion konnte nachgewiesen werden, dass sich Li_2O_2 reversibel bildet^[11,12]. *Laoire et al.* und andere Gruppen beschreiben dazu einen komplexen Mechanismus der auftretenden Zellreaktionen^[12-14].

Reaktionsmechanismus:



Hier bezieht sich das * auf eine oberflächenadsorbierte Spezies. Die Vorwärtsrichtung aller Pfeile beschreibt die Entladung, die Rückwärtspfeile beschreiben die Entladung. Für galvanostatische Bedingungen muss ein stationärer Zustand für das Zwischenprodukt LiO_2^* erreicht werden, da Li_2O_2 das Endprodukt der Entladung ist. Dies impliziert, dass

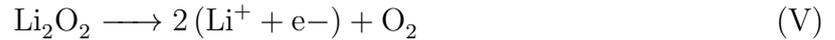
$$\frac{d[\text{LiO}_2^*]}{dt} = 0 \quad (2.1)$$

Im Folgenden ist dann der Entladestrom bei konstantem Überpotential

$$i \propto k_2[\text{Li}^+][\text{O}_2^*] \quad (2.2)$$

$[\text{Li}^+]$ und $[\text{O}_2^*]$ stellen die Konzentrationen der beiden Spezies dar. Dieselbe Relation für i kann aufgestellt werden, wenn entweder Gleichung (III) oder Gleichung (IV) nach der Reaktion von Gleichung (II) schließlich Li_2O_2 bilden. Es kann nicht durch kinetische Messungen bestimmt werden, ob die elektrochemische Reaktion (III) oder chemische Disproportionierung (IV) vorrangig die Entladung bestimmt. Welche dieser Reaktionen dominiert, hängt davon ab, ob die Reaktionsenthalpie gegen Disproportionierung und die O_2 -Entwicklung von Gleichung (IV) größer oder kleiner ist als die thermodynamische Enthalpieänderung für Gleichung (III) bei gegebenem Elektrodenpotential. Die elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit von Gleichung (III) wird durch die Desolvatation der Li^+ -Ionen definiert. Beide Reaktionen wurden in der Literatur sehr unterschiedlich diskutiert, jedoch besteht der einzige Unterschied darin, ob das Lithium für die letzte Li^+ -Addition von einem an der Oberfläche als LiO_2^* oder aus einer Lösung adsorbierten

Li^+ stammt. Durch die kontinuierliche Absorption und Desorption von O_2 ist die Konzentration an der Oberfläche konstant, wenn sie in einem stationären Zustand sind. Da Gleichung (IV) ein rein chemischer Prozess ist und während des Entladens exotherm, muss er während des Ladens endotherm sein. Daher wurde für die Reaktion des Ladens eine $2e^-$ -Übertragung vorgeschlagen, die dabei das Intermediat LiO_2^* wie in der folgenden Gleichung (V) umgeht^[15,16].



Diese direkte $2e^-$ -Ladungsreaktion scheint jedoch in der Elektrochemie unwahrscheinlich zu sein, da zwei Elektronenprozesse viel höhere Entropiebarrieren als $1e^-$ Prozesse haben, und dies ist die Grundlage für den sequentiellen $1e^-$ -Transfer in der Elektrokatalyse^[17]. Um das komplizierte Ladungsverhalten zu erklären, haben *Lu und Shao-Horn* vorgeschlagen, dass die Ladung aus zwei verschiedenen Prozessen besteht: einem mit niedrigen Überpotentialen an der Oberfläche, gefolgt von einem Bulk-Oxidationsprozess bei höheren Überpotentialen. Der Prozess mit niedriger Überspannung wird als Delithierung, Gleichung (III), gefolgt von Disproportionierung, Gleichung (IV) beschrieben. Für die höheren Überpotentiale wird angenommen, dass die Reaktion (V) als Bulk-Oxidationsreaktion dominiert^[18]. In weiteren Arbeiten wurde vorgeschlagen, dass der Prozess mit niedriger Überspannung einfach auf Delithierung, Reaktion (III), zurückzuführen ist und dass eine höhere Überpotentialregion aus einer zweiphasigen Bulkoxidation wie in Gleichung (VI) resultiert, vermutlich gekoppelt mit einer Disproportionierungsreaktion (Gleichung (IV)) um O_2 zu entwickeln.



2.2 Stand der Forschung

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über Stand der Wissenschaft in diesem Bereich liefern und dabei besonders die Problemkonstellationen verdeutlichen, die sich innerhalb der einzelnen Forschungsprojekte ergaben.

In den letzten Jahren hat die Forschung an Batteriesystemen der neusten Generation stark zugenommen, dies zeigt auch ein Vergleich mit dem Web of Science (WOS). Während im Jahr 2009 nur elf Publikationen zum Thema Lithium-Sauerstoff-Batterien (LSB) veröffentlicht wurden, wurden 2013 bereits über 300 Veröffentlichungen und Patente publiziert. Es gibt zwei Typen der LSB: zum einen mit einem aprotischen Elektrolyten, zum andern mit einem wässrigen Elektrolyten. Die idealen Reaktionen sind im Folgenden dargestellt, dabei zeigt der Pfeil nach rechts die Entladereaktion und der Pfeil nach links die Reaktionen beim Laden der Batterie an.

aprotischer Elektrolyt:



protischer Elektrolyt



In der weiteren Erläuterung zum Stand der Literatur wird nur auf den aprotischen Batterietypen eingegangen, da dieses System auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

LSB mit einem organischen Elektrolyten bestehen aus einer Lithium-Anode, einem Separator und meist einer aus Kohlenstoff aufgebauten Kathode. Der Elektrolyt besteht aus einem organischen Lösungsmittel und einem Lithiumsalz. Um im Voraus Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und dem gebildeten Li_2O_2 auszuschließen, wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen von *Oswald et al.* durchgeführt. Sie konnten zeigen, dass carbonathaltige Lösungsmittel direkt mit Lithiumperoxid reagieren und Lithiumcarbonat bilden, was zum Ausschluss dieser Lösungsmittel für den Elektrolyten führte^[19]. *Younesi et al.* konnten zeigen, dass Ether, wie z.B. Tetraethylenglycoldimethylether (TEGDME), stabil gegenüber Li_2O_2 sind^[20]. TEGDME ist zur Zeit

das am häufigsten eingesetzte Lösungsmittel in der LSB-Forschung. Weitere Studien zur Stabilität unterschiedlicher Leitsalze konnten zeigen, dass es beim Einsatz von Lithium-bis(trifluoromethan)sulfonylimid (LiTFSI) nur zu einer geringen Reaktion mit Li_2O_2 kommt, wohingegen Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6), welches bei kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt wird, mit Li_2O_2 reagiert und eine Passivierungsschicht aus Lithiumfluorid (LiF) bildet.

In LSB wird Lithium-Metall als negatives Elektrodenmaterial eingesetzt, da die Nutzung von Lithium-Graphit-Anoden die theoretische spezifische Energiedichte auf rund 1000 Wh/kg reduzieren würde. Des Weiteren wurde der Einsatz von Silizium basierten Anoden getestet, jedoch kommt es zur unvermeidbaren Oxidation des Siliziums, bedingt durch den Sauerstoff im Elektrolyten, zu Siliziumdioxid^[21]. Das größte Problem beim Einsatz von Lithium-Metall ist verbunden mit den morphologischen Änderungen der Anode während des Zyklierens. Es kommt dabei zur Bildung von Dendriten, welche interne Kurzschlüsse der Batterie verursachen könnten. Ein Schutz davor wäre eine stabile Solid-Electrolyte-Interphase (SEI), jedoch kommt es bei den meisten Elektrolytsystemen in einer LSB nur zur einer unzureichenden Ausbildung einer SEI. Die Zugabe von Additiven ist nicht möglich, da diese inkompatibel zur Elektrochemie in einer LSB sind^[6]. Eine Möglichkeit zur Unterdrückung des Dendritenwachstums wurde von *Ding et al.* gezeigt. Sie fügten dem Elektrolyten geringe Mengen von Rb^+ oder Cs^+ zu, da deren Reduktionspotential höher ist als das von Li^+ . Rb^+ - oder Cs^+ -Ionen werden in Bereiche mit hoher Feldstärke gezogen, beispielsweise an Unebenheiten die durch das Dendritenwachstum entstehen und reduziert. Dadurch kommt es zur "Selbstheilung" des elektrostatischen Feldes, somit wird das Dendritenwachstum unterbunden^[22].

Kohlenstoff bildet das Kathodenmaterial der Wahl, da es kostengünstig und elektrisch leitend ist. So konnten beispielsweise *Hall und Mirzaeian* zeigen, dass Elektroden mit einem großen Porenvolumen und großen Poren eine hohe spezifische Kapazität haben.^[23] *Yang et al.* konnten zudem eine gute Performanz für mesoporöse Strukturen aufzeigen^[24]. *Tran et al.* konnten dann einen linearen Zusammenhang zwischen dem Porendurchmesser und der Kapazität von LSB nachweisen.^[25]

Es wurden bisher keine detaillierten Untersuchungen zum Einfluss des Graphitierungsgrades auf die elektrochemische Aktivität durchgeführt, und es gibt darüber hinaus auch keine Untersuchungen zum Einfluss von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche. Daher wurde der Fokus in der vorliegenden Arbeit auf diese Themen gelegt.

Die meisten Veröffentlichungen zu LSB beschäftigen sich mit dem Einsatz von Katalysatoren, um die Energiedichte, Zyklenstabilität und den Energieumwandlungswirkungsgrad zu verbessern. Eine besondere Aufmerksamkeit wurde dabei bislang dem Manganoxid und partiell substituiertem Manganoxid gewidmet. Mangan-Spezies können gleichzeitig als

Katalysator für die Reduktion und Oxidation dienen. Die chemische Zusammensetzung, Morphologie, Oxidationszustände und Kristallinität spielen in diesem Zusammenhang eine entscheidende Rolle. *Chen et al.* konnten beispielsweise die katalytische Aktivität in Abhängigkeit der Kristallstruktur zeigen in der Reihenfolge $\alpha- > \beta- > \gamma-\text{MnO}_2$ ^[26]. Die Unterschiede konnten mit der Veränderung der Kristallstruktur und damit der Tunnelgröße in den $[\text{MnO}_6]$ -Oktaedernetzwerken in Kombination mit der sich ändernden elektrischen Leitfähigkeit erklärt werden. Des Weiteren konnten *Debart et al.* zeigen, dass MnO_2 -Nanodrähte eine höhere katalytische Aktivität besitzen als Bulk- MnO_2 ^[27]. Eine andere Klasse der Katalysatoren bilden die Edelmetalle, die systematisch von der Gruppe um Shao-Horn untersucht wurden. Sie konnten dabei zeigen, dass Gold auf Kohlenstoff die höchste Entladekapazität hat, während Platin die Oxidationsreaktion katalysiert^[28]. Die Gruppe um Shao-Horn konnte weiterhin einen direkten Zusammenhang zwischen der Sauerstoffadsorptionsenergie der Edelmetalle und deren Verhalten während des Entladens aufzeigen. Aufgrund der experimentellen Untersuchung der Entladeplateaus kann die Aktivität der Edelmetalle auf einer Kohlenstoffoberfläche in folgende Reihenfolge gebracht werden: $\text{Pd/C} > \text{Pt/C} > \text{Ru/C} > \text{Au/C}$ ^[29].

2.3 Elektrochemische Methoden

In dieser Arbeit erfolgte die elektrochemische Charakterisierung der Kohlenstoffe mithilfe der zyklischen Voltammetrie (ZV) und des galvanostatischen Entladens bzw. Ladens (GCPL). Die ZV wurde verwendet, um Onset-Potentiale sowie Reduktions- und Oxidationspotentiale zu ermitteln. Damit kann eine Aussage über katalytische Wirkungen der untersuchten Einflussparameter: wie der Graphitisierungsgrad des Kohlenstoffs oder der Einfluss der Oberflächenchemie, getroffen werden. Für *in operando*-Untersuchungen wurde zum langsamen Zyklieren ($50 \text{ mA/g}_{\text{Kohlenstoff}}$) die GCPL-Technik genutzt.

2.3.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie ist eine potentiodynamische Methode zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens eines Batteriesystems. Sie wurde erstmals 1938 von Randles theoretisch beschrieben^[30]. Bei dieser Methode wird das Potential konstanter Geschwindigkeit (vergleiche Abbildung 2.2) zwischen zwei Potentialgrenzen periodisch hin- und herbewegt und der dafür benötigte Strom mithilfe eines Potentiostaten gemessen. Die Potentialgrenzen sind dabei so gesetzt, dass unerwünschte Prozesse wie die Elektrolytzerersetzung nicht auftreten.

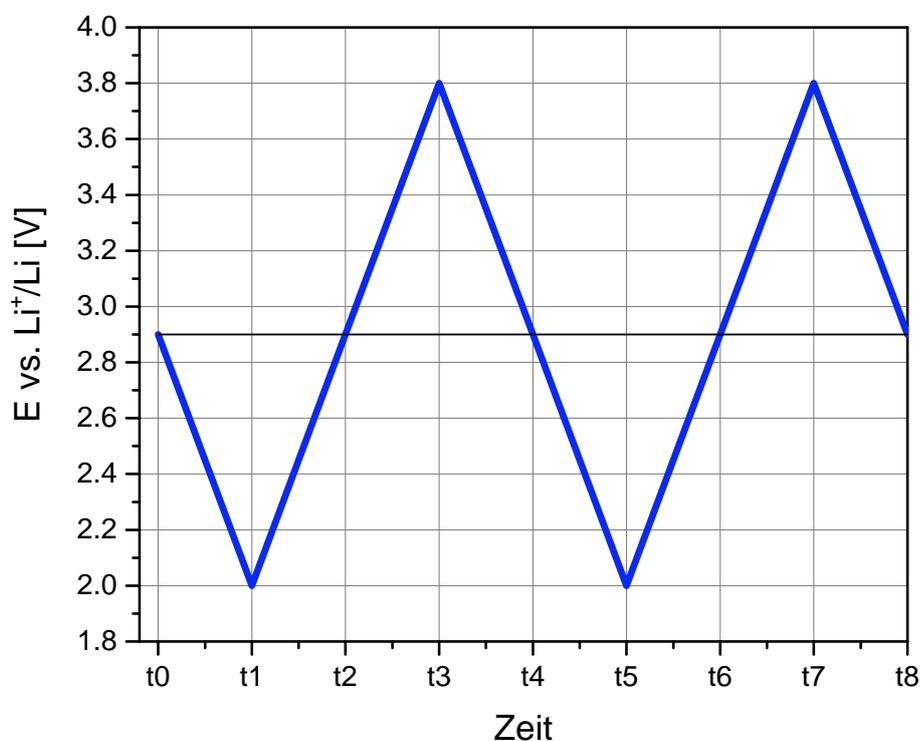


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Spannung (blau) über die Zeit.

Die grafische Darstellung des Elektrodenpotentials gegenüber der Gegenelektrode — in dieser Arbeit wurde keine Referenzelektrode verwendet — als Funktion des Stroms entspricht dem Zyklovoltammogramm. Ein für LSB typisches ZV ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Darüber hinaus stehen E_p^{c1} und E_p^{a1} für die kathodischen beziehungsweise anodischen Peakpotentiale und I_p^{c1} und I_p^{a1} für deren Spitzenströme. In dieser Arbeit wurden die Ströme auf das Gewicht der Elektrode normiert.

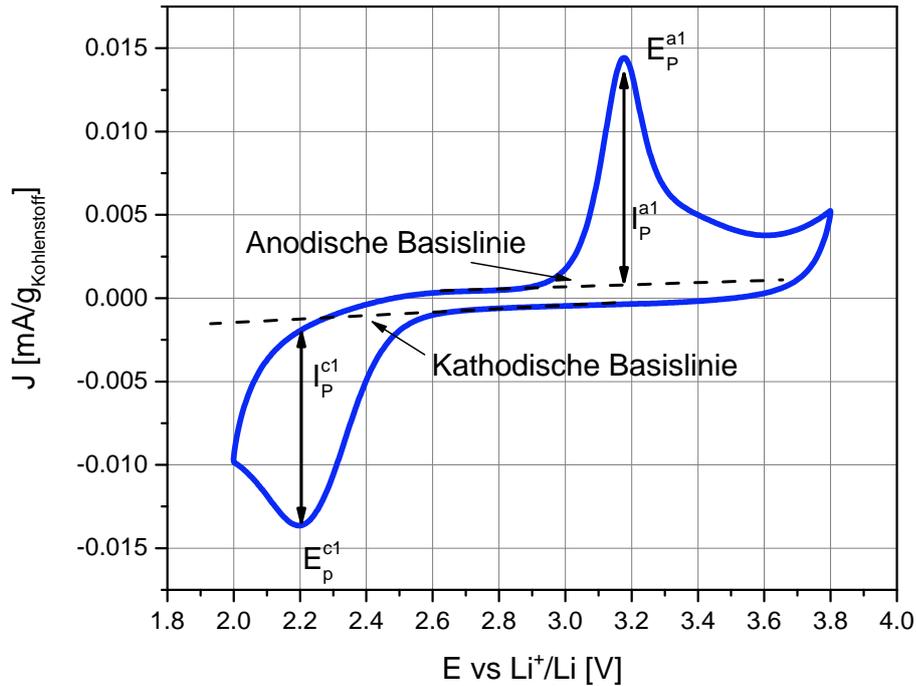


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines zyklischen Voltammogramms.

Während der Reduktion (Oxidation) stellt sich ein Konzentrationsgradient $\frac{dc}{dx}$ vor der Elektrode ein. Mit fortschreitender Spannung geht die Oberflächenkonzentration der Edukte gegen Null (im Fall der LSB O_2 oder Li^+), dabei erreicht der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche einen Maximalwert. Bei weiterer Erniedrigung (Erhöhung) der Spannung dehnt sich nur noch die Diffusionsschicht aus, dadurch verringert sich der Konzentrationsgradient an der Oberfläche wieder. Es stellen sich Konzentrationsprofile gemäß des zweiten Fick'schen Gesetzes ein.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.3)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration wird mit $\frac{dc}{dt}$ beschrieben und D beschreibt den Diffusionskoeffizienten.

Die registrierten Ströme sind hier auf faradaysche, adsorptive und kapazitive Ströme zurückzuführen.

1. Faradaysche Ströme: Befinden sich im Elektrolyten redoxaktive Spezies, so findet ein Ladungsübertrag von der Elektrode auf die Spezies statt. Der dabei fließende Strom wird als faradayscher Strom bezeichnet. Über die Normierung des Stromes auf die Masse der Elektrode kann für faradaysche Ströme die spezifische Aktivität der Elektrode für eine elektrochemische Reaktion bestimmt werden.
2. Adsorptive Ströme: Sie beruhen auf der Bildung einer adsorbierten Deckschicht auf der Elektrode. Deckschichtströme kommen beispielsweise bei der Sauerstoff-Chemisorption aufgrund der Zersetzung von wässrigen Elektrolyten vor.
3. Kapazitive Ströme: Beim Anlegen eines Potentials zwischen zwei Elektroden bilden sich elektrochemische Doppelschichten vor den jeweiligen Elektroden, an denen sich elektrisch getrennte Ladungen gegenüberstehen. Im Gegensatz zum faradayschen Strom kommt es beim kapazitiven Strom nicht zu einem Ladungsdurchtritt.

2.3.2 Galvanostatisches Zyklieren mit Potentiallimitierung

Bei der galvanostatischen Zyklierung (engl.: galvanostatic cycling with potential limitation, GCPL) wird das Potential mithilfe eines konstanten Stromes innerhalb der Lade- bzw. Entladeschlussspannung verändert. Üblicherweise wird für LIB die Entlade- bzw. Ladegeschwindigkeit als C ausgedrückt. Dabei beschreibt 1 C das Laden bzw. Entladen der Batterie in einer Stunde. Dieses kann in diesen Batteriesystemen angewandt werden, da die theoretische Kapazität des Materials davor berechnet werden kann. Im Fall der LSB hängt die theoretische Kapazität mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche zusammen. Die Bestimmung dieser bei porösen Kohlenstoffelektroden ist jedoch nicht sinnvoll. Daher wird im Fall der LSB der Strom auf die Masse des verwendeten Kohlenstoffs bezogen.

$$„I“ = \frac{100mA}{M_{Elektrode}[g]} \quad (2.4)$$

Der Bezug des angelegten Stroms von 100 mA je Gramm (Elektrode) hat sich für die Vergleichbarkeit als sinnvoll herausgestellt^[31]. Ein Bezug des Stromes auf die geometrische Oberfläche führt zu nicht vergleichbaren Ergebnissen, da die Dicke der Elektrode dabei außer Acht gelassen wird.

2.3.3 Das Onset-Potential

Das Onset-Potential wird als Maß der elektrochemischen Aktivität der Reduktions- und Oxidationsprozesse genutzt. Es spiegelt Überspannungsverluste, die durch den Ladungstransfer an der Elektrodenoberfläche entstehen wieder. Eine Verringerung der Überspannung bedeutet eine Abnahme der Aktivierungsenergie für den Ladungstransfer (in J_0), siehe Butler-Volmer-Gleichung.

$$J = J_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (U - U_{eq})\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (U - U_{eq})\right) \right] \quad (2.5)$$

Die Stromdichte wird mit J beschrieben. J_0 beschreibt die Austauschstromdichte bezogen auf die Elektrodenoberfläche. Die Temperatur wird mit T angegeben. Die Ladungszahl n gibt die Anzahl der Elektronen an die bei der Durchtrittsreaktion umgesetzt werden. F ist die Farady-Konstante und R die universelle Gaskonstante. In der Gleichung beschreibt U das Elektrodenpotential und U_0 das Gleichgewichtspotential. Wenn bei einer Reaktion sich das Onset-Potential zu höheren Potentialen verschiebt, somit muss sich α ändern, da alle anderen Variablen für ein System unter den selben Bedingungen konstant sein müssen.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Elektrodenpräparation

3.1.1 Thermische Behandlung

Zur Untersuchung des Einflusses von Oberflächengruppen wurden Vliese (H2315) der Firma Freudenberg bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch oxidiert. Dafür wurde ein Ofen der Firma Nabertherm genutzt. Für die Oxidation an Luft wurden die Temperaturen 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C gewählt und für 10 Stunden gehalten. Bei höheren Temperaturen zersetzte sich das verwendete Vlies. Anschließend wurden die Proben spektroskopisch mit Raman-Streuung und XPS untersucht, sowie elektrochemisch mittels zyklischer Voltammetrie.

3.1.2 Beschichtete Elektroden

Beschichtete Elektroden wurden genutzt, um den Einfluss des Grades der Graphitisierung von Kohlenstoff zu untersuchen. Dafür wurden Vliese (H2315) der Firma Freudenberg mit Kohlenstoff beschichtet. Für die Beschichtung wurde eine Suspension aus 24 % Kohlenstoff (Porocarb, Heraeus), 38 % Polyvinylidenfluorid (Kynar-6020) und 38 % Dibutylphthalat (DBP) hergestellt. Das PVDF fixiert den Kohlenstoff auf dem Vlies. Das eingesetzte DBP wurde als Platzhalter der Mischung zugesetzt, um eine offene Porenstruktur zu ermöglichen. Anschließend wurde die Mischung in einem Planetenzentrifugalmischer der Firma Thinky vermischt. Das resultierende Gemenge wurde dann auf einem Vlies mit einem Rakel ausgestrichen und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Vor dem Einsatz in der Batterie wurde das DBP mit Diethylether ausgewaschen und die Elektroden im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C für 24 Stunden getrocknet.

3.2 Elektrolytpräparation

Zum derzeitigen Zeitpunkt gibt es keinen kommerziell erhältlichen Elektrolyten für Lithium-Sauerstoff-Batterien. Aus diesem Grund wurde der Elektrolyt selbst gemischt. Es wurde eine 0.1 M Lösung von Lithium-bis(trifluoromethan)sulfonylimid (Sigma Aldrich) und Tetraethylenglycoldimethylether (Sigma Aldrich) verwendet. Der Elektrolyt wurde in einer Argon-Handschuhbox gemischt. Zum Trocknen des Elektrolyten wurde metallisches Lithium zugegeben. Dieses veränderte seine Farbe und wurde mit der Zeit schwarz. Erst wenn keine Veränderung des Lithiums mehr feststellbar war, wurde der Elektrolyt verwendet.

3.3 Elektrochemie

3.3.1 Elektrochemische Zelle

Alle elektrochemischen Untersuchungen erfolgten in einer Zwei-Elektroden-Anordnung, wie sie als Explosionszeichnung in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Als Gehäuse wurde ein Swagelok-Kopplungsstück benutzt. Von unten wurde ein Stempel eingesetzt, auf den ein Nickelplättchen zur Stromableitung aufgelegt wurde. Metallisches Lithium diente als Anode. Als Separator zwischen Kathode und Anode wurden zwei Glasfaserfilter (VWR Klasse 696) genutzt. Nach Zugabe von 200 μl Elektrolyt wurde die Kohlenstoff-Kathode eingesetzt. Vor dem Einsetzen wurde die Kathode für 15 Minuten im Elektrolyten eingelegt, um eine optimale Füllung der Poren zu gewährleisten. Die Feder diente der Kompression und einem besseren elektronischen Kontakt der Kathode wie auch der Anode. Der obere Stempel besitzt eine Gasführung für den Ein- und Ablass des benötigten Sauerstoffs. Vor dem Zusammenbau der Zellteile wurden diese im Trockenschrank bei 60 °C für mindestens 48 Stunden getrocknet.

Die Montage der Zellteile wurde in einer Argon-Handschuhbox und Inert-Atmosphäre durchgeführt. Vor dem Zyklieren der Batterie wurde diese mit Sauerstoff (5.0) für eine Stunde mit 10 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ gespült, um das Restargon aus der Zelle zu entfernen.

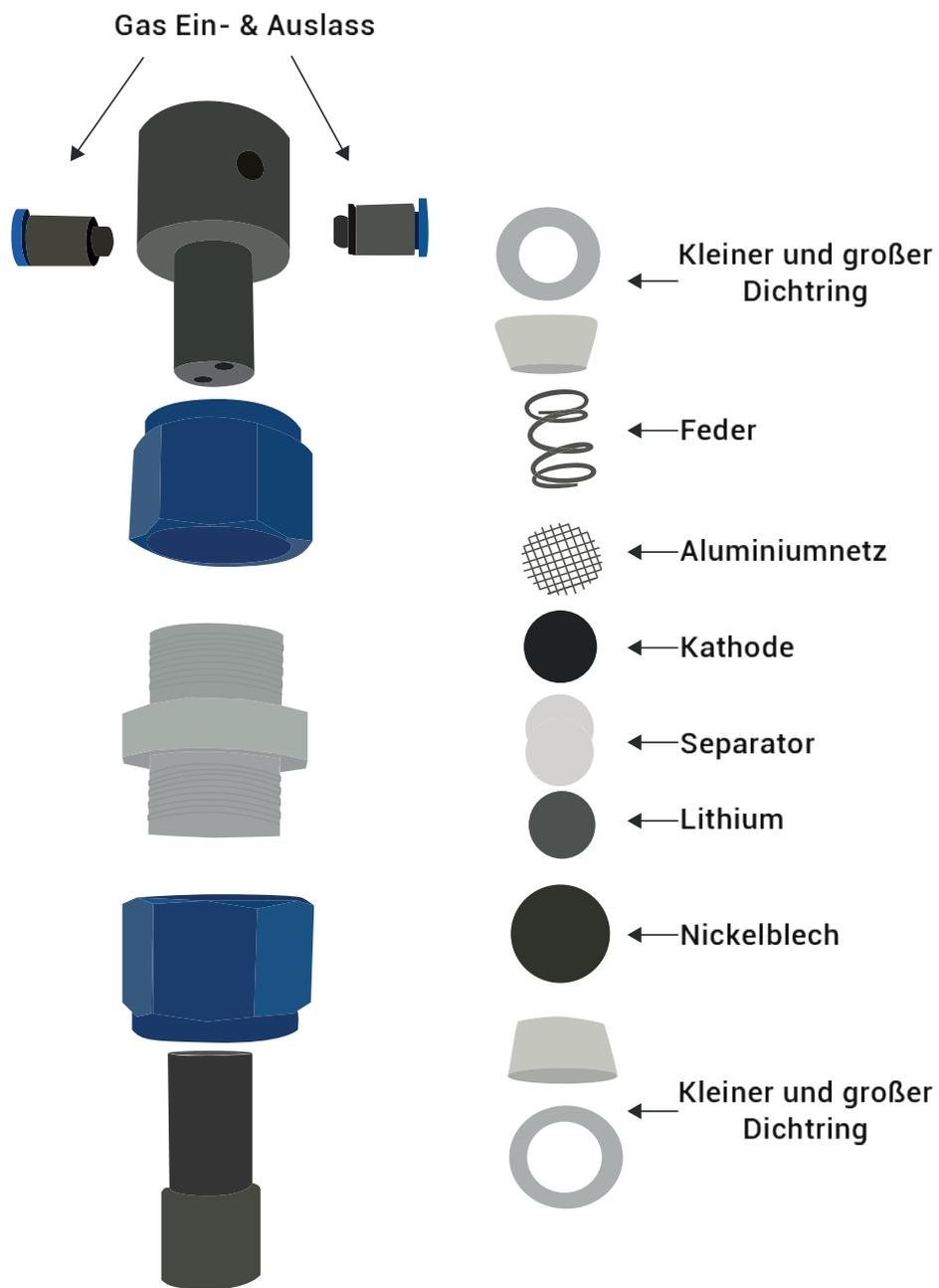


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Lithium-Sauerstoff-Batterie.

