

**Kohlenstoff Xerogele als Kathodenmaterial für die
aprotische Lithium/Sauerstoff Batterie -
Einfluss der Porenstruktur auf die physikalischen
und elektrochemischen Eigenschaften**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie)

der Universität Bremen

genehmigte Dissertation von

Ingo Bardenhagen

geboren in Bremen

Bremen, 02.12.2015

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2011 bis März 2015 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Marcus Bäumer am Institut für Angewandte und Physikalische Chemie der Universität Bremen durchgeführt.

1. Gutachter Prof. Dr. Marcus Bäumer

2. Gutachter Prof. Dr.-Ing. Matthias Busse

Datum des Kolloquiums 17.11.2015

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Ingo Bardenhagen, dass ich die vorliegende Doktorarbeit mit dem Titel „*Kohlenstoff Xerogele als Kathodenmaterial für die aprotische Lithium/Sauerstoff Batterie - Einfluss der Porenstruktur auf die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften*“ selbstständig verfasst und geschrieben habe und außer den angegebenen Quellen keine weiteren Hilfsmittel verwendet habe.

Ebenfalls erkläre ich hiermit, dass es sich bei den von mir abgegebenen Arbeiten um drei identische Exemplare handelt.

Bremen, 02.12.2015

Danksagung

Mein Dank gilt zunächst **Prof. Dr. Marcus Bäumer** für die Bereitschaft, meine Promotion zu betreuen und die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, in der ich mich trotz meines häufigen Pendelns zwischen Oldenburg und Bremen immer als vollständiges Mitglied gefühlt habe.

Prof. Dr. Matthias Busse danke ich für die Möglichkeit meine Promotion am Fraunhofer IFAM durchzuführen und für die Bereitschaft diese Arbeit zu begutachten.

Ein großer Dank geht an **Dr. Arne Wittstock** und **Dr. Daniela Fenske** für die direkte und dauerhafte Betreuung dieser Arbeit. Ohne euch hätte ich den roten Faden während meiner Arbeit sehr leicht verlieren können. Besonders euer unermüdlicher Einsatz beim Durcharbeiten meiner Manuskripte hat mir geholfen, bessere Artikel schreiben zu können.

Für den tieferen wissenschaftlichen Einblick in die in dieser Arbeit angewendeten Methoden und die Diskussion über die Ergebnisse möchte ich mich bei **Dr. Olga Yezerska**, **Dr. Mandus Fenske** und **Dr. Wolfgang Dreher** bedanken. Letzterem danke ich zusätzlich für die Bereitschaft als Prüfungsmitglied meiner Disputation zur Verfügung zu stehen.

Allen Mitarbeitern der **AG Bäumer** und der **OE 190 des Fraunhofer IFAM** danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den regen Austausch über wissenschaftliche und extracurriculare Angelegenheiten. Besonders hervorheben möchte ich **Dr. Matthias Augustin** und **Dr. Eva Morsbach**, die mir in meiner Promotionszeit stets zur Seite standen.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie und Schwiegerfamilie für den Zuspruch und die Geduld bedanken, die ihr mir entgegengebracht habt. Ohne eure aufmunternden Worte hätte ich oft den Mut verloren. Dies gilt insbesondere für dich, **Jenny**, denn deine bedingungslose Liebe war und ist mein Anker und meine Motivation zum Verfassen dieser Arbeit. Danke, dass du da bist!

Liste der Publikationen

Diese Dissertation wurde auf Basis folgender Veröffentlichungen angefertigt:

1. I. Bardenhagen, W. Dreher, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, "Fluid distribution and pore wettability of monolithic carbon xerogels measured by ^1H NMR relaxation", *Carbon*, **2014**, 68 (0) 542–552.
2. I. Bardenhagen, O. Yezerska, M. Augustin, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, "In situ investigation of pore clogging during discharge of a Li/O_2 battery by electrochemical impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources*, **2015**, 278 (0) 255–264.
3. I. Bardenhagen, M. Fenske, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, "Distribution of Discharge Products Inside of the Lithium/Oxygen Battery Cathode", *Journal of Power Sources*, **accepted for publication**.

Die aufgeführten Publikationen sind im Rahmen der Kooperation und Zusammenarbeiten mit Kollegen von der Universität Bremen und dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM entstanden. Bei allen drei Publikationen lagen die Planung, Durchführung und Ergebnisinterpretation der Experimente sowie das Verfassen des Manuskripts in meiner Verantwortung. Nicht selbst angefertigte Messungen in den Publikationen werden im Folgenden dargestellt

- In Publikation 1 wurden die Raman Messungen von Sonja Lepper (Fraunhofer IFAM) durchgeführt.
- Die Aufnahme der Stickstoffadsorptionsisothermen und der REM-Bilder in Publikation 1 und 2 erfolgte von der Abteilung „Materialographie und Analytik“ des Fraunhofer IFAM.
- Die Messung des Röntgendiffraktogramms in Publikation 2 wurde von Matthias Augustin (Universität Oldenburg & Fraunhofer IFAM) durchgeführt
- XPS Messungen in Publikation 3 wurden von Jonas Aniol (Fraunhofer IFAM) durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgte mit Hilfe von Dr. Mandus Fenske (Fraunhofer IFAM) und Dr. Andreas Schaefer (Universität Bremen).

Zusammenfassung

Die aprotische Lithium/Sauerstoff Batterie ist aufgrund der hohen theoretischen Energiedichte von 3.505 Whkg^{-1} in den Fokus der Forschung für Batterien der nächsten Generation geraten. Eine der großen Herausforderungen bei dem Aufbau dieser Batterie ist die Herstellung von Kathoden, die neben der Reduktion und Oxidation des Sauerstoffes auch dessen An- und Abtransport ermöglichen müssen. Dafür werden sogenannte Gasdiffusionselektroden (GDE) eingesetzt, die aus einer Gasdiffusionsschicht (GDL) und einer porösen Aktivschicht (AL) bestehen. Die Morphologie der AL ist dabei von entscheidender Bedeutung, da die enthaltenen Poren das bei der Entladung entstehende feste und elektrisch isolierende Li_2O_2 aufnehmen müssen. Ein vielversprechendes Material für die AL sind Kohlenstoff Xerogele. Sie werden mittels einer Sol-Gel Reaktion zwischen Resorcin und Formaldehyd hergestellt, bei der durch Änderung der Syntheseparameter definierte Porenstrukturen im Nanometermaßstab entstehen.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Porenstruktur der GDE auf die Entladereaktion der Lithium/Sauerstoff Batterie zu untersuchen. Dafür wurden zunächst geeignete Kohlenstoff Xerogele synthetisiert und deren Porenstruktur mittels Gassorption untersucht. Die Proben mit den kleinsten bzw. größten Porendurchmessern im Mesoporenbereich wurden im Folgenden auf ihre grundlegenden Benetzungseigenschaften untersucht. Mittels Kernspinresonanz (NMR) war es möglich, die Verteilung von Lösungsmitteln innerhalb der Poren zu messen. Es zeigt sich, dass große Mesoporen auch bei geringer Füllung mit Lösungsmitteln eine große fest/flüssig Kontaktfläche ausbilden und somit gut als Aktivmaterial geeignet sind.

Um die Kohlenstoff Xerogele als Aktivmaterial in einer GDE zu untersuchen, wurden diese direkt innerhalb eines Kohlenstoffaserpapiers synthetisiert. Die dadurch erhaltenen binderfreien monolithischen GDE wurden im Lithium/Sauerstoff System entladen und die Ablagerung des Li_2O_2 untersucht. Elektrochemische Impedanz Messungen während der Entladung zeigten, dass die Porenverstopfung und die damit einhergehende gehemmte Sauerstoffversorgung die limitierenden Faktoren für diese Art von Kathoden sind. Sichtbar war dieses auch bei der Untersuchung der Verteilung des Entladeproduktes mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Es zeigte sich, dass sich die Entladeprodukte vor allem an den Randgebieten der Aktivschicht bilden und dadurch das Porenvolumen innerhalb der Aktivschicht praktisch ungenutzt bleibt.

English Abstract

The aprotic Lithium-oxygen battery has been focused as research field for next generation batteries because of their high theoretical energy density of about $3,505 \text{ Whkg}^{-1}$. One of the big challenges for successfully creating such type of battery is the preparation of a cathode which is able to reduce and oxidize oxygen as well as to supply molecular oxygen into the cell. Consequently gas diffusion electrodes (GDE) are used containing a gas diffusion layer (GDL) and a highly porous active layer (AL). The morphology of the latter is of major concern as it needs to store the insulating Li_2O_2 which is formed during discharge. Promising types of material for this layer are carbon xerogels which are synthesized by a sol-gel reaction between resorcinol and formaldehyde. By adjusting the synthesis parameter a well-defined pore structure with pores in the nanometer scale can be formed.

In this work the influence of the pore structure of the GDE on the discharge reaction has been investigated. Therefore, carbon xerogels with different pore sizes were synthesized and analyzed by nitrogen adsorption. The samples with the highest and lowest mesopore size have been chosen to investigate the wetting behavior of solvents on the pore walls. Nuclear magnetic resonance (NMR) measurements were conducted to resolve the liquid phase inside of the porous structure. It has been shown that the distribution is highly dependent on the pore size. Consequently, the carbon xerogels with the best wetting behavior were used for investigations inside of the lithium/oxygen cell.

To use the carbon xerogels as active material in the GDE they were directly synthesized in a carbon fiber paper. The resulting ready-to-use and binder-free cathodes were discharged in the lithium/oxygen system and the deposition of discharge products was investigated. Electrochemical impedance measurements were conducted to observe the changes at the cathode during discharge revealing that the charge transfer between the carbon surface and the oxygen stays nearly constant. On the other hand it was also found that the pore clogging with discharge product and consequently the hindered oxygen diffusion are the limiting processes in this type of GDE. To further prove this thesis XPS measurements of the discharge electrode were made showing that the discharge products preferentially form at the edges of the active layer. This leads to a poor filling of the pore volume in the bulk of the GDE limiting the capacity of the whole cell.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Liste der Publikationen	IV
Zusammenfassung	V
English Abstract.....	VI
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Motivation	1
2 Kohlenstoff Xerogele.....	5
2.1. Organische Sol-Gel Reaktion.....	6
2.2. Charakterisierung der Porenstruktur mittels Gassorption	8
2.3. Elektrodenherstellung	9
2.4. Synthese und Charakterisierung	10
2.4.1. Monolithische Kohlenstoff Xerogele.....	10
2.4.2. Kohlenstoff Xerogel GDE.....	11
2.4.3. Thermische Analyse	12
2.4.4. Stickstoffadsorption	15
3 Benetzung der Porenwände.....	17
3.1. Messaufbau	19
3.2. NMR-Tomographie.....	20
3.3. NMR-Relaxometrie.....	22
3.4. Fazit.....	27
4 Einfluss von Mesoporen auf die Entladereaktion der Li/O ₂ Batterie.....	28
4.1. Aufbau der Messzelle.....	29
4.2. Prozesse während der Entladung	31
4.3. Änderung der Prozesse	32
4.4. Fazit.....	36

5	Ablagerung der Entladeprodukte.....	37
5.1.	Durchführung der XPS Messungen.....	38
5.2.	Einfluss der hochenergetischen Argon-Ionen.....	39
5.3.	Tiefenprofil der Xerogel GDE	41
5.4.	XPS Messungen am Querschnitt	44
5.5.	XPS Messungen an der Sauerstoffseite.....	44
6	Zusammenfassung und Ausblick	49
7	Literaturverzeichnis.....	52
	Curriculum Vitae	59
	Anhang A.....	62
	Anhang B - Publikationen	63

Abkürzungsverzeichnis

AL	Aktivschicht
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
CE	Gegenelektrode
CPE	„Constant phase element“
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionsschicht
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarotspektroskopie
LITFSI	Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid
MS	Massenspektrometrie
NEP	N-Ethyl-2-pyrrolidon
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
PVdF	Polyvinylidenfluorid
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEI	„Solid electrolyte interface“
SHE	Standard Wasserstoffelektrode
SL	Oberflächenschicht
TEGDME	Triethylenglycoldimethylether
UTE	„Ultra-short echo time“ Sequenz
WE	Arbeitselektrode
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
ZTE	„Zero echo time“ Sequenz

1 Motivation

Der Bedarf an neuen Energiespeichern ist sowohl von mobilen als auch stationären Anwendungen getrieben. Zum einen müssen schwankende Energieerträge aus regenerativen Quellen mit einem guten Wirkungsgrad gespeichert werden und zum anderen erfordert die zunehmende Anzahl und Komplexität von mobilen elektronischen Geräten Batterien mit immer höheren Energiedichten. Besonders die Anwendung in der Elektromobilität bedarf Batterien, die durch ihre hohe Kapazität Reichweiten erlauben, die in dem Bereich von denen normaler Verbrennungsmotoren liegt. Eine entscheidende Rolle spielen hierbei Lithium-Batterien, die aufgrund der sehr geringen Masse von metallischem Lithium spezifische Kapazitäten von 3860 Ahkg^{-1} erreichen könnten. Des Weiteren ist Lithium das unedelste bekannte Metall mit einem Standardpotential von $E^0 = -3,04 \text{ V vs. SHE}$ und ermöglicht durch die hohen Zellspannungen auch hohe Energiedichten. Das Problem bei der Verwendung von metallischem Lithium in einer Batterie ist die hohe chemische Reaktivität die beispielsweise zur Bildung von Wasserstoff bei Wasserkontakt führt. Zusätzlich muss auch ein Elektrolyt gewählt werden, der bei den hohen Zellspannungen stabil bleibt.

Die Realisierung einer wieder aufladbaren Lithium-Batterie gelang erst durch das Ersetzen von metallischem Lithium durch eine Graphit-Interkalationselektrode, die in den 1970er Jahren erstmals von J.O. Besenhard beschrieben wurde [1, 2]. Hierbei werden Lithium-Ionen mit der Oxidationsstufe 0 in einem Graphitgitter gespeichert. Die spezifische Kapazität dieser Elektroden erreicht mit 370 Ahkg^{-1} nur etwa 10 % des Lithiummetalls. Nichtsdestotrotz ließen sich zusammen mit den 1979 von J. Goodenough beschriebenen Metalloxidkathoden [3] erstmals Lithium-Ionen-Batterien aufbauen. Diese waren schließlich 1991 kommerziell erhältlich und mit einer Energiedichte von 120 Whkg^{-1} besser als alle anderen verfügbaren Batterietypen. Seitdem wird diese Art der Lithium-Batterie stetig weiter entwickelt, wobei vor allem neuartige Elektrodenmaterialien für höhere Energiedichten sorgen sollen. Die maximale Energiedichte einer solchen Batterie ist jedoch aufgrund der niedrigen Kapazität der Kathoden limitiert (387 Whkg^{-1}) [4] und wird den steigenden Bedarf in der Zukunft nicht beliebig decken können. Daher ist die Forschung an alternativen Batteriesystemen mit höheren Energiedichten notwendig.

Die Batterie mit der höchsten theoretischen Energiedichte von 3.505 Whkg^{-1} ist die aprotische Lithium/Sauerstoff Batterie. Hier wird bei der Entladereaktion

molekularer Sauerstoff zum Superoxid reduziert, das zusammen mit den Lithium-Ionen zu festem Lithiumperoxid Li_2O_2 reagiert. Bei der Aufladung wird der Sauerstoff dann wieder oxidiert und molekular an die Umgebung abgegeben [4–7]. Sowohl die Reduktion als auch die Oxidation des Sauerstoffs finden an der Kathode statt, die neben der Bereitstellung von elektrisch leitendem Material entsprechend auch den Sauerstoffzufluss ermöglichen muss. Hierzu werden Gasdiffusionselektroden (GDE) verwendet, wie schematisch in Abb. 1 dargestellt ist.

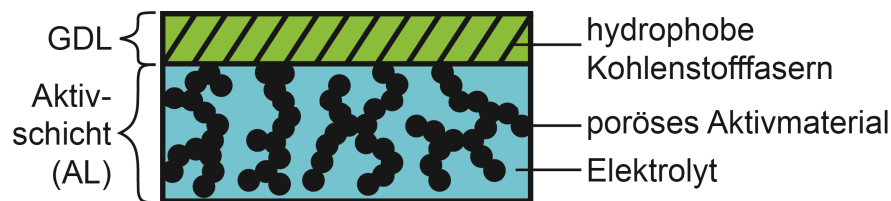


Abb. 1 – Schema einer Gasdiffusionselektrode (GDE)

Sie bestehen zumeist aus zwei Teilen, einer hydrophoben Gasdiffusionsschicht (GDL) und einer Schicht Aktivmaterial (AL). Die GDL verhindert das Auslaufen des Elektrolyts und ermöglicht einen homogenen Gastransport in die Kathode. In der AL, die standardmäßig mit Elektrolyt geflutet ist und zumeist aus hochporösen Materialien besteht, findet die Reduktion und die Oxidation des Sauerstoffs statt. Damit eine solche GDE für die Verwendung in dem Li/O_2 -System in Frage kommt, muss die Aktivschicht mehrere Anforderungen erfüllen. Sie muss

- 1) möglichst gut leitfähig sein, um einen guten Elektronentransport zu gewährleisten,
- 2) ein geringes Eigengewicht haben, um die spezifische Kapazität der Batterie nicht zu stark zu verringern,
- 3) eine große spezifische Oberfläche besitzen, die als Reaktionsfläche für die Sauerstoffreduktion zur Verfügung steht
- 4) einen guten Sauerstofftransport zur Reaktionsfläche und dessen Abtransport bei der Ladung ermöglichen
- 5) und ein großes Porenvolumen bereitstellen, in dem sich das während der Entladung entstehende feste Li_2O_2 ablagern kann [8–10].

Unter diesen Voraussetzungen kommen vor allem graphitische Kohlenstoffmaterialien in Frage. Sie sind leicht, weisen mit 10^4 - 10^5 Sm^{-1} eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit auf [11] und sind kommerziell mit verschiedener Porosität erhältlich. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere

Mesoporen, also Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 und 50 nm, eine ideale Mischung aus spezifischer Oberfläche und Porenvolumen ermöglichen [12–18]. Kohlenstoffmaterialien mit Porengrößen in diesem Bereich werden zumeist durch Pyrolyse von pflanzlichen oder petrochemischen Stoffen gewonnen. Die Porosität dieser Materialien hängt entsprechend von deren vorheriger chemischer Struktur ab und lässt sich nicht ohne weiteres ändern. Gut kontrollierbare Porosität bieten dagegen Kohlenstoff Aero- und Xerogele, die sich über organische Sol-Gel Synthesen herstellen lassen. R.W. Pekala hat 1989 als erster eine solche Synthese unter Verwendung von Resorcin ($C_6H_6O_2$) und Formaldehyd (CH_2O) beschrieben [19]. Die beiden Reaktanten bilden in einer Kondensationsreaktion eine poröse dreidimensionale Struktur aus, die sich über Variation der Synthesebedingungen einstellen lässt und bei der anschließenden Pyrolyse größtenteils erhalten bleibt [11, 20–22]. Hierbei wird das gebildete organische sp^3 -Netzwerk durch Abspaltung von organischen Gruppen und Wasserstoff in einen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff überführt. Die Verwendbarkeit von Aero- und Xerogelen als Aktivmaterial in der Kathode der Li/O_2 -Batterie wurde bereits erfolgreich untersucht [13, 14, 23–25]. Entsprechend bieten diese Materialien ein gutes Modell, um den Einfluss der Porosität auf die Batterie weiter zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird untersucht, welchen Einfluss die in den Kohlenstoff Xerogelen entstehenden Mesoporen auf ein solches Batteriesystem haben. Die große spezifische Oberfläche dieser Poren sollte eine lange und gleichmäßige Sauerstoffreduktion gewährleisten. Das Volumen innerhalb der Poren bietet zusätzlich ausreichend Platz, um das entstehende Li_2O_2 zu lagern. Der Nachteil von Poren mit Durchmessern im unteren Nanometerbereich liegt in der eingeschränkten Diffusion. Der Transport des gelösten Sauerstoffs ist mit Werten von 10^{-6} - $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ in aprotischen Lösungsmitteln [26, 27] bereits sehr gering und wird durch die eingeschränkte Bewegung innerhalb der Mesoporen noch weiter reduziert. Während der Entladung kann sich daher abhängig vom Entladestrom ein Konzentrationsgradient ausbilden, der eine gleichmäßige Bildung von Li_2O_2 verhindert. Zusätzlich kann diese ungleichmäßige Ablagerung auch zur Verstopfung der Poreneingänge führen, wodurch die Sauerstoffzufuhr in die Poren komplett unterbunden wird.

Eine Überlegung zur Verbesserung der Sauerstoffversorgung der Batterie ist es, die GDE nicht komplett mit Elektrolyt zu füllen, sondern nur einen dünnen Elektrolytfilm auf dem Kohlenstoff zu generieren [28]. Hierbei muss trotz partieller Füllung möglichst die gesamte Oberfläche der Poren mit Elektrolyt bedeckt bleiben. Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von unterschiedlichen Porennetzwerken wird in Kapitel 3 dieser Arbeit auf die NMR-Tomographie und -Relaxometrie zurückgegriffen. Die Verwendung von Lösungsmitteln mit unterschiedlichen polaren Eigenschaften gibt dabei Einblicke in die Interaktion

zwischen Flüssigkeit und Porenoberfläche. Aus den Ergebnissen lässt sich schließlich ein Xerogel auswählen, dessen Porennetzwerk eine gute Interaktion aufweist. Dieses Xerogel wurde daraufhin als Aktivmaterial in einer Li/O₂-Zelle getestet. Aufgrund der Verwendung von metallischem Lithium als Anode und des sehr reaktiven Sauerstoffs in der Zelle ist zu diesem Zeitpunkt noch kein komplett stabiles Batteriesystem beschrieben worden [29–31]. Um die Einflüsse der Degradation der Zelle zu minimieren, wurde die Untersuchung der Xerogel GDE in dieser Arbeit daher auf die erste Entladung beschränkt. Die dabei ablaufenden Prozesse werden in Kapitel 4 beschrieben. Hier ist es durch die Einführung einer Referenzelektrode in das Batteriesystem gelungen mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) ein physikalisches Modell für die Entladereaktionen zu erstellen. Es zeigt sich, dass die Verstopfung der Mesoporen mit Li₂O₂ während der Entladung der limitierende Prozess für die Reaktion ist. Entsprechend wurde die Ablagerung des Entladeprodukts innerhalb der Aktivschicht der GDE in Kapitel 5 mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die Aufnahme von Tiefenprofilen und die Messung des Elektrodenquerschnitts ermöglichen hierbei eine Beschreibung des Einflusses der Sauerstoffdiffusion und der Bewegung der Lithium-Ionen auf die Kapazität der GDE.

2 Kohlenstoff Xerogele

In diesem Kapitel wird die Herstellung von Kohlenstoff Xerogelen und deren Charakterisierung beschrieben, wie sie für die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde. Kohlenstoff Aero- und Xerogele werden durch Pyrolyse eines organischen Gels hergestellt. Letzteres entsteht durch die Sol-Gel Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd. Die so hergestellten Kohlenstoffmaterialien weisen aufgrund ihrer nanoporösen Struktur extrem große Oberflächen von bis zu $1100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf [32]. Im Gegensatz zu den Aerogelen, die über einen überkritischen Trocknungsschritt hergestellt werden, entstehen Xerogele durch Trocknung unter Normalbedingungen. Eine Zusammenfassung der einzelnen Reaktionsschritte ist schematisch in Abb. 2 gezeigt.

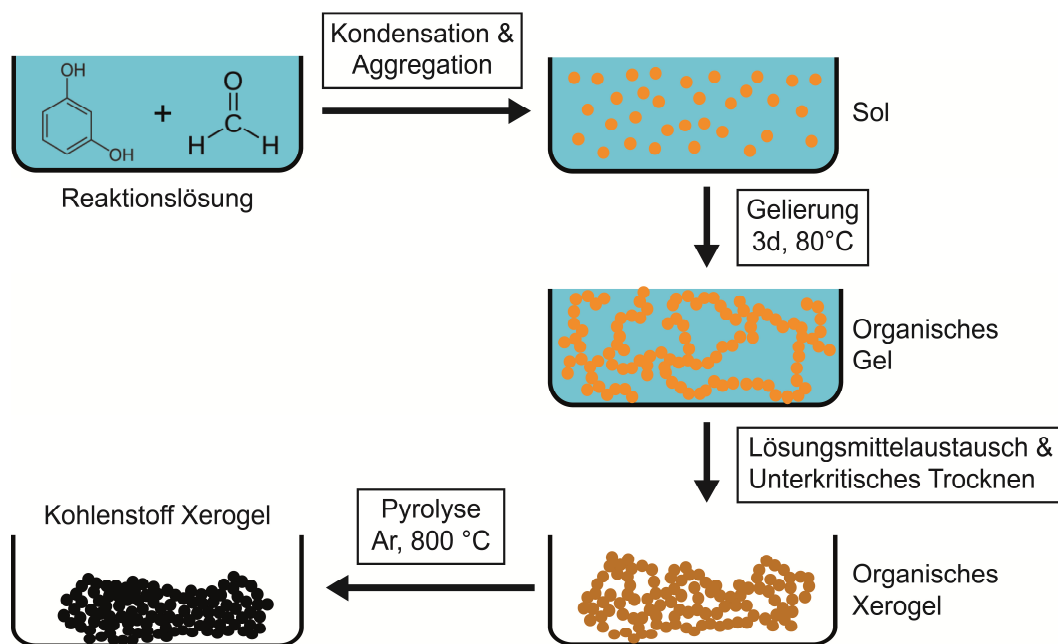


Abb. 2 – Schema des Syntheseweges der Kohlenstoff Xerogele. Das Reaktionsgemisch aus Resorcin und Formaldehyd bildet durch Kondensations- und Aggregationsreaktionen das Sol aus, welches sich unter Wärmeeinwirkung untereinander vernetzt und ein organisches Gel ausbildet. Das in den Poren vorhandene Lösungsmittel wird im nächsten Schritt durch Aceton ausgetauscht und danach unterkritisch getrocknet. Das erhaltene trockene Xerogel wird im letzten Schritt durch eine Pyrolyse unter Argon Atmosphäre bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in das Kohlenstoff Xerogel überführt.

2.1 Organische Sol-Gel Reaktion

Die Oberflächenspannung des Lösungsmittels sorgt in diesem Fall dafür, dass die Poren beim Verdunsten schrumpfen [21]. Entscheidend ist, dass trotz Schrumpfens gleichmäßig poröse Gele mit hohen spezifischen Oberflächen um $600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ erhalten werden [33]. Zusätzlich weisen die erhaltenen Xerogele eine höhere Dichte auf, was sich positiv auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials auswirkt [34]. Insgesamt sind Kohlenstoff Xerogele ein Material mit hoher spezifischer Oberfläche, gut kontrollierbarer Porengröße sowie hoher elektrischer Leitfähigkeit und stellen somit ein optimales Elektrodenmaterial dar. Entsprechend wurden in dieser Arbeit nur Kohlenstoff Xerogele synthetisiert, um ihre Eignung als Aktivmaterial in der Li/O₂ Batterie zu untersuchen.

2.1. Organische Sol-Gel Reaktion

Die grundlegende Reaktion zur Ausbildung des Sols, die basisch katalysierte Polykondensation von Resorcin mit Formaldehyd in einer wässrigen Lösung, ist in Abb. 3 dargestellt.

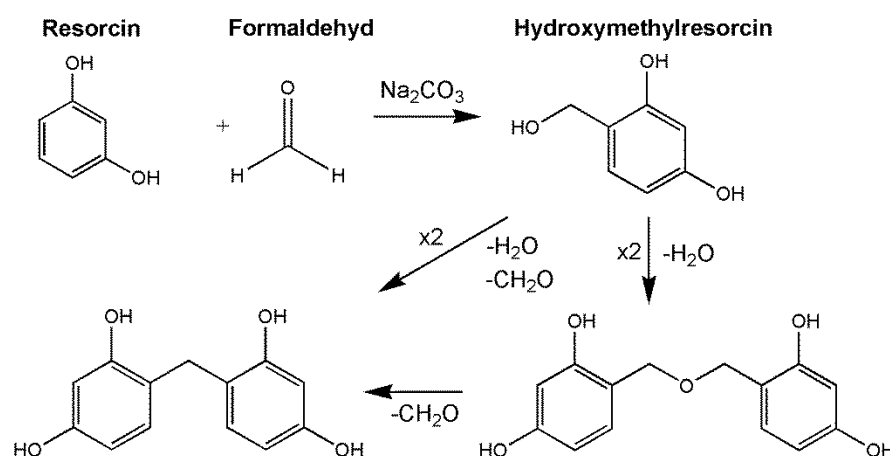


Abb. 3 – Reaktionsschema der Polymerisation von Resorcin und Formaldehyd.

Das leicht saure Resorcin gibt ein Proton ab, wobei die negative Ladung aufgrund des -I-Effekts der Sauerstoffsubstituenten in ortho-Stellung zu diesen stabilisiert wird. An diese Position des Benzolrings wird im Folgenden Formaldehyd elektrophil addiert und bildet so das eigentliche Monomer für die Polymerisation, das Hydroxymethylresorcin. Diese Monomere reagieren untereinander unter Wasserabscheidung zu Methylene- bzw. Methyleneether-verbundenen Dimeren. Beide können erneut mit Formaldehyd reagieren und wachsen zu den Primärpartikeln des späteren Gels. Die Anzahl und die Größe dieser Partikel werden über mehrere Parameter gesteuert. Das Verhältnis zwischen den beiden Edukten ist entscheidend für die Struktur der Partikel. Wird

2.1 Organische Sol-Gel Reaktion

Resorcin bei der Reaktion im Überschuss zugegeben, entsteht die so genannte „Novolak-Struktur“ aus zweidimensional verbundenen Monomeren [35]. Hierbei bildet sich kein Sol aus, sondern ein Phenoplast. Zur Herstellung des Sols wird daher Formaldehyd im Überschuss verwendet, wobei sich die dreidimensional verknüpfte „Resol-Struktur“ in den Partikeln ausbildet. Die Menge an eingesetztem Katalysator wird in Form des Verhältnisses von Resorcin zum Katalysator R/C angegeben, wobei

$$R/C = \frac{n_{\text{Resorcin}}}{n_{\text{Kat}}} \quad (2.1)$$

ist. Als Katalysator wird hier Natriumcarbonat eingesetzt, aber auch sauer katalysierte Synthesen unter Verwendung von Essigsäure erzeugen stabile Gele [36, 37]. Je größer R/C umso weniger Sol-Partikel bilden sich in der Lösung und umso größer werden diese. Durch leichtes Erhitzen ändert sich die bevorzugte Reaktion von dem Primärpartikelwachstum hin zur Gelierung. Hierbei polymerisieren die gebildeten Partikel untereinander und bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus, in dem die Poren noch mit Lösungsmittel gefüllt sind. Die eingesetzte Lösungsmittelmenge entscheidet über die Porengröße in dem fertigen Gel. Gesteuert wird sie über das Massenverhältnis M , das die Masse an Edukten zu der Gesamtmasse der Reaktionslösung angibt.

$$M = \frac{m_{\text{Resorcin}} + m_{\text{Formaldehyd}}}{m_{\text{Resorcin}} + m_{\text{Formaldehyd}} + m_{\text{Kat}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

Hierbei ist zu beachten, dass größere Poren in dem Lösungsmittel gefüllten Gel auch die Stabilität des Netzwerks verringern können. Entscheidend hierfür ist die Trocknung der Gele. Die Oberflächenspannung des Lösungsmittels in den Poren lässt die Poren beim Verdunsten schrumpfen oder, bei größeren Poren, komplett einbrechen. Entsprechend wird bei der Herstellung von Xerogelen das Wasser in den Poren zunächst mehrfach durch Aceton ausgetauscht, das eine deutlich geringere Oberflächenspannung aufweist. Dadurch wird das Schrumpfen der Gele während des Trocknens minimiert. Die getrockneten organischen Gele werden im letzten Schritt in einem Röhrenofen im Argon-Strom pyrolysiert. Hierbei erfolgt die Umwandlung von dem organischen sp^3 -hybridisierten Gel zum sp^2 Kohlenstoff. Die Benzolringe aus dem Resorcin bilden die Grundlage für graphitische Mikrokristallite, die sich in den Porenwänden unter gleichzeitiger Ausbildung von Zwischenräumen im Mikroporenbereich (kleiner als 2 nm) ausbilden. Im fertigen Kohlenstoff Xerogel sind daher sowohl Mikro- als auch Mesoporen vorhanden.

2.2. Charakterisierung der Porenstruktur mittels Gassorption

Die Porenstruktur von offenporigen mikro- und mesoporösen Materialien wird mittels Stickstoffsorption gemessen [20, 38]. Bei dieser Methode wird in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Probengefäß samt Probe schrittweise Stickstoff dosiert. Der Unterschied zwischen dem erwarteten und dem gemessenen Druck entsteht durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Anlagerung und Ablösung von Stickstoffteilchen an der Substratoberfläche. Gemessen wird zunächst die stufenweise Erhöhung des Drucks, wobei eine Adsorptionsschicht auf der Festkörperoberfläche so lange wächst, bis der Sättigungsdampfdruck p_0 erreicht wird (Adsorptionsisotherme). Die Messung der Desorptionsisotherme erfolgt direkt im Anschluss, wobei stufenweise Stickstoff entfernt wird. Bei mesoporösen Materialien tritt eine Hysterese zwischen beiden Isothermen aufgrund der Kapillarkondensation in den Mesoporen auf. Dieser Effekt lässt sich darauf zurückführen, dass das Kondensat in den Poren bei Verringerung des Partialdruckes wegen der Oberflächenspannung zunächst einen Meniskus an der Flüssig/Gas Grenzfläche ausbildet und somit das adsorbierte Volumen zunächst nur leicht abfällt. Ab einem gewissen Partialdruck p/p_0 , der entsprechend der Kelvin-Gleichung

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r_M}, \quad (2.3)$$

wobei σ die Oberflächenspannung, V_m das molare Volumen des kondensierten Adsorptivs und r_M der Radius des Meniskus der Flüssigkeit in der Pore ist, verdunstet das Kondensat wieder. Ab diesem Punkt sind die beiden Isothermen wieder identisch. Durch die Auswertung der gemessenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen können dabei sowohl die spezifische Oberfläche des Materials als auch die Porengröße und das Porenvolumen bestimmt werden. Dafür können die Isothermen in drei Druckbereiche aufgeteilt werden:

- I. $0 \leq p_0 \leq 0,3$ – Ausbildung der Stickstoff Monolage
- II. $0,3 \leq p_0 \leq 0,6$ – Mehrschichtadsorption
- III. $0,6 \leq p_0 \leq 1,0$ – Porenkondensation

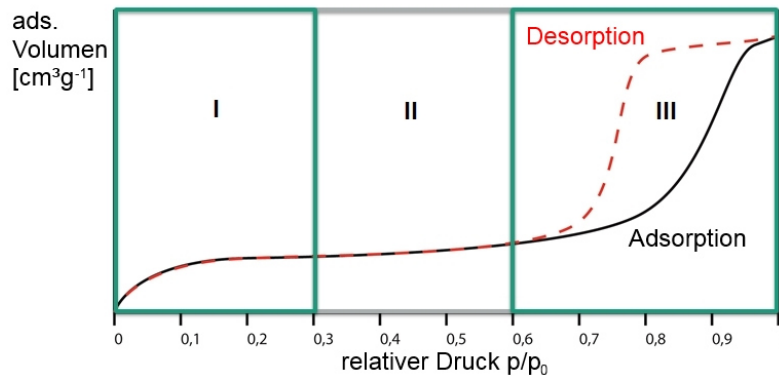


Abb. 4 – Schematische Darstellung des Verlaufes der Stickstoffisothermen mesoporöser Materialien.

Aus Bereich I wird nach dem BET-Modell, benannt nach den Erfindern Brunauer, Emmet und Teller, die spezifische Oberfläche S des Substrats bestimmt [39]. In diesem Bereich bildet sich zunächst eine Monolage von Stickstoff auf dem Substrat aus und sorgt für die so genannte Monolagen- bzw. Mikroporenschulter in der Isotherme. Die Menge an adsorbiertem Gas in diesem Druckbereich hängt stark von den Mikroporen (< 2 nm) in dem Substrat ab, da diese durch die Adsorption einer Monolage schon nahezu komplett gefüllt sind. Dieser Umstand ermöglicht die Berechnung des Anteils der Mikroporen an der Gesamtoberfläche S . In Bereich II kommt es zur Mehrschichtadsorption von Stickstoff auf dem Substrat. Aufgrund des dynamischen Gleichgewichts zwischen adsorbiertem und desorbiertem Stickstoff steigt die Isotherme in diesem Bereich nur leicht an. Erst in Bereich III erhöht sich das adsorbierte Volumen wieder. Ausgehend von der Kelvin-Gleichung (2.3) haben Barrett, Joyner und Halenda 1951 [40] einen Algorithmus entwickelt, um aus der Desorptionsisothermen die Porengrößenverteilung zu berechnen (BJH-Methode).

2.3. Elektrodenherstellung

Die klassische Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDE) für die Lithium/Sauerstoff Batterie erfolgt entweder über das Beschichten eines Kohlenstoffpapiers [41–43] oder eines Metallgitters [44–46] mit einer Paste bestehend aus Kohlenstoffpulver, einem fluorhaltigem Binder und einem Lösungsmittel, zumeist N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP). Diese Pasten werden zunächst in mehreren Mischschritten homogenisiert und danach wahlweise mit einem Raket als dünne Schicht aufgetragen, in das Metallgitter gepresst oder aufgesprüht. Beim Trocknen bildet sich eine gleichmäßige Schicht, die durch den Binder zusammengehalten wird. Die Voraussetzung zur Herstellung einer homogenen Aktivschicht ist hierbei unter

anderem ein möglichst feinkörniges Kohlenstoffpulver. Bei der Synthese der Kohlenstoff Xerogele entsteht hingegen ein fester Monolith, der sich nur mit großem mechanischen Aufwand zerkleinern lässt. Die feinsten hierbei erhaltenen Partikel haben einen Durchmesser von wenigen Mikrometern und sind somit immer noch deutlich größer als kommerziell erhältliche Kohlenstoffpulver. Eine Herstellung reproduzierbarer GDE aus einer Paste gestaltet sich daher mit den Kohlenstoff Xerogelen als sehr schwierig.

Eine Alternative bietet die von Lytle *et al.* [47–49] beschriebene Methode der Herstellung monolithischer Xerogele innerhalb von Kohlenstoffpapieren. Letztere werden zurzeit vor allem in Brennstoffzellen eingesetzt, in denen beim Betrieb entstehendes Wasser aus der Zelle hinausgeleitet werden muss [50]. Entsprechend ist die Oberfläche der Kohlenstofffasern in den kommerziellen Papieren zunächst hydrophob und muss mittels Sauerstoffplasma angeätzt werden. Die durch den Ätzprozeß verursachte Änderung der Oberflächenenergie ermöglicht dann eine vollständige Benetzung mit dem bei der Xerogel Synthese eingesetzten Sol.

2.4. Synthese und Charakterisierung

2.4.1. Monolithische Kohlenstoff Xerogele

Bei der Synthese der Kohlenstoff Xerogele in dieser Arbeit wurden systematisch das Verhältnis von Resorcin zum Katalysator R/C und die Massenverhältnisse M variiert. Dazu wurde zunächst das Resorcin (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) in der Formaldehydlösung (Sigma-Aldrich, 37 % in Wasser, stabilisiert durch 10–15 % Methanol) im molaren Verhältnis von 1:2 unter mildem Rühren gelöst, um eine Gasentwicklung zu vermeiden. Danach wurde die benötigte Menge an entionisiertem Wasser zur Einstellung des Massenverhältnisses M hinzu gegeben. Nach weiteren 5 Minuten Rühren wurde der Katalysator in Form einer 10%igen wässrigen Natriumcarbonatlösung (Natriumcarbonat-decahydrat, Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$) der Reaktionslösung hinzugefügt. Die homogenen leicht gelb gefärbten Lösungen wurden zum Gelieren in verschließbare Gläser gefüllt, um das Verdunsten von Wasser und Formaldehyd während der Gelierung zu minimieren. Die verschlossenen Gläser wurden für 3 Tage bei 80 °C in einem Trockenschrank belassen um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten. Das überschüssige Wasser nach der Gelierung wurde zunächst entfernt und das Gel mit Aceton überschichtet. Der Austausch des Lösungsmittels in den Poren des Gels erfolgte über sieben Tage, wobei das entstehende Lösungsmittelgemisch, aus Wasser und Aceton, auf dem Gel täglich gegen frisches Aceton ausgetauscht wurde. Die Trocknung des Gels erfolgte zunächst für einen Tag bei Raumtemperatur und im Anschluss für 7 Tage bei 50 °C.

2.4.2 Kohlenstoff Xerogel GDE

Die Pyrolyse des organischen Gels erfolgte in einem Quarzglasreaktor innerhalb eines Röhrenofens bei einem Argon-Fluss von 50 Lh^{-1} . Vor dem Heizen wurde der Reaktor zusammen mit dem Gel eine halbe Stunde lang mit Argon gespült, um Reste von Sauerstoff aus dem Reaktor zu entfernen. Um restliches Lösungsmittel aus dem Gel zu lösen, wurde die Probe zunächst innerhalb von 30 Minuten auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und diese Temperatur für eine weitere halbe Stunde gehalten. Danach wurde die Temperatur mit 10 Kmin^{-1} auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht und für 1 Stunde gehalten [41]. Die darauf folgende selbstständige Abkühlung des Ofens auf Raumtemperatur erfolgte ebenfalls bei Argon-Fluss. Raster-elektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen von der Oberfläche zwei so erhaltener Xerogele sind in Abb. 5 gezeigt, wobei der mittlere Porendurchmesser 7 nm (Abb. 5.a) bzw. 22 nm (Abb. 5.b) beträgt.

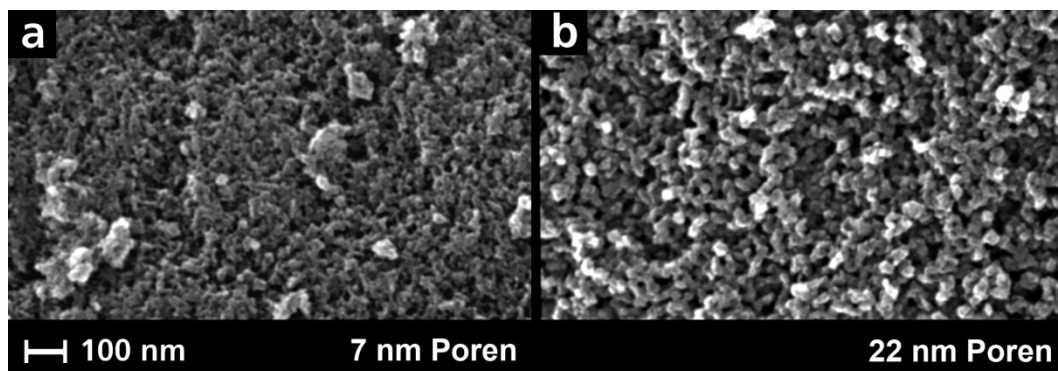


Abb. 5 – REM Aufnahmen von der Oberfläche von Kohlenstoff Xerogelen mit einem mittleren Porendurchmesser von a) 7 nm und b) 22 nm .