3.3.2 Der erste Zyklus in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie

Im ersten Zyklus einer Lithium-Sauerstoff-Batterie zeigen sich vier Charakteristische Bereiche. Nach dem Bauen der Zelle ist diese geladen und hat eine Leerlaufspannung von ≈ 3 V. Es folgt die Reduktion an der Kohlenstoffkathode. Im zyklischen Voltammogramm kann man dabei zwei Bereiche identifizieren (vergleiche Abbildung 3.2). Im Bereich A findet dabei eine Reaktion von Lithium-Ionen mit adsorbiertem Sauerstoff und Elektronenaufnahme unter der Bildung von LiO_2 statt (Gleichung (II)). Im Bereich B findet sowohl die Bildung von LiO_2 , als auch die Reaktion von LiO_2 mit einem weiteren Lithium-Ion unter Elektronenaufnahme statt, dabei bildet sich Li_2O_2 auf der Elektrodenoberfläche^[12].

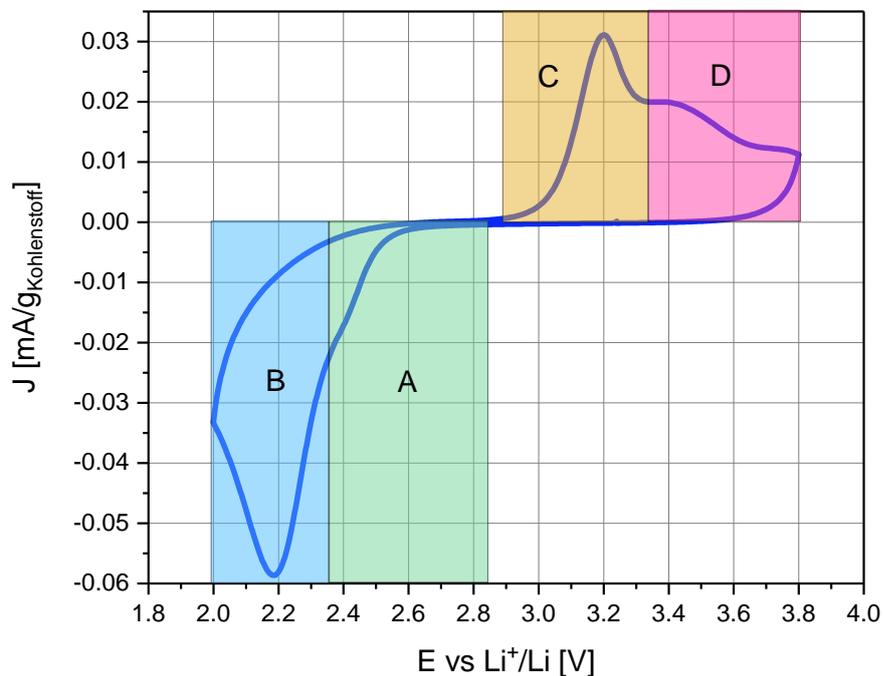


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Onset-Potentiale.

Nach Erreichen des Umkehrpotentials findet bei anodischem Stromfluss die Oxidation der gebildeten Produkte statt. Ab einem Potential von ≈ 3 V beginnt im Bereich C die Delithierung von Li_2O_2 (vergleiche Gleichung (VI)). Für Bereiche höherer Überspannung (Bereich D) kommt es zum einen zur Zersetzung von LiO_2 bei der ein Lithium-Ion und Sauerstoff unter Elektronenabgabe freigesetzt werden. Weiter wird angenommen, dass in diesem Spannungsbereich eine Oxidation von Li_2O_2 stattfindet durch die LiO_2 entsteht (vergleiche Gleichung (VI)). In Bereichen mit einer hohen Konzentration von LiO_2 reagiert dieses durch eine Disproportionierungsreaktion wieder zu Li_2O_2 und Sauerstoff (vergleiche Gleichung (IV))^[18].

3.3.3 Bestimmung des Onset-Potentials

Bei der Untersuchung von katalytischen Eigenschaften auf Reduktions- und Oxidationsprozesse muss auch der Beginn der Reduktions- und Oxidationsreaktion betrachtet werden. Das Onset-Potential ist das Potential, bei dem alle thermodynamischen und kinetischen Barrieren überwunden sind und eine elektrochemische Reaktion einsetzt. Die Bestimmung erfolgt entweder mit dem Überschreiten eines festgelegten Grenzstromes oder über das Anlegen von zwei Tangenten an die Basislinie und an den maximalen Anstieg in der Reduktion bzw. Oxidation. Der Schnittpunkt der Tangenten wird dann als Onset-Potential bezeichnet. In dieser Arbeit wurde die zweite Methode zur Bestimmung genutzt. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Im weiteren Verlauf werden die Onset-Potentiale bei der Oxidation als E_{O_A} und bei der Reduktion als E_{O_K} bezeichnet.

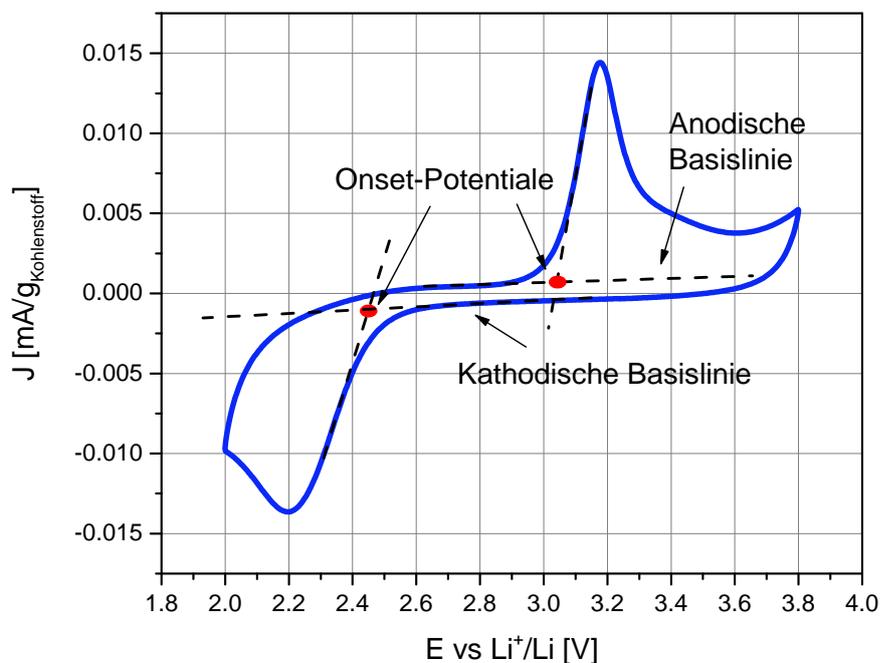


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Onset-Potentiale.

3.3.4 Zyklische Voltammetrie

Für die Untersuchungen mithilfe der zyklischen Voltammetrie wurde ein Potentialfenster von 2,0 V bis 3,8 V gewählt. Das Potentialfenster wurde für die mit Borax behandelten Elektroden auf 1,5 bis 4,5 ausgeweitet, um eine mögliche parasitäre Reaktion der gebildeten Borspezies untersuchen zu können.

Die Vorschubgeschwindigkeit betrug wenn nicht anders angegeben 1 mV/s.

3.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt. Wird ein polarisierbares Atom oder Molekül von einem elektrischen Feld umgeben, so wird ein Dipolmoment induziert. Da sich das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle periodisch ändert, ändert sich auch die Ausrichtung des induzierten Dipolmoments und es kommt zu einer Schwingung bzw. einer Rotation, wodurch Licht derselben Wellenlänge abgestrahlt wird, die sogenannte Rayleigh-Streuung. Befindet sich das Molekül selbst in einem Schwingungs- oder Rotationszustand, bei dem sich die Polarisierbarkeit desselbigen periodisch verändert, so kommt es zu einer Energieübertragung vom Photon auf das streuende Molekül, dadurch verringert sich die Frequenz des emittierten Photons, dies wird als Stokes-Streuung bezeichnet. Wenn es zu einer Energieübertragung auf das Photon vom streuenden Molekül kommt und somit das gestreute Photon eine höhere Energie und Frequenz besitzt bezeichnet man dies als Anti-Stokes-Streuung. Diese beiden sind um einen bestimmten Betrag zur Rayleigh-Streuung verschoben, dieser kann diskret einem Schwingungs- oder Rotationsübergang zugeordnet werden. Die notwendige Bedingung für den Raman-Effekt ist, dass das zu untersuchende Molekül Schwingungs- oder Rotationsfreiheitsgrade besitzt, bei denen sich die Polarisierbarkeit ändert^[32].

Für die Untersuchungen mittels Raman wurde ein LabRam HR Evolution der Firma Horiba genutzt. Dieses war ausgestattet mit Nd:YAG Festkörperlaser (523nm, 100mW) und einem Synapse CCD Detektor (Horiba). Für die Messungen wurde ein 600 Grating zur Aufspaltung des Messsignals genutzt.

Für die Messungen zum Einfluss der Sauerstoffgruppen wurde ein x100 Objektiv (NA 0,95) genutzt. Die Vliese wurden für 60 Sekunden mit 1 mW des Lasers bestrahlt und drei Messungen wurden aufsummiert.

Für die Untersuchungen zum Graphitisierungsgrades wurde ein x50 Objektiv (NA 0,9) mit weitem Arbeitsabstand genutzt. Die Kohlenstoffe wurden für 30 Sekunden mit 10 mW des Lasers bestrahlt und drei Messungen aufsummiert.

3.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine der wichtigsten Oberflächenanalysemethoden um Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probenoberfläche zu erhalten. Das Funktionsprinzip beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Durch Bestrahlen einer Probe mit Röntgenstrahlen werden Elektronen innerer Elektronenschalen direkt ins Vakuum emittiert. Die Photoelektronen der oberflächennahen Atome werden im

Photoelektronenspektrometer energiedispersiv detektiert. Für die Charakterisierung der chemischen Zustände des graphitierten Kohlenstoffs kam ein K-Alpha Spektrometer der Firma ThermoFisher Scientific zum Einsatz. Zur Untersuchung der chemischen Zustände des graphiterten Kohlenstoffs wurde eine Spatelspitze des Pulvers auf ein Kohlenstoffpad gegeben.

Für die Untersuchungen zur Stabilität von Lithiumperoxid wurden die Proben davor in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre präpariert. Es wurden unterschiedliche Einwirkzeiten von 15 und 300 Minuten gegenüber einer frischen Probe untersucht. Alle Proben wurden folgend mit Acetonitril mehrmals gespült, um Elektrolytreste abzuwaschen, darauf erfolgte der Transport in einer speziellen Transferbox, um Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid oder Wasser auszuschließen.

Für alle Messungen wurde die *K-Alpha charge compensation* verwendet, wobei Elektronen mit der Energie von 8 eV und niederenergetische Argonionen auf die Probe geschossen werden, um lokale Aufladungen zu verhindern. Die Datenaufnahme und Prozessierung erfolgte mit der Thermo Advantage Software^[33]. Die Spektren wurden mit einem oder mehreren Voigt-Profilen gefittet (Bindungsenergieunsicherheit: $\pm 0.2\text{ eV}$). Die Transmissionskorrektur des Analysators, Sensitivitätsfaktoren nach Scofield^[34] und die effektive Absorptionslänge (EAL) wurden zur Quantifizierung verwendet. EAL wurde berechnet mithilfe des standardisierten TPP-2M-Formalismus^[35]. Des Weiteren wurden alle Spektren auf den C 1s-Peak von Graphit mit 284.4 eV kalibriert.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Die Einflüsse der thermischen Behandlung auf Kohlenstoffpartikel können mittels eines Rasterelektronenmikroskops qualitativ beurteilt werden. Zur Untersuchung wurde eine Spatelspitze der behandelten Proben auf einen mit Kohlenstoffpad versehenen REM-Probenhalter gegeben. Es kam ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss zum Einsatz. Der Arbeitsabstand wurde auf einen Wert von 8 mm eingestellt, um eine möglichst hohe Tiefenschärfe zu gewährleisten. Für Bildaufnahmen wurde ein In-lense-Detektor verwendet, der kontrastreiche Bilder bei geringen Arbeitsabständen ermöglicht. Die Untersuchungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 keV und einem Strom von 168 pA durchgeführt.

3.7 Paarverteilungsanalyse

Die Methode der Paarverteilungsanalyse von Röntgenbeugungsdaten (PDF) wurde eingesetzt, um parasitäre Reaktionen und deren Reaktionsprodukte nachweisen zu können. Im Gegensatz zur Rietveld-Analyse können mithilfe dieser Analyse auch amorphe Stoffe bzw. Stoffe mit keiner langweitreichigen Ordnung analysiert werden. Dies ist im Fall der LSB nützlich um auch nicht kristalline Produkte während des Zyklrierens nachzuweisen.

3.7.1 Aufbau an Petra III

PETRA III ist eine Synchrotron-Strahlungsquelle der dritten Generation am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY). Er ist mit einem Durchmesser von 2.3 km der größte Speicherring und besitzt zugleich die höchste Brillianz. Die Energie der Elektronen beträgt 6 GeV bei einem Stromfluss von 100 mA. Die Untersuchungen wurden an der Pulverdifraktions-Beamline P02.1 durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind die technischen Spezifikationen dieses Messplatzes aufgeführt. Diese Beamline hat einen Undulator, der eine kleine Quelle mit einer sehr geringen Divergenz und hohem Durchfluss darstellt. Die Energie dieser Station ist auf 60 keV festgelegt, wodurch sich vernachlässigbare Polarisierungseffekte und sehr kleine Massenabsorptionskoeffizienten für die meisten Elemente ergeben^[36].

Photonen-Energie	60 keV
Flux an der Probe	$5 \times 10^{10} \text{ ph/s}$
Stahldurchmesser an der Quelle (FWHM)	140 x 5.6 μm^2 (HxV)
Divergenz der Photonenquelle	7.9 x 4.1 μrad^2 (HxV)
Monochromator	Doppel-Laue-Monochromator mit Diamant- (111) und Silizium (111) Kristallen
Insertionsgerät	Undulator U23

Tabelle 3.1: Technische Spezifikationen der Beamline P02.1

Hochauflösende Röntgendiffraktionsdaten wurden auf einem zweidimensionalen amorphen 16-Zoll-Silizium-Flachbildschirm-Detektor XRD 1621 N ES (Perkin Elmer) mit 2048 x 2048 Bildpunkten und 200 μm x 200 μm Pixelgröße aufgenommen. Durch seine schnellen Auslesezeiten (133.2ms) ist der Detektor für *In-situ* bzw. *in operando*-XRD und -PDF Messungen mit einer hohen Statistik sehr geeignet. Die Nutzung von 2D-Detektoren für

PDF-Messungen wurde erstmal von *Chupas et al.* gezeigt^[37].

Der Detektor wurde orthogonal zum einfallenden Strahl mit einem Abstand zur Probe von 300 mm montiert. Das dadurch zugängliche Q_{\max} betrug 30 \AA^{-1} , durch den Einfluss der Kanten des Detektors verringerte sich das nutzbare Q_{\max} auf 24.7 \AA^{-1} . Für die Messungen wurde die Strahlgröße auf $0.75 \times 0.75 \text{ mm}^2$ (HxV) gesetzt. Die Wellenlänge betrug 0.20704 \AA .

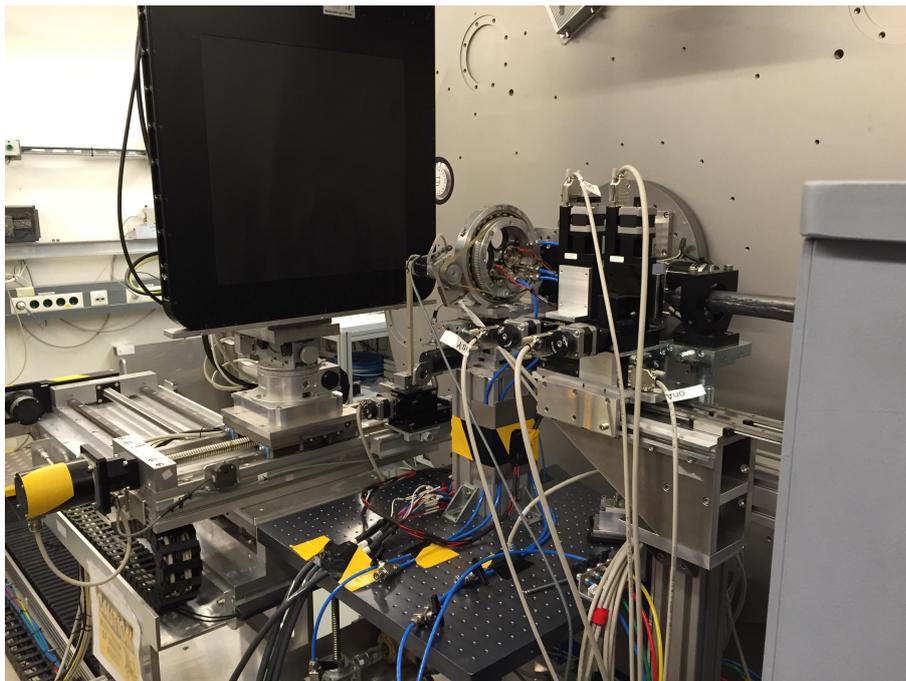


Abbildung 3.4: In operando-Aufbau an Beamline P02.1.

Nach den Messungen erfolgten die Detektorkalibration und die zweidimensionale Integration, die mit der *X-ray image processing software* FIT2D durchgeführt wurde^[38]. Der korrekte Abstand der Probe zum Detektor, das Zentrum der Debye-Scherrer-Ringe auf dem Detektor, sowie der Neigungswinkel des Detektors wurden in FIT2D aus der Kalibrationsmessung des LaB_6 -Standards bestimmt. Artefakte wie der Schatten des Beamstops oder tote Pixel wurden in der Software maskiert und bei der weiteren Auswertung ausgenommen. Die unmaskierten Bereiche wurden dann für die Bestimmung der Diffraktionsintensität genutzt. Vor der PDF-Analyse wurden noch weitere Korrekturen vorgenommen, wie die Hintergrundkorrektur, Probenabsorption, Polarisation, die Mehrfach- und die Compton-Streuungskompensation. Diese wurden in der Software PDFGetX2 durchgeführt^[39].

3.7.2 Aufbau der *In operando*-Zelle

Die Untersuchungen mithilfe der Röntgendiffraktion wurden am PETRA III an der Beamlinie P02.1 durchgeführt. Für diese Methode wurde eine *In operando*-Zelle entwickelt, dargestellt in Abbildung 3.5.



Abbildung 3.5: In operando Lithium-Sauerstoff-Zelle.

In Ober- und Unterteil wurden Glasfenster eingeklebt, welche keine Beugungsreflexe im Diffraktogramm abbilden. Des Weiteren wurde die Unterseite mit 120 nm m Titan besputtert, um dessen Leitfähigkeit zu garantieren. Das Zellinnere bestand, von unten nach oben,

aus einem Lithium-Plättchen, Separator mit Elektrolyt, einem beschichteten Kohlenstoffvlies und einem Aluminiumnetz. Die Kompression der Zellbestandteile wurde durch den Einsatz einer Feder gewährleistet. Der Zusammenbau wurde in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre durchgeführt, um Kontaminationen mit Wasser oder CO_2 auszuschließen. Während des Zyklierens wurde die Zelle mit 10 ml pro Minute Sauerstoff 4.8 gespült. Die Messzeit betrug dabei 2 Minuten je Diffraktogramm.

Die Auswertung der Röntgendiffraktion sollte mithilfe der Paarverteilungsanalyse durchgeführt werden, daher wurde der Detektor näher an der Probe platziert, um die nötige Auflösung von $Q_{max} = 24,7 \text{ \AA}^{-1}$ zu erreichen. Zu Beginn wurde die Zelle mit allen Bestandteilen als Untergrund gemessen. Das "Untergrund-Diffraktogramm" wurde von allen weiteren gemessenen Diffraktogrammen subtrahiert und die resultierenden normiert. Die Beugungsmuster wurden für die PDF-Analyse fouriertransformiert und mit der Software PDFgetX3 ausgewertet^[40]. PDFgui wurde für die Erstellung der berechneten PDF verwendet^[41].

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen zur Stabilität des Elektrolyten

Bei dem verwendeten Elektrolyten handelt es sich um einen selbst hergestellten Lithium-Sauerstoff-Batterielektrolyten. Er setzt sich zusammen aus einer 0,1 M Lösung von LiTFSI in Tetraethylglycoldimethylether. Dieser Elektrolyt wird zurzeit am häufigsten in der Lithium-Sauerstoff-Forschung eingesetzt.^[9,42,43]

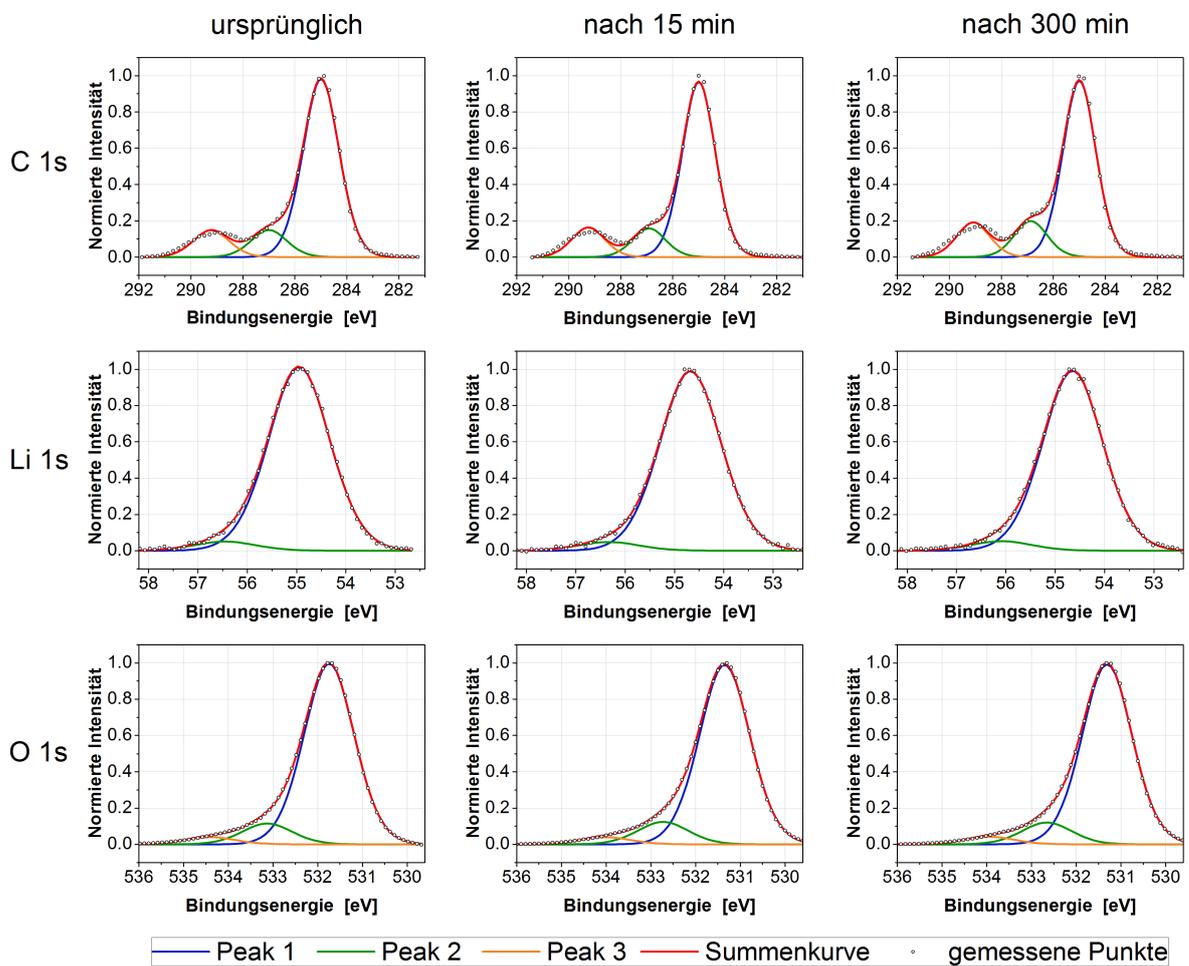


Abbildung 4.1: XPS-Spektren von C 1s, Li 1s und O 1s von Lithiumperoxid nach unterschiedlichen Kontaktzeiten mit einer 0.1 molaren LiTFSI-Lösung in TEGDME.

Um parasitäre Reaktionen des in der Lithium-Sauerstoff-Batterie gebildeten Lithiumperoxids mit dem Elektrolyten auszuschließen, wurde Lithiumperoxid für unterschiedliche

Kontaktzeiten dem Elektrolyten ausgesetzt. Nachfolgend wurde das Lithiumperoxid mit Acetonitril dreifach gewaschen und zentrifugiert, um Reste des Elektrolyten auf der Oberfläche abzuwaschen. Im Anschluss wurden dann XPS-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 4.1 sind die XPS-Spektren C 1s, Li 1s und O 1s dargestellt.

Im C 1s-Spektrum sind oberflächliche Verunreinigungen wie C-H (284,2 eV), C-O (286,2 eV) und O-C=O (288,4 eV) zu erkennen. Nach unterschiedlichen Einwirkzeiten wurden keine signifikanten Veränderungen festgestellt. Im Li 1s-Spektrum wurden zwei Lithiumspezies detektiert, den größten Anteil hat der Peak bei 54,7 eV, der Li_2O_2 zugeordnet werden kann. Eine weitere Spezies bei 56,3 eV konnte nach *Kwabi et al.* Li_2CO_3 zugewiesen werden.^[44] Diese Spezies können auch in den O 1s-Spektren gefunden werden, wobei der Hauptpeak bei 562 eV dem Li_2O_2 und der zweite Peak bei 533,1 eV dem Li_2CO_3 zuzuweisen ist. Nach den unterschiedlichen Einwirkzeiten von 15 bzw. 300 Minuten wurden im Vergleich zur ursprünglichen Probe keine Veränderungen in der Zusammensetzung festgestellt. Daher kann geschlussfolgert werden, dass Lithiumperoxid gegenüber dem Elektrolyten stabil ist.

4.2 Untersuchungen zum Einfluss von Sauerstoffgruppen auf Kohlenstoff

4.2.1 Strukturelle Untersuchungen der oxidierten Elektroden

Zur Untersuchung des Einflusses von Oberflächengruppen wurden Vliese (H2315 I6) der Firma Freudenberg bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch oxidiert. Das Fasermaterial wurde vor der elektrochemischen Charakterisierung auf strukturelle Änderungen durch den Oxidationsprozess untersucht. Dabei wurden zum einen thermogravimetrische Experimente durchgeführt, zum anderen kam zur Bestimmung der amorphen und graphitischen Anteile die Raman-Spektroskopie zum Einsatz. Die Rasterelektronenmikroskopie wurde genutzt, um die Oberflächenstruktur der Fasern nach der thermischen Oxidation zu untersuchen.

Für die Oxidation an Luft wurden die Temperaturen 250 °C, 300 °C, 350 °C und 400 °C gewählt und für jeweils zehn Stunden gehalten. Diese Temperaturen wurden gewählt um Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche aufzubringen und die Benetzbarkeit der Vliese zu erhöhen. Bei höheren Temperaturen zersetzte sich das verwendete Vlies. Der Massenverlust ist in Tabelle 4.1 angegeben.

Probe	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
Gewichtsverlust	25.2 %	29.3 %	31.7 %	33.2 %

Tabelle 4.1: Übersicht des Massenverlust in Gewichtsprozent.

Bei der thermischen Oxidation wurden Reste aus der Herstellung der Vliese durch den Luftsauerstoff zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Die Reste waren beispielsweise der Kleber der verwendet wurde um die Fasern nach dem verpressen zusammenzuhalten oder Polytetrafluorethylen (PTFE) das genutzt wurde um eine höhere Hydrophobizität zu erreichen. Dabei kam es zu einem Massenverlust von ≈ 30 Prozent. Nach der Oxidation wurden die Vliese hydrophil. Die verbesserte Hydrophilie stellen zusätzliche Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche her. Im Anschluss an die Oxidation wurde die Oberfläche mittels Raman-Spektroskopie analysiert.

Die Analyse mithilfe der Raman-Spektroskopie erfolgte im Bereich von 800 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} . In diesem Bereich befinden sich die für Kohlenstoff spezifischen Banden. Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch einen Fit des Raman-Spektrums. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte. Die rote Linie zeigt die Summe der gefitteten Banden. Für den

Fit wurden nach *Sadezky et al.* zur Beschreibung des Spektrums vier Banden genutzt^[45]. Die grüne Bande wird im Weiteren als D1-Bande beschrieben und wird dem ungeordneten Graphitgitter mit einer A_{1g} -Symmetrie zugeordnet. Die G-Bande (blaue Kurve) beschreibt den Vibrationsmodus eines perfekten Graphitgitters mit einer E_{2g} -Symmetrie. Der amorphe Kohlenstoff wird durch die D3-Bande beschrieben und die D4-Bande markiert aliphatische Unreinheiten oder ionische Fremdstoffe. Um Veränderungen zwischen den temperaturbehandelten Proben festzustellen, wurden alle Spektren bezüglich der Intensität der G-Bande auf 100 Prozent normiert.

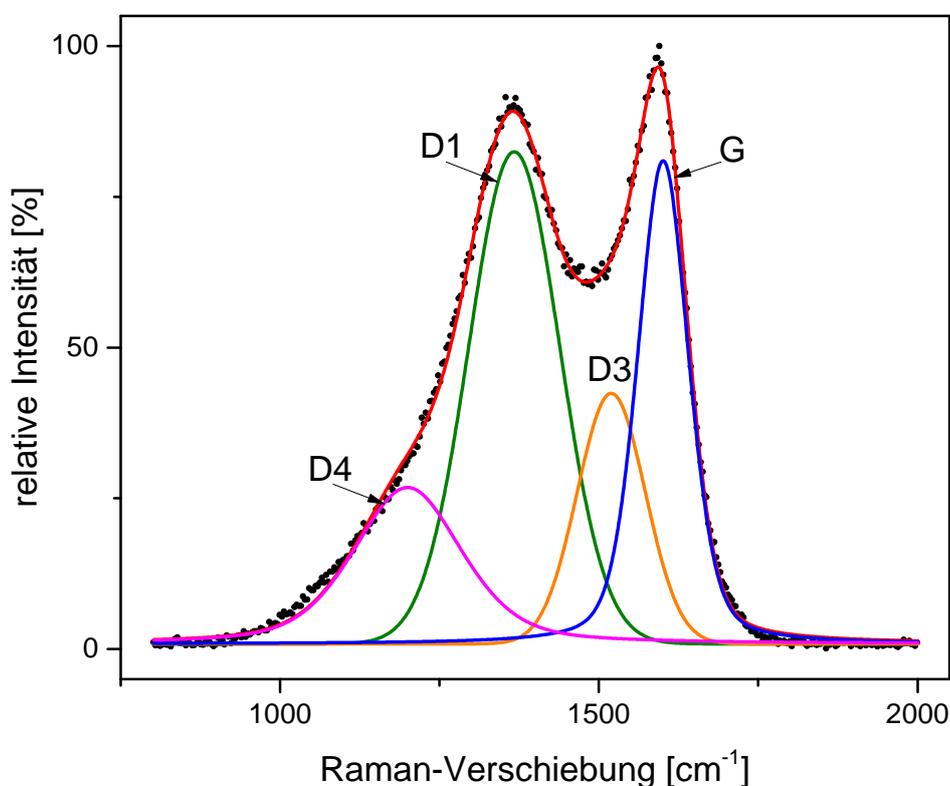


Abbildung 4.2: Gefittes Raman-Spektrum der Probe mit 250 °C. Die schwarzen Punkte sind die Messwerte und die rote Linie die Summe der gefitteten Banden.

Für die Beschreibung des Einflusses der Temperatur sind in Abbildung 4.3 die Anteile der Banden bei den genutzten Temperaturen dargestellt. Im weiteren wird die Veränderung der Flächen mit Mengenveränderungen korreliert. Da die höchste Temperatur 400 °C betrug, war keine Veränderung der G-Bande zu erwarten, was sich auch in Abbildung 4.3 darstellt. Die D1-Bande, die den ungeordneten Kohlenstoff darstellt, zeigt, dass ab einer Temperatur von 300 °C ein sprunghafter Anstieg der Phase festgestellt werden konnte. Des Weiteren ist eine Abnahme der Anteile von aliphatischen und amorphen Bestandteilen ab

einer Temperatur von 300 °C erkennbar. Es kann geschlussfolgert werden, dass ab einer Temperatur von 300 °C kurzkettiger bzw. amorpher Kohlenstoff auf der Oberfläche mit dem Luftsauerstoff verbrennt oder sich in eine ungeordneten Graphitstruktur umwandelt. Der Vorgang kann bei 300 °C als abgeschlossen betrachtet werden, da bei 400 °C keine größeren Änderungen mehr sichtbar sind. Bei noch höheren Temperaturen verbrennt das Vlies fast vollständig und kann nicht mehr für weitere Untersuchungen genutzt werden. Der Massenverlust der Vliese ab 250 °C bis 300 °C kann auf den Beginn der Zersetzung von PTFE zurückgeführt werden. Der Schmelzpunkt von PTFE liegt bei circa 320 °C bzw. die Zersetzungstemperatur bei 330 °C. Durch das Halten der Temperatur während der Oxidation für 10 Stunden kann es auch schon bei Temperaturen von 300 °C zur Zersetzung kommen. In den Raman-Spektren konnten keine Banden die auf PTFE zurückzuführen sind gefunden werden, da diese nur als dünne Schicht auf den Fasern vorlagen. Somit ist auch keine Veränderung im Bereich von 800 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} zu erwarten gewesen.

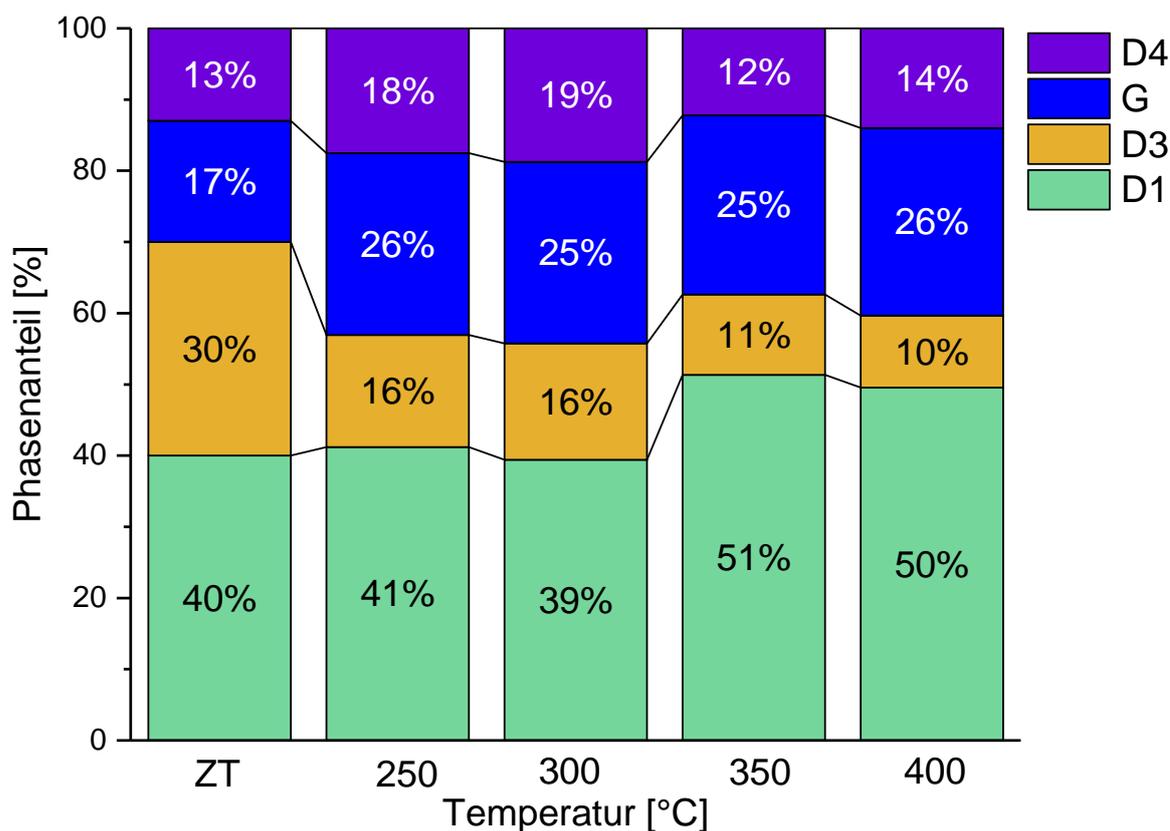


Abbildung 4.3: Übersicht der gefitteten Kohlenstoffbanden bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen.

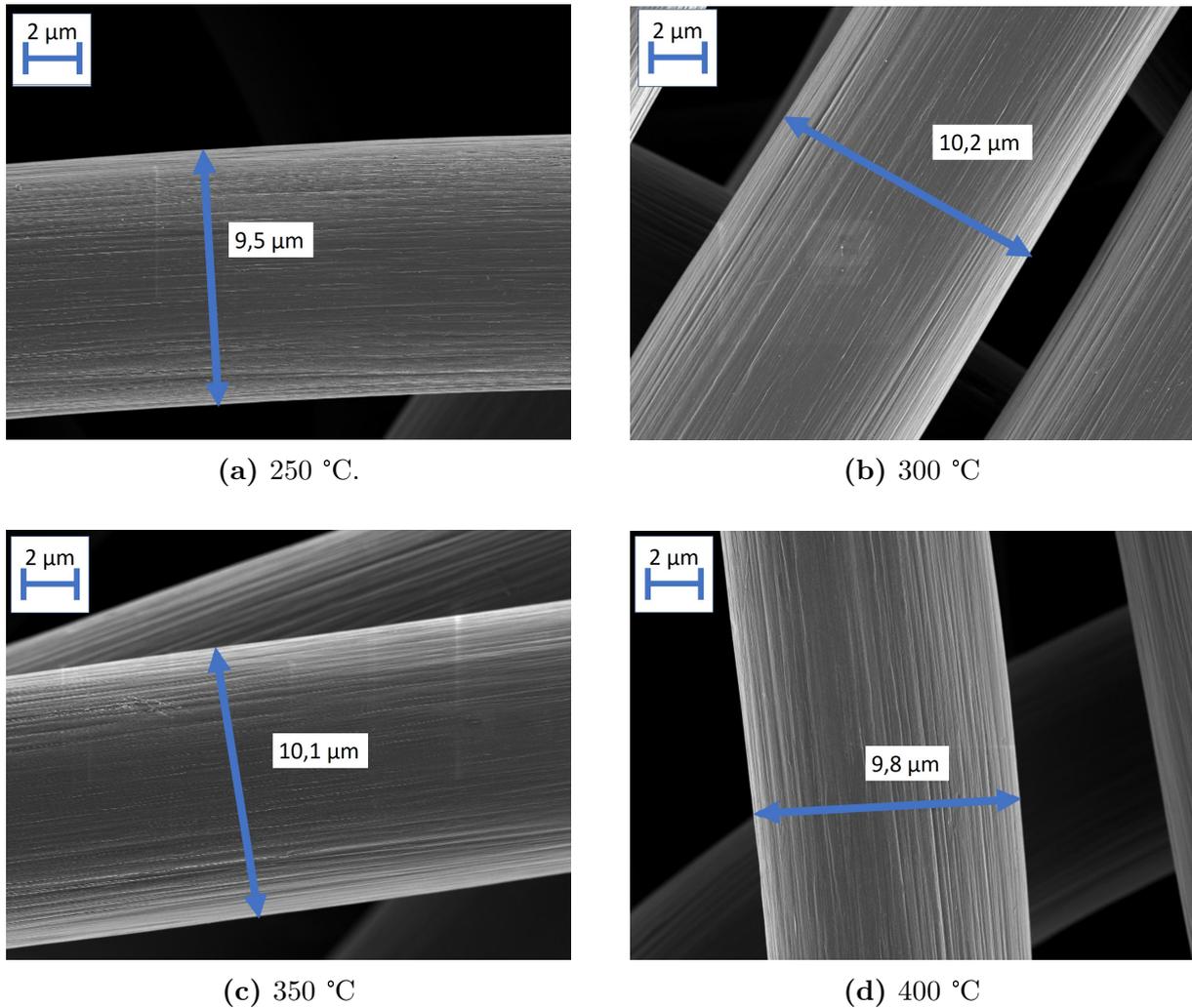


Abbildung 4.4: REM-Abbildungen der temperaturbehandelten Proben.

Der Habitus der Proben wurde mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht, wie in Abbildung 4.4 dargestellt. Die einzelnen Fasern der Vliese haben einen Durchmesser von etwa $10 \mu m$. Diese Änderungen, die mittels Raman festgestellt wurden, erscheinen jedoch im REM nicht deutlich. Es kam weder zur Veränderung des Habitus, noch zur Verkleinerung der Fasern durch die Temperaturbehandlung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch die unterschiedlichen Temperaturen nur einzelne Oberflächenschichten oxidiert wurden und der größte Massenverlust durch den Kleber an Knotenpunkten der Fasern entstand.

4.2.2 Auswirkung der thermischen Oxidation auf die elektrochemische Aktivität

Die elektrochemische Aktivität der Vliese wurde mithilfe der zyklischen Voltammetrie untersucht. Dabei wurde das Potential zwischen 2,0 V und 3,8 V verändert. Es zeigten sich Unterschiede in der geflossenen Ladungsmenge, sowie in den Onset-Potentialen der Reduktion wie auch der Oxidation in Abhängigkeit der Tempertemperatur. Eine Verschiebung des Onset-Potentials in Richtung des elektrochemischen Gleichgewichtes ist gleichzustellen mit einer verbesserten Aktivität.

In Abbildung 4.5 sind die zyklischen Voltammogramme vom ersten Zyklus der thermisch oxidierten Proben dargestellt.

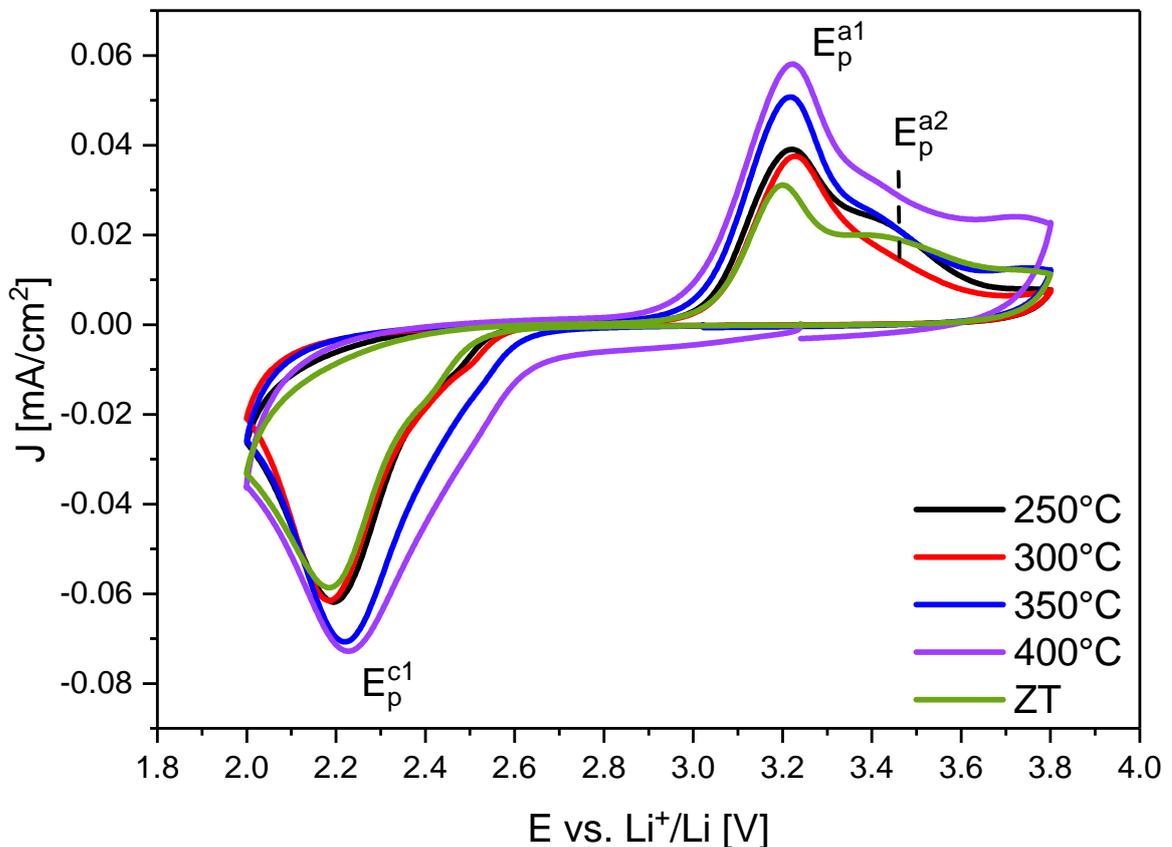


Abbildung 4.5: Zyklisches Voltammogramm des ersten Zyklus.

Im ersten Reduktionszyklus der Ursprungprobe setzt die Reduktion bei einem Potential von 2,52 V ein. Die maximale Ladungsumsetzung bzw. Sauerstoffreduktion findet bei $E_p^{c1} = 2,19$ V statt. Des Weiteren zeigt der Peak eine Asymmetrie, was auf einen komplexen Reduktionsmechanismus hindeutet. *Laoire et al.* wiesen bei diesem Potential ablaufenden Reduktionsprozess die vorgelagerte Bildung von Lithiumsuperoxid aus. Die-

ses reagiert sehr schnell chemisch zu Lithiumperoxid^[12]. Im Oxidationszyklus zeigt sich bei $E_p^{a1} = 3,20$ V ein erster und bei $E_p^{a2} = 3,42$ V ein zweiter Oxidationsprozess. Laoire beschreibt, dass bei E_p^{a1} die Oxidation von Lithiumperoxid erfolgt. Für den zweiten Prozess bei E_p^{a2} kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Denkbar ist, dass die Auflösung von Lithiumperoxid über einen mehrstufigen Mechanismus erfolgt und bei E_p^{a2} Lithiumsuperoxid oxidiert wird. Der Ladungsumsatz ist jedoch bei E_p^{a1} größer. Da Lithiumsuperoxid allerdings stöchiometrisch im Verhältnis 1 : 1 aus Lithiumperoxid gebildet werden müsste, kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Ein genauerer Vergleich der Peak-Potentiale, Peak-Ströme und Onset-Potentiale wird im späteren Verlauf besprochen.

In Abbildung 4.6 ist der fünfte Zyklus der thermisch oxidierten Proben dargestellt.

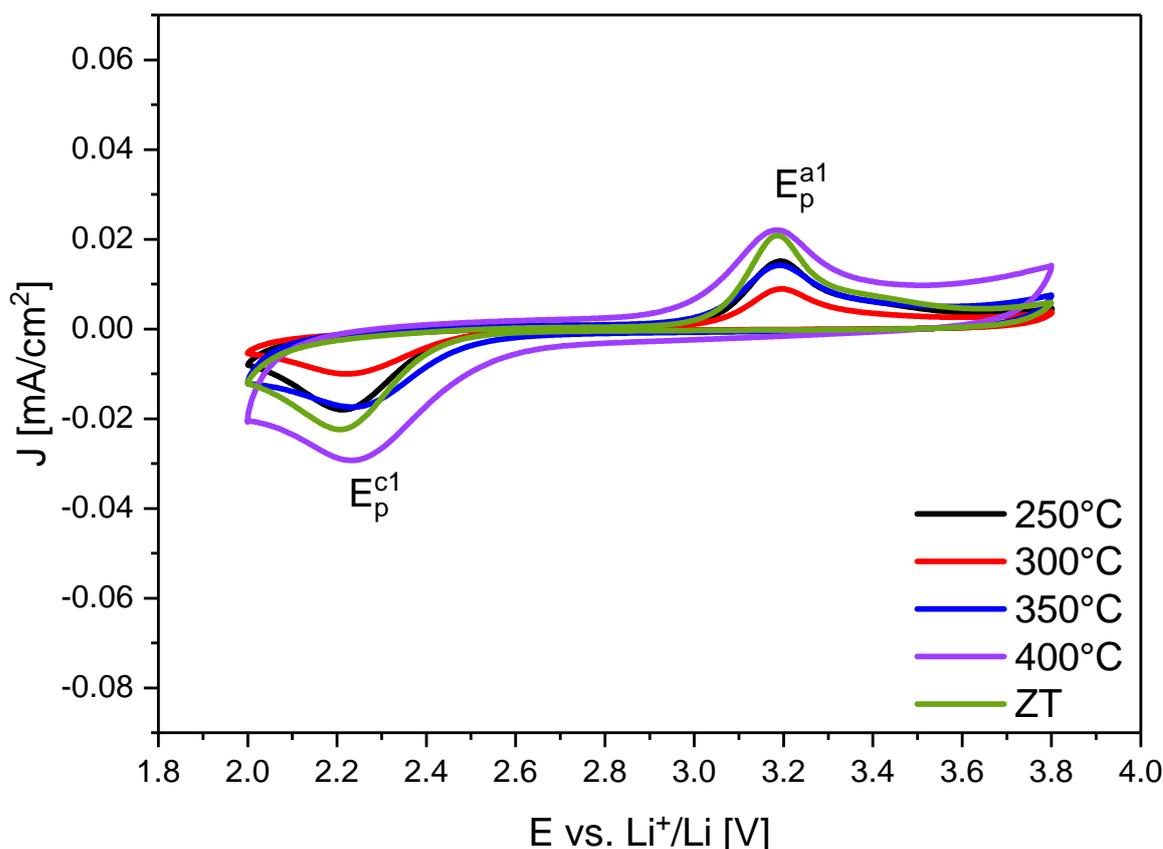


Abbildung 4.6: Zyklisches Voltammogramm des fünften Zyklus.

Nach fünf Zyklen zeigt sich eine deutliche Abnahme der geflossenen Ladungsmenge im Voltammogramm. Die größten Ladungsumsätze sind weiterhin bei der auf 400 °C getemperten Elektrode zu finden. Des Weiteren ist der zweite Oxidationspeak E_p^{a2} nicht mehr vorhanden.

4.2.2.1 Betrachtung der Onset-Potentiale

Das Onset-Potential wird als Maß der elektrochemischen Aktivität der Reduktions- und Oxidationsprozesse genutzt. Es spiegelt Überspannungsverluste, die durch den Ladungstransfer an der Elektrodenoberfläche entstehen, wieder. Eine Verringerung der Überspannung bedeutet eine Abnahme der Aktivierungsenergie für den Ladungstransfer. Dabei gilt in der Reduktion, dass ein höheres Onset-Potential eine verbesserte elektrochemische Aktivität zeigt. In der Oxidation kehrt sich das Verhalten um, somit ist ein geringeres Potential wünschenswert. In Tabelle 4.2 sind die Onset-Potentiale für die einsetzende Reduktion dargestellt.

Probenname	Onset-Potential [V]	Onset-Potential [V]
	1. Zyklus	5. Zyklus
Ausgangsmaterial	2.52	2.50
250 °C	2.53	2.48
300°C	2.57	2.56
350°C	2.60	2.54
400°C	2.61	2.54

Tabelle 4.2: Onset-Potentiale der Reduktion des ersten und fünften Zyklus.

Die Onset-Potentiale liegen in einem Bereich von 2.52 V bis 2.61 V. Es zeigt sich ein Trend, dass mit steigender Oxidationstemperatur das Onset-Potential zu höheren Potentialen verschoben ist. Durch die thermische Oxidation bei der Vorbehandlung kommt es zur Bildung von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche, diese katalysieren die elektrochemische Reduktion, wodurch die Überspannungsverluste sinken. Nach fünf Zyklen verringerte sich das Onset-Potential bei allen Proben. Dies könnte bedeuten, dass die Sauerstoffgruppen durch Reduktionsprodukte bedeckt worden und daher für die Sauerstoffreduktion nicht mehr frei zugänglich waren.

Die Onset-Potentiale für den ersten und fünften Zyklus der Oxidation sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Diese nahmen mit steigender Oxidationstemperatur leicht ab. Die Veränderungen durch Zyklisierung waren allerdings erheblich stärker ausgeprägt. Da die Oberflächengruppen durch Temperaturbehandlung zahlreicher wurden und die anfängliche Polarisation verringerten, die Polarisation durch Zyklisierung aber noch mehr verringert wurde, müssten die Oberflächengruppen zahlreicher oder aktiver geworden sein.

Probenname	Onset-Potential [V]	Onset-Potential [V]
	1. Zyklus	5. Zyklus
Ausgangsmaterial	3.06	3.05
250 °C	3.04	3.03
300°C	3.04	3.04
350°C	3.03	3.02
400°C	3.03	2.98

Tabelle 4.3: Onset-Potentiale der Oxidation des ersten und fünften Zyklus.

4.2.2.2 Betrachtung der Peak-Potentiale und -Ströme

Eine weitere Methode, um den Einfluss der thermischen Oxidation auf die elektrokatalytische Aktivität zu untersuchen, ist die Betrachtung der Peak-Ströme und Peak-Positionen im Voltammogramm. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben. Es zeigt sich, dass je höher die Oxidationstemperatur war, desto höher war der Peak-Strom (I_p^{c1}) im ersten Zyklus. Mithilfe der Raman-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich mit steigender Ofentemperatur die Menge an graphitischem Kohlenstoff erhöht. Somit vergrößert sich die Anzahl an Plätzen, an denen eine Reaktion stattfinden kann. Eine andere Beobachtung ist die Erhöhung des Peak-Potentials (E_p^{c1}). Die Abnahme des Peak-Stroms kann durch eine "Passivierung" aktiver Zentren durch Reduktionsprodukte hervorgerufen sein. Die stärker oxidierten Proben besitzen mehr aktive Zentren und daher auch einen höheren Peakstrom.

Probenname	E_p^{c1} [V]	E_p^{c1} [V]	I_p^{c1} [mA/cm ²]	I_p^{c1} [mA/cm ²]
	1. Zyklus	5. Zyklus	1. Zyklus	5. Zyklus
Ausgangsmaterial	2,19	2,20	-0,059	-0,023
250 °C	2,19	2,20	-0,062	-0,018
300°C	2,18	2,22	-0,062	-0,010
350°C	2,22	2,24	-0,071	-0,017
400°C	2,24	2,23	-0,073	-0,029

Tabelle 4.4: Peak-Ströme und Peak-Potentiale der Reduktion des ersten und fünften Zyklus.