2.4.2. Kohlenstoff Xerogel GDE

Um Elektroden herzustellen, wird kommerziell erhältliches Kohlenstoffpapier (TorayTM Paper TP-060, $190 \mu\text{m}$) zunächst in einer Plasmakammer (Oxford Instruments, PlasmalabSystem100) 5 Minuten bei 50 W mit Sauerstoffplasma behandelt. Aus dem hydrophilen Papier werden danach runde Stücke mit einem Durchmesser von 10 mm ausgestanzt und mit dem vorbereiteten Sol in einem Exsikkator mittels Unterdruck befüllt. Damit das Sol während der Gelierung nicht aus dem Kohlenstoffpapier herausfließt und das Lösungsmittel nicht verdunstet, werden die Stücke zwischen zwei Objektträger gepresst und mit Gewebeklebeband eingewickelt. Die fertig gelierten Elektroden werden danach, wie oben für die monolithischen Xerogele beschrieben, pyrolysiert. Schematisch ist der komplette Syntheseweg in Abb. 6 dargestellt.

2.4.3 Thermische Analyse

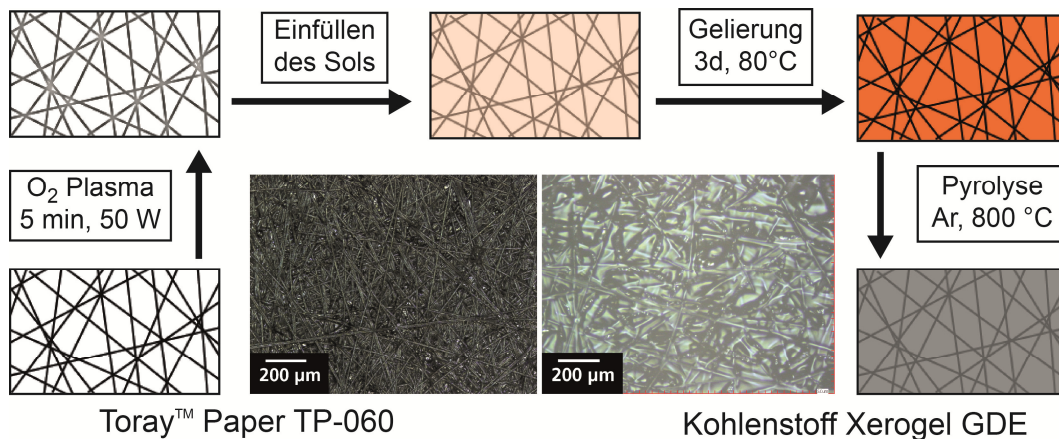


Abb. 6 – Schema zur Herstellung der monolithischen Kohlenstoff Xerogel GDE. In der Mitte der Abbildung sind 10fach vergrößerte Lichtmikroskopaufnahmen vom Toray™ Paper vor und nach der kompletten Behandlung dargestellt.

2.4.3. Thermische Analyse

Die schrittweise Umwandlung des organischen Gels zum Kohlenstoff wurde thermogravimetrisch mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA) untersucht, wobei die Zersetzungsprodukte im Abgas mittels Infrarotspektroskopie (IR) und Massenspektrometrie (MS) bestimmt wurden. Die DTA-Messung ist in Abb. 7 gezeigt. Insgesamt ist ein Massenverlust von 42,3 % zu beobachten, der sich entsprechend der Peaks in der DTA-Kurve in drei Gebiete aufteilen lässt. In jedem Gebiet lassen sich spezifische Zerfallsprodukte nachweisen, wobei in allen Bereichen zusätzlich CO₂ detektiert werden kann.

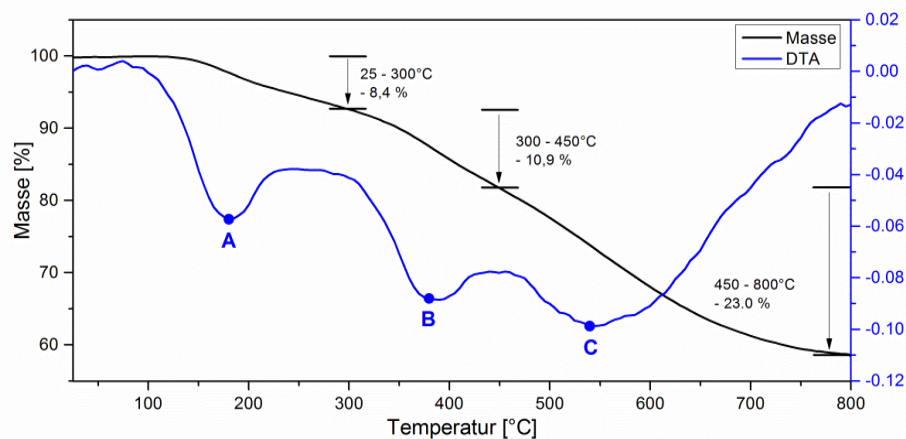


Abb. 7 – DTA-Messung des organischen Gels unter Argon.

2.4.3 Thermische Analyse

Die Analyse der Zersetzungsprodukte aus dem ersten Bereich zwischen 25 und 300 °C sind in Abb. 8 gezeigt. In dem IR Spektrum an Punkt **A** (Abb. 8.a) dominieren die Schwingungen von Aceton, das nach dem Trocknen noch in den Poren verblieben ist. Sichtbar sind die C=O Streckschwingung bei 1745 cm⁻¹ und die CH₂ Deformationsschwingungen bei 1365 cm⁻¹ und 1217 cm⁻¹.

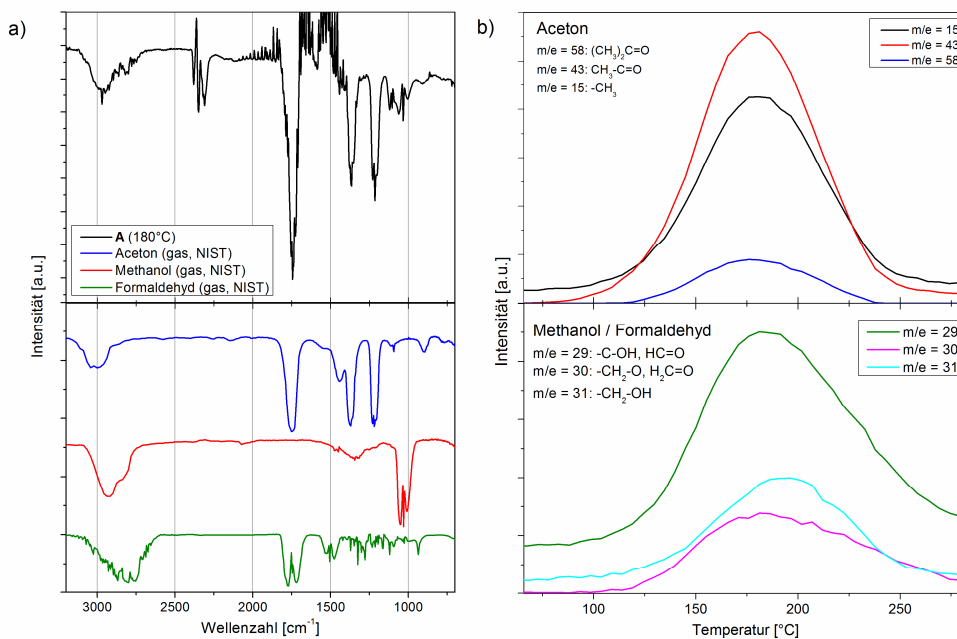


Abb. 8 – Analyse der Zersetzungsprodukte im Temperaturbereich von 25 bis 300 °C. a) IR Spektren am Punkt **A** aus Abb. 7, b) Intensitätsänderung relevanter Massen in dem gewählten Temperaturbereich.

Ein Anstieg der charakteristischen Massen ($m/e = 58, 43, 15$) des Acetons werden auch im Massenspektrometer detektiert (Abb. 8.b). Zusätzlich zeigen sich in diesem Temperaturbereich mit $m/e = 31, 30, 29$ auch die Massen von Methanol bzw. Formaldehyd, die auf einen Abbau der Methyletherbrücken in dem organischen Netzwerk hindeuten. Im IR Spektrum ist eine entsprechende C-O Streckschwingung bei 1032 cm⁻¹ sichtbar. Die C=O Streckschwingungen des Formaldehyds werden allerdings größtenteils vom Aceton überlagert. Das Signal des ebenfalls in diesem Temperaturbereich entstehenden CO₂ bei 2370 cm⁻¹ ist aufgrund der Hintergrundmessung stark verrauscht. Im zweiten Temperaturbereich von 300 bis 450 °C entsteht es dagegen ausschließlich und die C=O Streckschwingung ist im IR Spektrum sichtbar (Abb. 9.a).

2.4.3 Thermische Analyse

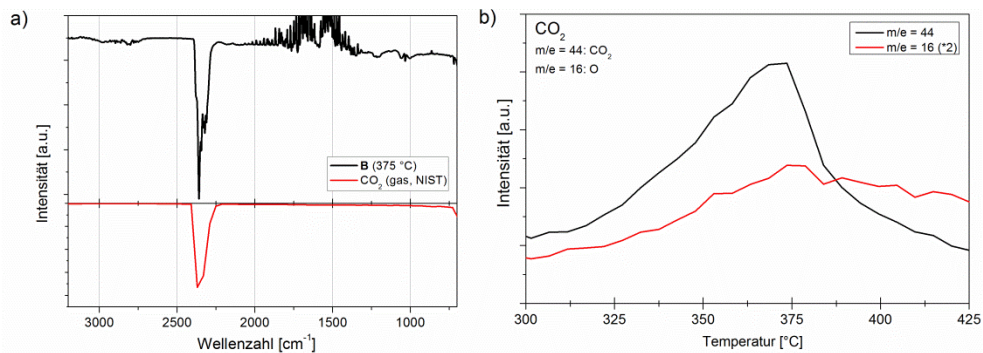


Abb. 9 – Analyse der Zersetzungsprodukte im Temperaturbereich von 300 bis 450 °C. a) IR Spektren am Punkt **B** aus Abb. 7, b) Intensitätsänderung relevanter Massen in dem gewählten Temperaturbereich.

Entsprechend werden in diesem Temperaturbereich vor allem die organischen Sauerstoffverbindungen (-C-O) aus dem Netzwerk entfernt. Die Analyse des dritten Abschnitts der Pyrolyse zwischen 450 und 800 °C ist in Abb. 10 gezeigt.

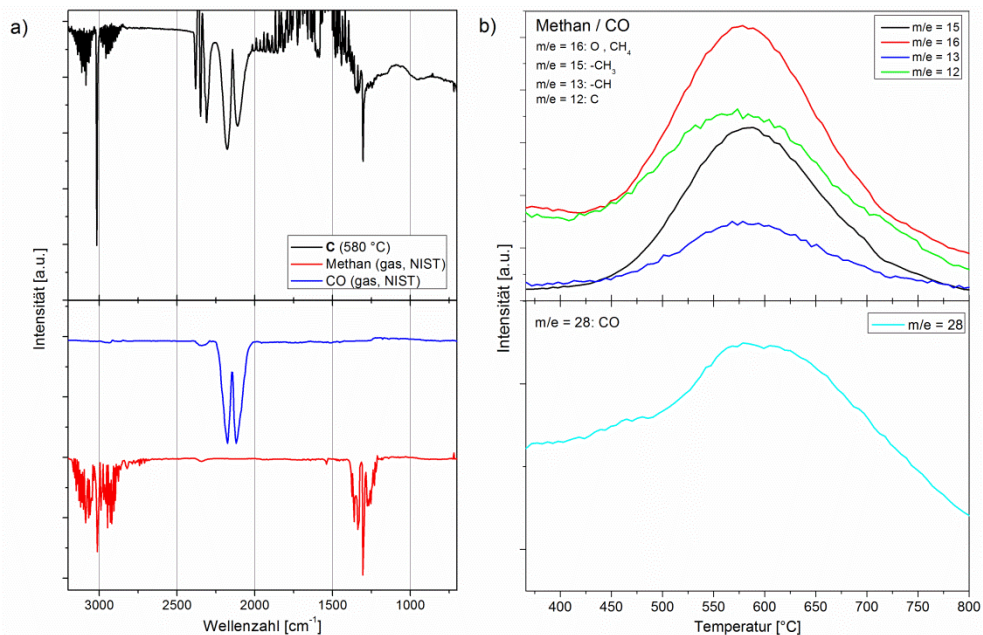


Abb. 10 – Analyse der Zersetzungsprodukte im Temperaturbereich von 450 bis 800 °C. a) IR Spektren am Punkt **C** aus Abb. 7, b) Intensitätsänderung relevanter Massen in dem gewählten Temperaturbereich.

In dem IR Spektrum (Abb. 10.a) zeigen sich CO (Streckschwingung bei 2178 cm⁻¹ und 2110 cm⁻¹) und Methan (CH₃ Deformationsschwingungen bei 1304 cm⁻¹ und CH Streckschwingungen zwischen 2850 und 3200 cm⁻¹). Die entsprechenden Massenfragmente, 28, 16, 15, 13 und 12, sind in Abb. 10.b

dargestellt. In diesem Temperaturbereich werden also zum einen restliche Sauerstofffunktionalitäten aus dem organischen Gitter entfernt, wobei der Gehalt so gering ist, dass neben dem CO_2 auch CO entsteht. Zum anderen werden die organischen C-H Bindungen gelöst. In diesem Temperaturbereich findet die Umwandlung des organischen sp^3 -hybridisierten Netzwerks zum sp^2 Kohlenstoff statt.

2.4.4. Stickstoffadsorption

Aufgrund des Schrumpfens der Xerogele während der unterkritischen Trocknung ist das Einstellen der Porengrößen schwieriger als bei den überkritisch getrockneten Aerogelen. Eine Übersicht der Poreneigenschaften bei Änderung des Massenverhältnisses M und des R/C-Verhältnisses ist in Abb. 11 dargestellt. Eine Steigerung des Massenverhältnisses von 15 % auf 55 % bei einem konstanten R/C Verhältnis von 750 (Abb. 11.a) verringert im Durchschnitt die mittlere Porengröße d_{Pore} , das Mesoporenvolumen V_{meso} und die spezifische Oberfläche S_{BET} (BET Oberfläche). Die in S_{BET} enthaltene Mikroporenoberfläche beträgt hier jeweils rund $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Bei niedrigen R/C Werten (Abb. 11.b) bilden sich dagegen Xerogele aus, deren spezifische Oberfläche großteils auf Mikroporen zurückzuführen ist. Sie weisen ein deutlich geringeres Mesoporenvolumen bei Poren mit einem mittleren Durchmesser von nur 4 nm auf. Ab einem R/C Verhältnis von 500 sind die spezifischen Oberflächen wieder vergleichbar mit denen aus Abb. 11.a. Hier erhöhen sich nun der mittlere Porendurchmesser und das –volumen bei steigendem R/C-Verhältnis.

Wie Abb. 11 zeigt weisen die stabilen und von der Porenstruktur vergleichbaren Xerogele Porendurchmesser zwischen 7 und 22 nm auf. Im Folgenden wurden diese Extrema gewählt, um Unterschiede im Benetzungsverhalten darzustellen. Synthetisiert wurden diese bei einem R/C-Verhältnis von 1500, wobei das Massenverhältnisses zwischen 30 % und 55 % variiert wurde, um 22 nm bzw. 7 nm große Poren zu erhalten. Eine Tabelle aller durchgeführten Ansätze zusammen mit den Stickstoffsorptionsdaten ist in Anhang A zusammengefasst.

2.4.4 Stickstoffadsorption

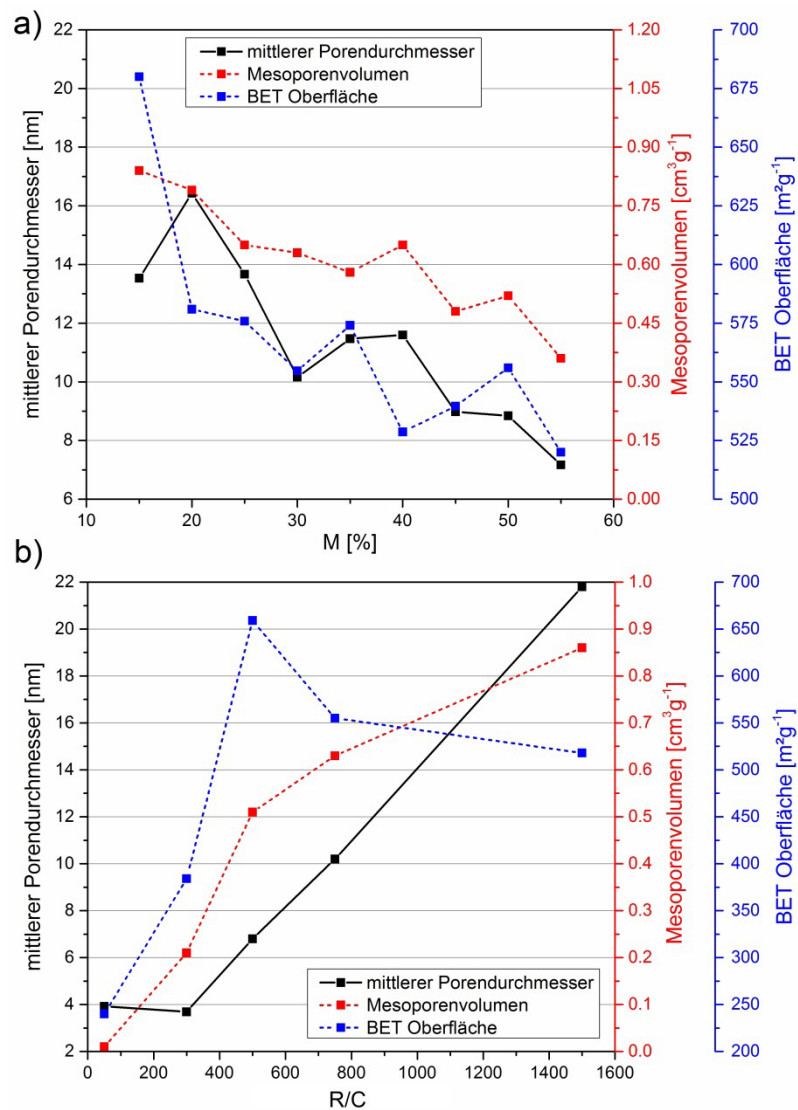


Abb. 11 – Veränderung der mittleren Porendurchmesser, des Mesoporenvolumens und der BET Oberfläche in Abhängigkeit a) des Massenverhältnisses M bei $R/C=750$ und b) des R/C -Verhältnisses bei $M=30\%$.

3 Benetzung der Porenwände

Von entscheidender Bedeutung ist die Benetzung der Aktivmaterialien in der GDE mit dem Lösungsmittel bzw. Elektrolyten. Sie hängt maßgeblich von den Oberflächenenergien bzw. -spannungen beider Komponenten ab. Je ähnlicher diese sind, umso besser benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche des Kohlenstoffs. Im Falle der Li/O₂-Batterie ist neben der Kontaktfläche zwischen dem Kohlenstoffmaterial und dem Elektrolyten in einer GDE auch die Geschwindigkeit von großer Bedeutung, mit der Sauerstoff zu dieser Kontaktfläche gelangen kann. Diese wird zum einen von dem Diffusionsmedium bestimmt und zum anderen von dem Ausmaß der Gas/Flüssig Grenzfläche. Die Diffusion von gelöstem molekularem Sauerstoff in organischen Lösungsmitteln ist mit Werten zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ relativ gering im Vergleich zur Diffusion in der Gasphase ($1,76 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [26, 51]. Entsprechend verbessern kurze Diffusionswege durch den Elektrolyten, also dünne Elektrolytfilme auf der Kohlenstoffoberfläche, die Reaktion. Dies hat zusätzlich den Vorteil, dass die Gas/Flüssig Grenzfläche größer wird und der Sauerstoff schneller nachgeliefert werden kann.

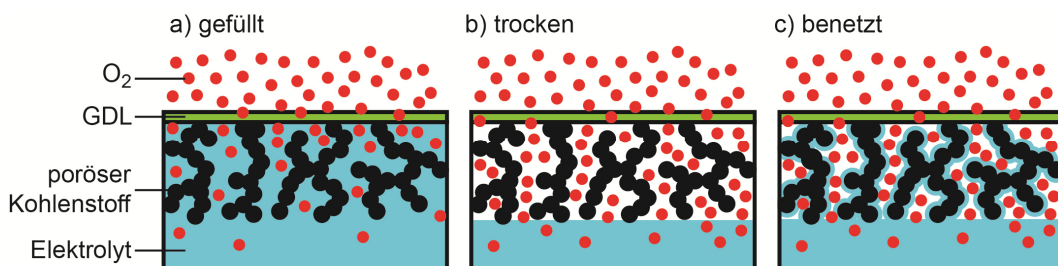


Abb. 12 – Grenzfälle der Elektrodenbenetzung einer GDE: a) Komplet gefüllte, b) trockene und c) benetzte GDE.

Die drei Grenzfälle der Elektrodenbenetzung, die auf diesen Überlegungen beruhen, sind in Abb. 12 schematisch dargestellt [28]. Komplet mit Elektrolyt gefüllte GDE, wie sie in Abb. 12.a gezeigt sind, stellen die zurzeit vorwiegend eingesetzten dar. Sie bieten eine große Flüssig/Fest Grenzfläche, leiden aber unter einer schnellen Verarmung an Sauerstoff, da dieser über die kleine Gas/Flüssig Phasengrenze nur langsam nachgeliefert wird. Im Falle einer trockenen GDE (Abb. 12.b), bei der der Elektrolyt die Porenwände überhaupt nicht benetzt, kann der Sauerstoff dagegen schnell durch die Poren diffundieren,

wobei die Reaktionsfläche jedoch sehr gering ist. Idealerweise benetzt der Elektrolyt lediglich das Aktivmaterial und lässt dabei Gaskanäle frei, durch die der Sauerstoff schnell nachgeliefert werden kann (Abb. 12.c). Dadurch lassen sich die Vorteile beider Grenzfälle vereinen. Diese Art der GDE bietet sowohl eine große Fest/Flüssig als auch Flüssig/Gas Grenzfläche und ermöglicht eine gute Sauerstoffversorgung in der Aktivschicht.

Die Füllung und Verteilung des Elektrolyten in der Elektrode ist entsprechend wichtig zum Aufbau einer optimalen GDE. Messen lassen sich diese Eigenschaften zumeist nur indirekt, indem die aufgenommene Flüssigkeitsmenge gravimetrisch bestimmt wird. Hierbei wird jedoch keine Information über die tatsächliche Porenbenetzung und die Verteilung des Elektrolyten in der GDE erhalten. Das Benetzungsverhalten von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen wird klassischerweise durch eine Kontaktwinkelmessung bestimmt. Hierbei wird jedoch nur die Oberflächenenergie des Feststoffes betrachtet, die nur teilweise Rückschlüsse auf das Verhalten der Flüssigkeit in der Porenstruktur übertragen lässt [52].

Elegante und zerstörungsfreie Methoden, um Flüssigkeitsverteilungen in porösen Materialien zu messen, bieten die NMR-Tomographie und –Relaxometrie [53–61]. Diese Methoden werden zurzeit vor allem in der Geologie für die Messung der Benetzung von porösen Gesteinen benutzt. Die hier vorhandenen Poren im Mikrometerbereich lassen sich mit der NMR-Tomographie auflösen und geben eine visuelle Übersicht über die Flüssigkeitsverteilung in der Probe [62–64], wobei die Relaxometrie die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Porenwänden misst [58, 59]. Bei letzterer wird ausgenutzt, dass die longitudinale Relaxationszeit T_1 angeregter Protonen in der flüssigen Phase von der Porengröße abhängt. Durch dipolare Wechselwirkungen zwischen Protonen und fester Oberfläche relaxieren diese schneller. Das Maß an Wechselwirkung wird dabei von der sogenannten Oberflächenrelaxationsstärke ξ angegeben. Diese hängt von den an den Porenwänden vorhandenen funktionellen Gruppen und der Polarität der Flüssigkeit ab. Entsprechend ist sie ein direktes Maß für die Benetzung.

Die Anwendbarkeit dieser Methoden auf heterogene Porensysteme und Poren im Nanometermaßstab, wie sie in Kohlenstoff Xerogelen vorliegen, wurden noch nicht untersucht. Das liegt zum einen daran, dass die Auflösung der Tomographie nicht ausreicht, um einzelne Poren darzustellen, und zum anderen, dass die Anregung in nanometergroßen Poren so schnell abfällt, dass nur aufwendige „Ultra-short echo time“ (UTE) oder „Zero echo time“ (ZTE) Sequenzen überhaupt in der Lage sind ein Signal zu detektieren. Im Falle heterogener Porensysteme fällt die Anregung dazu auch entsprechend der Porengrößen unterschiedlich schnell ab. Für Relaxationsmessungen bedeutet dies, dass, anstelle des normalerweise zur Beschreibung des Abfalls der Magnetisierung

benutzen monoexponentiellen Modells, ein biexponentielles benutzt werden muss. Die Validität dieses mathematischen Modells muss dabei durch den Vergleich mit der Wirklichkeit gewährleistet sein [65].

Im Folgenden werden beide Methoden eingesetzt, um den Einfluss der Porengrößen auf die Benetzung der Xerogele mit verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Dabei wurde die Mesoporengröße der Xerogele bei der Synthese so eingestellt, dass sie entweder 7 nm oder 22 nm beträgt. Mit der NMR-Tomographie lassen sich nur komplett gefüllte Xerogele messen, während die NMR-Relaxometrie Aussagen über das Benetzungsverhalten partiell gefüllter Porenetzwerke liefert.

3.1. Messaufbau

Die Messungen wurden an einem 7 Tesla NMR-Tomographen (Biospec 70/20 USR, Bruker-Biospin, Ettlingen, Germany) ausgestattet mit einem BGA-12S2 Gradientenspulensystem (maximale Stärke 400 mTm^{-1} , Anstiegszeit $130 \mu\text{s}$) durchgeführt. Eine Quadratur-Volumenspule mit einem Innendurchmesser von 72 mm wurde zum Senden und zur Aufnahme örtlich aufgelöster Hochfrequenzpulse genutzt.

Alle Proben wurden in verschlossenen Teflonbechern gemessen, um einen Einfluss von Protonen im Probenbehälter zu vermeiden. Auch der Probenhalter, der sich während der Messung mit in der Hochfrequenzspule befand, ist komplett auf Teflon gefertigt worden. Ein Foto und eine schematische Darstellung des verwendeten Teflonbechers inklusive Lösungsmittel (hellblau) und monolithischen Kohlenstoff Xerogel (schwarz), wie er für die Tomographieexperimente verwendet wurde, ist in Abb. 13 gezeigt. Für die Relaxationsmessungen wurde das freie Lösungsmittel um den gefüllten Monolithen entfernt.

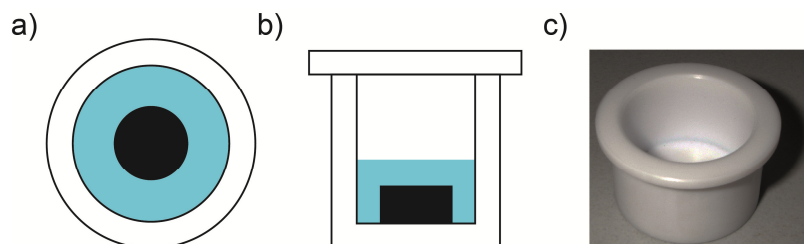


Abb. 13 – Schematische Darstellung des monolithischen Xerogels (schwarz) im Lösungsmittel (hellblau) des verwendeten Teflonbechers von a) oben und b) im Querschnitt. c) Foto des leeren Teflonbechers.

3.2. NMR-Tomographie

Zur Untersuchung der Benetzungseigenschaften der Kohlenstoff Xerogele wurden drei Lösungsmittel mit unterschiedlichen Polaritäten ausgewählt: Wasser (polar protisch), Dimethylsulfoxid (DMSO, polar aprotisch) und Hexamethyldisiloxan (HMDSO, unpolar aprotisch). Vor der Messung wurden die Xerogele mit siedendem Lösungsmittel gefüllt, um eine maximale Füllung der Porenstruktur zu erreichen. Der Vergleich zwischen dem mit der Stickstoffsorption erhaltenen maximalen Porenvolumen und der gravimetrischen Messung vor und nach dem Befüllen ermöglicht die Bestimmung des Füllgrades. Die Werte für die einzelnen Lösungsmittel sind in Tabelle 1 aufgelistet. Schon hier zeigt sich, dass die Porengröße der Xerogele einen entscheidenden Einfluss auf die Füllbarkeit hat. Xerogele mit 7 nm Poren erreichen bestenfalls nur eine Füllung von knapp 50 % (DMSO), während eine Vergrößerung der Poren auf 22 nm für eine nahezu komplette Porenfüllung mit den aprotischen Lösungsmitteln DMSO und HMDSO sorgt.

Tabelle 1 – Gravimetrisch bestimmter Füllgrad der monolithischen Kohlenstoff Xerogele.

mittlerer Porendurchmesser	Füllung H ₂ O [%]	Füllung DMSO [%]	Füllung HMDSO [%]
22 nm	82	97	96
7 nm	35	47	28

Die Ergebnisse der ZTE-Messungen der Xerogele ist in Abb. 14 anhand von rekonstruierten Querschnittsbildern (Abb. 14.a) und den geglätteten Intensitätsverteilungen (Abb. 14.b) von allen Lösungsmitteln gezeigt. Zu sehen ist jeweils das monolithische Xerogel umgeben von purem Lösungsmittel (vgl. Abb. 13.b).

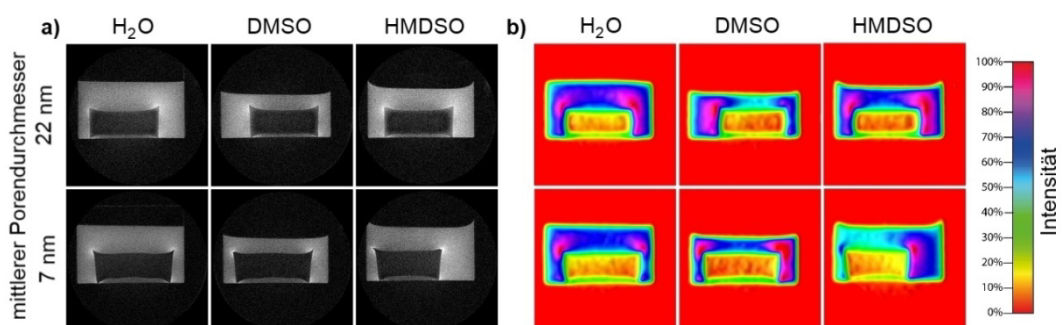


Abb. 14 – a) Rekonstruierte Querschnitt-Bilder der gefüllten Xerogele aus den ZTE Messungen, b) Geglättete Intensitätsverteilung der Querschnittsbilder.

3.2 NMR-Tomographie

Das freie Lösungsmittel verhindert zum einen Schwankungen im Füllgrad während der Messung und liefert zum anderen ein Referenzsignal für die Messung. Aufgrund des inhomogenen Magnetfelds an den Ecken der Probe bilden sich hier Intensitäts-Artefakte aus. Besonders gut lassen sich diese bei der geglätteten Intensitätsverteilung (Abb. 14.b) an den roten/violetten Bereichen in den Lösungsmittelregionen erkennen. Hier zeigt sich auch die Füllung innerhalb der Xerogele deutlich besser als in den rekonstruierten Aufnahmen (Abb. 14.a). Die Intensität der Signale der Lösungsmittel innerhalb der Monolithe liegt zwischen 10-15 %, wobei in diesem Fall 100 % den Randartefakten und 70 % dem freien Lösungsmittel entsprechen. Zur Berechnung der tatsächlichen Füllung der Xerogele wurden die Intensitäten innerhalb und außerhalb der Probe gemittelt und in Relation gesetzt. Die so erhaltenen Signalintensitäten innerhalb der monolithischen Xerogele sind in Abb. 15 in Form von blauen Balken dargestellt. Die roten Balken stellen das maximal zu erwartete Signal dar, das sich aus dem Produkt der gravimetrisch bestimmten Füllmenge (schwarz) und der Porosität der Proben ergibt.

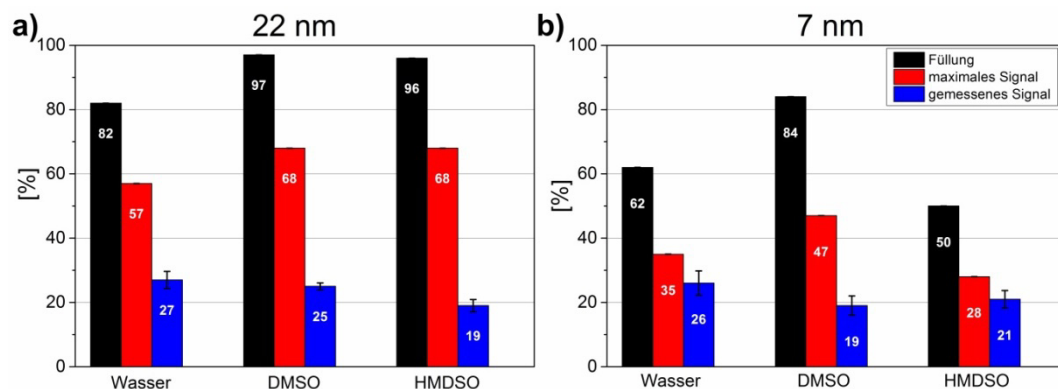


Abb. 15 – Vergleich zwischen den erwarteten Intensitäten (rot) innerhalb der Xerogele und der gemessenen Intensität (blau) in Proben mit a) 22 nm und b) 7 nm großen Mesoporen.

Entscheidend für die Benetzungseigenschaften ist nun der Unterschied zwischen dem maximalen und dem gemessenen Signal. Eine gute dipolare Interaktion zwischen Oberfläche und Lösungsmittel in den Poren lässt die angeregte Magnetisierung schneller abfallen und sorgt somit für ein geringeres Signal. Entsprechend zeigt ein großer Unterschied zwischen maximalem und gemessenem Signal eine gute Benetzung an, sofern auch der Füllgrad hoch ist. Bei den Xerogelen mit 22 nm Porendurchmesser (Abb. 15.a) ist das gemessene Signal für HMDSO am geringsten und zeigt damit parallel zur fast vollständigen Füllung eine sehr gute Benetzung der Porenwände. Die hohe Intensität des Wassers steht dagegen für eine schlechte Benetzung der inneren Porenwände. Dies gilt auch für die Kohlenstoff Xerogele mit 7 nm Poren (Abb. 15.b). Hier ist

die gemessene Intensität von Wasser und HMDSO nahezu identisch mit der maximal erwarteten. Beide Lösungsmittel scheinen trotz mehr als 50 vol% Füllung kaum mit den Porenwänden zu interagieren. Hier wird erneut deutlich, dass die Porengröße einen entscheidenden Einfluss auf die Benetzung hat, wobei größere Mesoporen eine bessere Benetzbarkeit bei allen Lösungsmitteln zeigen. Im Falle des DMSO sind hingegen auch bei kleineren Mesoporen gute Füllgrade (84 %) und ein niedriges gemessenes Protonensignal zu beobachten. Entsprechend scheinen polar aprotische Lösungsmitteln auch kleine Mesoporen relativ gut zu benetzen.

3.3. NMR-Relaxometrie

Um das Benetzungsverhalten in partiell gefüllten Kohlenstoff Xerogelen zuverlässig zu messen, ist der Fehler bei der Auswertung der Tomographiebilder zu groß. Hierzu wird auf die NMR-Relaxometrie zurückgegriffen. Die Messung der Proben mit unterschiedlichen Füllgraden ermöglicht eine Aussage über die Verteilung der Flüssigkeit innerhalb des Porennetzwerkes. Ausgangspunkt für die Messung ist die konstante „Bulk“-Relaxationszeit $T_{1,B}$ der Lösungsmittel, die angibt wie schnell die Protonenspins nach der Anregung mit einem hochfrequenten Puls in den Grundzustand zurückfallen. Bei eingeschränkter Molekülbewegung, wie etwa innerhalb von Poren, verringert sich diese aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen mit den Porenwänden [65–67]. Entscheidend ist hierfür die Größe der Poren, die durch das Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis S_0/V_0 angegeben werden kann. Wird die Flüssigkeitsschicht auf den Porenwänden mit abnehmender Füllung dünner, so ist unter Berücksichtigung des Austausches zwischen porenwandnahen und -fernen Lösungsmittelmolekülen auch ein linearer Verlauf der gemessenen Relaxationszeiten T_1 zu erwarten, die mit der Formel

$$\frac{1}{T_1} = \xi \cdot \frac{S_0}{V_0} \cdot \frac{1}{f^k} + \frac{1}{T_{1,B}} \quad (3.1)$$

beschrieben werden kann, wobei ξ die Oberflächenrelaxationsstärke und f der Füllgrad mit

$$f = \frac{V_{L\ddot{o}Mi}}{V_{0,micro} + V_{0,meso}} \quad (3.2)$$

ist, wobei $V_{L\ddot{o}Mi}$ für das Lösungsmittelvolumen in den Poren, $V_{0,micro}$ für das Mikroporenvolumen und $V_{0,meso}$ für das Mesoporenvolumen der Xerogele steht. Der Koeffizient k liegt zwischen 0 und 1 und wurde von Simina *et al.* [60] eingeführt. Er beschreibt die Abweichung vom linearen Verhalten ($k=1$) die

auftritt, wenn nicht die gesamte Oberfläche an dem Austauschprozess teilnimmt. Dieser Fall der inhomogenen Flüssigkeitsverteilung innerhalb der Poren ist in Abb. 16 schematisch dargestellt. Gezeigt ist eine dünne Flüssigkeitsschicht auf der gesamten Porenwand, die aber nur teilweise Kontakt zu dem restlichen Lösungsmittel in der Mitte der Poren hat. Nur der Teil der Oberflächenschicht, der direkt in Kontakt mit dem Lösungsmittel in den Poren steht trägt zur Reduktion der gemessenen Relaxationszeit bei. Je weniger Oberfläche an dem Austausch teilnimmt umso größer ist die gemessene Relaxationszeit T_1 und umso kleiner wird k .

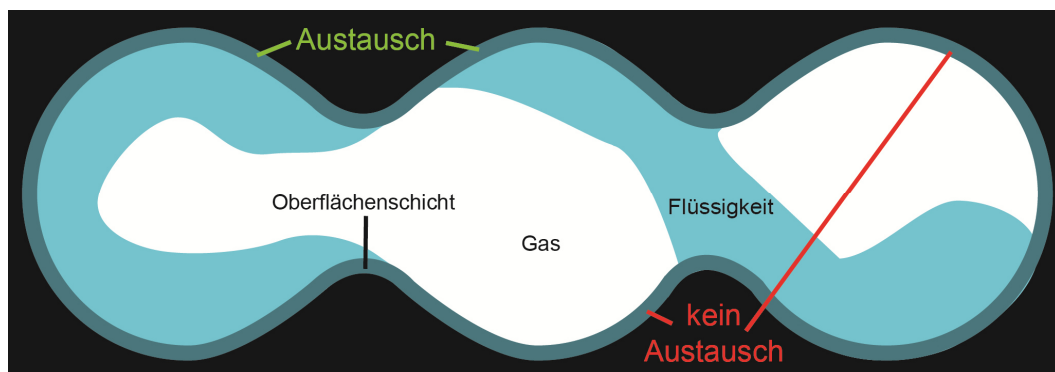


Abb. 16 – Schematische Darstellung inhomogener Flüssigkeitsverteilung innerhalb von Poren.

Ein weiteres Problem, das bei der Messung der Kohlenstoff Xerogele auftritt, ist, dass neben der Mesoporen auch Mikroporen vorhanden sind. Diese weisen mit Durchmessern kleiner 2 nm ein deutlich anderes S_0/V_0 Verhältnis und entsprechenden T_1 Wert auf. Können beide Porenregime separat beschrieben werden enthält die gemessene Relaxationskurve zwei exponentielle Terme. Es ist jedoch möglich, dass angeregte Protonen während der Relaxation durch normale Molekülbewegung zwischen den Poren austauschen. Dieser Vorgang wird als „Poren-Kupplung“ bezeichnet [66]. Die Rate ω_C , mit der der Wechsel zwischen zwei Porenregimen stattfindet, ist definiert als

$$\omega_C = D_s \cdot \frac{S_{pt}}{L \cdot V_0} \quad (3.3)$$

wobei D_s der Selbstdiffusionskoeffizient des Lösungsmittels, S_{pt} der Querschnitt des Porenhalbes zwischen den benachbarten Poren und L die Strecke zwischen zwei Porenmitten ist. Ob und wie stark der Austausch stattfindet, hängt somit sowohl von dem Lösungsmittel als auch dem Porennetzwerk an sich ab.

Untersucht wurden in den Relaxationsuntersuchungen nur Wasser und DMSO, da sich HMDSO aufgrund der unpolaren Eigenschaften nicht als Lösungsmittel

3.3 NMR-Relaxometrie

für Elektrolyten eignet. Gemessen wurde in diesem Fall ohne pures Lösungsmittel außerhalb der Proben, da dieses die Relaxationszeiten innerhalb des Xerogels überlagern und verdecken würde. Die Xerogele wurden nacheinander mit absteigenden Füllgrad f gemessen. Dabei wurde nach festgelegten Retentionszeiten T_R nach dem hochfrequenten Anregungspuls die Intensität der Protonenmagnetisierung detektiert und aufgetragen. Gezeigt sind die Magnetisierungskurven in Abb. 17. Die Anpassung erfolgte mit einem biexponentiellen Fit gegeben durch

$$I(T_R) = A_0 + A_1 \cdot (1 - e^{-T_R/T_{1,1}}) + A_2 \cdot (1 - e^{-T_R/T_{1,2}}), \quad (3.4)$$

wobei A_1 und A_2 die Amplituden beider Bereiche und $T_{1,1}$ und $T_{1,2}$ die dazugehörigen Relaxationszeiten sind.

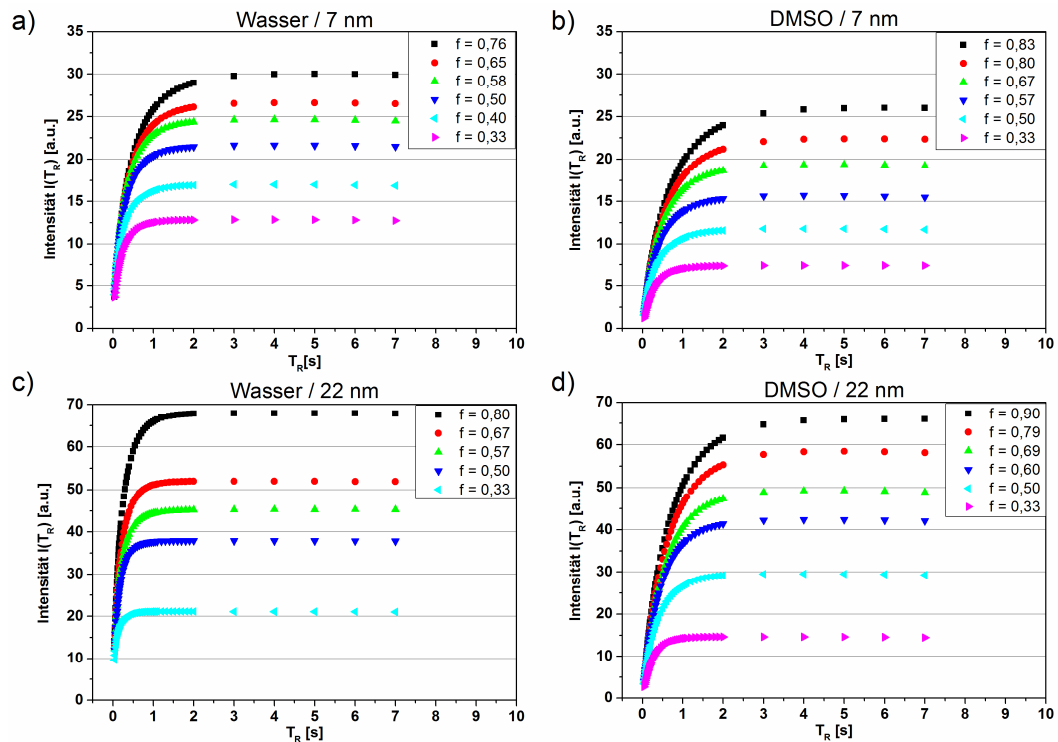


Abb. 17 – Intensität der Protonenmagnetisierung in Abhängigkeit von der Retentionszeit T_R für unterschiedliche Füllgrade f in Xerogelen mit einem mittleren Porendurchmesser von 7 nm gefüllt mit a) Wasser und b) DMSO bzw. 22 nm gefüllt mit c) Wasser oder d) DMSO.