Nach fünf Zyklen kam es zu einer deutlichen Abnahme des Peak-Stroms bei allen untersuchten Elektroden. Dies deutet darauf hin, dass auch parasitäre Reaktionen während des Zyklierens vorkommen. In Unterabschnitt 4.1 konnte gezeigt werden, dass Lithiumperoxid stabil gegenüber dem Elektrolyten ist, dass es jedoch bei Annahme eines mehrstufigen Reduktionsprozesses auch zur Bildung von Lithiumsuperoxid kommt. Dieses Superoxid ist reaktiver als das Peroxid und könnte mit dem Elektrolyten reagieren und eine Passivierungsschicht auf der Elektrode bilden. Darüber hinaus kam es zu einer nicht vollständigen Oxidation der gebildeten Produkte, da die Ladungsumsätze in der Reduktion immer etwas größer waren als die Ladungsumsätze in der Oxidation. Lithiumperoxid ist ein Nichtleiter, somit kann ab einer bestimmten Schichtdicke auf der Elektrode weder eine Oxidation noch eine Reduktion stattfinden.

Die Werte für die Peak-Potentiale und -Ströme der Oxidation sind in Tabelle 4.5 und in Tabelle 4.6 dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass bei anodischem Stromfluss

mindestens zwei Oxidationsreaktionen stattfinden. Dabei ist das Verhalten der Peak-Positionen alle Proben gleich. Nach fünf Zyklen konnte bei allen Proben nur noch ein Peak-Potential bestimmt werden. Bei Betrachtung der Peak-Ströme zeigt sich, dass I_p^{a1} in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur zunimmt. Dies kann durch einen erhöhten Ladungsumsatz in der Reduktion begründet werden. Da in der Reduktion mehr auf der Oberfläche gebildet wurde, konnte in der Oxidation mehr wieder aufgelöst werden. Der Peak-Strom der zweiten Oxidationsreaktion (I_p^{a2}) liegt deutlich niedriger im Vergleich zum Ersten. Dies könnte auf einen zweistufigen Oxidationsmechanismus hindeuten wie von *McCloskey et al.* beschrieben. Dabei würde bis zum Potential E_p^{a1} die Oxidation von Li_2O_2 zu LiO_2 und Lithiumionen stattfinden. Das gebildete LiO_2 könnte folgend bei E_p^{a2} zu Lithiumionen und Sauerstoff oxidiert werden. Da der Peakstrom bei E_p^{a2} geringer ist als bei E_p^{a1} muss entweder die Zersetzung von LiO_2 "freiwillig" ablaufen oder es muss zu einer Reaktion von LiO_2 mit anderen Batteriebestandteilen, wie zum Beispiel dem Elektrolyten kommen. Diese parasitären Reaktionen würden keinen Beitrag zum Ladungsumsatz geben.

Nach fünf Zyklen kann kein eindeutiger Einfluss der Oxidationstemperatur erkannt werden. Jedoch hängt der oxidative Stromfluss mit dem reduktiven zusammen. Die Proben mit dem höchsten Stromfluss nach fünf Zyklen in der Reduktion hatten den höchsten Stromfluss in der Oxidation. Es muss sich somit um eine reversible Reaktion handeln.

Probenname	E_p^{a1} [V] 1. Zyklus	E_p^{a2} [V] 1. Zyklus	E_p^{a1} [V] 5. Zyklus
Ausgangsmaterial	3,21	3,42	3,19
250 °C	3,21	3,42	3,19
300 °C	3,23	3,42	3,19
350 °C	3,22	3,42	3,19
400 °C	3,22	3,42	3,18

Tabelle 4.5: Peak-Ströme der Oxidation des ersten und fünften Zyklus.

Probenname	I_p^{a1} [mA/cm^2] 1. Zyklus	I_p^{a2} [mA/cm^2] 1. Zyklus	I_p^{a1} [mA/cm^2] 5. Zyklus
Ausgangsmaterial	0,031	0,021	0,021
250 °C	0,039	0,023	0,015
300 °C	0,038	0,017	0,009
350 °C	0,051	0,024	0,014
400 °C	0,058	0,031	0,022

Tabelle 4.6: Peak-Potentiale der Oxidation des ersten und fünften Zyklus.

Zusammenfassend wurden die elektrochemischen Ergebnisse in Abbildung 4.7 dargestellt. Dafür wurde für den ersten und fünften Zyklus der Betrag des Peak-Potentials I_p gegen das Onset-Potential aufgetragen. Für den ersten Zyklus zeigte eine höhere Oxidationstemperatur eine Verbesserung des Onset-Potentials, sowie des Peak-Potentials. Nach fünf Zyklen ist kein Trend für das Onset- oder Peak-Potential in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur zu erkennen.

In der Oxidation lässt nach fünf Zyklen ein Trend erkennen. Die Peakströme sinken zwar, jedoch hat die Probe die bei 400 °C oxidiert wurde den höchsten Peak-Strom und das geringste Onset-Potential.

Durch die Bildung von Oberflächengruppen während der thermischen Oxidation konnte die Polarisation für die Reaktion während des anodischen Stromflusses reduziert werden. Gleichzeitig bewirkt die thermische Oxidation einen vermehrten Ladungsumsatz in der Oxidation, wie auch in der Reduktion.

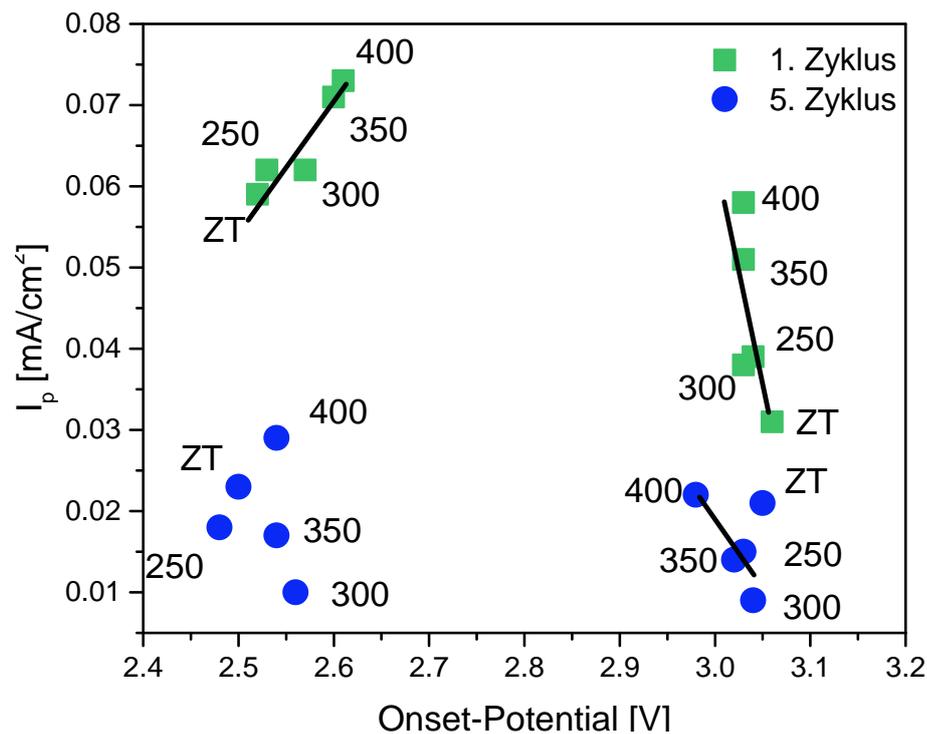


Abbildung 4.7: Der Betrag des Peak-Potentials gegen das Onset-Potential in Abhängigkeit der Temperatur für den ersten und fünften Zyklus.

4.3 Untersuchungen zum Einfluss des Graphitisierungsgrades

Der Einfluss des Graphitisierungsgrades wurde an einem Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff LG2N 700 (Porocarb, Heraeus) untersucht. Dafür wurde der Kohlenstoff bei den Temperaturen 700 °C, 1200 °C, 1500 °C, 2000 °C und 2800 °C graphitisiert. Die Kohlenstoffe die bei 700 °C, 1200 °C und 1500 °C wurden in einem Rohrofen (Typ: CTF 18/-/300) von Carbolte Ltd unter Argon-Atmosphäre graphitisiert. Die Heizrate dabei betrug 3 K pro Minute. Die Endtemperatur wurde für eine Stunde gehalten. Bis 500 °C wurde der Ofen mit 3 °C pro Minute abgekühlt, anschließend erfolgte das weitere Abkühlen ohne Steuerung. Zu Beginn wurde durch dreimaliges Evakuieren und Spülen die Argon-Atmosphäre hergestellt. Zum Erhalten der Atmosphäre wurde während der Messung mit drei Liter pro Minute Argon gespült. Für die Graphitisierung bei 2000 °C und 2800 °C wurde ein Ofen von Thermal Technology des Typs Astro verwendet. Die Heizrate betrug dabei bis 1500 °C 20 K pro Minute und anschließend 10 K pro Minute. Nach einer Haltezeit von einer Stunde wurde der Ofen abgeschaltet und unkontrolliert abkühlen gelassen. Alle graphitisierten Proben wurden anschließend mit Wasser gewaschen und im Ofen bei 60 °C getrocknet.

Um den Einfluss des Graphitisierungsgrades auf die Elektrochemie in einer LSB zu untersuchen, wurden XPS-Untersuchungen, raman-spektroskopische sowie elektrochemische Untersuchungsmethoden angewendet. Da Sauerstoffgruppen auf dem Kohlenstoff einen großen Anteil am elektrochemischen Verhalten in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie haben (siehe Unterabschnitt 4.2) wurden die Proben für diese Untersuchung mit einem Argon-Wasserstoffgemisch (5 Prozent) reduktiv entfernt. Dabei reagiert der Sauerstoff der Oberflächengruppen mit dem Reaktionsgas und es entsteht Wasser, welches bei Temperaturen von über 700 °C ausgetrieben wird.

Anschließend wurde die Oberfläche mittels XPS näher untersucht. Um auch die Veränderungen in tieferen Bereichen des Kohlenstoffs zu analysieren, wurde die Raman-Spektroskopie gewählt. Elektrochemische Veränderungen wurden mithilfe der zyklischen Voltammetrie untersucht. Die anschließende Analyse und Auswertung der Onset-Potentiale und Peak-Potentiale diente dazu, einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Ordnung des Kohlenstoffs und seiner elektrochemischen Performanz zu erhalten.

4.3.1 Spektroskopische Untersuchungen

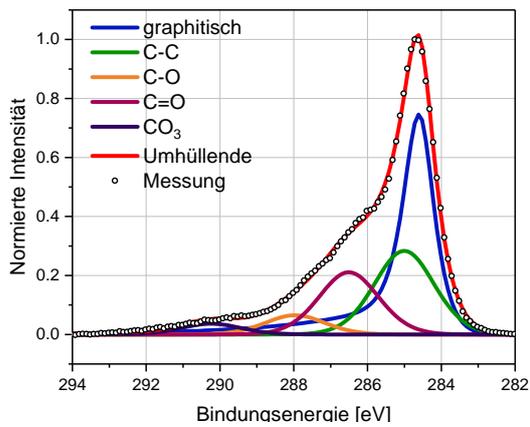
Für die XPS-Untersuchungen wurden im Folgenden exemplarisch die Spektren des C 1s und O 1s für die getemperten Proben bei 700 °C, 1500 °C und 2800 °C in Abbildung 4.8 dargestellt, die daran anschließende Tabelle 4.7 enthält die Atomkonzentrationen der gefundenen Spezies.

Das C 1s der 700 °C-Probe zeigt viele unterschiedliche Kohlenstoffspezies. Der Hauptanteil ist dem graphitischen Kohlenstoff bei 284.6 eV zuzuschreiben. Der Peak bei 285 eV zeigt, dass der Kohlenstoff nicht komplett graphitisiert wurde, daher sind noch aliphatische Gruppen auf der Oberfläche vorhanden. Des Weiteren sind bei 286.5 eV sowie 288.0 eV noch oxidierte Kohlenstoffe nachweisbar, die nicht komplett reduktiv entfernt worden sind. Der oxidierte Kohlenstoff befindet sich vermutlich nicht direkt an der Oberfläche sondern ist in Oberflächen nahen Bereichen gebunden. Diese werden auch mittels XPS detektiert, da diese Untersuchungsmethode eine Informationstiefe von 5 nm besitzt. Diese zeichnen sich durch Ein- oder Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff aus. Eine fünfte Spezies ist bei 290.2 eV noch nachweisbar, dabei handelt es sich um Karbonate, welche nur schwer reduzierbar sind.

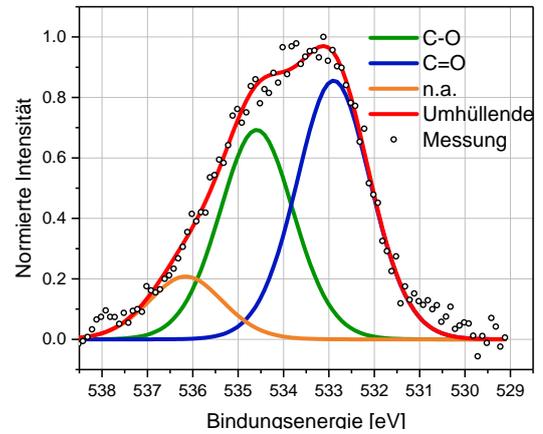
Im Vergleich dazu zeigen die XPS-Spektren der 1500 °C- und 2800 °C-Probe höhere Anteile an graphitischem Kohlenstoff und geringere Anteile an aliphatischen Kohlenstoffresten. Die bei anderen Proben vorhandenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Spezies konnten bei diesen Proben durch das Stripping fast komplett reduziert werden.

In den O 1s-Spektren der 700 °C-Probe konnten bis zu drei Komponenten nachgewiesen werden. Die Komponente bei 523.9 eV entspricht Sauerstoff, der mit Doppelbindungen am Kohlenstoff gebunden ist (C=O). Bei etwas höheren Bindungsenergien konnten einfach gebundener Sauerstoff an der Kohlenstoffoberfläche (C-O) bei 534.6 eV nachgewiesen werden. Die dritte Komponente tritt bei einer Bindungsenergie von 536.2 eV in der 700 °C-Probe auf. Dieser konnte jedoch keine Sauerstoffverbindung zugewiesen werden (engl.: not assigned, n.a. vgl. Tabelle 4.7). Bei den Proben, die bei höheren Temperaturen graphitisiert wurden, nehmen die Anteile von C-O und C=O durch Reduktion mit Ar-H₂ stärker ab. Dabei verschiebt sich der C-O-Peak zu geringeren Bindungsenergien und sein Anteil nimmt stärker ab, als der C=O-Peak.

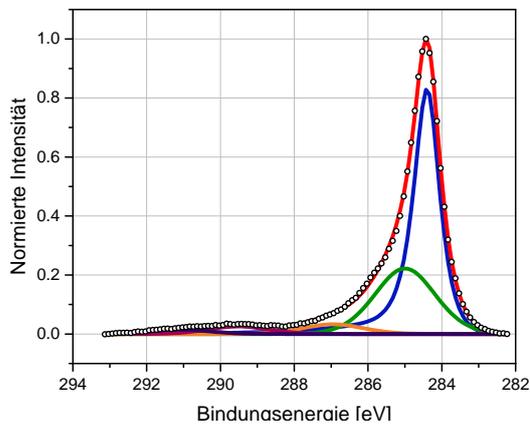
In der Tabelle 4.7 sind die Atomprozente der gefitteten Sauerstoff- und Kohlenstoffspezies aufgeführt. Es wird deutlich, dass mit steigender Temperatur der Graphitierungsgrad zunimmt, gleichzeitig sinkt der Anteil an Oberflächengruppen auf bis zu 2 Prozent bei der 2800 °C-Probe.



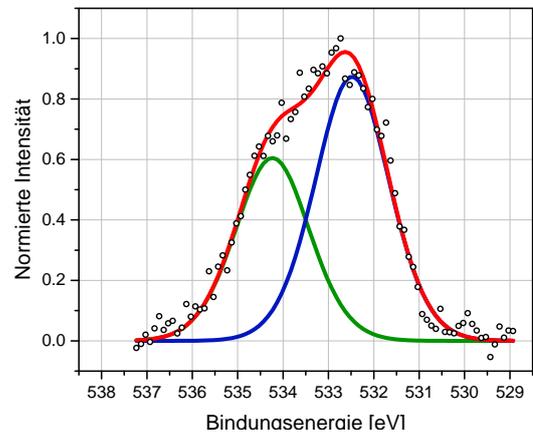
(a) C 1s-Spektrum 700°C



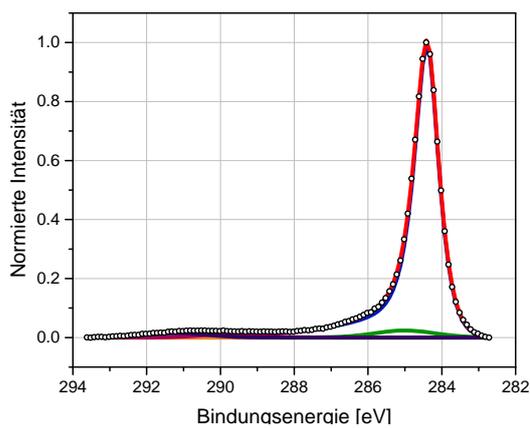
(b) O 1s-Spektrum 700°C



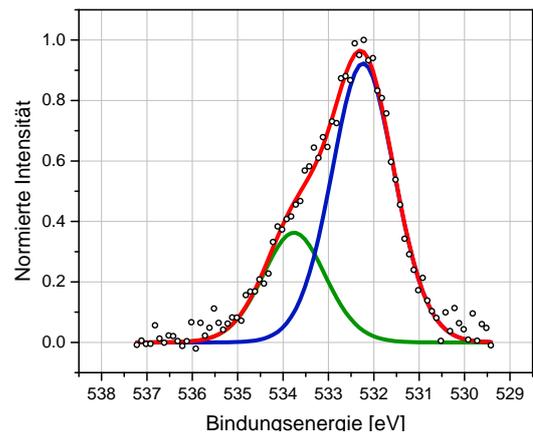
(c) C 1s-Spektrum 1500°C



(d) O 1s-Spektrum 1500°C



(e) C 1s-Spektrum 2800°C



(f) O 1s-Spektrum 2800°C

Abbildung 4.8: Exemplarische Darstellung der C 1s- und O 1s-Spektren der getemperten Proben bei 700 °C, 1500 °C und 2800°C.

Orbital	Korrigierte Energie	700 °C	1200 °C	1500 °C	2000 °C	2800°C
C 1s (Graphit)	284.6	44.31	71.19	57.46	80.93	89.06
C 1s (C-C)	285	23.99	19.18	29.44	9.46	4.07
C 1s (C-O)	286.5	17.87	1.76	4.37	2.21	-
C 1s (C=O)	288	5.52	2.59	3.42	2.38	2
C 1s (CO ₃)	290.2	3.1	1.81	2.01	2.91	2.73
N 1s (N-sp ³ C)	400.2	0.35	0.26	-	-	-
O 1s (C=O)	532.9	2.37	1.92	1.95	1.38	1.53
O 1s (C-O)	534.6	1.92	1.29	1.35	0.73	0.6
O 1s (n.a.)	536.2	0.58	-	-	-	-

Tabelle 4.7: Übersicht der jeweiligen C 1s-, N 1s- und O 1s-Spezies in Atomprozent.

Nach der spektroskopischen Untersuchung der Oberfläche wurden die Kohlenstoffe auch mittels Raman untersucht. Diese Untersuchung diente der Bulk-Analyse, um genauere Informationen zur Ordnung der Kohlenstoffatome zu erhalten. Die Raman-Spektroskopie war dabei mit einer Eindringtiefe in Kohlenstoffmaterialien von circe 50 nm die Methode der Wahl. Für den Fit von Kohlenstoffmaterialien wurden hier bis zu sechs Banden gefittet, da bei einer höheren Graphitisierung zusätzliche Banden bei 1620 cm^{-1} und 2680 cm^{-1} auftreten. Die in dieser Arbeit verwendeten Banden sind in der folgenden Tabelle näher beschrieben:

Bande	Raman-Shift [cm^{-1}]	Zuordnung
D2	$\approx 1200\text{cm}^{-1}$	aliphatische Unreinheiten, ungeordnetes Graphitgitter (A_{1g} -Symmetrie ^[46] , Polyene ^[47] , ionische Unreinheiten ^[48])
D1	$\approx 1350\text{cm}^{-1}$	ungeordnetes Graphitgitter (Ränder von Graphitschichten A_{1g} -Symmetrie) ^[49,50]
D3	$\approx 1500\text{cm}^{-1}$	Amorpher Kohlenstoff ^[47,51,52]
G	$\approx 1580\text{cm}^{-1}$	Ideales Graphitgitter (E_{2g} -Symmetrie) ^[49,50]
D'	$\approx 1620\text{cm}^{-1}$	Ungeordnetes Graphitgitter (oberflächliche Graphenschichten, E_{2g} -Symmetrie) ^[50]
G'	$\approx 2680\text{cm}^{-1}$	Oberton 2. Ordnung von Vibrationen in einer Ebene ^[45]

Tabelle 4.8: Zuordnung der gefitteten Banden.

Aus den Spektren in Abbildung 4.9 wird ersichtlich, dass sich der Anteil der D2-Bande mit steigender Temperatur verringerte. Ab einer Temperatur von 2000°C war es nicht mehr möglich, einen D2-Anteil zu fitten. Dieses Verhalten zeigte auch die D3-Bande (amorpher Kohlenstoff). Des Weiteren zeigte sich mit steigender Temperatur eine ausgeprägte G'-Bande und ab einer Temperatur von 2000°C war eine Asymmetrie in der G-Bande zu erkennen, die der D'-Bande zugeschrieben werden kann.

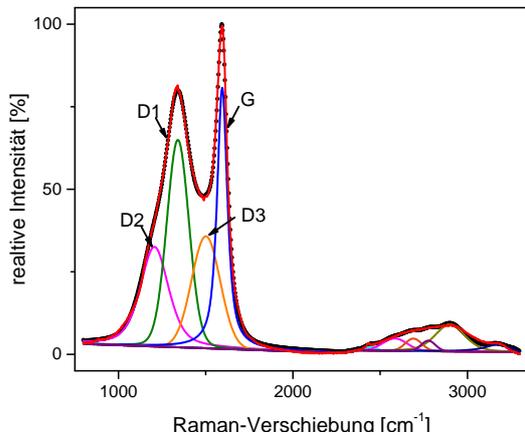
Die Analyse der jeweiligen Banden ist in Tabelle 4.9 aufgeführt. Wie schon aus den Spektren erkennbar war, sinkt der Anteil der D2- und D3-Bande mit steigender Temperatur, dadurch steigt der Anteil des Kohlenstoffs, der in einer Graphitstruktur gebunden ist. Bei Temperaturen ab 2000°C sind keine aliphatischen Unreinheiten und nur noch Spuren von amorphem Kohlenstoff mithilfe Raman nachweisbar. Die Ordnung des Kohlenstoffs hat sich bei diesen Temperaturen erhöht, es kam zur Umwandlung von amorphem Kohlenstoff zu graphitischen Nanodomänen. Durch diese Umwandlung kam es zur Erhöhung des Grades der Ordnung von sp^2 -hybridisierten Gitterplätzen.

Des Weiteren kann ausgehend vom D/G Verhältnis eine Aussage zu Defekten in der

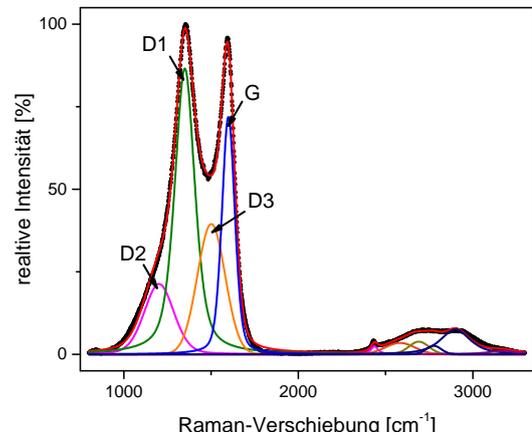
Graphitstruktur getroffen werden. Je höher dieses Verhältnis ist, desto mehr Defekte und mehr sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffe sind vorhanden^[53]. Durch die erhöhte Ordnung ändert sich auch die Symmetrie in der die Kohlenstoffatome angeordnet sind zu einer vorwiegenden E_{2g} -Symmetrie. Bei Temperaturen oberhalb von 2000°C kam es zum weiteren Abbau an Defekten in einer Graphitschicht, was durch das kleiner werdende D/G Verhältnis erkennbar ist. Bei Temperaturen von 2000°C und 2800°C kann auch die G' Bande nachgewiesen werden. Diese Bande ist bei der Raman-Spektroskopie als eine Signatur für sp^2 -hybridisierten Graphit anzusehen. Beim Bilden des Verhältnisses von G'/G kann weiter eine Aussage zur Anzahl an perfekt übereinander liegenden Graphen-Lagen getroffen werden. Bei einem Verhältnis von 0,5 spricht man von einem Multilagen-Graphen^[54].

Temperatur [°C]	D2	D1	D3	G	D'	G'	D/G	G'/G
700	15,0	40,7	14,6	29,6	0	0	1,35	-
1200	11,0	37,0	16,4	35,6	0	0	1,20	-
1500	3,7	48,5	10,3	37,5	0	0	1,25	-
2000	-	23,0	0,7	43,4	4,7	28,1	0,52	0,5
2800	-	18,4	-	47,5	3,9	30,1	0,42	0,5

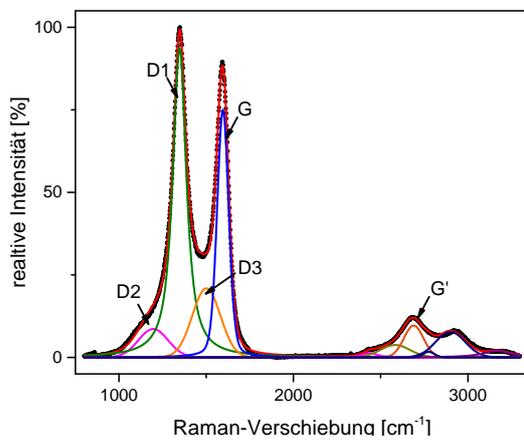
Tabelle 4.9: Anteile aller gefitteten Banden in Prozent, D/G und G'/G Verhältnis.



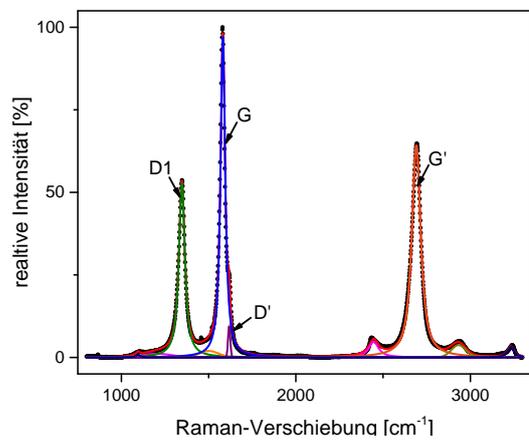
(a) Raman-Spektrum der Probe G700



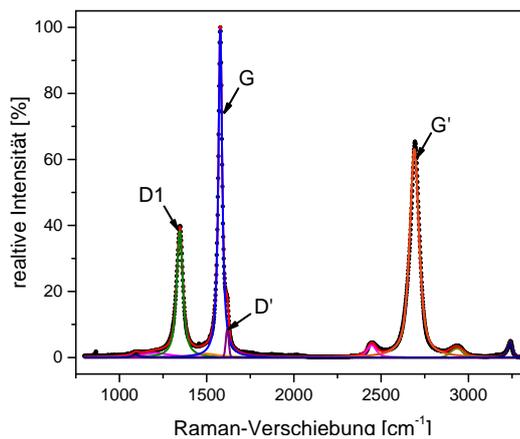
(b) Raman-Spektrum der Probe G1200



(c) Raman-Spektrum der Probe G1500



(d) Raman-Spektrum der Probe G2000



(e) Raman-Spektrum der Probe G2800

Abbildung 4.9: Ramanspektren des LG2N-Kohlenstoffs bei unterschiedlichen Graphitierungstemperaturen.

4.3.2 Untersuchung des Habitus

Zur Untersuchung des Habitus wurden mithilfe des Rasterelektronenmikroskops Aufnahmen der Kohlenstoffe vor und nach dem Zyklieren gemacht.