Um eine physikalische Bedeutung der beiden Exponentialterme zu gewährleisten, müssen die Amplituden mit den Porenvolumina in den Porenregimen korrelieren. Die erhaltenen Werte für die Amplituden sind in

3.3 NMR-Relaxometrie

Abhängigkeit vom Füllgrad in Abb. 18 dargestellt. Im Falle der mit Wasser gefüllten Proben (Abb. 18.a/c) sind die Amplituden beider Exponentialterme nahezu identisch. Entsprechend ist die Kopplung zwischen den Mikro- und den Mesoporen hier so stark, dass beide nicht unabhängig voneinander gemessen werden können. Die mit DMSO gefüllten Proben weisen dagegen deutliche Unterschiede für beide Amplituden auf. Der lineare Verlauf der Amplituden bei Variation der Porenfüllung ermöglicht nun die Extrapolation der Amplituden bei einem Füllgrad von $f=1$. Das Verhältnis dieser Amplituden im Vergleich zu den mit Stickstoffadsorption bestimmten Porenvolumina ist in Tabelle 2 gezeigt. Die Werte stimmen sowohl bei den Proben mit 7 nm als auch mit 22 nm Porendurchmesser überein. Entsprechend ist die Kopplung zwischen den Porenregimen mit DMSO so klein, dass eine getrennte Benetzungsmessung möglich ist.

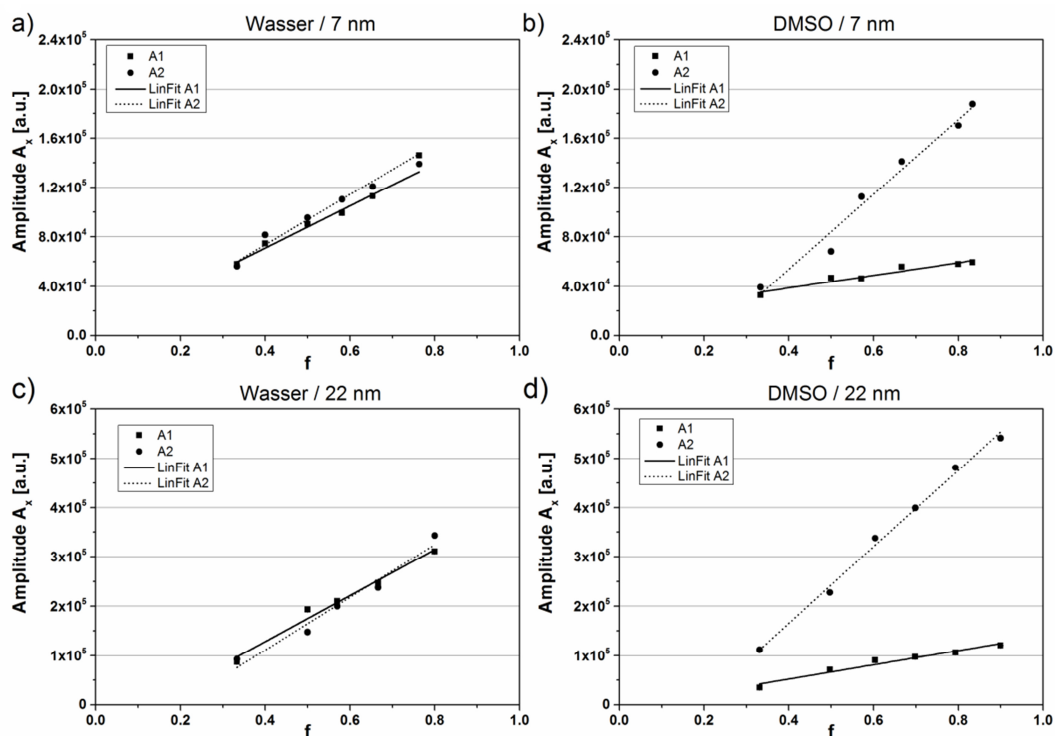


Abb. 18 – Amplituden der biexponentiellen Fits gegen den Füllgrad f in Xerogelen mit einem mittleren Porendurchmesser von 7 nm gefüllt mit a) Wasser und b) DMSO bzw. 22 nm gefüllt mit c) Wasser oder d) DMSO.

Laut Gleichung (3.3) kann der Unterschied in den gleichen Porennetzwerken nur noch von dem Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel abhängen. Bestimmt wurden diese direkt innerhalb des Tomographen mit NMR Diffusionsmessungen unter gleichen Bedingungen wie bei der Relaxationsmessung. Der ungefähr dreimal so große Wert für Wasser ($2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$) im

3.3 NMR-Relaxometrie

Vergleich zu DMSO ($0,47 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ s}^2$) erklärt die deutlich stärkere Poren-Kopplung in den mit Wasser gefüllten Xerogelen.

Tabelle 2 – Extrapolierte Amplitudenwerte für vollständig mit DMSO gefüllte Xerogele im Vergleich zum mit Stickstoffadsorption gemessenen Porenvolumina

d_{Pore} [nm]	$A_1 \cdot 10^5$ [a.u.]	$A_2 \cdot 10^5$ [a.u.]	A_2/A_1	$V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$
7	$0,69 \pm 0,03$	$2,35 \pm 0,28$	$3,41 \pm 0,16$	$3,00 \pm 0,23$
22	$1,40 \pm 0,15$	$6,32 \pm 0,03$	$4,51 \pm 0,11$	$4,78 \pm 0,22$

Die Auswertung der Relaxationszeiten nach Gleichung (3.4) ist somit nur bei den mit DMSO gefüllten Proben möglich. Dazu sind die reziproken Relaxationszeiten gegen den reziproken Füllgrad in Abb. 19 aufgetragen. Im Falle der größeren Mesoporen (Abb. 19.b) zeigt sich ein lineares Verhalten ($k=1$). Dies ist gleichbedeutend mit einer linearen Abnahme der Flüssigkeitsschichtdicken im Meso- und Mikroporenbereich bei sinkenden Füllgraden.

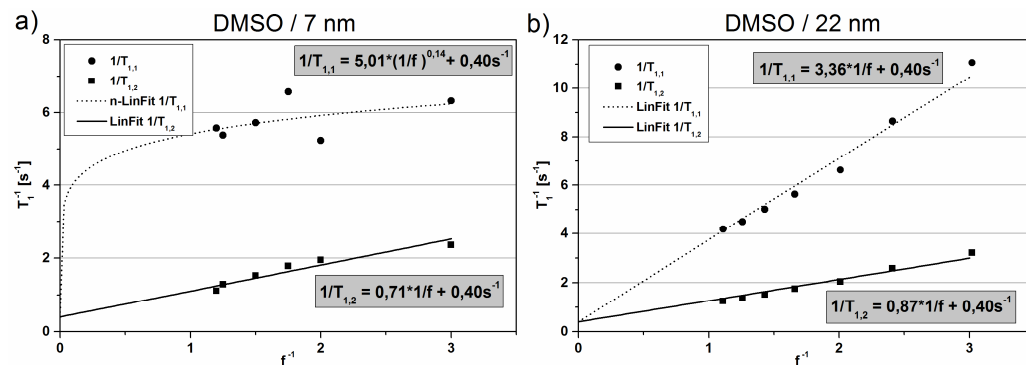


Abb. 19 – Reziproke Relaxationszeit gegen reziproken Füllgrad von DMSO in Xerogelen mit a) 7nm und b) 22 nm Poren. Die Rechtecke (■) stehen für das DMSO in den Mesoporen und die Kreise (●) für das in den Mikroporen.

Die Xerogele mit 7 nm Mesoporendurchmesser zeigen eine Abweichung vom linearen Verhalten in den Mikroporen. Der k -Wert von 0,14 zeigt hierbei, dass nur ein sehr geringer Teil der Mikroporenoberfläche an dem Austausch teilnimmt. Für einen sinkenden Füllgrad bedeutet dies, dass die Oberflächenschicht auf den Mikroporenwänden nicht gleichmäßig dünner wird, sondern die Poren immer ganz gefüllt oder komplett geleert sind. Für die Anwendung als benetzte GDE sind somit vor allem Kohlenstoff Xerogele mit einem Porendurchmesser von 22 nm besser geeignet. Diese sind im Zusammenspiel mit DMSO in der Lage

selbst bei einer geringen Füllung von 33 % ($f^{-1}=3$) sowohl die Mikro- als auch die Mesoporenoberfläche mit Elektrolyt benetzt zu behalten.

3.4. Fazit

Mit Hilfe der NMR-Tomographie und Relaxometrie ist es erstmals gelungen Flüssigkeitsverteilungen in Materialien mit bimodalem Porennetzwerk sowohl qualitativ als auch quantitativ zu ermitteln. Eine entscheidende Eigenschaft des untersuchten Systems ist dabei die dipolare Wechselwirkung zwischen dem porösen Feststoff und dem gewählten Lösungsmittel. Im Falle von guten Wechselwirkungen, also guter Benetzung der Porenwände, sorgt die Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) der Protonen für einen schnellen Abfall des gemessenen Signals. Des Weiteren ist für eine getrennte Messung der einzelnen Porenregime wichtig, dass sich die Lösungsmittelmoleküle während der Messung nicht zwischen Poren beider Porenregime austauschen (Poren-Kopplung). Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass dies neben den Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels vor allem von dem Unterschied der Porendurchmesser beider Regime abhängt.

Bei den Untersuchungen sind auch die Grenzen der NMR-Methoden zur Messung poröser Systeme deutlich geworden. So lässt sich die Tomographie aufgrund der begrenzten Auflösung nicht bei dünnen Proben anwenden, wie sie beispielsweise fertige GDE darstellen. Auch die Relaxometrie ist in solchen realen Proben nur schwer anwendbar, da zum einen die Elektrolytmenge in der Elektrode zu gering ist und zum anderen durch vorhandene Makroporen noch komplexere Porennetzwerke entstehen, deren Relaxationen noch schwerer zu trennen sind.

Insgesamt haben die Messungen ergeben, dass DMSO die Oberfläche der Poren innerhalb der Kohlenstoff Xerogele bei einem großen Unterschied zwischen den Porendurchmessern sehr gut und gleichmäßig benetzt. Ausgehend von der Voraussetzung großer fest/flüssig/fest Grenzflächen in der GDE stellen Kohlenstoff Xerogele mit Mesoporen mit einem Durchmesser von 22 nm ein ideales Aktivmaterial dar. Entsprechend werden diese im Folgenden auf ihre Eigenschaften innerhalb der Li/O₂-Zelle untersucht.

4 Einfluss von Mesoporen auf die Entladereaktion der Li/O₂ Batterie

Bei der Entladung der Li/O₂ Zelle wird an dem porösen Aktivmaterial der GDE molekularer Sauerstoff reduziert, der im Folgenden mit den Lithium-Ionen zum festen Li₂O₂ reagiert. Die Ablagerung des schlecht elektronisch leitenden Peroxids führt zum einen zu einer Passivierung der Oberfläche und zum anderen zur Verengung der Poren. Letzteres kann die Sauerstoffdiffusion und den Lithium-Ionentransport durch das Porennetzwerk mit zunehmender Entladung erschweren. Abhängig ist dies von der Porengröße des verwendeten Aktivmaterials. Theoretische Berechnungen von Sandhu *et al.* [68] haben bereits ergeben, dass die Ablagerung von Li₂O₂ in Mesoporen zu einer schnellen Verstopfung an den Porenzugängen führen kann. In diesem Fall wird das eigentlich zur Lagerung zur Verfügung stehende Porenvolumen nur partiell genutzt. Dies hat zur Folge, dass die Kapazität der Zelle nur einen Bruchteil des theoretischen Wertes erreicht.

Untersuchungen zur Porenverstopfung sind nur schwer realisierbar, da die Ablagerung von Li₂O₂ in makroskopischen Elektroden mit Poren im Nanometermaßstab nicht mit bildgebenden Verfahren untersucht werden können. Des Weiteren sind Untersuchungen zur Ablagerung zumeist *ex situ* und können somit nicht den zeitlichen Verlauf der Verstopfung zeigen. Eine zerstörungsfreie *in situ*-Methode, um die Änderungen an der GDE zu untersuchen, bietet dagegen die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Bei dieser Methode wird die Entladespannung in der Zelle mit einer Wechselspannung mit verhältnismäßig kleiner Amplitude (5-10 mV) überlagert und die Stromantwort in Abhängigkeit der Frequenz der Spannung aufgezeichnet. Die daraus berechneten Wechselstromwiderstände, die sogenannten Impedanzen, geben Aufschluss über die an der GDE ablaufenden Prozesse und ermöglichen es, diese entsprechend ihrer Zeitkonstanten zu separieren. Hierbei wird angenommen, dass die Spannungsszillation aufgrund der geringen Amplitude keinen störenden Einfluss auf das System hat. Neben der stetigen Steigerung des elektrischen Widerstandes des Elektronentransfers zwischen Elektrode und Sauerstoff durch das isolierende Li₂O₂, kann mit dieser Methode auch die Änderung des Diffusionsverhaltens der Ionen durch das Porennetzwerk gemessen werden. Das Problem ist hierbei vor allem die physikalisch sinnvolle Interpretation und Zuordnung der gemessenen Impedanzen zu den einzelnen Prozessen. Die meisten bis jetzt durchgeführten

EIS Messungen erfolgten *ex situ* an komplett geladenen oder entladene GDE [14, 44, 69–71] in einem 2-Elektroden-System. Durch das Fehlen einer Referenzelektrode werden bei diesen Messungen immer alle Prozesse gemessen, also auch die an der Lithium-Metallanode. Dies ist aber nur dann zulässig, wenn die Anodenprozesse so geringe Impedanzen aufweisen, dass sie die Interpretation der Prozesse an der GDE nicht beeinflussen.

EIS Messungen von symmetrischen Zellen (Li vs. Li bzw. GDE vs. GDE) [72] mit den zurzeit verwendeten Elektrolyten zeigen, dass die auf dem Lithium-Metall gebildete Oberflächenschicht aus Reaktionsprodukten zwischen Metall und Elektrolyt („solid electrolyte interface“, SEI) deutlich höhere Impedanzen liefern als die Reaktionen an der GDE. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass sowohl DMSO als auch verwendete Ether wie Ethylenglycoldimethylether (DME) oder Triethylenglycoldimethylether (TEGDME) deutlich dickere Schichten als die in Lithium-Ionen Batterien verwendeten organischen Carbonaten ausbilden, die zusätzlich noch eine deutlich niedrigere spezifische Lithium-Ionen-Leitfähigkeit aufweisen. Um diese Einflüsse bei *in situ*-Messungen an der GDE von Li/O₂ Batterien auszuschließen, ist daher die Messung mit einem 3-Elektroden-System notwendig [73, 74].

Im Folgenden wird die Veränderung der Prozesse an der monolithischen Xerogel GDE während der Entladung im Li/O₂-System mittels EIS beschrieben. Hierdurch ist es möglich die Porenverstopfung in den Mesoporen *in situ* zu beobachten.

4.1. Aufbau der Messzelle

Die elektrochemischen Messungen der Li/O₂-Zellen wurden in einem selbst angefertigten Setup durchgeführt, das in Abb. 20 gezeigt ist. Es besteht aus einem Drei-Wege Glaskörper mit einem Innendurchmesser von 10 mm. In den Enden befindet sich jeweils ein Stahlkolben, der zusammen mit einem O-Ring die Zelle luftdicht verschließt. Einer der Kolben ist mit einem Swagelok® Adapter versehen, um den für die Reaktion benötigten Sauerstoff in den Aufbau zu leiten. Die eigentliche Zelle besteht aus einem mit einer Stahlfeder zusammengepressten Zellsandwich. Zwischen der Lithium-Metallanode und der GDE als Kathode befindet sich zwischen zwei mit Elektrolyt gefüllten Filterpapieren (Whatman® Grade 1) eine Lithium-Metallspitze, die als Referenzelektrode dient. Diese ist über einen isolierten Silberdraht mit dem Stahlkolben verbunden. Über der GDE befindet sich ein Stahllochblech, das zum einen als Stromableiter dient und zum anderen die Sauerstoffversorgung in der GDE gewährleistet.

Als Elektrolyt wurde in allen Messungen 1M Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (LITFSI) in DMSO verwendet. Obwohl sich gezeigt hat, dass DMSO

4.1 Aufbau der Messzelle

kein auf Dauer stabiles Lösungsmittel ist [30], bietet es aufgrund der guten Sauerstofflöslichkeit und der Stabilisierung der Superoxidspezies eine gute Grundlage zur Untersuchung der GDE-seitigen Reaktionen während der ersten Entladung [75, 76].

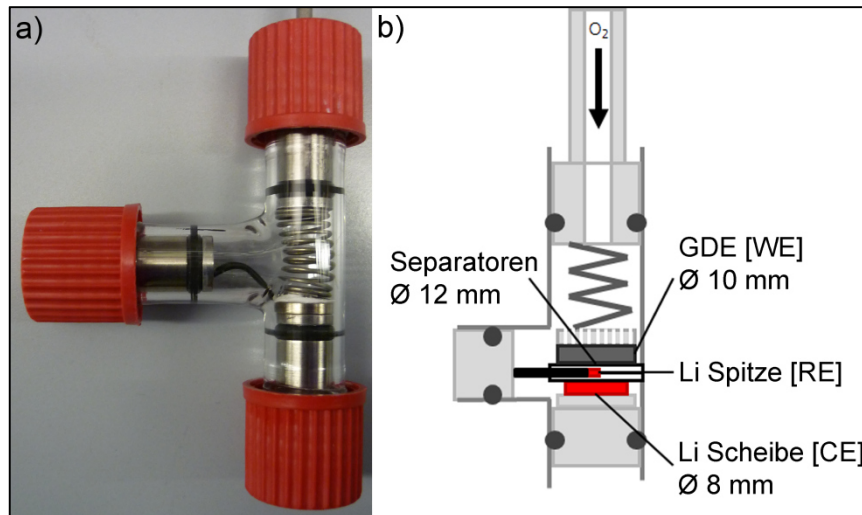


Abb. 20 – Die verwendete 3-Elektroden Li/O₂ Zelle bestehend aus einem Glaskörper, in dem die Zellkomponenten von einer Stahlfeder zusammengedrückt werden. Alle Stromableiter bestehen aus rostfreiem Stahl. Die Anode bzw. Gegenelektrode [CE] ist eine Lithium Metallscheibe (Ø 8 mm) und die Referenzelektrode [RE] eine mittig zwischen Kathode und Anode eingebrachte Lithiumspitze, die über einen isolierten Silberdraht mit dem Stromableiter verbunden ist. Über der GDE bzw. Arbeitselektrode [WE] befindet sich ein Stahllochblech über das Sauerstoff in die Zelle gelangt; a) Foto; b) schematische Darstellung der Komponenten

Alle Messungen wurden mit einem Solartron 1470E Potentiostaten (AMETEK Inc., Berwyn, Pennsylvania, USA) in Verbindung mit einem 1451 Impedanzanalysator durchgeführt. Jede Zelle wurde unter 2 bar Sauerstoff galvanostatisch mit $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ bis 2,6 V entladen. Alle zwei Stunden wurde die Entladung mit einer Wechselfrequenz mit einer Amplitude von 10 mV zur Aufnahme der Impedanz-Spektren überlagert. Die Analyse der aufgenommenen Daten erfolgte mit dem Programm ZView (Solartron), wobei die Impedanzen auf die Elektrodenfläche der GDE normiert wurden. Eine typische Entladekurve einer Xerogel GDE ist in Abb. 21 gezeigt. Die farbigen Markierungen auf der Kurve stellen die Punkte dar, an denen Impedanz-Spektren aufgenommen wurden. Normiert wurde die Kapazität auf das Gesamtgewicht der GDE (ca. 7 mg), da diese Angabe aussagekräftiger für die Kapazität einer späteren Batterie ist als die Normierung auf das Aktivmaterial (ca. 1 mg).

4.2 Prozesse während der Entladung

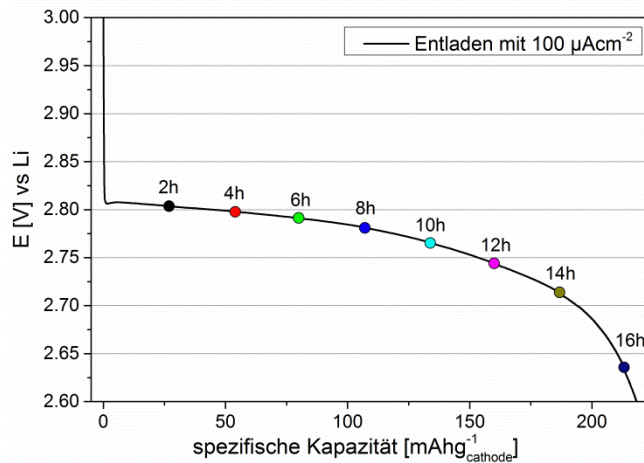


Abb. 21 – Entladekurve einer Xerogel GDE mit einem konstanten Strom von $100 \mu\text{Acm}^{-2}$. Die farbigen Markierungen zeigen die Punkte, an denen Impedanz-Spektren aufgezeichnet wurden.