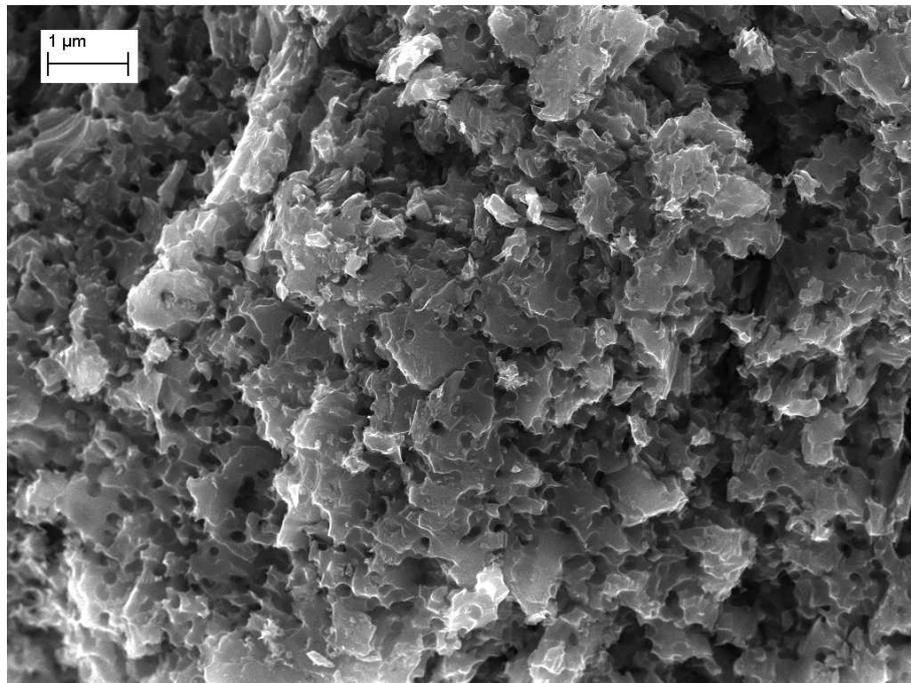
Exemplarisch sind in Abbildung 4.10 die Aufnahmen der Kohlenstoffe mit 10.000-facher Vergrößerung gezeigt, die bei 1200 °C und 2800 °C graphitisiert wurden. Der Kohlenstoff, der bei niedrigeren Temperaturen behandelt wurde, zeigt einen plattenförmigen Aufbau. Dessen Ränder dieser Partikel wirken leicht ausgefranst. Es sind auch kleinere Verunreinigungen erkennbar, die keiner Struktur zugeordnet werden können.

Der Kohlenstoff, der bei 2800 °C graphitisiert wurde, zeigt eine andere Struktur. Es sind keine größeren zusammenhängenden Platten zu erkennen, sondern es zeigen sich eher Kanten des Kohlenstoffs.

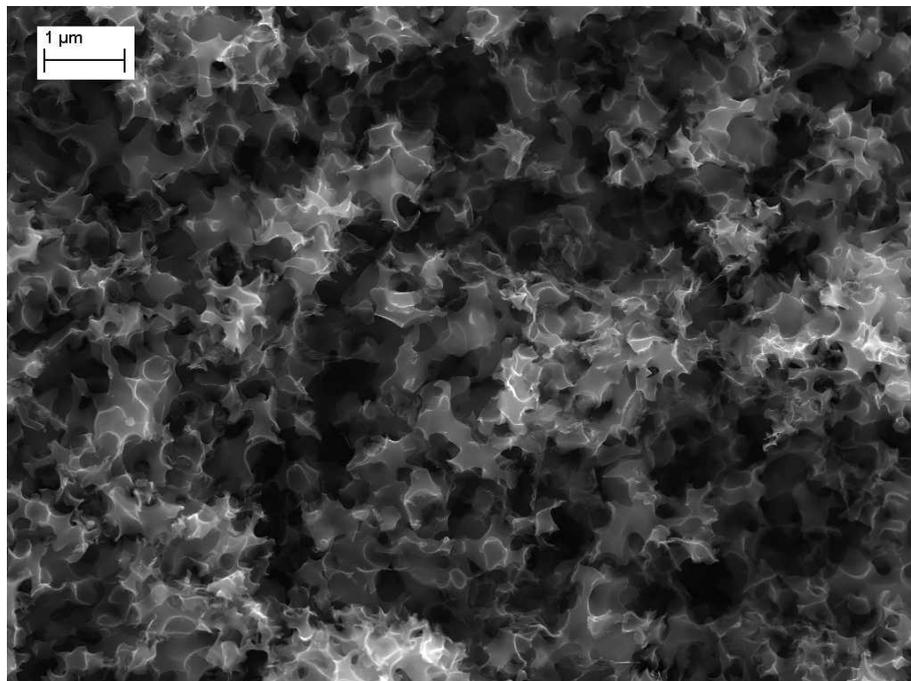
Für Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen nach dem Entladen wurden die Kohlenstoffe wie in 3.1.2 beschrieben auf ein Kohlenstoffvlies aufgebracht. Die Entladung erfolgte dann mit einem Strom von 100 mA/g_{Kohlenstoff} bis zu einem Potential von 2,0 V. Nach dem Entladen wurden die Elektroden mit Acetonitril in einer Glovebox mehrfach gewaschen und mit einem Transfersystem zum REM transferiert.

Im Folgenden die Kohlenstoffe graphitisiert bei 1200 °C und 2800 °C gezeigt.

Nach dem Entladen war auf den Kohlenstoffen eine Veränderung zu erkennen. Während sich bei dem auf 1200 °C graphitisierten Kohlenstoff nur vereinzelt kleine ballförmige Ablagerungen zeigten, waren nach einer Graphitierung bei 2800 °C auf dem Kohlenstoff deutlich ball- und plättchenförmige Spezies erkennbar. Wie in der Literatur beschrieben, wurden Ablagerungen dieser Art schon bei entladenen Lithium-Sauerstoff-Kathoden beobachtet und könnten daher der Bildung von Li₂O₂ zugeschrieben werden^[55].

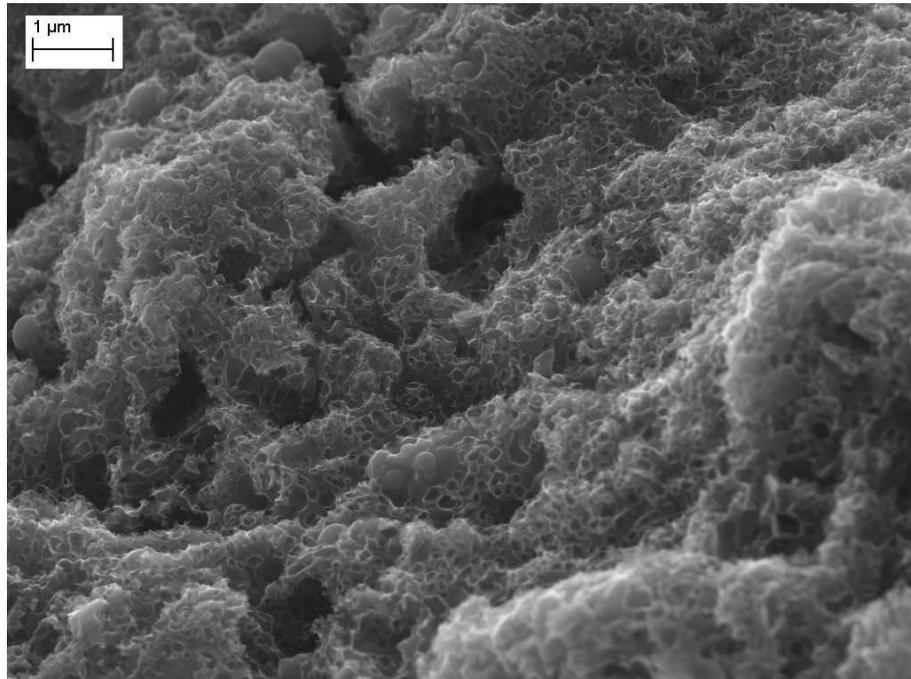


(a) Kohlenstoff, graphitisiert bei 1200 °C.

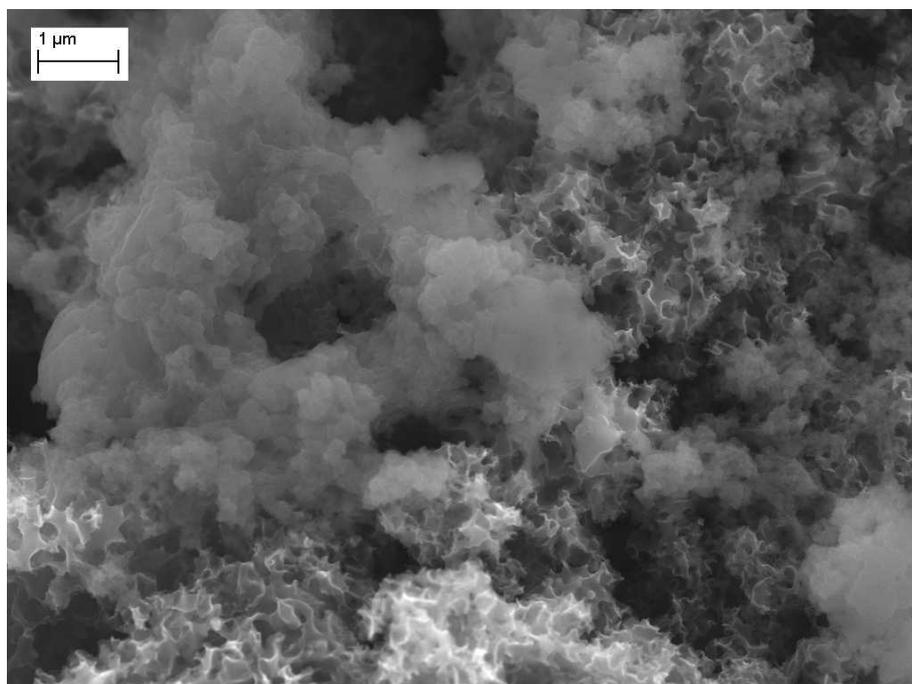


(b) Kohlenstoff, graphitisiert bei 2800 °C.

Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen von bei 1200 °C und 2800 °C graphitisiertem Kohlenstoff.



(a) Kohlenstoff graphitisiert bei 1200 °C.



(b) Kohlenstoff graphitisiert bei 2800 °C.

Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen des 1200 °C und 2800 °C graphitisierten Kohlenstoffs nach dem Entladen.

4.3.3 Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemische Charakterisierung wurden die Kohlenstoffpulver auf ein Kohlenstoffvlies aufgebracht (siehe 3.1.2). Das Zyklovoltammogramm des ersten Zyklus ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Es zeigte sich bei allen Proben in der Reduktion ein höherer Stromfluss als in der Oxidation. Des Weiteren ist auch eine Änderung des Onset-Potentials in Abhängigkeit, der Graphitisierungstemperatur zu erkennen. Weiter konnte beobachtet werden, dass nach Erreichen des Umkehrpotentials in der Reduktion weiter ein hoher reduktiver Stromfluss vorhanden war. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass nach dem Erreichen des Umkehrpotentials noch elektrochemisch aktive Oberfläche sowie Reaktionspartner an die Oberfläche diffundieren und es zu weiteren elektrochemischen Reaktionen kam. Eine andere Möglichkeit ist eine irreversible elektrochemische Reaktion der Kohlenstoffoberfläche, da auch in der Oxidation ein geringerer Stromfluss vorhanden war. Dabei kann der Kohlenstoff mit oberflächlich adsorbiertem Sauerstoff reagieren und oxidiert werden. Diese Reaktion steht auch im Einklang mit den umgesetzten Ladungsmengen in Abhängigkeit, der Temperatur. Beispielsweise weist der bei 2800 °C graphitierte Kohlenstoff den geringsten Stromfluss nach dem Umkehrpotential in der Reduktion auf. Es ist bekannt, dass Graphit nur bei sehr hohen Temperaturen zu oxidieren ist, da es wenige Defekte an der Oberfläche gibt. Diese Defekte werden jedoch für die Reduktion und Oxidation von Sauerstoff benötigt.

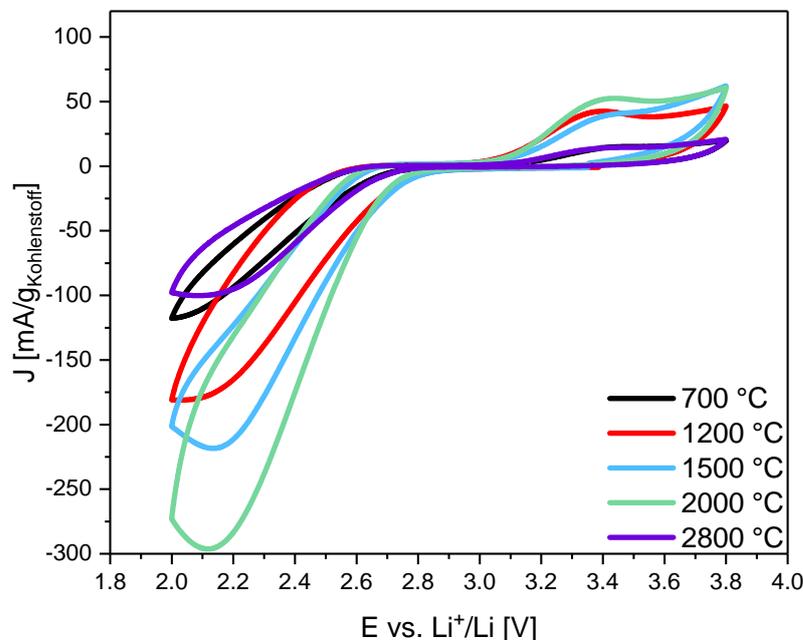


Abbildung 4.12: Erster Zyklus der zyklischen Voltammogramme der unterschiedlich graphitierten Kohlenstoffe.

Der Kohlenstoff hingegen weist bei 2000 °C bzw. 1500 °C eine höhere Anzahl an Defekten auf. Es kann geschlussfolgert werden, dass aktive Zentren Sauerstoffgruppen am graphitischen Kohlenstoff sind. Der bei 700 °C graphitisierte Kohlenstoff zeigt ein ähnliches Verhalten wie der hoch graphitische, jedoch konnten bei diesem Kohlenstoff noch Unreinheiten mithilfe des Ramans und der XPS nachgewiesen werden. Diese sind voraussichtlich nicht an der elektrochemischen Reaktion beteiligt.

Die Zyklovoltammogramme nach fünf Zyklen sind in Abbildung 4.13 gezeigt. Im Vergleich zum ersten Zyklus verringerte sich der Stromumsatz in der Reduktion deutlich, während die umgesetzte Strommenge in der Oxidation anstieg. Nach fünf Zyklen hatte weiterhin die Probe bei 2000 °C den größten Stromumsatz.

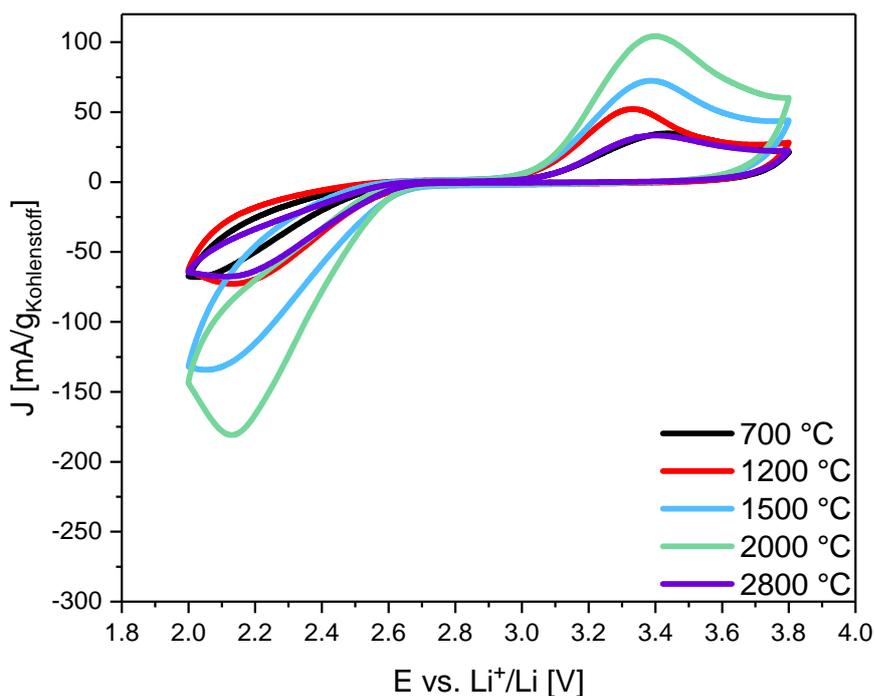
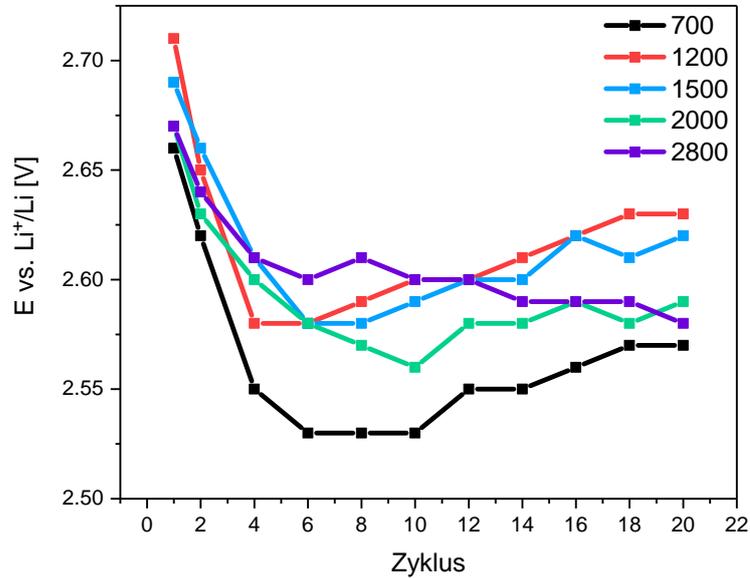
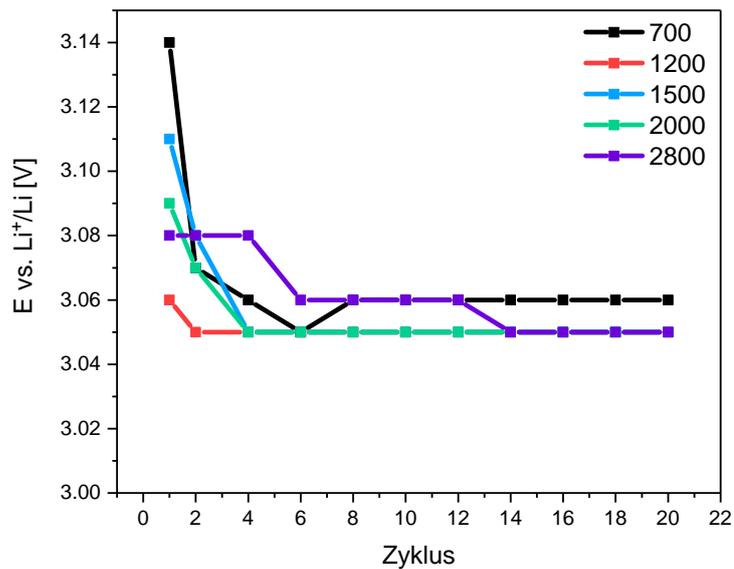


Abbildung 4.13: Fünfter Zyklus der zyklischen Voltammogramme der unterschiedlich graphitisierten Kohlenstoffe.

Für die Analyse des katalytischen Einflusses des Grades der Graphitisierung wurden die Onset-Potentiale für alle Kohlenstoffe in den ersten 20 Zyklen bestimmt und in Abbildung 4.14 dargestellt.



(a) Reduktion.



(b) Oxidation.

Abbildung 4.14: Verlauf der Onset-Potentiale in Abhängigkeit der Zyklenzahl .

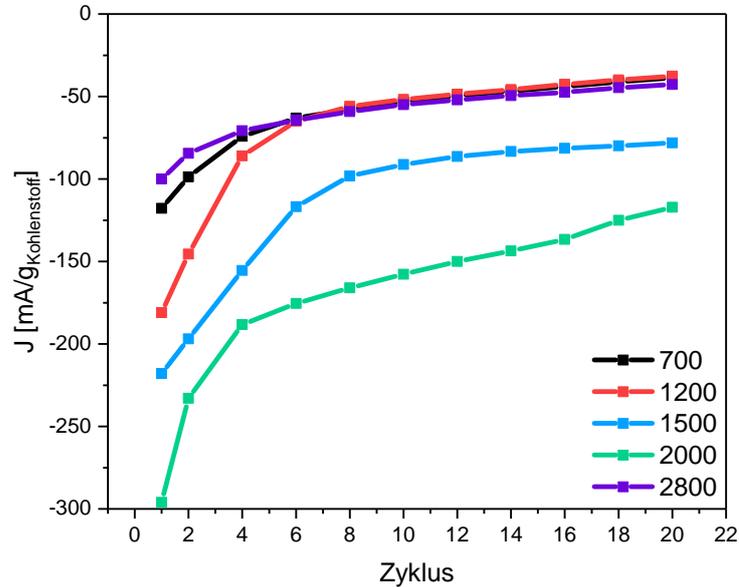
Für den Oxidationshalbzyklus nahmen alle Onset-Potentiale in den ersten Zyklen ab. Nach vier Zyklen lag das Potential, bei dem die Oxidation begann, bei $\approx 3,06$ V. Es konnte kein Einfluss der Graphitisierung nach mehreren Zyklen festgestellt werden.

Für den Reduktionsprozess konnte beobachtet werden, dass alle Onset-Potentiale sich bis zum fünften Zyklus verringerten. Nach sechs bis zehn Zyklen konnte für alle Proben eine Zunahme des Potentials beobachtet werden, außer für die Probe des bei 2800 °C graphitisierten Kohlenstoffs. Bei dieser verringerte sich das Onset-Potential stetig. Dies könnte im Zusammenhang mit der Stabilität des Graphits liegen, da vorher angenommen wurde, dass im Reduktionszyklus auch eine Oxidation der Oberfläche stattfindet. Diese würde im weiteren Verlauf die Reduktion und Bildung von Li_2O_2 katalysieren. Dieser Einfluss von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche wurde bereits in Unterabschnitt 4.2 näher erläutert. Weiterhin kann durch die Analyse der Peak-Ströme eine Aussage über die Reversibilität der Reaktionen und elektrochemische Aktivität der Oberfläche getroffen werden. Dafür wurden die Peak-Ströme der Reduktion und Oxidation analysiert. Anhand der Breite der Reduktions- bzw. Oxidationspeaks bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s kann angenommen werden, dass mehr als ein elektrochemischer Prozess während des Endladens bzw. Ladens stattfindet.

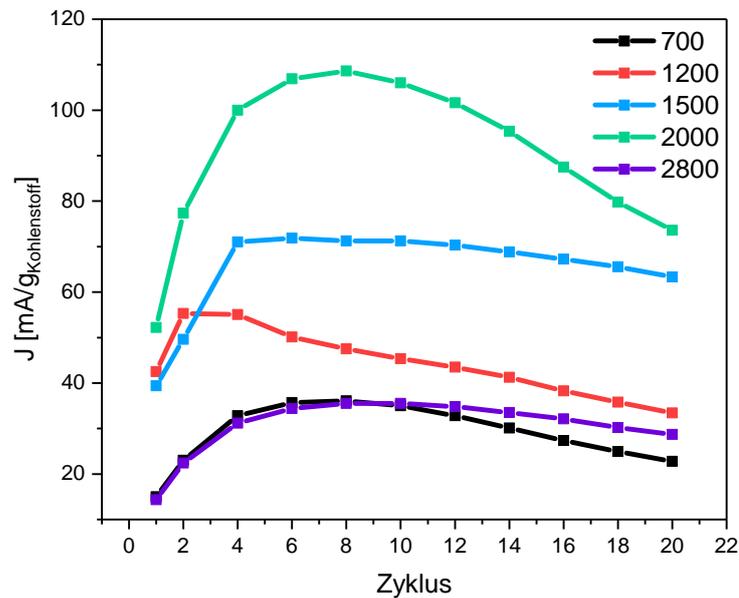
Für die Reduktion zeigten alle getesteten Kohlenstoffe ein ähnliches Verhalten. Es kommt zu einer stetigen Abnahme des Peak-Stromes mit zunehmender Zyklenzahl, also betragsmäßig kleineren negativen Werten. Die höchsten Peak-Ströme konnten bei der Probe mit einer Temperatur von 2000 °C verzeichnet werden. Diese Probe hatte keine amorphen Kohlenstoffanteile mehr und gleichzeitig noch Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche. Diese Kombination scheint die Bildung von Li_2O_2 zu begünstigen. Die Proben des bei 1200 °C und 1500 °C graphitisierten Kohlenstoffes wiesen noch deutliche Anteile an amorphem Kohlenstoff auf, jedoch gleichzeitig eine höhere Konzentration von Sauerstoffgruppen an der Oberfläche. Dies belegt, dass es auf die Art der Sauerstoffgruppen an der Kohlenstoff-Oberfläche ankommt. Sauerstoffgruppen an sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff (Graphit, Quinone) katalysieren die Sauerstoffreduktion, dagegen Sauerstoff an sp^3 Kohlenstoff dies nicht oder nur wenig tut. Die Proben mit Temperaturen von 700 °C und 2800 °C zeigten die geringsten Reduktionsströme, was zum einen auf die großen Anteile an aliphatischem und amorphem Kohlenstoff zurückzuführen ist bzw. bei der Probe bei 2800 °C auf das Nichtvorhandensein von funktionellen Oberflächengruppen, die katalytisch wirken könnten.

Im oxidativen Halbzyklus zeigten alle Proben ein ähnliches Verhalten: in den ersten Zyklen eine Zunahme des oxidativen Stroms und im weiteren Verlauf eine Abnahme. Bei der Integration der geflossenen Ladungen in der Reduktion im Vergleich zur Oxidation zeigten die Proben bei 1500 °C und 2000 °C ein Verhältnis von annähernd 1:1 nach 20

Zyklen. Dies könnte bedeuten, dass nach 20 Zyklen alle gebildeten Produkte der Reduktion in der folgenden Oxidation wieder aufgelöst werden können. Dies entspricht einer Coulomb-Effizienz von fast 100 %.



(a) Reduktion.



(b) Oxidation.

Abbildung 4.15: Verlauf der Peak-Ströme in Abhängigkeit der Zyklenzahl (links: Reduktion, rechts: Oxidation).

4.4 Elektrodenmodifikation durch thermische Reaktion mit Borax

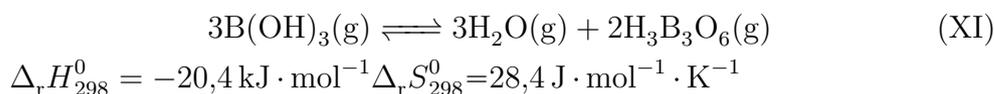
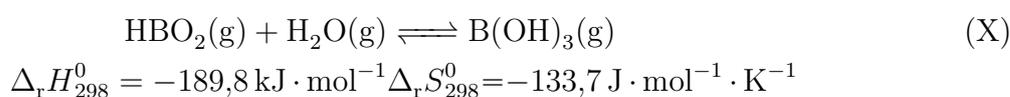
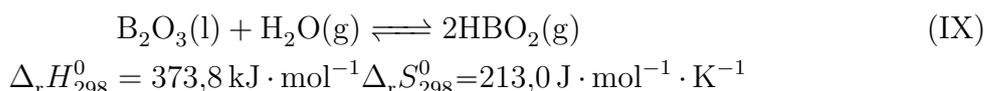
In den vorherigen Kapiteln wurde der Einfluss des Graphitierungsgrades des Kohlenstoffs und der Einfluss von Sauerstoffgruppen auf die Reduktion und Oxidation in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie näher erläutert.