4.2. Prozesse während der Entladung

Die Zuordnung der Prozesse erfolgt unter Berücksichtigung der bereits gewonnenen Erkenntnisse über die Prozesse in den Elektroden der Lithium-Ionen-Batterie [77–82]. Ein Schema der Zelle zusammen mit dem Äquivalenzschaltkreis ist in Abb. 22 dargestellt.

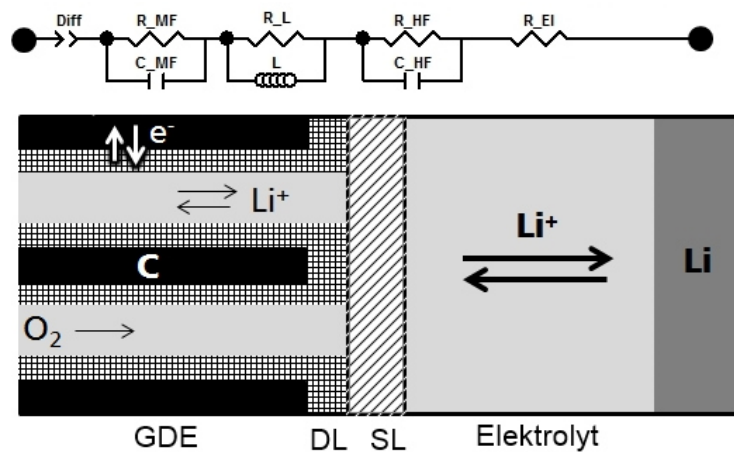


Abb. 22 – Schema der Li/O_2 Zelle zusammen mit den zugeordneten Elementen des Äquivalenzschaltkreises

Neben dem frequenzunabhängigen Elektrolytwiderstand R_{EI} können vier Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten beschrieben werden. Bei hohen Frequenzen wird die Bewegung der Lithium-Ionen durch eine Oberflächenschicht

(SL) auf der geometrischen Oberfläche der Xerogel GDE sichtbar (Prozess I, $R_{HF} \parallel C_{HF}$). Diese Schicht ist der SEI auf dem Lithium ähnlich und besteht aus Degradationsprodukten des Elektrolyten [77, 78, 83]. Der Elektronentransfer von der Elektrodenoberfläche zum Sauerstoff kann aufgrund der hohen Kapazität der Doppelschicht des Kohlenstoff Xerogels im mittleren Frequenzbereich beobachtet werden (Prozess II, $R_{MF} \parallel C_{MF}$). Änderungen in diesem Prozess erfolgen durch die Ablagerung des isolierenden Lithiumperoxids, die den elektrischen Widerstand erhöht.

Die letzten zwei Prozesse lassen sich der Bewegung der geladenen Lithium-Ionen zur GDE und durch die GDE hindurch zuordnen. Die Nachlieferung an Lithium-Ionen von der Anode ist im niedrigen Frequenzbereich zu beobachten [84] und lässt sich durch ein „constant phase element“ (CPE) beschreiben (Prozess III; Diff). Dieses rein mathematische Element wird in Äquivalenzschaltkreisen anstelle eines Kondensators immer dann eingesetzt, wenn sich das System nicht ideal verhält. Verursacht wird dies in diesem Fall durch die raue und poröse Oberfläche der Xerogel GDE [85].

Im mittleren Frequenzbereich kann dagegen die Bewegung der Lithium-Ionen entlang der Porenachsen innerhalb der GDE in Form eines induktiven Signals detektiert werden (Prozess IV; $R_L \parallel L$). Dieses entsteht sobald die Frequenz der Wechselspannung niedrig genug ist, um für laterale Elektrodifusion der Lithium-Ionen entlang der Porenachsen zu sorgen [86]. Diese Bewegung erzeugt, analog zu der von Elektronen durch ein Kabel, ein Magnetfeld, welches eine entgegengesetzte Spannung in dem umgebenen Kohlenstoff Xerogel erzeugt. Dieser Effekt ist abhängig vom Durchmesser der Poren und kann nur in mesoporösen Elektroden beobachtet werden. Beeinflusst wird dieser Prozess durch die Verengung der Poren durch die Ablagerung von Li_2O_2 . Entsprechend bedeutet das Verschwinden dieses Prozesses, dass die Mesoporen entweder gefüllt oder verstopft sind.

4.3. Änderung der Prozesse

Impedanz-Spektren in Abhängigkeit der Entladezeit einer typischen Xerogel GDE sind in Abb. 23 dargestellt. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Prozesse sind entsprechend der Frequenzbereiche mit römischen Ziffern im Bode-Diagramm (Abb. 23.b) eingezeichnet. Auffällig ist vor allem die Schleife im Nyquist-Diagramm (Abb. 23.a), die im Laufe der Entladung verschwindet. Sie entsteht durch die Lithium-Ionenbewegung entlang der Porenachsen (Prozess IV). Dieser Prozess kommt bereits nach ca. zehn Stunden Entladung zum Erliegen. Entsprechend sind zu diesem Zeitpunkt bereits die meisten Poren verstopft. Eine komplette Füllung der Poren mit Li_2O_2 ist zu diesem frühen

4.3 Änderung der Prozesse

Entladezeitpunkt im Hinblick auf das große Porenvolumen noch nicht zu erwarten.

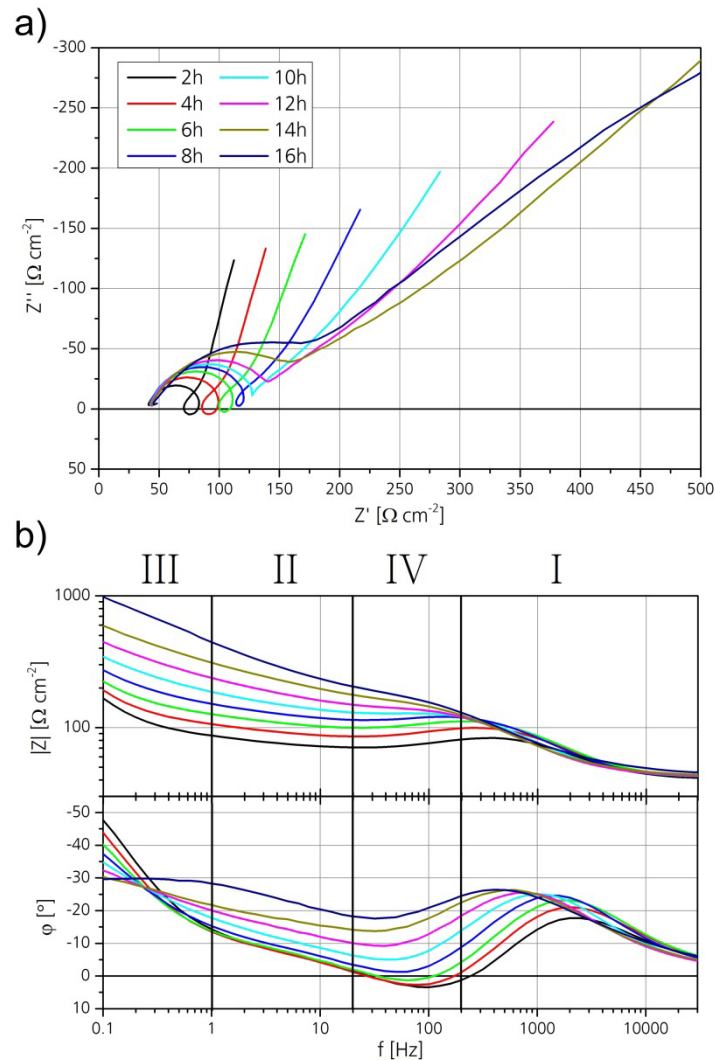


Abb. 23 – Impedanz-Spektren einer Xerogel GDE in Abhängigkeit der Entladezeit in Form des a) Nyquist- bzw. b) Bode-Diagramms. Die römischen Ziffern über den Frequenzbereichen im Bode-Diagramm stehen für die in Abschnitt 4.2 definierten Prozesse.

Die Auswertung der drei weiteren Prozesse erfolgt durch den Fit aller Spektren mit dem in Abb. 22 gezeigten Äquivalenzschaltkreis. Veränderungen der Werte der den Prozessen zugeordneten elektronischen Elemente sind in Abb. 24 gezeigt.

4.3 Änderung der Prozesse

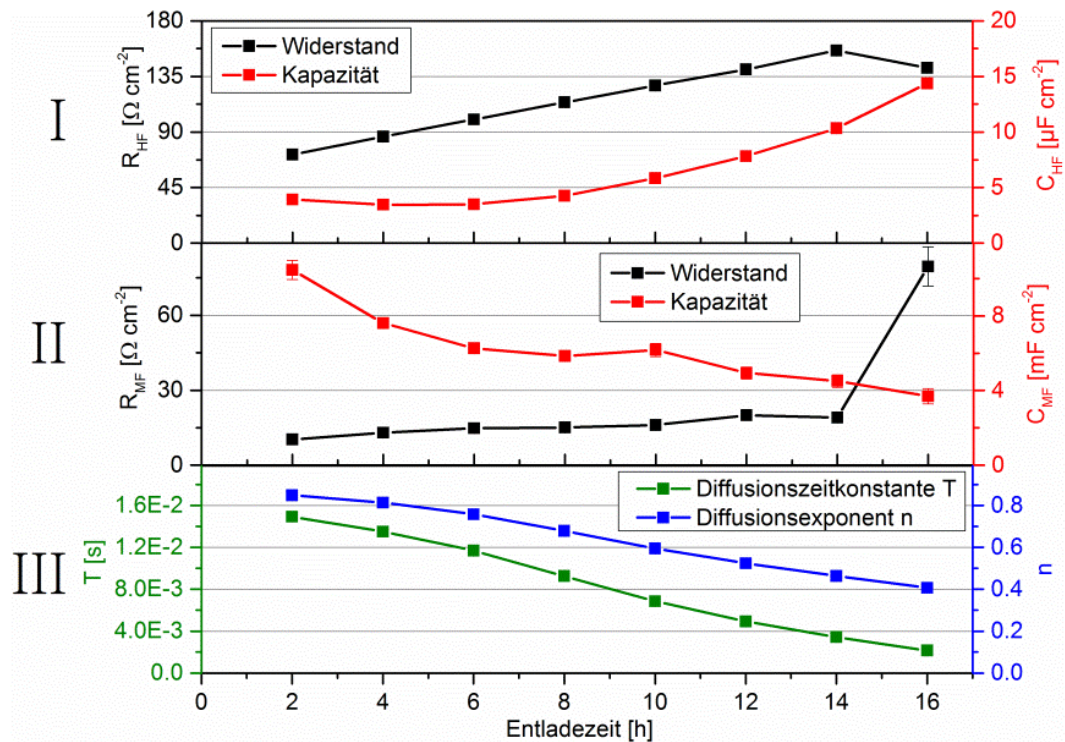


Abb. 24 – Veränderung der Prozesse I, II und III während der Entladung der Xerogel GDE

In der Oberflächenschicht (Prozess I) erhöht sich während der Entladung sowohl die Kapazität als auch der elektrische Widerstand. Diese Schicht kann als stromdurchflossener Leiter betrachtet werden, wobei für den Widerstand R

$$R = \rho \cdot \frac{d}{A} \quad (4.1)$$

und die Kapazität C

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (4.2)$$

gilt, wobei ρ der spezifische Widerstand, ε die Permittivität, A die Fläche und d die Dicke der Schicht ist. Eine Änderung an Fläche oder Dicke der Schicht hat eine entgegengesetzte Entwicklung beider Größen zur Folge. Entsprechend ändert sich während der Entladung vor allem die Zusammensetzung der Schicht, was sowohl eine Steigerung von ρ als auch ε verursacht.

Die geringe Änderung des elektrischen Widerstandes R_{MF} des Ladungstransfers (Prozess II) zeigt dagegen eine konstante Sauerstoffreduktion während der Entladung an. Das isolierende Li_2O_2 scheint sich entsprechend nur in sehr

dünnen Schichten in den Poren des Xerogels abzulagern, so dass immer noch gute Leitungswege für die Elektronen zur Verfügung stehen. Erst am Ende der Entladung zeigt der starke Anstieg dieses Wertes an, dass die Reduktionsreaktion stark gehemmt ist. Die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht auf der Oberfläche des Xerogels C_{MF} sinkt dagegen nahezu konstant während der Entladung. Entsprechend Formel (4.2) ist diese Abnahme mit einem Verlust von zur Verfügung stehender Oberfläche A zu erklären. Da die Li_2O_2 Schicht entsprechend der Widerstandswerte R_{MF} dünn ist, ist diese Abnahme am ehesten mit dem Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche durch einen Porenverschluss zu erklären. Dieses Ergebnis passt zu der bereits durch das Verschwinden der Schleife im Nyquist-Diagramm qualitativ beschriebenen Verstopfung der Poren. Auch in dem Diffusionsteil (Prozess III) ist die Änderung der Porosität während der Entladung zu erkennen. Zu Beginn der Entladung zeigt der Diffusionsexponent n mit einem Wert über 0,8 ein nahezu kapazitives Verhalten der Xerogel GDE an. Grund dafür sind die Poren im Nanometerbereich. Die Füllung bzw. das Verstopfen der Poren während der Entladung lässt diesen Wert auf unter 0,5 sinken, was nahezu der Diffusion von Ionen zu einer glatten Oberfläche entspricht. Parallel dazu sinkt auch die Diffusionszeitkonstante T , die direkt von dem Porennetzwerk der Elektrode abhängt. Sie ist definiert als

$$T = \frac{L_D^2}{D_e}, \quad (4.3)$$

wobei L_D die effektive Diffusionslänge und D_e der effektive Diffusionskoeffizient ist [87]. Letzterer wird von der Porosität ϵ_p , der Konstriktivität δ und der Tortuosität τ des Porennetzwerks nach

$$D_e = D \cdot \frac{\epsilon_p \cdot \delta}{\tau} \quad (4.4)$$

beeinflusst. Durch die Ablagerung des Entladeproduktes und der damit einhergehenden Verengung der Poren erhöht sich die Konstriktivität und verringert sich sowohl die Porosität als auch die Tortuosität. Insgesamt wird D_e mit steigender Entladetiefe größer und somit sinkt die Diffusionszeitkonstante T .

4.4. Fazit

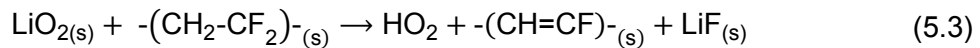
Durch den Einsatz eines 3-Elektrodensystems ist es möglich, die Änderung der Prozesse an der GDE während der Entladung der Li/O_2 Zelle *in situ* mittels EIS zu beschreiben. Vier Prozesse konnten dabei identifiziert werden: (1) Die Lithium-Ionen Migration durch eine Oberflächenschicht auf der GDE, (2) der Ladungstransport von der Kohlenstoffoberfläche zum Sauerstoff, (3) die Lithium-Ionen Diffusion zur GDE und (4) die laterale Bewegung der Lithium-Ionen innerhalb der Poren. Besonders letzter Prozess könnte idealerweise dazu dienen, den Zeitpunkt zu identifizieren, an dem alle Poren geschlossen sind. Gleichzeitig würde dieser Punkt den Beginn ungewollter Nebenreaktionen wie Elektrolytzersetzung markieren, bei denen irreversible Produkte wie Lithiumcarbonat oder Lithiumoxid entstehen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse aus den Impedanzmessungen, dass die Mesoporen in den Kohlenstoff Xerogelen eine gleichmäßige Sauerstoffreduktion während der Entladung ermöglichen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Eigenschaft durch den schnellen Verschluss der Poren während der Entladung gehemmt wird. Entsprechend wird nur ein geringer Anteil des zur Verfügung stehenden Porenvolumens mit Entladeprodukt gefüllt. Zur weiteren Validierung dieser These wird im nächsten Abschnitt die Ablagerung des Li_2O_2 innerhalb der Xerogel GDE mittels XPS untersucht.

5 Ablagerung der Entladeprodukte

Die Beschreibung der Entladeprodukte in der GDE erfolgt in der Literatur zumeist nur an der dem Elektrolyten zugewandten Seite der Elektrode. Dabei wird neben der chemischen Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie (IR), Raman-Spektroskopie, Röntgenbeugung (XRD) und XPS vor allem die Morphologie des Li_2O_2 mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Mehrere Studien zeigen, dass die Morphologie der Ablagerung auf der Kohlenstoffoberfläche von dem Entladestrom abhängt [9, 83, 88–90]. Bei Entladeströmen größer als $50 \mu\text{Acm}^{-2}$ bildet sich eine Schicht aus Li_2O_2 auf der Kohlenstoffoberfläche aus, während sich bei kleineren Entladeströmen torusförmige Strukturen bilden [91]. Die Verteilung der Entladeprodukte innerhalb der GDE wurde dagegen noch nicht untersucht.

Eine Möglichkeit tiefere Schichten der entladenen GDE zu charakterisieren bietet die Aufnahme von Sputter-Tiefenprofilen. Diese Technik wurde bereits zur Charakterisierung der SEI auf Lithium [92–95] oder Kohlenstoffelektroden [96, 97] in Abhängigkeit des Elektrolyten und zur Untersuchung der „microporous layer“ in Brennstoffzellen eingesetzt [98, 99]. Hierbei wird durch den Beschuss der Elektrode mit hochenergetischen Ar^+ -Ionen (sputtern) die Oberfläche schichtweise abgetragen. Durch die wiederholte Aufnahme von XPS Spektren nach festgelegten Zeiten kann der Verlauf der relativen atomaren Verhältnisse von der Oberfläche an verfolgt werden. Diese erlauben Aussagen über die Homogenität der Ablagerung von Entladeprodukten. Parallel lässt sich aus den Detailspektren auch die chemische Natur der Entladeprodukte bestimmen. Wichtig ist dies, da aufgrund der hohen Reaktivität des Sauerstoffs und der während der Entladung entstehenden Sauerstoffspezies mehrere irreversible Nebenprodukte in der GDE entstehen können. Eines davon ist das Lithiumoxid, das durch eine weitere Reduktion des Lithiumperoxids entsteht (Gleichung (5.1)) [4]. Zusätzlich kann sowohl das Peroxid als auch das intermediär gebildete Superoxid mit dem Kohlenstoffmaterial der GDE oder dem fluorhaltigen Binder reagieren und Lithiumcarbonat (Gleichung (5.2)) bzw. Lithiumfluorid (Gleichung (5.3)) bilden [83, 100].



Bei der Charakterisierung der Produkte ist allerdings immer der Einfluss des Energieeintrags durch die Argon-Ionen zu berücksichtigen, der durch Übertragung kinetischer Energie auf das Substrat auch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung hervorrufen kann. Entsprechend muss der Einfluss des Sputterns vorher an einer Beispielelektrode mit bekannter Zusammensetzung überprüft werden.

Im Folgenden wird die Ablagerung der Entladeprodukte in der monolithischen Xerogel GDE untersucht. Um die Homogenität darzustellen, werden neben der Tiefenprofilmessung von der dem Elektrolyten zugewandten Seite der Elektrode auch XPS Messungen am Querschnitt der Elektrode durchgeführt. Des Weiteren wird auch die Kontaktfläche zwischen Sauerstoff und Elektrolyt untersucht, um den Einfluss der Sauerstoffzufuhr auf die Ablagerung und die chemische Zusammensetzung darzustellen.

5.1. Durchführung der XPS Messungen

Die XPS Messungen wurden an einem Thermo K-Alpha K1102 (Thermo electron Corporation, East Grinstead, West Sussex, UK) mit monochromatischer Al K α Strahlung (1486,6 eV) in Ultrahochvakuum ($2 \cdot 10^{-9}$ hPa) durchgeführt. Durch eine vorgeschaltete mit Argon gefüllte Glovebox kann der Kontakt zwischen der entladenen Elektrode und der Umgebungsluft vor der Messung verhindert werden. Die Spektren wurden im „constant analyzer energy mode“ bei einem Abstrahlwinkel von 0° und einer Durchlassenergie von 150 eV für Übersichtsspektren und 40 eV für Detailspektren aufgenommen. Zum Erstellen der Tiefenprofile wurde die integrierte Argon-Ionen-Quelle mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV im Hochstrommodus bei einer Rastergröße von $1,3 \text{ mm} \cdot 0,6 \text{ mm}$ genutzt. Die Sputterrate beträgt hierbei $1,94 \text{ \AA min}^{-1}$ normiert auf Tantal(V)oxid (Ta_2O_5). Die relativen Atomverhältnisse wurden unter Annahme einer homogenen Elementverteilung innerhalb der Informationstiefe nach der „elemental relative sensitivity method“ bestimmt. Hierbei werden unter Berücksichtigung der gerätespezifischen Transmissionsfunktionen die

Peakflächen aus den Übersichtsspektren gemessen und mit den elementspezifischen Sensitivitätsfaktoren multipliziert. Die Analysefläche beträgt $0,03 \text{ mm}^2$ für die Messung der basalen Flächen und $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$ für die Querschnittsmessungen. Aufladungseffekte, die während des Sputterns am Substrat entstehen, wurden durch den Beschuss einer Kombination aus niederenergetischen Elektronen und Argon-Ionen neutralisiert (engl. „flood gun“). Um restliche Aufladungseffekte zu kompensieren, wurde die Hauptemissionslinie des Kohlenstoffs immer auf 285,0 eV normiert [101].

5.2. Einfluss der hochenergetischen Argon-Ionen

Generell ist die Sputterrate, also die Geschwindigkeit mit der die hochenergetischen Argon-Ionen Schichten von dem Substrat abtragen, elementabhängig. Beim Sputtern von Schwermetalloxiden verbleiben dabei beispielsweise die schweren Metallionen in der Probe während der Sauerstoff die Probe schneller verlässt [102]. Entscheidend für diesen Effekt ist der Unterschied in den atomaren Massen der im Substrat vorhandenen Elemente. In einer entladenen Elektrode treten neben dem Kohlenstoff noch Lithium, Sauerstoff und Fluor auf. Alle vier Elemente weisen ähnliche atomare Massen auf (7-19 u), so dass von einer gleichmäßigen Sputterrate ausgegangen werden kann.