In diesem Kapitel soll nun ein Verfahren zur Modifizierung und Anwendung von Kohlenstoffvlieselektroden über ein unkonventionelles thermisches Verfahren mit Borax beschrieben werden. Die dafür untersuchten Kohlenstoffvliese wurden in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Barner-Kowollik hergestellt. Dieses Verfahren diente dem kontrollierten Ätzen der Kohlenstoffoberfläche. Die entstandenen Oberflächen wurden jeweils vor und nach dem Entladen der Batterie mittels XPS, REM und EDX spektroskopisch untersucht.

4.4.1 Präparation der Elektroden

Bei diesem Verfahren wurden die Kohlenstoffvlies-Elektrode und Borax unter Hochvakuum (ca. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) versiegelt und anschließend in einen Töpferofen bei Raumtemperatur gegeben. Der Ofen wurde dann auf 800 °C erhitzt, für 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit diesem Vorgehen sollte durch die Borgasphase eine Modifikation der Kohlenstoffelektrodenoberfläche erzielt werden. Borverbindungen haben einen sehr niedrigen Dampfdruck, für Natriumtetraborat oder Boroxid wird ein Zersetzungsdruck von borhaltigen Spezies bei einer Temperatur von mindestens 1400 K gemessen. Bei einer Dampftemperatur von 1200 K besteht diese aus nur 0,01 mbar gasförmigem Natriummetaborat.^[56] Die Zusammensetzung der Gasphase aus Na_2O und B_2O_3 bei 1573 K besteht aus ca. 23 mbar NaBO_2 und 0,015 mbar B_2O_3 ^[57]. Grundsätzlich könnte dieses Problem entweder durch die technisch hoch anspruchsvolle Kondensation von gasförmigen Reaktionspartnern im Rahmen eines chemischen Gasphasenabscheidungsprozesses (CVD) Prozess oder durch die temperaturabhängige Verflüchtigung einer kondensierten Phase in die Anwesenheit eines gasförmigen Reaktionspartners gelöst werden^[58]. Trotz der breiten Anwendbarkeit von borhaltigen Materialien ist Boroxid im Wasserdampf sehr instabil^[59,60]. So wurde das System B_2O_3 (l) / H_2O (g) als potentielle chemische Gasphasentransportreaktion auf die Temperaturabhängigkeit untersucht. Um gesteuerte Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, wurde Borax mit Kristallwasser ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) eingesetzt. Beim Erhitzen unter Vakuum verdampfte zunächst der Wasseranteil, später zersetzte sich $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in eine flüssige Mi-

schung aus Na_2O und $2\text{B}_2\text{O}_3$ ^[61]. Abhängig von den Anwendungsumgebungen (Temperatur und Druck) scheint die Bildung von drei borhaltigen Gasphasen plausibel zu sein - die thermodynamischen Daten sind mit ausreichender Genauigkeit aus Hochtemperatur-Massenspektrometrie-Messungen bekannt. Daher sind die thermodynamischen Parameter der zu diskutierenden Reaktionen alle bekannt^{[62][63]}. Die Gasphasenverbindungen HBO_2 , $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ sowie H_2O können durch die folgenden chemischen Gleichgewichtsreaktionen beschrieben werden:



Die Zusammensetzung der Gasphase in einer evakuierten Quarzampulle kann durch eine iterative thermochemische Berechnung bestimmt werden. Dabei wird berücksichtigt, dass die aus dem Boraxkristallwasser stammenden Wasserstoffatome unter den gasförmigen Spezies H_2O , HBO_2 , $\text{B}(\text{OH})_3$ und $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ in den chemischen Gleichgewichten verteilt sind. Die „Bestimmungsgleichung“ lautet:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2}p(\text{HBO}_2) + \frac{3}{2}p(\text{B}(\text{OH})_3) + \frac{3}{2}p(\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6) \quad \text{(XII)}$$

Die mathematische Lösung des Problems gelingt indem vier Dampfdruckdatensätze mit drei chemischen Gleichgewichten und einer „Bestimmungsgleichung“ bestückt werden^[64]. Diese Vorgehensweise erwies sich als erfolgreich für die Vorhersage von kondensierten Phasen-/Gasphasen-Hochtemperaturreaktionen^[65].

In Abbildung 4.16 ist die Gasphasenzusammensetzung einer Quarzampulle gezeigt, die mit 30 mg Borax gefüllt ist.

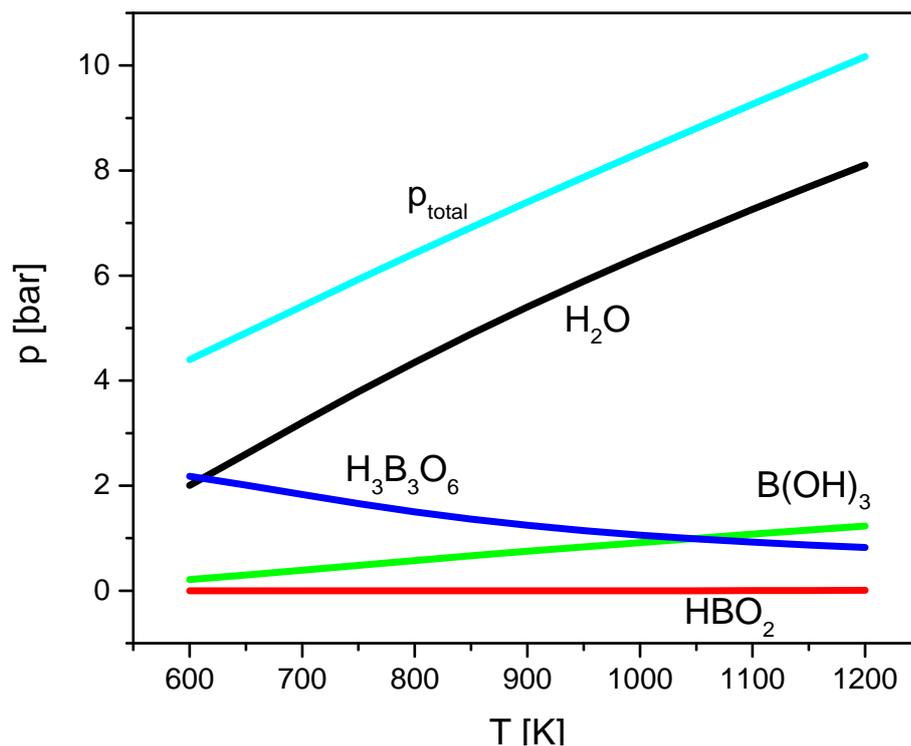
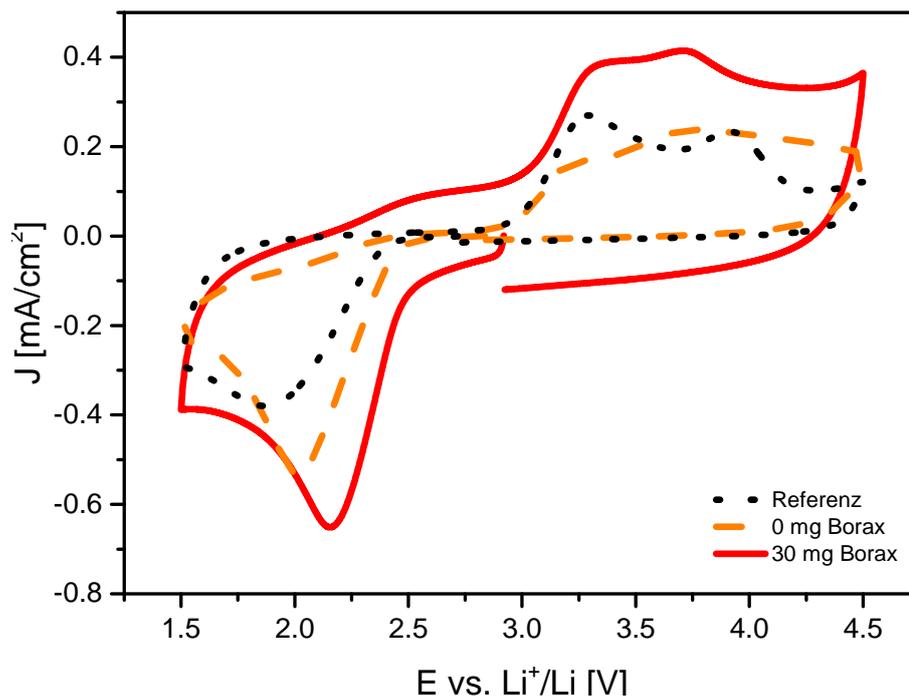


Abbildung 4.16: Errechnete Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen B_2O_3 und H_2O in einer Quarzampulle (7 ml, 30 mg Borax).

Bei 1100 K herrscht im Inneren der Ampulle ein Gesamtdruck von 9.3 bar. B(OH)_3 hat einen Partialdruck von 1.30 bar und $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ von 0.9 bar, während der Partialdruck von HBO_2 nur 1 mbar beträgt. Beim Abkühlen der Ampulle begünstigt das chemische Gleichgewicht die Rückreaktion auf die Seite der Flüssigkeit B_2O_3 , sodass die gewünschte Kondensation an den Kohlenstoffelektroden sowie an den Innenwänden des Quarzrohres erfolgte.

4.4.2 Charakterisierung der Elektroden

Zur Vorbereitung der elektrochemischen Charakterisierung der Vliese wurden diese nach der Synthese mit Wasser und Ethanol mehrmals gewaschen, um lösliche Reste auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend erfolgte die Trocknung der Elektroden im Vakuumtrockenschrank. Vor und nach den elektrochemischen Untersuchungen wurden die Vliese mittels XPS und REM untersucht, um Veränderungen der Oberfläche zu verfolgen.



Vergleich der zyklischen Voltammogramme einer unbehandelten Probe, einer Elektrode ohne den Zusatz von Borax und einer Elektrode mit 30 mg Borax. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug $10 \text{ mv} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels ZV und GCPL. Der erste ZV-Zyklus ist in Unterunterabschnitt 4.4.2 dargestellt. Es konnte beobachtet werden, dass das Onset-Potential des Reduktionsprozesses sich um 100 mV zu höheren Potentialen verschiebt, wenn die Probe mit Borax behandelt wurde. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Peak-Potentiale auch zu höheren Spannungen verschoben sind und es zu einer Erhöhung des Peak-Stromes kommt.

Der anodische Durchlauf zeigte mehrere nicht eindeutig getrennte Oxidationsprozesse. Diese Prozesse sind in der Literatur einem zweistufigen Oxidationsprozess von Li_2O_2 zugeschrieben und stimmen mit der Hypothese von *Lu et. al.*, dass Lithiumperoxid während des Ladens als erstes zu Lithiumsuperoxid und weiter zu Lithiumionen und Sauerstoff oxidiert wird^[66].

Für weitere Charakterisierungen der Entladeprodukte wurden die Lithium-Sauerstoff-Batterien mit einem Strom von $50 \text{ mA/g}_{\text{Kohlenstoff}}$ galvanostatisch bis 1,5 V entladen und für 24 h gehalten. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

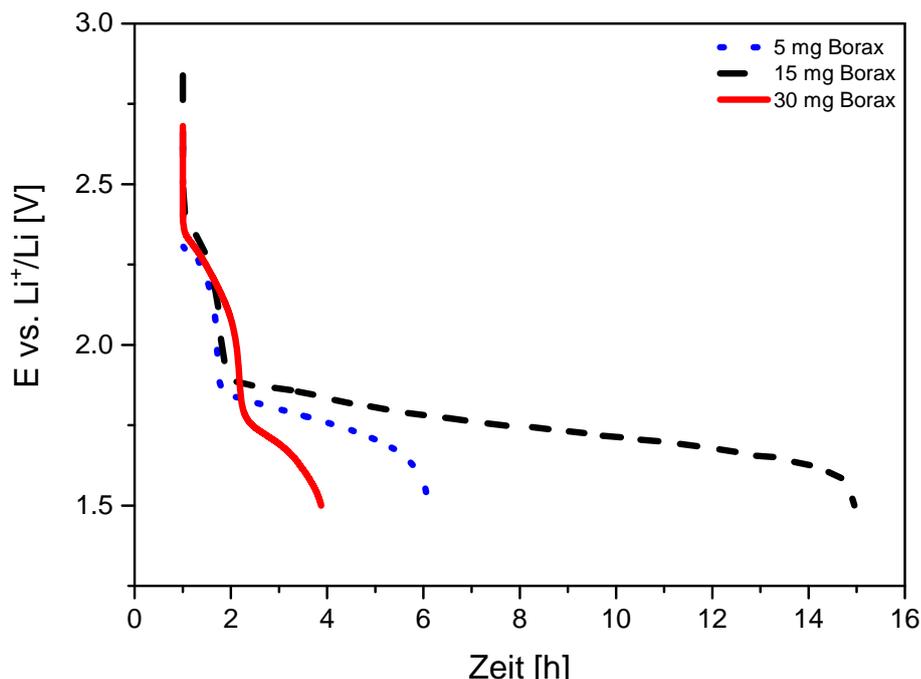


Abbildung 4.17: Galvanostatische Entladung der Vliese mit unterschiedlichem Borax-Gehalt bei einem Strom von $50\text{mA/g}_{\text{Kohlenstoff}}$.

Beim galvanostatischen Entladen zeigen sich deutliche Unterschiede in der Kapazität der Elektroden. Die höchste Kapazität wies die Probe mit 15 mg Borax auf, während die geringste Kapazität bei der Probe mit dem höchsten Boraxanteil verzeichnet wurde. Einen Ansatz zur Erklärung des elektrochemischen Verhaltens bieten die in Abbildung 4.18 gelisteten REM-Aufnahmen, die vor und nach dem Entladen aufgenommen wurden.

Die Oberfläche der Probe mit 5 mg Borax ist leicht aufgeraut. Durch Erhöhen des Borax-Gehalts erscheinen kleine Gruben an der Oberfläche, die an Größe zunehmen, verglichen mit Abbildung 4.18 b) und c). Die mit 15 mg Borax behandelten Proben wiesen Gruben auf. Die Größe der Gruben wurde vermessen und dazu wird die Standardabweichung angegeben. Diese sind durchschnittlich (28 ± 17) nm lang und vergrößern sich bei 30 mg Borax auf etwa (70 ± 45) nm. Die Gruben erscheinen leicht länglich und entlang der Richtung der Kohlenstofffasern ausgerichtet, wahrscheinlich aufgrund einer strukturellen Anisotropie der Kohlenstofffasern, was zu einem bevorzugten Ätzen der Kohlenstofffasern in Faserrichtung führt. Nachdem die Kohlenstoffaserelektroden 24 Stunden bei 1,5 V entladen und gehalten wurden, erschien die Oberfläche viel glatter und die meisten der kleinen Gruben waren mit einem Reaktionsprodukt gefüllt. Dieses selektive Verhalten ist wahrscheinlich auf eine Veränderung der Oberflächengruppen am Kohlenstoffvlies nach der Boraxbehandlung zurückzuführen.

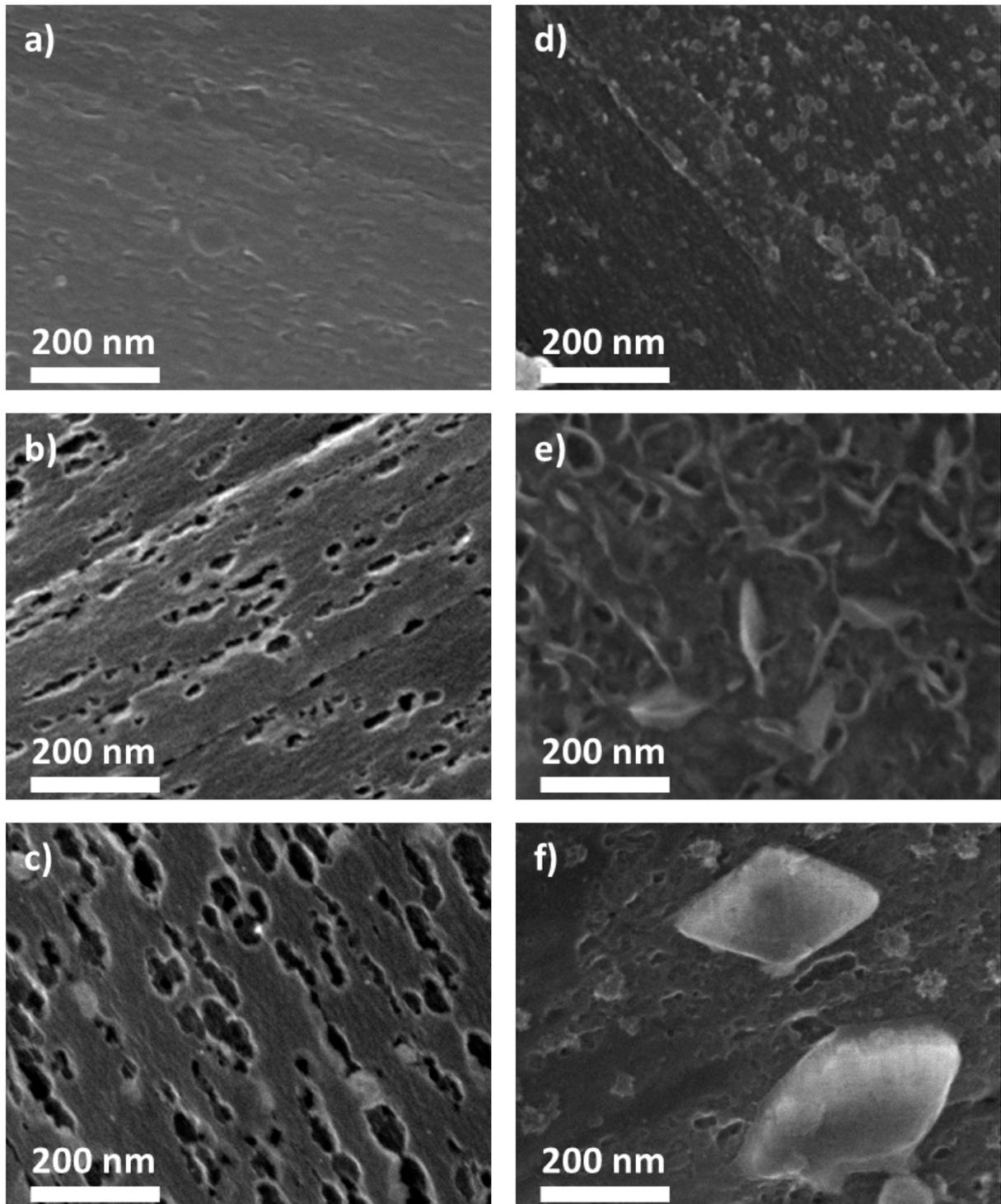


Abbildung 4.18: InLens-SEM-Aufnahmen der Vlies-Elektroden nach der Synthese mit a) 5 mg , b) 15 mg und c) 30 mg Borax im Ofen. Die Aufnahmen a) bis c) zeigen die Oberfläche vor dem Zyklieren, d) bis f) zeigen Aufnahmen nach dem Entladen.

Diese Gruppen können als Keim zur Bildung von Li_2O_2 -Kristallen dienen. Bei der 5-mg-Probe sind die Ablagerungen nur wenige nm groß und in der Form eher unbestimmt. Im Gegensatz dazu ist die 15-mg-Borax-Probe mit einer Schicht von kleinen Plättchen und Nadeln bedeckt. Ähnliche Strukturen wurden für entladene Lithium-Sauerstoff-Kathoden durch andere Forschungsgruppen berichtet und Li_2O_2 zugeschrieben^[67]. Allerdings überlappen sich die Platten und Nadeln in diesen Berichten, was es schwierig macht ihre genaue Form und Orientierung zu bestimmen. Im Gegensatz dazu können einzelne Platten in Abbildung 4.18 e) beobachtet werden, die vertikal auf der Faser stehen und nur eine schmale Grenzfläche mit der Faseroberfläche aufweisen. Dies steht im Gegensatz zu der allgemeinen Meinung, dass ein geschlossener Li_2O_2 -Film auf der Kohlenstoffoberfläche gebildet wird und dass die ansteigende Schichtdicke den Ladungsübertrag begrenzt und schließlich die elektrochemische Reaktion stoppt.

Eine andere interessante Beobachtung ist, dass sich die Morphologie der Ablagerungen für die mit dem höchsten Borax-Gehalt behandelte Elektrode ändert. Für diese Probe können weniger, aber größere, meist rhomboedrische Kristalle beobachtet werden. Die Kristalle haben eine Länge von etwa 200 nm und die Winkel der Kanten liegen nahe bei 60 ° bzw. 120 °. Die berichtete Kristallstruktur von Li_2O ist kubisch und von Li_2O_2 hexagonal. Die Form der Kristalle deutet daher darauf hin, dass es sich um Li_2O_2 -Kristalle handelt. Diese Interpretationen werden durch eine XPS-Analyse und ein EDX-Mapping gestützt.

Ein EDX-Mapping über einer Fläche von $(2,85 \times 2,54) \mu\text{m}^2$ mit etwa 50 Kristallen auf der Kohlenstofffaser ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Auswertung zeigte eine Elementverteilung von 90,4 Atomprozent Kohlenstoff, 9,3 Atomprozent Sauerstoff und 0,27 Atomprozent Fluor auf der gesamten Fläche. Während Kohlenstoff und Fluor gleichmäßig verteilt sind, findet sich der Sauerstoff hauptsächlich in den Kristallen. Da es nicht möglich ist, dass die Kristalle aus 95 Atomprozent Sauerstoff bestehen, muss das Element Lithium (EDX-Nachweis nicht möglich) vorhanden sein. Da der Lithiumgehalt nicht durch EDX bestimmt werden kann, könnten die Kristalle entweder aus Li_2O oder Li_2O_2 bestehen. Mithilfe von XPS-Untersuchungen an den Vliesen konnte das Lithium-Sauerstoff-Verhältnis bestimmt werden.

Die Tabelle B.2 zeigt die quantitative XPS-Analyse der 30-mg-Borax-Probe vor und nach dem Zyklieren, dabei wurden die Elemente Lithium, Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor und Natrium nachgewiesen. Im Ausgangszustand der Probe konnte der Kohlenstoffanteil auf 82,6 Atomprozent quantifiziert werden. Den Hauptanteil dabei hatte der graphitische Kohlenstoff mit 77,8 Atomprozent. Durch die vorherige Behandlung der Probe mit Borax konnte außerdem Bor bei einer Bindungsenergie von 191,9 eV mit 4,3 Atomprozent nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde Sauerstoff bei zwei unterschiedlichen Bindungsenergien detektiert: zum einen doppelt gebundener Sauerstoff bei 531,4

eV und einfach gebundener Sauerstoff bei 533,2 eV. Die Anteile des Sauerstoffs können einerseits dem B_2O_3 und zum anderen oxidischen Oberflächengruppen auf dem Kohlenstoff, wie einfach gebundener Sauerstoff an Kohlenstoff (C-O) zugeschrieben werden.

Im Anschluss an das Zyklieren der Elektrode wurde sie nach mehrmaligem Waschen mit Acetonitril nochmals vermessen. In den XPS-Untersuchungen konnten unter anderem Lithiumverbindungen auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Da eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 54,8 eV im Li-1s-Spektrum vorhanden ist kann auf eine Lithium-Sauerstoff-Verbindung geschlossen werden. Aus einer genaueren Betrachtung der Atomprozentanteile von Li 1s und O 1s (531,4 eV) ergibt sich ein Verhältnis von 1,1 : 1. Es kommen somit die Verbindungen Li_2O_2 und LiOH infrage. Eine Unterscheidung mittels XPS ist nicht möglich, da die Bindungsenergien für Lithium und Sauerstoff zu nahe beieinanderliegen. Der geringe Sauerstoffüberschuss ist, durch die geringe Empfindlichkeit bei der Detektion von Lithium und den damit verbundenen hohen Korrekturfaktor im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit. Des Weiteren konnten bei der entladenen Probe neue Kohlenstoffspezies bei 282,2 eV und 298,5 eV nachgewiesen werden. Eine Reaktion aktiver Sauerstoffspezies mit dem Lösungsmittel des Elektrolyten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Zudem konnte ein kleiner Anteil an LiF durch das Vorhandensein von Fluor bei der Bindungsenergie von 684,6 eV nachgewiesen werden. Dies kann durch eine parasitäre Reaktion des Elektrolytsalzes entstehen.

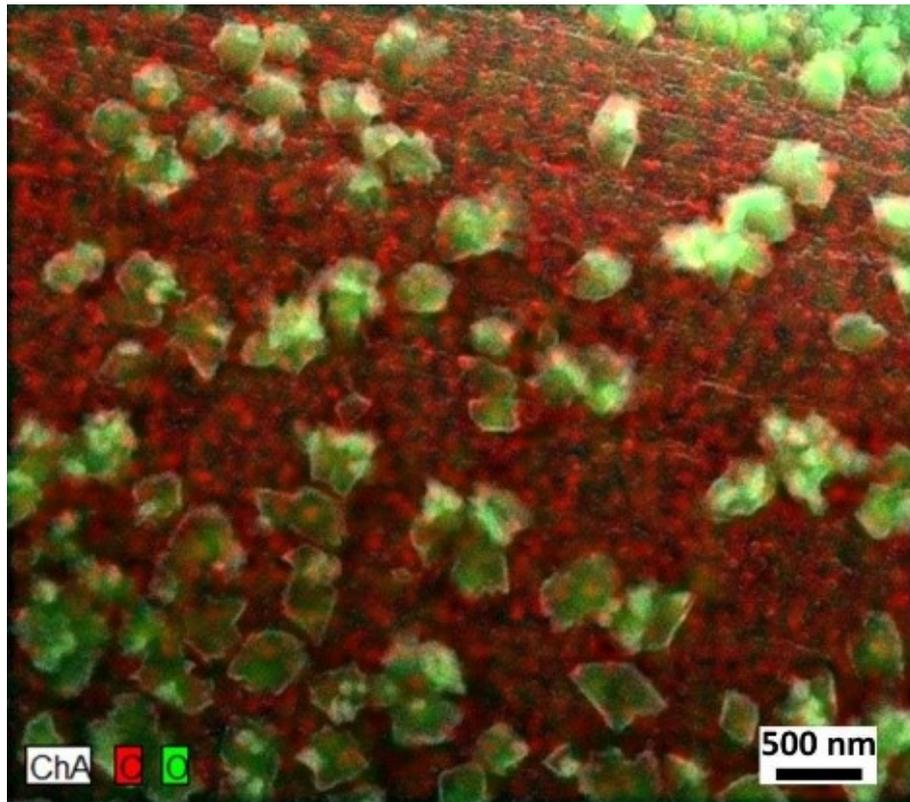


Abbildung 4.19: EDX-Mapping von Kohlenstoff und Sauerstoff einer einer mit 30 mg Borax behandelten Kohlenstofffaser nach dem Entladen.

Orbital	BE [eV]	Atomprozent Ausgang	Atomprozent Entladen	mögliche Bindung
Li 1s	54,8	-	21,4	Li–O ^[68]
B 1s	191,9	4,3	2,2	B ₂ O ₃ ^[69]
C 1s	284,4	77,8	31,5	C–C Graphit ^[70]
C 1s	285,0	2,9	7,6	C–C, C–H ^[68]
C 1s	286,4	1,9	2,2	C–O ^[68]
C 1s	288,2	-	3,0	C=O ^[68]
C 1s	289,5	-	4,8	O–C=O ^[68]
N 1s	400,9	0,9	0,8	
O 1s	531,4	6,0	25,6	C=O, Li ₂ O ₂ ^[71]
O 1s	533,2	3,7	1,1	C–O ^[70]
F 1s	684,6	-	1,0	LiF ^[68]
F 1s	688,5	-	0,4	C–F ^[71]
Na 1s	1071,9	2,5	-	

Tabelle 4.10: Quantitative XPS-Analyse der 30-mg-Borax-Elektrode vor und nach dem Zyklieren.

4.5 *In operando*-Paarverteilungsfunktionsanalyse

4.5.1 Beschreibung der Parameter

Mithilfe einer Paarverteilungsfunktionsanalyse werden die simulierten Strukturparameter zu den gemessenen Daten im realen Raum modelliert. Die modellierten und die experimentellen Daten werden dann miteinander verglichen, wobei die Differenz zwischen diesen beiden durch den „Goodness-of-Fit“-Parameter beschrieben wird.

Für die Auswertung wurde der sogenannte „Small Box Modelling“-Ansatz (SBM) gewählt. Bei diesem Modell wird eine Einheitszelle definiert, die periodisch wiederholt wird. Die Einheitszelle beinhaltet alle strukturellen Informationen einschließlich Abweichungen von der idealen Symmetrie. Die strukturellen Parameter dieser Zelle basieren auf den experimentell erhaltenen PDF-Daten, wodurch mehrere Phasen gleichzeitig betrachtet werden können.

Das Programm PDFGui wurde für die Extraktion von Strukturinformationen aus den gesamten Streubeiträgen (engl.: total scattering) im realen Raum genutzt^[41]. Der SBM-Ansatz bezieht die Verfeinerung einer Einheitszelle mit periodischen Bindungszuständen ein. Dabei wird die Methode der kleinsten Quadrate genutzt, um die Differenz zwischen der aus dem Experiment abgeleiteten und aus dem Strukturmodell berechneten Paarverteilungsfunktionen $G(r)$ zu minimieren.

Der Hauptunterschied zur konventionellen Rietveld-Verfeinerung ist, dass auch die lokale kurzreichweitige Struktur bei der Verfeinerung berücksichtigt wird^[72]. Aus ihr können dann die Informationen über Zellparameter, Atomkoordinaten, Phasenanteile, atomare Versetzung, Bindungslängen, Bindungswinkel sowie partielle und differentielle PDF gewonnen werden. Partielle PDF-Analysen beschreiben den Zusammenhang zwischen ausgewählten Atomen im Material, während differentielle PDF-Analysen die Paar-Korrelation zwischen spezifischen Atomen und allen in ihrer Umgebung darstellen.

Für die durchgeführten *In operando*-Untersuchungen wurde die Nahordnung im Bereich von 1.3 bis 5 Å analysiert. Als Startmodelle wurden die Kristallstrukturen der Phasen Li_2O_2 , LiOH , Li_2O und Li_2CO_3 genutzt. Die Strukturinformationen wurden aus der ICSD verwendet. Abbildung 4.20 zeigt die simulierten PDF der jeweiligen Phasen.

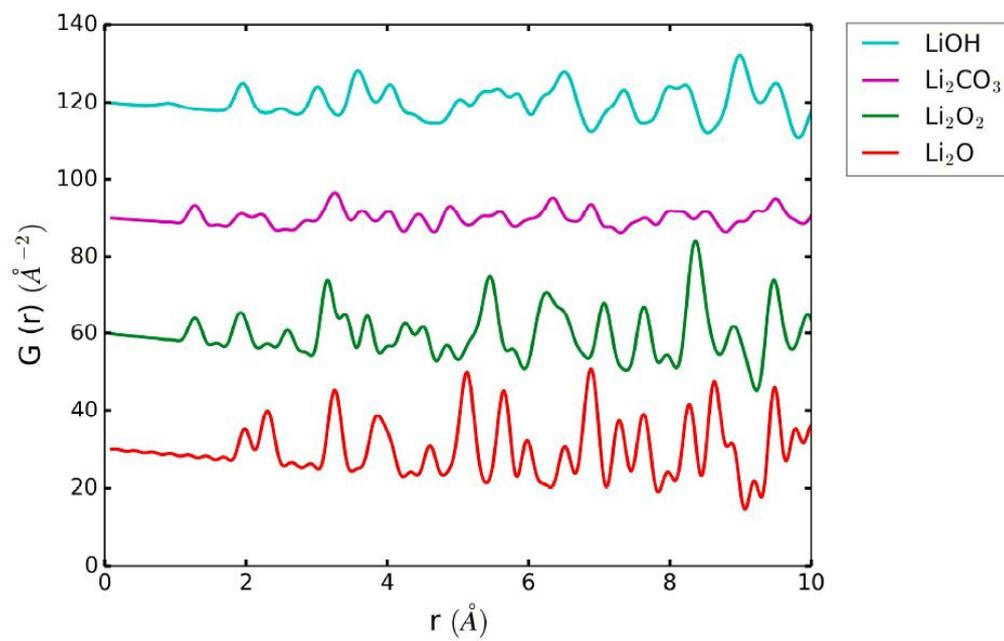


Abbildung 4.20: Simulation der PDF für mögliche Entladeprodukte in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie.

4.5.2 Zusammenhang zwischen elektrochemischen Ladezuständen und struktureller Ordnung in den Reaktionsprodukten

Für die *in operando*-Untersuchungen wurden selbst entwickelte Zellen eingesetzt. Zur statistischen Sicherstellung der Ergebnisse sind zwei Zellen gleichzeitig zyklert worden. Die elektrochemischen Entlade-/Ladepotentialkurven sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Als Kathodenmaterial wurde ein beschichtetes Vlies verwendet. Für die Beschichtung wurde der bei 1500 °C graphitierte Kohlenstoff (Porocarb, Heraeus) verwendet. Die Zellen wurden dann bis zu einem Entladepotential von 2,5 V entladen und anschließend geladen.

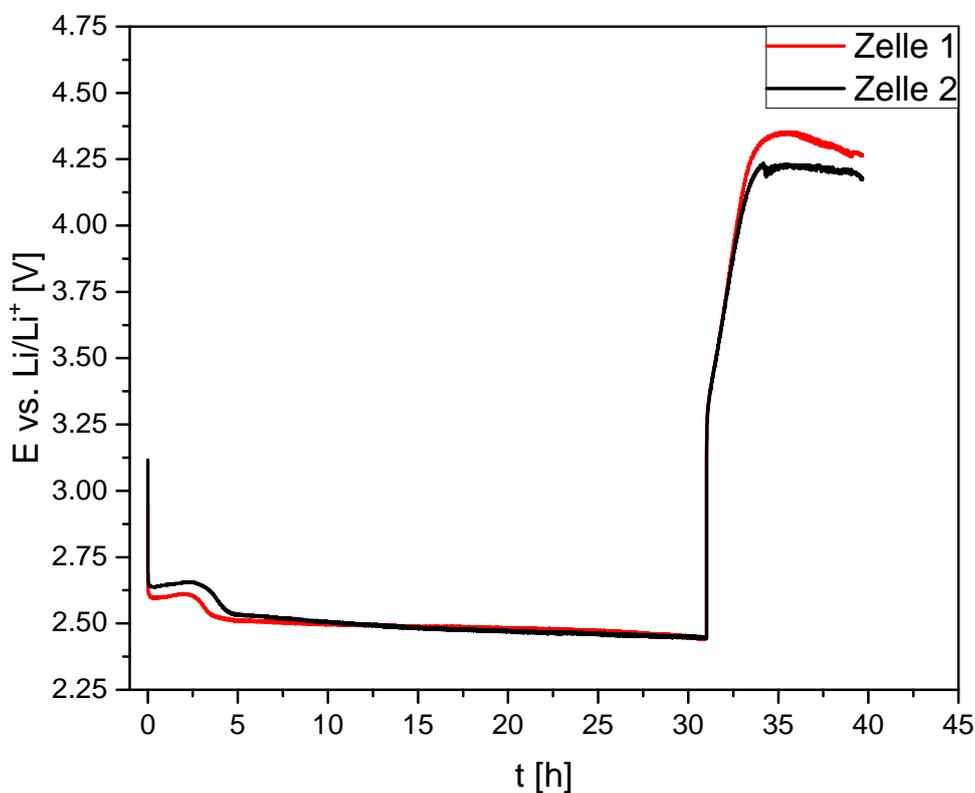


Abbildung 4.21: Vergleich von zwei *In operando*-Lithium-Sauerstoff-Zellen.

Aus Abbildung 4.21 wird deutlich, dass beide Zellen das gleiche Verhalten während des Zyklierens aufweisen. Es wurde ein Entladestrom von $50 \text{ mA/g}_{\text{Kohlenstoff}}$ verwendet, damit die elektrochemischen Prozesse langsam ablaufen und mithilfe der Röntgendiffraktion verfolgt werden konnten. Nach dem Anlegen der Spannung fiel das Potential auf 2.60 V bzw. 2.65 V. Bis zum Zeitpunkt von drei Stunden stieg das Potential beider Zellen an, bis

beide Zellen das Entladeplateau von 2.5 V erreichten. Nach 31 Stunden wurde ein Ladestrom von 50 mA/g Kohlenstoff angelegt, was zum sprunghaften Anstieg des Potentials führte, bis sich beide Zellen auf ein Potential von 4.25 V stabilisierten. Da sich in der elektrochemischen Charakterisierung bzw. der Rietveld-Verfeinerung keine Unterschiede zwischen beiden Proben zeigten, wird in der vorliegenden Arbeit nur die Auswertung der Zelle 1 weiter beschrieben.

In Abbildung 4.22 ist das Diffraktionsmuster der kompletten Batterie während des Zyklierens gezeigt, wobei nur der Bereich zwischen 2° und 14° dargestellt wird. In diesem Bereich treten die deutlichsten Änderungen während des Entladens bzw. Ladens auf.

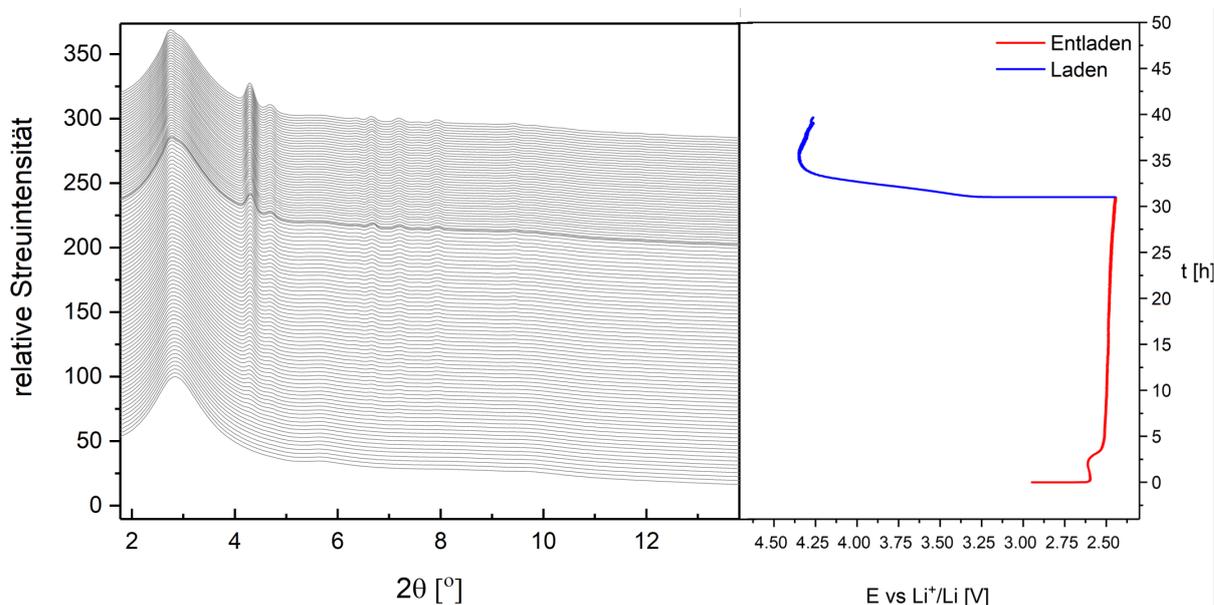


Abbildung 4.22: Diffraktometrimuster während des Zyklierens mit dem entsprechenden Spannungsprofil.

Das erste Diffraktogramm bei $t=0$ zeigt den Ausgangszustand der Zelle. Gemessen wurde in der Transmissionsgeometrie, das heißt alle Bestandteile der Batterie (z.B. Lithium, Separator, Elektrolyt und Kathode) wurden von Röntgenstrahlen durchstrahlt und bilden das Diffraktionsmuster. In diesem Diffraktogramm ist bei 2.9° nur der Reflex für Kohlenstoff (002) eindeutig sichtbar.

Durch die elektrochemischen Behandlungen entstanden neue Reflexe bei 2.5° , 4.3° , 4.7° , 6.6° , 7.2° , 7.9° und 9.4° . Die Reflexintensität nahm dabei mit zunehmender Zeit bzw. mit zunehmendem Stromfluss zu. Diese Reflexe können unterschiedlichen Phasen zugeordnet werden, wie z.B. LiOH, Li_2O_2 oder Li_2O . Für die Auswertung mithilfe der Rietveld-Verfeinerung wurde das erste Diffraktogramm von allen folgenden abgezogen, um die Änderungen besser darzustellen. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

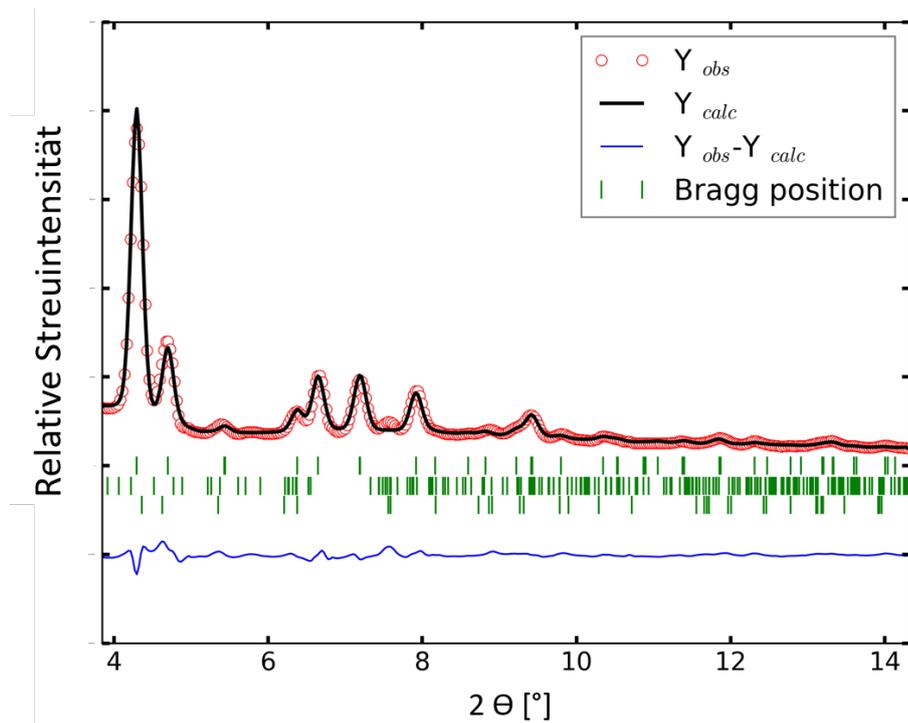


Abbildung 4.23: Exemplarische Rietveld-Verfeinerung der Strukturmodelle und Phasenanteile anhand des nach 3 Stunden aufgenommenen Diffraktogramms. Die verfeinerten Phasen von oben nach unten sind LiOH, Li_2CO_3 und Li_2O_2 .

Den größten Phasenanteil hatte LiOH mit 99.3 Prozent. Ein Grund für den großen Anteil der Lithiumhydroxidphase ist, dass nur das Lithiumhydroxid größere Kristalle bildet, an denen der Strahl gebeugt wird. Lithiumcarbonat und Lithiumperoxid dagegen liegen weitgehend amorph vor, somit besitzen diese Stoffe keine langreichweitige Ordnung, wodurch es zu keinem Interferenzmuster bzw. zu keinen Reflexen kommt. Einen Hinweis auf diese Vermutung gibt Abbildung 4.24. In diesem Diffraktogramm ist der Verlauf des Untergrundes durch diffuse Streuung hervorgehoben. Da das zu Anfang gemessene Untergrundspektrum bereits abgezogen wurde, müsste sich ein lineares Verhalten zeigen. Es zeigt sich jedoch ein asymptotisches Verhalten. Daher ist davon auszugehen, dass der Untergrund aufgrund von diffuser Streuung zustande kommt. Diese enthält Informationen zur Nahordnung und somit über lokale Abweichungen gegenüber der durchschnittlichen Struktur. Diese Informationen sind nicht über die Rietveld-Verfeinerung zugänglich. Daher kommt es zu einer Verfälschung der Phasenverhältnisse, die mithilfe der Rietveld-Verfeinerung erhalten wurden.

Infolge der Probleme, die bei der Rietveld-Verfeinerung auftraten, wurden spezifische Diffraktogramme ausgewählt und mittels der Paarverteilungsanalyse untersucht, um genauere Informationen zur Nahordnung der Atome zu bekommen und realistische Phasenanteile zu erhalten.

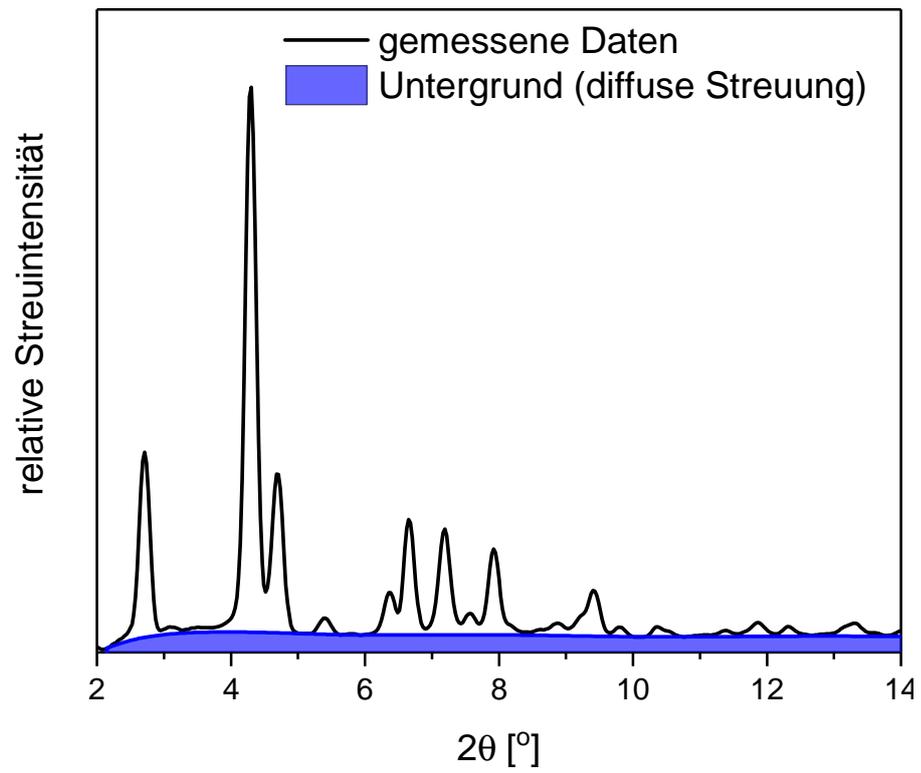


Abbildung 4.24: Exemplarisches Diffraktogramm nach 3 Stunden.

Die Auswertung mittels PDF-Analyse erfolgte nur an spezifischen Punkten in der Elektrochemie. Abbildung 4.25 zeigt die galvanostatische Entladung und den Anfang des Ladens der Lithium-Sauerstoff-Batterie. An den markierten Punkten wurde die PDF-Analyse durchgeführt. Dabei sollte zum einen analysiert werden, wie sich die unterschiedlichen Phasen während des Entladens bilden und verändern, zum anderen sollte veranschaulicht werden, wie sich die gebildeten Phasen zu Beginn des Ladevorgangs wieder auflösen.

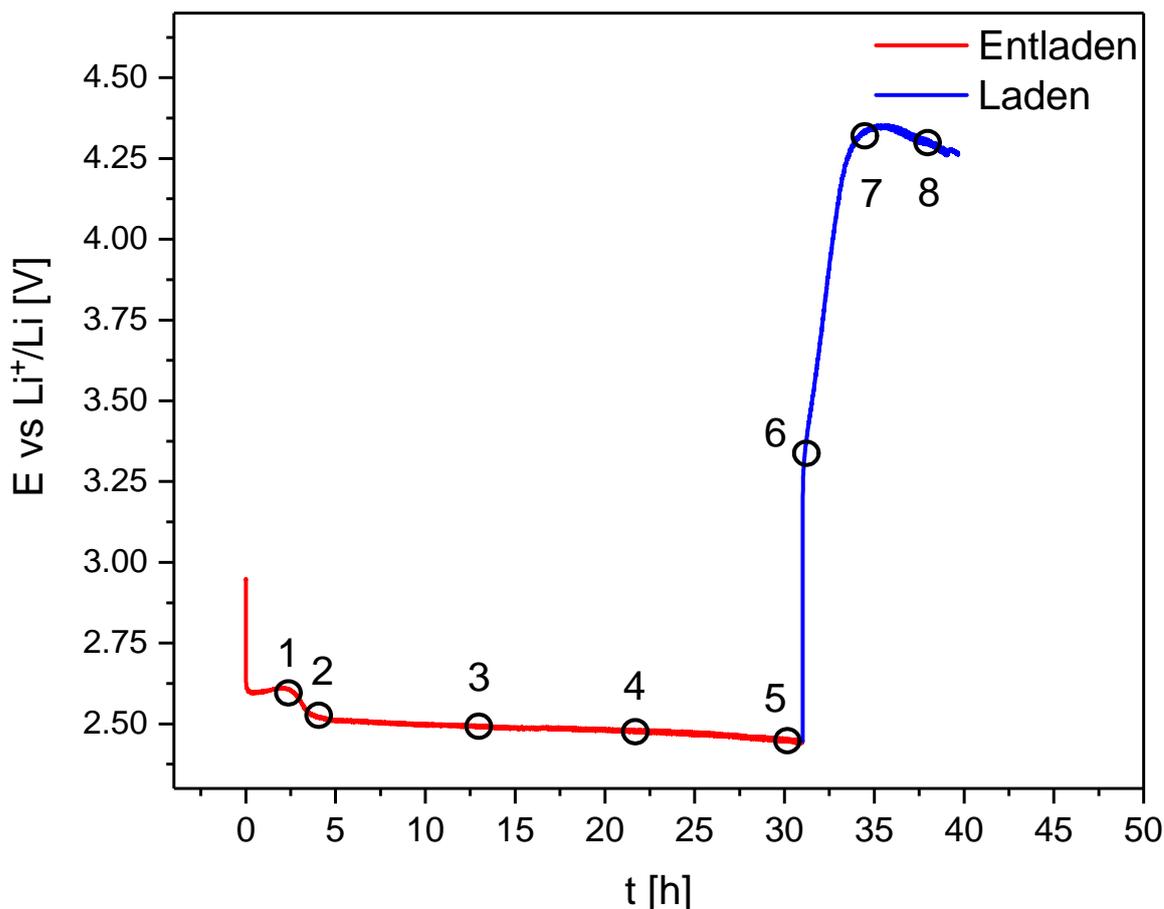


Abbildung 4.25: GCPL-Kurve mit markierten Punkten, an denen die PDF-Analyse durchgeführt wurde.

Abbildung 4.26 zeigt die fouriertransformierten Diffraktogramme. Dabei ist der Bereich der Nahordnung aufgetragen bis 5.0 \AA . Dieser Bereich ist von besonderer Wichtigkeit, um Informationen über die amorphen Anteile zu bekommen, die in der diffusen Streuung enthalten sind. Dabei wurde die Paarkorrelationsfunktion $G(r)$ gegen den interatomaren Abstand aufgetragen.

Der größte Unterschied wird im Bereich von 1.3 \AA bis 2.75 \AA deutlich. Die rote Kurve zeigt in diesem Bereich zwei deutliche Peaks, die sich während des Entladens leicht verschieben

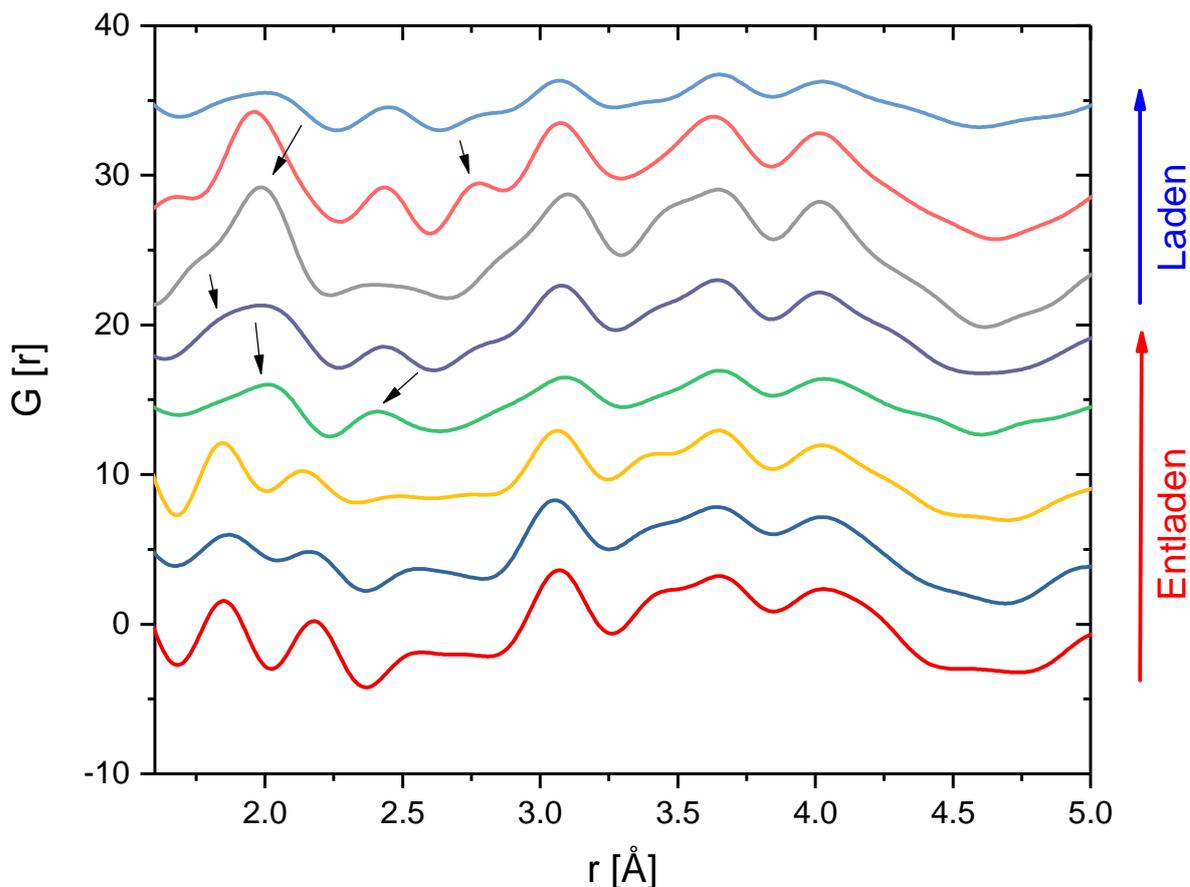


Abbildung 4.26: PDF an ausgewählten Punkten.

und verkleinern. Dies deutet darauf hin, dass es zu strukturellen Änderungen während des reduktiven Stromes kommt. Zum einen können sich neue Phasen ausbilden, zum anderen kann sich die Kristallstruktur der bestehenden Phasen ändern. Ab der grünen Kurve gibt es nur noch einen Peak, der in der Mitte der beiden vorherigen liegt, und einen neuen bei 2.4 \AA . Das Ende des Entladens wird durch die violette Kurve beschrieben, dabei zeigt der Peak bei 2.05 \AA eine noch stärkere Asymmetrie zu niedrigeren interatomaren Abständen. Direkt nach dem Umkehrpunkt der elektrochemischen Behandlung, ab der grauen Kurve, zeigen sich wieder größere Veränderungen im Bereich bis 2.75 \AA . Dabei zeigt sich ein deutlicherer Peak bei 2.05 \AA . Die Beiträge anderer Spezies bei niedrigeren interatomaren Abständen nehmen mit der Zeit weiter ab. Eine genaue Zuweisung der jeweiligen Beiträge der angenommenen Spezies wie LiOH , Li_2CO_3 und Li_2O_2 und Li_2O ist nicht möglich, da es sich um eine Superposition aller Phasen handelt und sich alle simulierten PDF, wie in der Darstellung in Abbildung 4.20 zu sehen, vermischen.

Eine genauere Darstellung wurde exemplarisch für die rote Kurve gewählt, sie ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die blauen Punkte zeigen die gemessenen Datenpunkte, in Rot ist die simulierte PDF und in Grün der Differenzplot dargestellt.