Der Eintrag von kinetischer Energie durch die Argon-Ionen führt zusätzlich zu induzierten Reaktionen im Substrat. In der Aktivschicht der GDE sind neben dem Kohlenstoffgerüst unterschiedliche Lithiumsalze und Lösungsmittelreste zu erwarten, die durch Energieeintrag untereinander reagieren können. Besonders fluorhaltige Binder, wie sie häufig in Pastenelektroden eingesetzt werden, zeigen ein starkes Degradationsverhalten [31, 99]. Um den Einfluss in unserem Aufbau zu testen, wurde eine Beispiellektrode hergestellt. Diese besteht aus porösen Kohlenstoff und Lithiumcarbonat gemischt mit Polyvinylidenfluorid (PVdF) als Binder. Das Tiefenprofil dieser Beispiellektrode ist in Abb. 25 gezeigt. Die aus der Mischung aller Komponenten erwarteten Werte für die relative Elementverteilung sind als gestrichelte bzw. gepunktete Linien eingezeichnet.

5.2 Einfluss der hochenergetischen Argon-Ionen

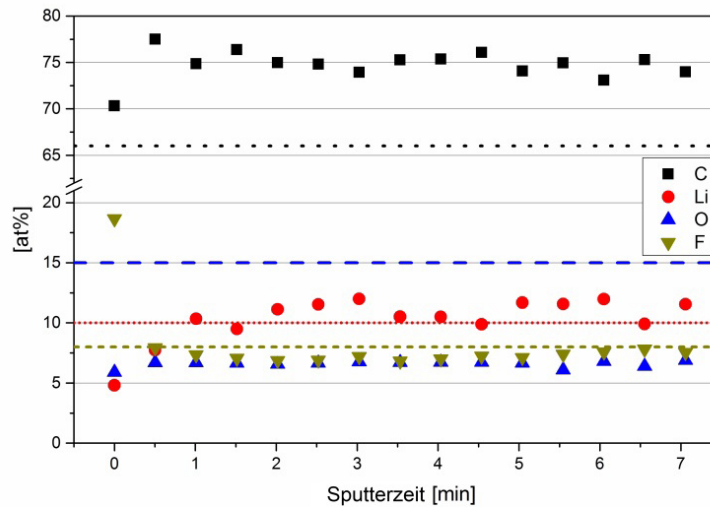


Abb. 25 – Tiefenprofil der Beispiellektrode. Die gepunkteten und gestrichelten Linien zeigen die erwartete Zusammensetzung entsprechend dem Herstellungsprozess.

Ein Gleichgewicht zwischen den Elementen, also eine homogene Verteilung, ist schon nach einer Minute sputtern erreicht. Die Abweichungen zu den erwarteten Werten sind allerdings sehr groß. Besonders der Sauerstoffwert weicht mit 7 at% deutlich von den erwarteten 15 at% ab. Entsprechend scheinen sich durch den Energieeintrag vor allem flüchtige Sauerstoffverbindungen aus dem Lithiumsalz zu bilden [101, 102]. Die größte Veränderung in der Elementverteilung des Tiefenprofils findet beim Fluor bereits nach 30 Sekunden Argon sputtern statt. Der Abfall um ca. 10 at% entsteht durch die Zerstörung einer dünnen PVdF Schicht, die sich vermutlich auf der Oberfläche der Beispiellektrode befindet. Die Änderungen der chemischen Zusammensetzung sind in den Detailspektren in Abb. 26 zu sehen.

Eine partielle Zersetzung des Li_2CO_3 zeigt sich durch die Verschiebung der Peaks im Li1s (Abb. 26.a) und O1s Spektrum (Abb. 26.c) zu höheren Bindungsenergien. Diese Änderung deutet auf die Bildung von Li-O-R Spezies hin. Gleichzeitig entsteht durch die Bildung von Li_2O eine Schulter bei 530,0 eV. Das Absinken des Signals bei 291,0 eV im C1s Spektrum (Abb. 26.b) ist sowohl mit der Zersetzung des Carbonats als auch mit dem Abtragen der PVDF Schicht verbunden. Die auch schon im Tiefenprofil sichtbare Abnahme an Fluor zeigt sich dabei auch durch den Intensitätsverlust bei dem Signal bei 688,1 eV im F1s Spektrum (Abb. 26.d).

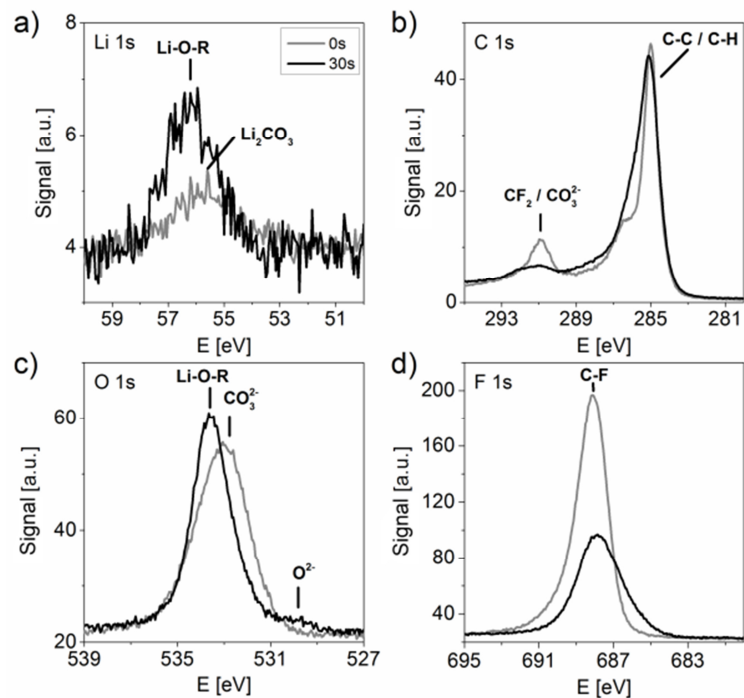


Abb. 26 – Detailspektren der Beispiellektrode vor und nach 30 Sekunden sputtern; a) Li1s, b) C1s, c) O1s, d) F1s.

Aufgrund der ähnlichen Bindungsenergien von Li_2O_2 , Li_2CO_3 und LiF verhindert die durch die induzierten Reaktionen einhergehende Verschiebung der Bindungsenergien eine Identifikation der Entladeprodukte in den tieferen Schichten der Elektrode. Die Homogenität der Entladeproduktverteilung kann dagegen sehr gut gezeigt werden.

5.3. Tiefenprofil der Xerogel GDE

REM Aufnahmen von der Oberfläche und dem Querschnitt einer frischen Xerogel GDE sind in Abb. 27 dargestellt. Zwischen dem mesoporösen Aktivmaterial zeigen sich in dem Oberflächenbild (Abb. 27.a) makroskopische Risse in der Struktur der Elektrode, die sich während des Trocknens bzw. während der Pyrolyse gebildet haben. Im Querschnitt (Abb. 27.b) ist zu erkennen, dass die gesamte 150 μm dicke Elektrode mit dem Kohlenstoff Xerogel gefüllt ist.

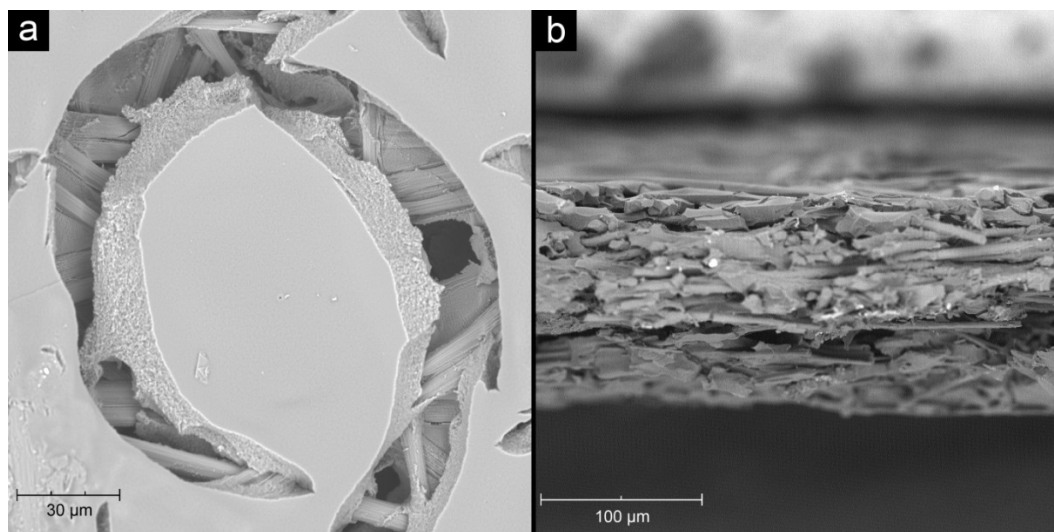


Abb. 27 – REM Aufnahmen von der Xerogel GDE: a) Elektrolyt zugewandte Seite, b) Querschnitt.

Die Xerogel GDE wurden im gleichen System wie in Abschnitt 4.1 beschrieben entladen. Vor den XPS Messungen wurden die Elektroden mehrfach mit Ethylenglycoldimethylether (DME) gespült, um den Großteil des Elektrolyten aus der Elektrode zu entfernen. Das Tiefenprofil einer entladenen Xerogel GDE und die Detailspektren vor und nach dem Sputtern sind in Abb. 28 abgebildet. Der Verlauf der relativen Elementverteilung (Abb. 28.a) zeigt einen Gradienten mit abnehmender Menge an Entladeprodukt (Li und O) in tieferen Schichten der Elektrode. Bis zum Ende der Messung nach ca. zehn Stunden ist noch keine homogene Entladeproduktverteilung zu beobachten. Vor dem ersten Sputtern weist die Probe mit ~35 at% einen relativ hohen Kohlenstoffanteil auf. Ein Blick auf das C1s Spektrum (Abb. 28.c) verrät, dass dieses sowohl auf C-C Bindungen (285,0 eV) als auch CF₃ Bindungen (289,0 eV) zurückgeht. Letztere zeigen, dass trotz Spülen noch deutliche Reste des Leitsalzes LITFSI auf der Oberfläche verblieben sind. Carbonate zeigen sich dagegen erst nach 30 Sekunden sputtern. Gleichzeitig fällt der relative Kohlenstoffgehalt auf 12 at%, was dafür spricht, dass das Leitsalz nur als sehr dünne Schicht vorhanden ist und sofort von den hochenergetischen Argon-Ionen zersetzt wird.

5.3 Tiefenprofil der Xerogel GDE

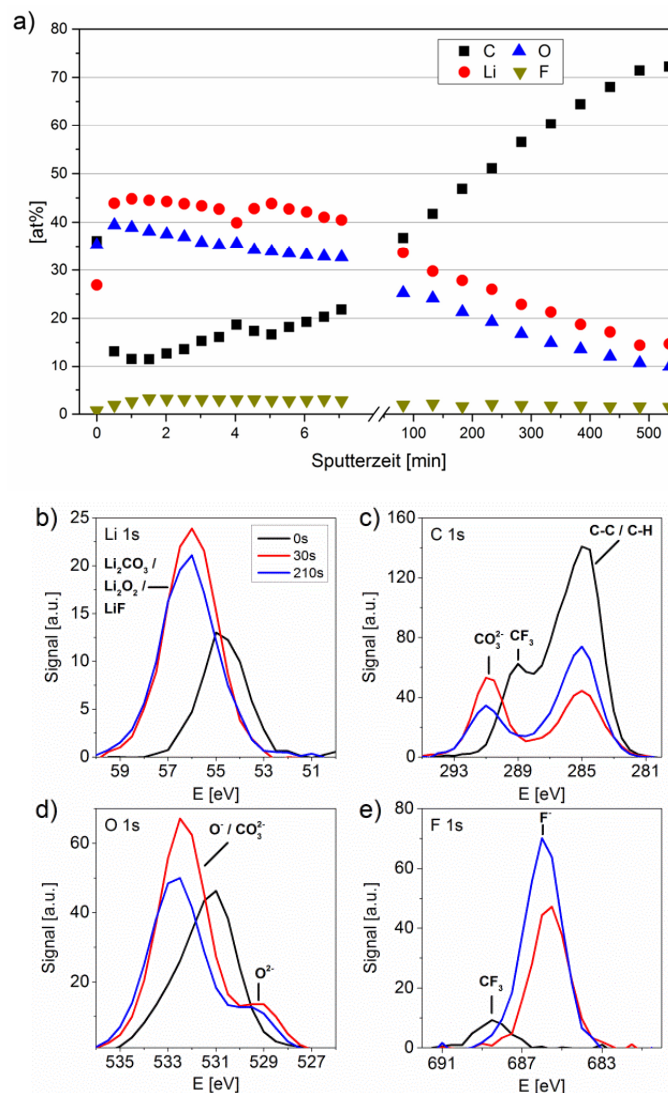


Abb. 28 – a) Tiefenprofil der Xerogel GDE; b)-e) Detailspektren einer Xerogel GDE vor (schwarz) und nach 30 (rot) bzw., 210 (blau) Sekunden sputtern; b) Li1s, c) C1s, d) O1s, e) F1s.

Zeitgleich zum Absinken des Kohlenstoffwertes steigt neben dem Sauerstoffwert vor allem der Lithiumwert an. Dies zeigt eine große Menge an Entladeprodukt auf der Elektrolytseite der Xerogel GDE, wobei der Sauerstoffwert für das erwartete Entladeprodukt Li_2O_2 aufgrund der durch das Sputtern induzierten Reaktionen etwas zu niedrig ist. Diese Reaktionen zeigen sich auch in den Verschiebungen im Li1s (Abb. 28.b) und O1s Spektren (Abb. 28.d). Überraschend ist auch die Änderung der chemischen Verschiebung im F1s Spektrum (Abb. 28.e). Hier ist nicht mehr das dem LITFSI zuordenbare CF_3 -Signal (689,0 eV) sichtbar, sondern LiF (685,0 eV). Großteils scheint dieses als Reaktionsprodukt zwischen dem zersetztem Leitsalz und den Entladeprodukten zu entstehen. Es gibt jedoch

bereits Hinweise darauf, dass sich auch fluorhaltige Elektrolyte in der Li/O₂ Zelle während der galvanostatischen Zyklisierung zersetzen können [103].

5.4. XPS Messungen am Querschnitt

Aufgrund der inhomogenen Entladeproduktverteilung innerhalb der Xerogel GDE werden zusätzlich auch XPS Messungen am Querschnitt durchgeführt. Das verwendete „Small-Spot-Spektrometer“ ermöglicht Messpunkte mit einem Durchmesser von 40 µm, so dass bei einer Elektrodendicke von 150 µm drei Bereiche unterschieden werden können: Die elektrolytzugewandte Seite, die Mitte der GDE und die sauerstoffzugewandte Seite. Die Elementverteilungen der Bereiche sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 – Relative Elementverteilung im Querschnitt der Xerogel GDE.

	C [at%]	O [at%]	Li [at%]	F [at%]
Elektrolytseite	79,0 ± 1,2	12,6 ± 0,1	7,3 ± 2,1	0,5 ± 0,1
Mitte der GDE	77,8 ± 4,8	12,3 ± 1,3	8,4 ± 5,2	0,9 ± 0,1
Sauerstoffseite	70,1 ± 1,8	16,2 ± 1,8	12,2 ± 2,9	1,0 ± 0,1

Da Lithium aufgrund des geringen Photoionisationsquerschnitts [104] ein schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnisses aufweist, sind die Werte für Lithium sehr ungenau. Entsprechend ist die Entladeproduktmenge besser über den Sauerstoffwert zu beschreiben. Es zeigt sich, dass die Elementverteilung in der Mitte und nahe der Elektrolytseite sehr ähnlich ist und nur einen geringen Anteil an Entladeprodukt aufweist. Nahe der Sauerstoffseite ist dieser Wert um ca. 1/3 erhöht, was eine bevorzugte Bildung des Entladeprodukts nahe der Sauerstoffseite zeigt. Zur Untersuchung wurde im Folgenden die Sauerstoff zugewandte Seite der Xerogel GDE betrachtet.

5.5. XPS Messungen an der Sauerstoffseite

Abb. 29.a zeigt eine REM Aufnahme und ein Foto von der Sauerstoffseite. Das erkennbare Muster auf dem Foto entsteht durch die Struktur des Lochblechs, das als Stromableiter in der Zelle dient. Die Punkte stellen hierbei die Bereiche dar, die direkten Kontakt zur Sauerstoffversorgung hatten, während der Rest vom Blech verdeckt ist. Der Übergangsbereich zwischen den beiden Bereichen ist in der REM Aufnahme vergrößert dargestellt. Es zeigt sich, dass der Bereich mit

5.5 XPS Messungen an der Sauerstoffseite

direkter Sauerstoffzufuhr (**B**) von einer dünnen Schicht überzogen ist, wobei der Bereich hinter dem Blech (**C**) noch offene makroporöse Risse aufweist. Gut zu erkennen ist auch der Übergang zwischen beiden Bereichen (**A**). Der gebildete Film verhindert weitere Diffusion von Sauerstoff in die GDE und limitiert somit die Kapazität der Elektrode.

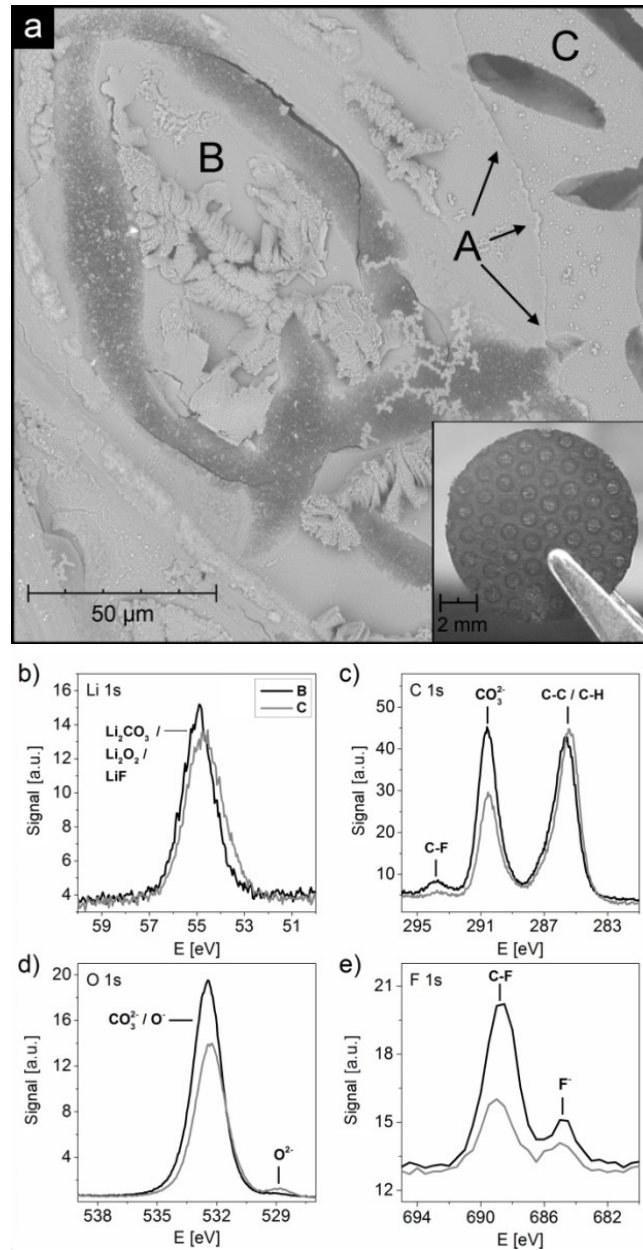


Abb. 29 – a) REM Aufnahme von der Sauerstoff zugewandten Seite der entladenen Xerogel GDE zusammen mit einem Foto. Gezeigt sind der Bereich mit direkter Sauerstoffzufuhr (B), der Bereich hinter dem Stromableiter (C) und der Rand zwischen beiden Bereichen (A). b-e) XPS Spektren von b) Li1s, c) C1s, d) O1s und e) F1s in den Bereichen B (schwarz) und C (grau).

Um die chemische Zusammensetzung des Films zu untersuchen, wurden XPS Spektren von der Schicht und von dem Bereich hinter dem Blech aufgenommen. Die Detailspektren sind in Abb. 29.b-e gezeigt. Im C1s Spektrum (Abb. 29.c) ist ein hoher Anteil an Carbonat (290,6 eV) in beiden Bereichen sichtbar, was auf eine starke Degradation des Lösungsmittels bzw. des Kohlenstoffs der GDE hindeutet. Dieser Effekt scheint durch die hohe Sauerstoffkonzentration zu entstehen, da an der elektrolytzugewandten Seite der Xerogel GDE kein Carbonat nachweisbar war (Abb. 28.c). Verstärkt wird dieser Effekt durch die verstopften Poren an der elektrolytzugewandten Seite, die den weiteren Lithium-Ionen-transport verhindern und somit die Reduktion von Li_2O_2 zu Li_2CO_3 verstärken (Gleichung (5.2)). Die chemische Zusammensetzung scheint in beiden Bereichen gleich zu sein. Im Li1s Spektrum (Abb. 29.b) zeigt sich ein Signal für die Li-Salze, das neben dem Carbonat Signal im C1s Spektrum auch mit dem Sauerstoffpeak bei 532,4 eV im O1s Spektrum (Abb. 29.d) korreliert. Bei letzterem ist im Bereich hinter dem Lochblech zusätzlich ein geringer Anteil an Oxidspezies (529,4 eV) zu beobachten. Besonders interessant ist das F1s Spektrum (Abb. 29.e). Hier sind neben den erwarteten Überresten des Leitsalzes LITFSI auch ionische F⁻-Spezies zu beobachten. Dies bedeutet, dass sich LiF nicht nur durch das Argon sputtern bildet, sondern auch während der Entladereaktion in der Zelle entsteht.