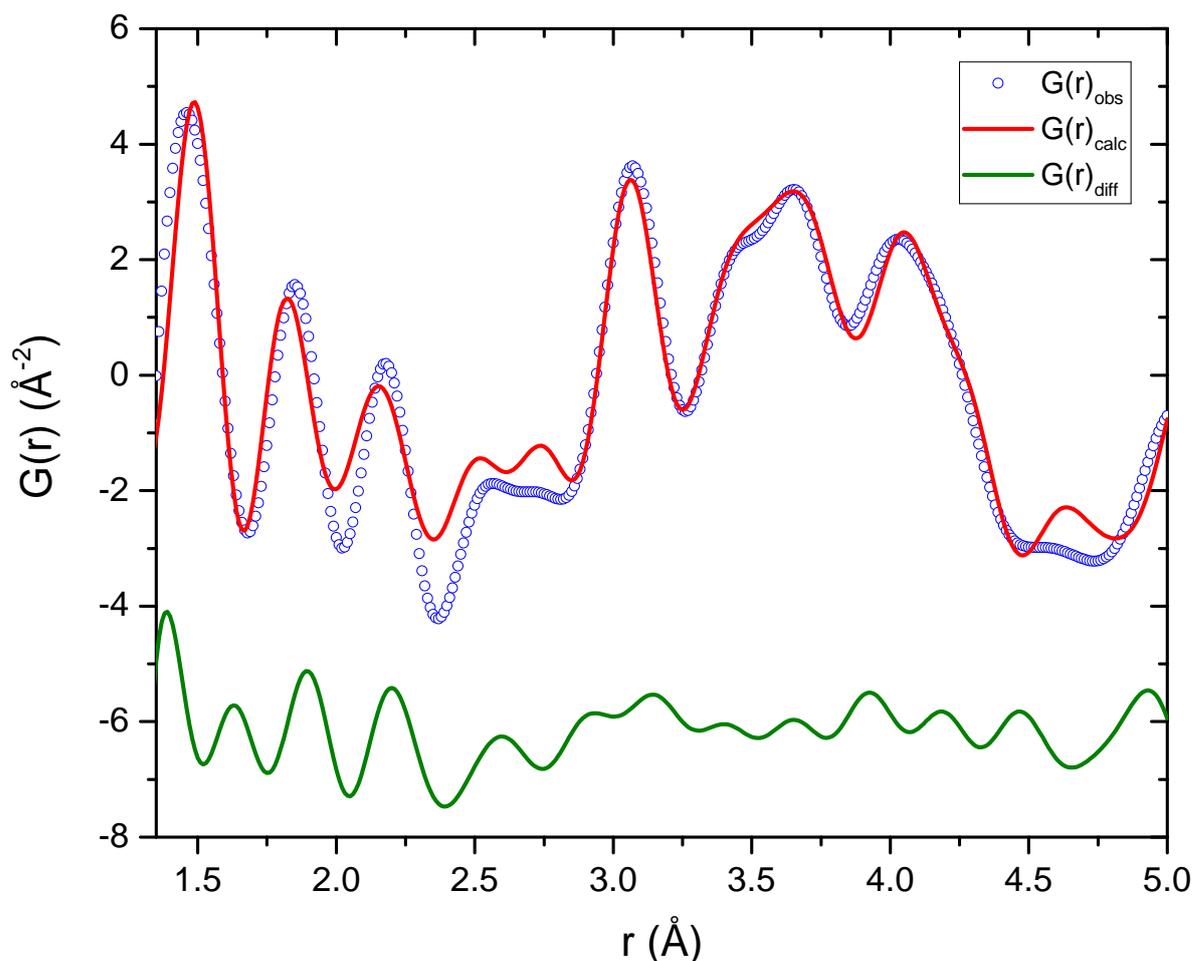


Abbildung 4.27: PDF-Analyse nach 3 Stunden elektrochemischer Entladung.

Die grüne Kurve in Abbildung 4.27 zeigt exemplarisch die Güte der Simulation. Der erste Peak bei 1.45 \AA kommt durch den Beitrag aller Phasen zustande, ist jedoch auf den Li-O-Abstand zurückzuführen. Der dritte bei 2.18 \AA beschreibt ebenfalls einen Li-O-Abstand. Der Differenzplot zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und verfeinerten Daten. Die Phasenanalyse, die im Weiteren beschrieben wird, kommt durch die Kombination aller Phasen bei allen Peaks zustande.

Zum Vergleich der unterschiedlichen Ladezustände wurden die Phasenanteile gravimetrisch und volumetrisch in Abbildung 4.28 dargestellt. Die Phasenanteile sind für jeden Punkt auf 100 Prozent normiert, daher gibt es keine Informationen zu Absolutwerten, jedoch lassen sich eindeutige Trends erkennen.

In Abbildung 4.28 sind auf der linken Seite die volumetrischen Phasenanteile für jeden analysierten Datenpunkt dargestellt. Zu Beginn der Entladung sind drei Phasen vorhanden, wobei Li_2CO_3 den größten Anteil mit 50 Prozent hat, gefolgt von LiOH mit 42 Prozent und Li_2O_2 mit 8 Prozent. Dass hauptsächlich LiOH gefunden wurde, lässt sich

durch den Umstand erklären, dass zu Beginn viel Li_2O_2 gebildet wird, welches jedoch mit Oberflächengruppen des Kohlenstoffs sofort reagiert und dann Li_2CO_3 bildet bzw. damit, dass Li_2O_2 mit Restwasser aus der Sauerstoffleitung reagiert und dann LiOH bildet. Unter den experimentellen Bedingung am DESY musste zur Sauerstoffversorgung eine ungenutzte Gasleitung genutzt werden, vor dem Anschließen der Zelle wurde die Leitung für 2 Stunden gespült, jedoch verbleibt nach dieser Zeit noch ein Anteil an adsorbiertem Wasser oder auch adsorbiertem CO_2 in der Leitung der nach und nach abgeben wird. Daher muss mit einer Wasserkontamination im Sauerstoffstrom gerechnet werden. Der Einfluss der Humidität auf die Reduktion von Sauerstoff wurde auch von *Tan et al.* untersucht^[73]. Sie konnten zeigen, dass sich mit zunehmender Feuchtigkeit der Reduktionsmechanismus ändert und zuerst LiOH aus Li_2O_2 entsteht, und darüber hinaus ab einem Grenzwert kein Li_2O_2 als Zwischenprodukt gebildet wird, sondern direkt LiOH .

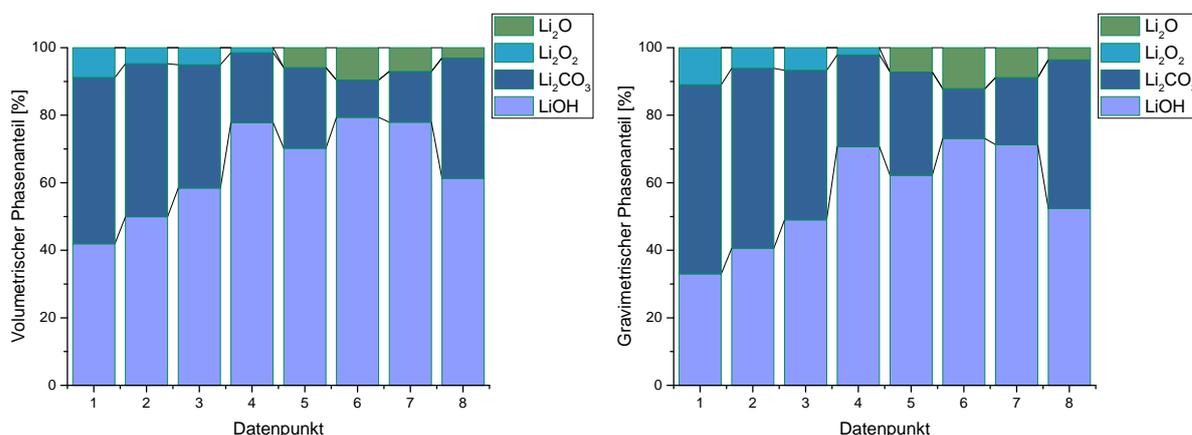


Abbildung 4.28: Volumetrische (links) und gravimetrische Phasenanteile (rechts) nach der PDF Analyse.

Im Verlauf der Entladung bis zum Datenpunkt 5 zeigt sich, dass der Phasenanteil von Li_2CO_3 stetig abnimmt und dafür mehr LiOH vorhanden ist. Außerdem nimmt der Phasenanteil von Li_2O_2 ab bzw. reagiert weiter zu Li_2O . Die Abnahme des Anteils von Li_2CO_3 kann damit begründet werden, dass zu Anfang alles CO_2 mit Li_2O_2 reagiert. Nachdem alles verbraucht ist, bildet sich aus dem Peroxid das LiOH . Damit sinkt der relative Li_2CO_3 -Anteil. Im Verlauf des Ladens (Datenpunkte 5 bis 8) der Lithium-Sauerstoff-Batterie kommt es zur Abnahme des Phasenanteils von LiOH , welches wieder aufgelöst wird zu Li^+ , O_2 und H_2O . Dadurch erhöht sich auch wieder der relative Phasenanteil von Li_2CO_3 , da dieses elektrochemisch inaktiv ist. Die gravimetrische Darstellung zeigt ein ähnliches Verhalten, jedoch ist durch die größere Masse von Li_2CO_3 der Phasenanteil aller anderen Stoffe zugunsten des Carbonates verschoben.

5 Zusammenfassung

Der Einsatz von Kohlenstoff als Elektrodenmaterial in Lithium-Sauerstoff-Batterien ist weit verbreitet. Die Einflussfaktoren wie der Grad der Graphitisierung und der Einfluss von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche wurde bisher jedoch nicht genauer untersucht. Ziel dieser Arbeit war es, eben diese Faktoren näher zu untersuchen. Darüber hinaus wurde nach einer neuen Technik zur Charakterisierung der LSB während des Zyklirens gesucht. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über zentrale Ergebnisse innerhalb dieser Untersuchungsprozesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde zuerst eine Zelle für die elektrochemische Charakterisierung entwickelt und eingesetzt. Diese wurde mit einem ständigen Sauerstofffluss betrieben, um einen Mangel an Edukten im Elektrolyten auszuschließen. Folgend wurde zuerst der Einfluss von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche untersucht. Dafür wurden Vlies-Elektroden bei unterschiedlichen Temperaturen oxidiert. Es konnte festgestellt werden, dass eine erhöhte Konzentration von eben diesen Gruppen auf der Oberfläche die Reduktion in einer LSB katalysieren. Dies konnte aus der Erhöhung der Onset-Potentiale sowie einem erhöhten Stromfluss in der Reduktion geschlussfolgert werden.

Ein weiteres Thema der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses des Grades der Graphitisierung. Es konnte mittels der Kombination von spektroskopischen Untersuchungen (Raman und XPS) mit der zyklischen Voltammetrie gezeigt werden, dass ein gewisser Grad an Defekten im Kohlenstoff vorhanden sein muss, damit es zu einer elektrochemischen Reaktion kommt. Dabei zeigten Graphitisierungstemperaturen von 1500 °C und 2000 °C die höchste elektrochemische Aktivität. Da die Proben vor den Versuchen mittels Argon-Wasserstoff-Stripping von Sauerstoffgruppen weitestgehend befreit worden waren, konnte die Aktivität auf den Anteil an Defekten im Kohlenstoff zurückgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde auch eine dritte Methode zur Änderung der Kohlenstoffoberfläche bearbeitet. Dies erfolgte in Kooperation mit der Forschungsgruppe von Professor Barner-Kowollik. Borax diente dabei als Ätzmittel für die Oberfläche der Kohlenstoffvliese. Bei der Erhöhung der Borax-Konzentration wurde beobachtet, dass sich Anzahl und Größe von Gruben auf den Oberflächen erhöhten. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass eine Abhängigkeit zwischen dem Ätzen mit Borax und der Kristallstruktur besteht. Für geringe Anteile Borax in der Synthese konnten nadelförmige Strukturen beobachtet werden, bei höheren Anteilen von Borax konnten erstmals hexagonale Lithium-Sauerstoff-Verbindungen in einer LSB gezeigt werden. Diese Struktur stimmt mit der Kristallstruktur von Li_2O_2 überein.

In situ- und *in operando*-Charakterisierungen sind eine gängige Methode in der Lithium-Ionen-Batterieforschung. Aus diesem Grund wurde eine Zelle für *in ope*-

rando-Untersuchungen von Lithium-Sauerstoff-Batterien entwickelt und am Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY getestet. Aufgrund der hohen amorphen Anteile der Reduktionsprodukte in einer LSB wurde die Analyse der Röntgendaten erstmals mithilfe der Paarverteilungsanalyse durchgeführt. Durch diese Auswertung konnten vier unterschiedliche Phasen während des Entladens und Ladens der Batterie nachgewiesen werden. Durch das Testen mehrerer Zellen mit gleichen Elektroden konnte diese *in operando*-Methode für LSB evaluiert werden.

Nachdem gezeigt wurde, dass die Polarisierung durch eine thermische Oxidation der Kohlenstoffoberflächen verringert werden kann, müssen im nächsten Schritt genauere Untersuchungen zum Mechanismus der Oxidationsreaktion durchgeführt werden. Des Weiteren wurde der Graphitierungsgrad in einem weiten Temperaturfenster untersucht, es scheint ein optimales Verhältnis zwischen Defektstrukturen und graphitischen Strukturen für die Reduktion in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie zu geben. Eine dritte Möglichkeit die Oberflächenchemie von Kohlenstoff und somit das Verhalten während des Zyklierens zu beeinflussen ist das Ätzen. In dieser Arbeit wurde bereits ein Ansatz mit Hilfe von Borax gezeigt. Darüber hinaus könnten andere Ätzverfahren die Chemie der Oberfläche auf einem anderen Weg verändern und somit die Polarisierung weiter erniedrigen.

A Abkürzungsverzeichnis

CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapour Deposition)
D	Diffusionskoeffizient
DBP	Dibutylphtalat
E	Spannung
EAL	Effektive Adsorptionslänge
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)
G	Paarkorrelationsfunktion
GCPL	Galvanostatische Zyklieren mit Potentiallimitierung (engl.: Galvanostatic Cycling with Potential Limitation)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
J	Stromdichte
$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$	Lithiumcobaltoxid
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiF	Lithiumfluorid
LiPF_6	Lithiumhexafluorophosphat
LiTFSI	Lithium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid
Li_xC_6	Lithierter Graphit
LSB	Lithium-Sauerstoff-Batterie
PDF	Paarverteilungsanalyse (engl.: Pair Distribution Function)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
r	Interatomarer Abstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBM	Small Box Modelling
SEI	Solid-Electrolyte-Interface
TEGDME	Tetraethylenglycoldimethylether
vs.	versus
WOS	Web of Science
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZV	Zyklische Voltammetrie

Literatur

- [1] M. Kaltschmitt, W. Streicher, W. Andreas, *Erneuerbare Energien*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, S. 871.
- [2] B. f.W.u. E. (BMWi), *Erneuerbare Energien in Zahlen*, Techn. Ber., Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, **2015**, S. 10.
- [3] Löffken Jan Oliver, *Lithium-Luft-Akku mit 2000 Ladezyklen* **2015**.
- [4] H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 579–585.
- [5] X. Meng, D. J. Comstock, T. T. Fister, J. W. Elam, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10963–10972.
- [6] A. C. Luntz, B. D. McCloskey, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 11721–11750.
- [7] P. Albertus, T. Lohmann, J. Christensen in *The Lithium Air Battery*, Springer New York, New York, NY, **2014**, S. 291–310.
- [8] K. G. Gallagher, S. Goebel, T. Greszler, M. Mathias, W. Oelerich, D. Eroglu, V. Srinivasan, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 1555–1560.
- [9] Y.-C. Lu, H. a. Gasteiger, M. C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2010**, *13*, A69–A75.
- [10] S. NAKANISHI, F. MIZUNO, T. ABE, H. IBA, *Electrochemistry* **2012**, *80*, 783–786.
- [11] K. M. Abraham, Z Jiang, *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1–5.
- [12] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. a. Hendrickson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 9178–9186.
- [13] B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, G. Girishkumar, A. C. Luntz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 23897–23905.
- [14] J. S. Hummelshøj, A. C. Luntz, J. K. Nørskov, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 034703–034710.
- [15] C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 20127–20134.
- [16] Z. Peng, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, Y. Chen, V. Giordani, F. Bardé, P. Novák, D. Graham, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6351–6355.
- [17] M. T. Koper, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *660*, 254–260.

- [18] Y.-C. Lu, Y. Shao-Horn, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 93–99.
- [19] S Oswald, D Mikhailova, F Scheiba, P Reichel, A Fiedler, H Ehrenberg, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, *400*, 691–696.
- [20] R. Younesi, M. Hahlin, F. Björefors, P. Johansson, K. Edström, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 77–84.
- [21] J. Hassoun, H.-G. Jung, D.-J. Lee, J.-B. Park, K. Amine, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *Nano Letters* **2012**, *12*, 5775–5779.
- [22] F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, J.-G. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 4450–4456.
- [23] M. Mirzaeian, P. J. Hall, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 7444–7451.
- [24] X.-h. Yang, P. He, Y.-y. Xia, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1127–1130.
- [25] C. Tran, X. Q. Yang, D. Qu, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 2057–2063.
- [26] F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 898–905.
- [27] A. Débart, A. J. Paterson, J. Bao, P. G. Bruce, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4521–4524.
- [28] Y.-C. Lu, Z. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 12170–12171.
- [29] Y.-C. Lu, H. A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19048–19051.
- [30] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327–338.
- [31] Y. Lei, J. Lu, X. Luo, T. Wu, P. Du, X. Zhang, Y. Ren, J. Wen, D. J. Miller, J. T. Miller, Y.-K. Sun, J. W. Elam, K. Amine, *Nano Letters* **2013**, *13*, 4182–4189.
- [32] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, **2013**, S. 1284.
- [33] K. L. Parry, A. G. Shard, R. D. Short, R. G. White, J. D. Whittle, A. Wright, *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38*, 1497–1504.
- [34] J. H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8*, 129–137.
- [35] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface and Interface Analysis* **2005**, *37*, 1–14.

- [36] M. Herklotz, F. Scheiba, M. Hinterstein, K. Nikolowski, M. Knapp, A.-C. Dippel, L. Giebeler, J. Eckert, H. Ehrenberg, *Journal of Applied Crystallography* **2013**, *46*, 1117–1127.
- [37] P. J. Chupas, X. Qiu, J. C. Hanson, P. L. Lee, C. P. Grey, S. J. L. Billinge, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 1342–1347.
- [38] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Hausermann, *High Pressure Research* **1996**, *14*, 235–248.
- [39] X. Qiu, J. W. Thompson, S. J. L. Billinge, *Journal of Applied Crystallography* **2004**, *37*, 678–678.
- [40] P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow, S. J. L. Billinge, *Journal of Applied Crystallography* **2013**, *46*, 560–566.
- [41] C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, T. Proffen, S. J. L. Billinge, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 335219–335223.
- [42] E. Kazyak, K. N. Wood, N. P. Dasgupta, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 6457–6462.
- [43] B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar, A. C. Luntz, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 1161–1166.
- [44] K. P. C. Yao, D. G. Kwabi, R. A. Quinlan, A. N. Mansour, A. Grimaud, Y.-L. Lee, Y.-C. Lu, Y. Shao-Horn, *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, *160*, A824–A831.
- [45] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.
- [46] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, *Physical Review B* **1982**, *26*, 4514–4522.
- [47] B. Dippel, J. Heintzenberg, *Journal of Aerosol Science* **1999**, *30*, S907–S908.
- [48] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J. Tascón, *Carbon* **1994**, *32*, 1523–1532.
- [49] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *53*, 1126–1130.
- [50] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, R. L. McCreery, *Chemistry of Materials* **1990**, *2*, 557–563.
- [51] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, *Carbon* **1995**, *33*, 1561–1565.
- [52] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4707–4712.
- [53] A. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **2000**, *61*, 14095–14107.

- [54] R. Rao, R. Podila, R. Tsuchikawa, J. Katoch, D. Tishler, A. M. Rao, M. Ishigami, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1594–1599.
- [55] X. Luo, M. Piernavieja-Hermida, J. Lu, T. Wu, J. Wen, Y. Ren, D. Miller, Z. Zak Fang, Y. Lei, K. Amine, *Nanotechnology* **2015**, *26*, 164003.
- [56] T. S. Lakshmi Narasimhan, R. Viswanathan, S. Nalini, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 13261–13270.
- [57] Z. T. Zhang, S. Sridhar, J. W. Cho, *ISIJ International* **2011**, *51*, 80–87.
- [58] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, DE GRUYTER, Berlin, New York, **2011**.
- [59] E. J. Opila, N. S. Jacobson, D. L. Myers, E. H. Copland, *The Journal of The Minerals Metals & Materials* **2006**, *58*, 22–28.
- [60] N. S. Jacobson, G. N. Morscher, D. R. Bryant, R. E. Tressler, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *82*, 1473–1482.
- [61] I Waclawska, *Journal of thermal analysis*. **1995**, *43*, 261.
- [62] M. Binnewies, M., Glaum, R., Schmidt, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, **2002**.
- [63] D. J. Meschi, W. A. Chupka, J. Berkowitz, *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *33*, 530–533.
- [64] M. Binnewies, *Chemische Gleichgewichte. Grundlagen - Berechnungen - Tabellen*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [65] R. Köppe, P. Henke, H. Schnöckel, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8740–8744.
- [66] J. Lu, L. Li, J. B. Park, Y. K. Sun, F. Wu, K. Amine, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 5611–5640.
- [67] R. R. Mitchell, B. M. Gallant, Y. Shao-Horn, C. V. Thompson, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 1060–1064.
- [68] I. Ismail, A. Noda, A. Nishimoto, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1595–1603.
- [69] D. Hensley, S. Garofalini, *Applied Surface Science* **1994**, *81*, 331–339.
- [70] N. Zydziaik, C. Huebner, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3374–3380.
- [71] D. Chalasani, B. L. Lucht, *ECS Electrochemistry Letters* **2012**, *1*, A38–A42.

- [72] C. L. Agostini, G., *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, Elsevier, **2013**, S. 85.
- [73] P. Tan, W. Shyy, T. Zhao, R. Zhang, X. Zhu, *Applied Energy* **2016**, *182*, 569–575.

B Anhang

Orbital	BE [eV]	Atomprozent Ausgang	Atomprozent Entladen	mögliche Bindung
Li 1s	55,2	-	19,0	Li-O ^[68]
B 1s	191,9	0,6	0,2	B ₂ O ₃ ^[69]
C 1s	284,4	83,7	32,3	C-C Graphit ^[70]
C 1s	285,0	9,7	9,8	C-C, C-H ^[68]
C 1s	286,7	-	2,1	C-O ^[68]
C 1s	288,2	-	1,8	C=O ^[68]
C 1s	289,5	-	5,5	O-C=O ^[68]
N 1s	399,0	-	0,2	
N 1s	400,9	0,8	0,5	
O 1s	531,8	3,3	24,8	C=O, Li ₂ O ₂ ^[71]
O 1s	533,5	0,8	1,6	C-O ^[70]
F 1s	684,9	-	0,5	LiF ^[68]
F 1s	688,9	-	0,2	C-F ^[71]
Na 1s	1071,9	1,1	-	

Tabelle B.1: Quantitative XPS-Analyse der 5 mg Borax Elektrode vor und nach dem Zyklieren.

Orbital	BE [eV]	Atomprozent Ausgang	Atomprozent Entladen	mögliche Bindung
Li 1s	54,7	-	28,6	Li–O ^[68]
Li 1s	56,9	-	3,6	Li–F ^[68]
S 2p 3/2	169,0	-	1,4	S _{OX} TFSI ^[68]
B 1s	192,2	1,6	2,2	B ₂ O ₃ ^[69]
B 1s	194,1	-	0,7	□
C 1s	284,4	77,7	10,5	C–C Graphit ^[70]
C 1s	285,0	8,2	6,9	C–C, C–H ^[70]
C 1s	286,7	3,2	2,8	C–O ^[70]
C 1s	288,5	-	2,4	C=O ^[70]
C 1s	289,5	-	2,0	O–C=O ^[70]
C 1s	292,6	-	0,5	C–F ^[71]
N 1s	399,3	1,0	0,8	
O 1s	531,5	2,1	29,3	C=O, Li ₂ O ₂ ^[71]
O 1s	533,3	4,4	5,7	C–O ^[70]
F 1s	685,0	-	0,5	LiF ^[68]
F 1s	688,8	-	2,1	C–F ^[71]
Na 1s	1071,8	1,8	-	

Tabelle B.2: Quantitative XPS-Analyse der 15 mg Borax Elektrode vor und nach dem Zyklieren.

C Curriculum Vitae

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

C.0.1 Zeitschriften

1. I. Bezza, V. Trouillet, A. Fiedler, M. Bruns, S. Indris, H. Ehrenberg, I. Saadoune, *Electrochim. Acta* **2017**, *252*, 446-452.
2. A. Léon, A. Fiedler, M. Blum, A. Benkert, F. Meyer, W. Yang, M. Bär, F. Scheiba, H. Ehrenberg, L. Weinhardt, C. Heske, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 5460-5466.
3. S. Permien, S. Indris, G. Neubüser, A. Fiedler, L. Kienle, S. Zander, S. Doyle, B. Richter, W. Bensch, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16929-16938.
4. A. Fiedler, A. Vogt, L. Pfaffmann, V. Trouillet, J. Breukelgen, R. Koppe, C. Barner-Kowollik, H. Ehrenberg, F. Scheiba, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 66307-66310.
5. S. Oswald, D. Mikhailova, F. Scheiba, P. Reichel, A. Fiedler, H. Ehrenberg, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *400*, 691-696.
6. E. Ahmed, A. Isaeva, A. Fiedler, M. Haft, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6847-6852.

C.0.2 Posterbeiträge

1. A. Fiedler, M. Yavuz, F. Scheiba, H. Ehrenberg. In operando X ray Total Scattering Experiments on Li Oxygen Batteries. *DGK 2017*, Karlsruhe.
2. A. Fiedler, A. Vogt, L. Pfaffmann, V. Trouillet, J. Breukelgen, R. Koppe, C. Barner Kowollik, F. Scheiba, H. Ehrenberg. Lithium Air Battery Cathode Modification via an Unconventional Thermal Method Employing Borax. *EST 2015*, Karlsruhe.
3. A. Fiedler, F. Scheiba, H. Ehrenberg. The influence of different carbon surfaces on the electroreduction of oxygen in different electrolytes. *Lithium Battery Discussions 2014*, Arcachon.
4. A. Fiedler, F. Scheiba, H. Ehrenberg. The influence of different carbon surfaces on the electroreduction of oxygen in different electrolytes. *ENMAT 2013*, Karlsruhe.

D Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, meinen Dank aussprechen.

Vor allem gilt mein Dank gilt Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Betreuung und das Ermöglichen dieser Promotion am Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme (IAM-ESS).

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Rolf Schuster für ihr Interesse an meiner Arbeit.

Einen ebenso großen und herzlichen Dank möchte ich Dr. Frieder Scheiba aussprechen, für die zahlreichen Diskussionen. Ganz besonderer Dank für das sehr angenehme Arbeitsklima und seine Geduld bei der Erstellung dieser Arbeit.

Ich möchte weiterhin Herrn Lukas Pfaffmann und Frau Vanessa Trouillet für die Durchführung von XPS-Untersuchungen und REM-Untersuchungen, sowie die Hilfe bei deren Auswertung danken.

Weiterhin möchte ich Frau Dr. Martina Hofmann für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Ein besonderer Dank gilt Lisa Dieckmann für die Hilfe beim Erstellen der Explosionszeichnungen. Ebenso danke ich Herrn Dr. Murat Yavuz und Frau Heike Stöffler für die Hilfe bei der Durchführung der Synchrotron Experimente.

Meinen (zum Teil ehemaligen) Kollegen Christoph Dräger, Dominique Moock, Florian Sigel, Dr. Sylvio Indris möchte ich für die vielen konstruktiven Gespräche und Hilfsbereitschaft danken.

Nicht zu letzt möchte ich den Mitarbeitern des IAM-ESS für ihre Unterstützung danken.

Ein besondere Dank geht an meine Familie, die mich auf meinem Weg durch das Studium und die Promotion immer unterstütze. Vor allem meinen kürzlich verstorbenen Großvater, der mich auf meinem Lebensweg immer förderte.