Tabelle 4 – Relative Elementverteilung an der sauerstoffzugewandten Seite der Xerogel GDE.

	C [at%]	O [at%]	Li [at%]	F [at%]
Bereich B	25,5 ± 1,1	40,7 ± 1,4	29,0 ± 1,1	3,3 ± 0,8
Bereich C	26,4 ± 1,1	38,7 ± 2,2	32,3 ± 1,4	1,4 ± 0,2

Die relative Elementverteilung, die sich aus der Integration der Peaks in den XPS Spektren ergibt, ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Da die chemische Verschiebung der Entladeprodukte im O1s und Li1s sehr ähnlich ist und die Oberfläche der GDE sehr rau ist, ist eine direkte Entfaltung der Peaks nicht möglich. Entsprechend wurde zur Berechnung der chemischen Zusammensetzung auf das Carbonat Signal bei 290,6 eV zurückgegriffen. Die Integration dieses Peaks gibt den Anteil an Carbonat vom gesamten in Tabelle 4 beschriebenen Kohlenstoff an. Für Bereich B sind 43,2 % und für Bereich C 31,3 % des jeweiligen Kohlenstoffes dem Carbonat zuzuordnen, so dass insgesamt 10,7 at% bzw. 8,0 at% Carbonat in den Bereichen vorhanden ist. Diese Werte werden entsprechend der Summenformel Li_2CO_3 mit 2 oder 3 multipliziert und von den relativen Werten des Lithiums bzw. des Sauerstoffes subtrahiert. Nach dem gleichen Prinzip wird die Menge an Oxid (Peak bei

5.5 XPS Messungen an der Sauerstoffseite

529,4 eV) und Fluorid (Peak bei 685,0 eV) ebenfalls von dem Lithium und Sauerstoffwert abgezogen. Die übrig bleibende Menge an Sauerstoff und Lithium ist nahezu gleich und wird entsprechend dem Li_2O_2 zugeordnet. Das Ergebnis für beide Bereiche ist in Tabelle 5 beschrieben.

Tabelle 5 – Zusammensetzung der Entladeprodukte auf der sauerstoffzugewandten Seite der Xerogel GDE.

	Li_2CO_3 [%]	Li_2O_2 [%]	Li_2O [%]	LiF [%]
Bereich B	69,5	26,0	-	4,5
Bereich C	48,5	36,4	12,1	3,0

Es zeigt sich, dass der Großteil der Entladeprodukte in beiden Bereichen aus Lithiumcarbonat besteht. In Bereich B, also an der direkten Kontaktfläche zwischen GDE und Sauerstoff, ist der Wert allerdings noch deutlich höher. Ungefähr 70 at% der dort abgelagerten Entladeprodukte sind Li_2CO_3 . Im Gegensatz dazu hat sich unter dem Stromableiter eine geringe Menge an Lithiumoxid gebildet, das vermutlich nach dem Verschluss der Sauerstoffzufuhr nach Gleichung (5.1) unter Verbrauch der restlichen Lithium Ionen gebildet wurde. Eine Zusammenfassung der Ablagerung innerhalb der Xerogel GDE ist in Abb. 30 gezeigt.

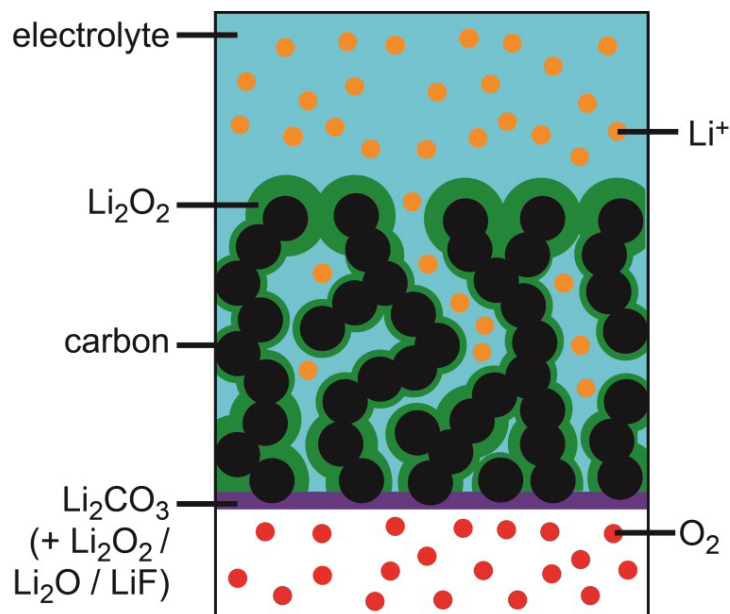


Abb. 30 – Schema der entladenen Xerogel GDE. Beide Seiten der Mesoporen sind mit Entladeprodukten verstopft, wobei diese bei der Sauerstoff zugewandte Seite hauptsächlich aus Li_2CO_3 bestehen.

5.5 XPS Messungen an der Sauerstoffseite

Die bevorzugte Ablagerung an den Rändern der Elektrode führt dazu, dass die Poren innerhalb der GDE von beiden Seiten durch Entladeprodukte verschlossen werden. Zu der Elektrolytseite bestehen diese hauptsächlich aus Li_2O_2 , während der hohe Sauerstoffgehalt an der Sauerstoffseite die Bildung von Lithiumcarbonat fördert. Diese Ergebnisse bestätigen die im vorangegangenen Kapitel bereits indirekt untersuchte Porenverstopfung als limitierenden Faktor für diese mesoporöse Xerogel GDE.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Realisierung der aprotischen Lithium/Sauerstoff Batterie ist die Herstellung einer Kathode, die feste Entladeprodukte speichern kann, von entscheidender Bedeutung. Die Menge an eingelagerten Entladeprodukten limitiert die Kapazität und somit die Energiedichte der gesamten Zelle. Entsprechend muss ein möglichst großer Anteil des in der Kathode vorhandenen Porenvolumens gefüllt werden. Zusätzlich ist wichtig, dass nur das wieder aufladbare Li_2O_2 gebildet wird, da alle anderen Nebenprodukte in der Kathode verbleiben und somit sowohl die Kohlenstoffoberfläche passivieren als auch das zur Verfügung stehende Porenvolumen reduzieren, was die Kapazität der Kathode verringert.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einsatz von Kohlenstoff-Xerogelen als Aktivmaterial in Kathoden für die Lithium/Sauerstoff Batterie zu untersuchen. Dafür wurden nach der Evaluation der aus der Synthese erhältlichen Porensysteme zunächst die Benetzbarkeiten von den Xerogelen mit den größten bzw. kleinsten Mesoporendurchmessern untersucht. Hierbei zeigte sich, dass Xerogele mit großen Poren (22 nm) deutlich bessere Benetzungseigenschaften aufweisen als die mit kleinen (7 nm). Entsprechend wurden nur Xerogele mit den großen Mesoporen in dem Lithium/Sauerstoff-System untersucht. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem Einfluss der Porenstruktur auf die Prozesse und die Ablagerung der Entladeprodukte während der ersten Entladung, da hierbei noch kein Einfluss von Nebenprodukten in der Kathode auftritt.

Die Prozesse an der Xerogel GDE während der Entladung wurden mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie in einem 3-Elektroden-Aufbau ermittelt. Es zeigte sich, dass sich auf der geometrischen Oberfläche der Kathode eine Schicht bildet, die der SEI in einer Lithium-Ionen-Batterie ähnelt. Der Einfluss der Poren ist vor allem durch ein induktives Verhalten im mittleren Frequenzbereich zu beobachten, das durch die Lithiumionenbewegung entlang der Porenachsen entsteht. Das Abklingen dieses Prozesses während der Entladung zeigt die allmähliche Verstopfung der Poren mit Entladeprodukt an. Kurz nachdem der Prozess komplett verschwunden ist, fällt die Spannung der Zelle ab und der Widerstand des Ladungsübertrags von Kohlenstoffoberfläche zum Sauerstoff steigt stark an. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass der limitierende Faktor für mesoporöse Kathodenmaterialien die Verstopfung der Poren an deren Eingängen ist. Dies verhindert sowohl die Versorgung mit Sauerstoff als auch mit Lithiumionen.

Die Auswirkung dieser Limitierung auf die Ablagerung der Entladeprodukte innerhalb der GDE wurde mittels XPS untersucht. Durch die Aufnahme von Tiefenprofilen und der Messung des Elektrodenquerschnitts konnte gezeigt werden, dass mesoporöse Kathoden vor allem an den Rändern der Elektrode Entladeprodukte ansammeln. Der Großteil der Elektrode ist dagegen nur mit einer geringen Menge an Entladeprodukt gefüllt. Zusätzlich zu der Verstopfung der Mesoporen am Rand spielt hierbei auch die Bildung einer dünnen Schicht Entladeprodukt an der Gas/Flüssig-Grenze der Elektrode eine entscheidende Rolle. Sie besteht aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentration hauptsächlich aus Lithiumcarbonat und verhindert jegliche Sauerstoffanlieferung in die GDE.

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Kohlenstoff-Xerogele prinzipiell gut als Aktivmaterial in der Lithium/Sauerstoff Batterie geeignet sind. Das größte Problem für ihren Einsatz ist allerdings die schnelle Verstopfung der Mesoporen mit Entladeprodukten an den Rändern der GDE. Um diesen Einfluss zu minimieren und gleichzeitig das gute Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis der Poren in dieser Größenordnung auszunutzen, müssten parallel zu den Mesoporen auch größere Poren in der Aktivschicht vorhanden sein. Diese würden eine dauerhafte Sauerstoff- und Lithiumionenversorgung gewährleisten. Erreichbar wäre dies beispielsweise durch die Verwendung eines Templates bei der Synthese der Xerogele. Wichtig ist hierbei allerdings, dass die Makroporen nicht zu viel von dem Porenvolumen der Elektrode einnehmen, da dies die Kapazität der Elektrode erheblich vermindern würde. Der in den einzelnen veröffentlichten Artikeln (Anhang B) gezogene Vergleich mit kommerziellen Elektroden hat gezeigt, dass bereits 100 nm große Poren einen gleichmäßigen Sauerstofftransport gewährleisten.

Eine weitere Möglichkeit die Ablagerung des Lithiumperoxides zu verbessern stellt der Einsatz von Katalysatoren dar. Grundsätzlich bedarf die Entladereaktion zwar keiner Katalyse, allerdings kann die Verteilung von nanopartikulärem Katalysator innerhalb der GDE dafür sorgen, dass die Reduktionsreaktion hier thermodynamisch bevorzugt abläuft. Hier bieten sich vor allem Manganoxid Katalysatoren an, die zum einen günstig im Vergleich zu Edelmetallkatalysatoren sind und bereits gute Ergebnisse bei der Verbesserung der Reduktionsreaktion im Li/O₂ System gezeigt haben [105, 106].

Ein weiterer zu optimierender Faktor ist die Bildung einer Schicht Entladeprodukt an der Gas/Flüssig-Grenzfläche. In den verwendeten Xerogel GDE fehlte eine reine Gasverteilungsschicht (GDL), was zur Bildung einer blockierenden Schicht am Zugang zur Elektrode führt. Für zukünftige Untersuchungen sollte das Design der Xerogel GDE entsprechend um eine GDL erweitert werden.

Eine weitere Verbesserung der Ablagerung kann auch durch die Realisierung der benetzten GDE bringen. Die NMR Ergebnisse zeigen, dass sich Kohlenstoff-Xerogele auch hierfür anbieten. Dafür muss die Oberfläche des Kohlenstoffs allerdings in so weit funktionalisiert werden, dass sich tatsächlich nur ein dünner Film auf der Oberfläche der Poren bildet. Mögliche Kandidaten dafür sind vor allem hydrophobe Polymere, die mit den verbliebenen funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche reagieren [107]. Wichtig ist hierbei, dass eine Funktionalisierung die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode nicht zu stark vermindert und dass sie auf das Lösungsmittel des Elektrolyten abgestimmt ist. Ein weiterer Vorteil einer Oberflächenfunktionalisierung ist auch die Stabilisierung des Kohlenstoffs gegenüber dem molekularen Sauerstoff und den entstehenden reaktiven Sauerstoffspezies, Lithiumsuperoxid und Lithiumperoxid. Mehrere Studien haben gezeigt, dass entstehende Nebenprodukte wie Carbonat bzw. Kohlendioxid zu einem Großteil aus dem Elektrodenmaterial gebildet werden [100, 108, 109]. Eine Funktionalisierung der Oberfläche könnte diese Reaktionen verhindern.

Neben den in dieser Arbeit betrachteten Faktoren der Kathode muss zum Aufbau einer funktionierenden aprotischen Lithium/Sauerstoff Batterie allerdings vor allem die Stabilität des gesamten Systems verbessert werden. Beide Aktivmaterialien, metallisches Lithium und molekularer Sauerstoff, sind sehr reaktiv und führen entweder direkt oder über intermediär gebildete Spezies zur Bildung von Degradationsprodukten mit den passiven Bestandteilen der Zelle. Besonders die Reaktion mit dem Lösungsmittel im Elektrolyten limitiert die Zyklierbarkeit und ist ein Feld intensiver Forschung. Neben dem in dieser Arbeit verwendeten DMSO sind derzeit Ether wie 1,2-Dimethoxyethan (DME) und 1,2-Bis(2-methoxyethoxy)ethan (TEGDME) als stabile Kandidaten für die Lithium/Sauerstoff Batterie in der Diskussion. Bei der Suche nach einem stabilen System ist neben der chemischen auch die elektrochemische Stabilität zu beachten. Ein mögliches Lösungsmittel muss bis mindestens 4 V vs. Li stabil sein. Hier werden derzeit gute Ergebnisse mit dem Zusatz von Redox-Mediatoren zu dem Elektrolyten erzielt [110, 111]. Diese verringern vor allem die Überspannung bei der Ladereaktion und ermöglichen ein Laden bei 3,5 V.

Insgesamt ist die Forschung an der aprotischen Lithium/Sauerstoff Batterie aufgrund der vielen noch nicht komplett verstandenen Mechanismen noch immer sehr grundlagenorientiert. Die Hoffnungen, die die extrem hohen theoretischen Energiedichten von $3,445 \text{ WhL}^{-1}$ geweckt haben, werden in einer funktionierenden Batterie wohl nur sehr beschränkt umgesetzt werden können. Nichtsdestotrotz würde sie mit den von Gallagher *et al.* berechneten nutzbaren Energiedichte von 384 WhL^{-1} eine große Verbesserung für mobile Anwendungen wie die Elektromobilität bieten [112]. Trotz der in dieser Arbeit erzielten Fortschritte für den Aufbau der Kathode ist beim derzeitigen Stand der Forschung davon auszugehen, dass die Entwicklung einer funktionstüchtigen Lithium/Sauerstoff Batterie noch mindestens 20 Jahre dauern wird.

7 Literaturverzeichnis

- 1 J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1974**, 53 (2) 329–333.
- 2 J. O. Besenhard, *Carbon*, **1976**, 14 (2) 111–115.
- 3 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, **1980**, 15 (6) 783–789.
- 4 P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat Mater*, **2011**, 11 (1) 19–29.
- 5 M. D. Bhatt, H. Geaney, M. Nolan, C. O'Dwyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16 (24) 12093.
- 6 N. Garcia-Araez, P. Novák, *J Solid State Electrochem*, **2013**, 17 (7) 1793–1807.
- 7 Y. Shao, S. Park, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, *ACS Catal*, **2012**, 2 (5) 844–857.
- 8 A. A. Franco, K.-H. Xue, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2013**, 2 (10) M3084.
- 9 J. Hou, M. Yang, M. W. Ellis, R. B. Moore, B. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14 (39) 13487–13501.
- 10 J. Wang, Y. Li, X. Sun, *Nano Energy*, **2013**, 2 (4) 443–467.
- 11 N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard, *Carbon*, **2004**, 42 (3) 619–628.
- 12 M. Mirzaeian, P. J. Hall, *Power System Technology*, **2007** (31) 90–97.
- 13 F. B. Sillars, S. I. Fletcher, M. Mirzaeian, P. J. Hall, *Energy Environ. Sci*, **2011**, 4 (3) 695–706.
- 14 M. Mirzaeian, P. J. Hall, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195 (19) 6817–6824.
- 15 C. N. Chervin, M. J. Wattendorf, J. W. Long, N. W. Kucko, D. R. Rolison, *Journal of the Electrochemical Society*, **2013**, 160 (9) A1510.
- 16 V. Bock, A. Emmerling, R. Saliger, J. Fricke, *Journal of Porous Materials*, **1997**, 4 (4) 287–294.

- 17 S. B. Ma, D. J. Lee, V. Røev, D. Im, S.-G. Doo, *16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB)*, **2013**, 244 (0) 494–498.
- 18 X.-h. Yang, P. He, Y.-y. Xia, *Electrochemistry Communications*, **2009**, 11 (6) 1127–1130.
- 19 R. W. Pekala, *Journal of Materials Science*, **1989**, 24 (9) 3221–3227.
- 20 H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, *Carbon*, **1997**, 35 (6) 791–796.
- 21 S. Al-Muhtaseb, J. Ritter, *Adv. Mater.*, **2003**, 15 (2) 101–114.
- 22 M. Mirzaeian, P. Hall, *Journal of Materials Science*, **2009**, 44 (10) 2705–2713.
- 23 F. Wang, Y.-H. Xu, Z.-K. Luo, Y. Pang, C.-S. Liang, J. Chen et al., *Journal of Power Sources*, **2014**.
- 24 M. Mirzaeian, P. J. Hall, *Electrochimica Acta*, **2009**, 54 (28) 7444–7451.
- 25 C. N. Chervin, J. W. Long, N. L. Brandell, J. M. Wallace, N. W. Kucko, D. R. Rolison, *Journal of Power Sources*, **2012**, 207 191–198.
- 26 C. O. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114 (19) 9178–9186.
- 27 J. Read, K. Mutolo, M. Ervin, W. Behl, J. Wolfenstine, A. Driedger, D. Foster, *Journal of the Electrochemical Society*, **2003**, 150 (10) A1351–A1356.
- 28 R. Padbury, X. Zhang, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196 (10) 4436–4444.
- 29 S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Bardé et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133 (20) 8040–8047.
- 30 M. Roberts, R. Younesi, W. Richardson, J. Liu, J. Zhu, K. Edstrom, T. Gustafsson, *ECS Electrochemistry Letters*, **2014**, 3 (6) A62.
- 31 R. Younesi, M. Hahlin, M. Treskow, J. Scheers, P. Johansson, K. Edström, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116 (35) 18597–18604.
- 32 A. M. ElKhatat, S. A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.*, **2011**, 23 (26) 2887–2903.
- 33 N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.-N. Rouzaud et al., *Carbon*, **2005**, 43 (12) 2481–2494.
- 34 X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R. W. Pekala, *Journal of Applied Physics*, **1993**, 73 (2) 581–584.
- 35 R. B. Durairaj (**2005**); *Resorcinol. Chemistry, Technology and Applications*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.

- 36 R. Brandt, R. Petricevic, H. Pröbstle, J. Fricke, *Journal of Porous Materials*, **2003**, 10 (3) 171-178.
- 37 T. F. Baumann, M. A. Worsley, Han, T. Yong-Jin, Satcher Jr., Joe H., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354 (29) 3513–3515.
- 38 Lukens., Wayne W., P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. D. Stucky, *Langmuir*, **1999**, 15 (16) 5403–5409.
- 39 S. Brunauer, Emmett, P. H., E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60 (2) 309–319.
- 40 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73 (1) 373–380.
- 41 S. Meini, M. Piana, H. Beyer, J. Schwammlein, H. A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society*, **2012**, 159 (12) A2135.
- 42 C. Tran, X.-Q. Yang, D. Qu, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195 (7) 2057–2063.
- 43 C. Ó. Laoire, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, 158 (3) A302.
- 44 M. Eswaran, N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2010**, 13 (9) A121.
- 45 J. Read, *Journal of the Electrochemical Society*, **2002**, 149 (9) A1190-A1195.
- 46 C. Tran, J. Kafle, X.-Q. Yang, D. Qu, *Carbon*, **2011**, 49 (4) 1266–1271.
- 47 J. C. Lytle, J. M. Wallace, M. B. Sassin, A. J. Barrow, J. W. Long, J. L. Dysart et al., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4 (5) 1913.
- 48 J. W. Long, D. R. Rolison, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, 40 (9) 854–862.
- 49 M. B. Sassin, C. P. Hoag, B. T. Willis, N. W. Kucko, D. R. Rolison, J. W. Long, *Nanoscale*, **2013**, 5 (4) 1649.
- 50 H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song et al., *Journal of Power Sources*, **2008**, 178 (1) 103–117.
- 51 M. Mehta, G. Mixon, J.. Zheng, P. Andrei, *Journal of the Electrochemical Society*, **2013**, 160 (11) A2033.
- 52 E. Chibowski, R. Perea-Carpio, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, 98 (2) 245–264.
- 53 J. Howard, *Magnetic Resonance Imaging*, **1998**, 16 (5-6) 529–533.
- 54 A. Watson, C. Chang, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **1997**, 31 (4) 343–386.

- 55 K. Brownstein, C. Tarr, *Journal of Magnetic Resonance* (1969), **1977**, 26 (1) 17–24.
- 56 B. Boddenberg, R. Haul, G. Oppermann, *Advances in Molecular Relaxation Processes*, **1972**, 3 (1-4) 61–74.
- 57 S. Chen, H.-K. Liaw, A. T. Watson, *J. Appl. Phys.*, **1993**, 74 (3) 1473.
- 58 F. D’Orazio, S. Bhattacharja, W. Halperin, K. Eguchi, T. Mizusaki, *Phys. Rev. B*, **1990**, 42 (16) 9810–9818.
- 59 S. Bhattacharja, F. D’Orazio, J. C. Tarczon, W. P. Halperin, R. Gerhardt, *J American Ceramic Society*, **1989**, 72 (11) 2126–2130.
- 60 M. Simina, R. Nechifor, I. Ardelean, *Magn. Reson. Chem.*, **2011**, 49 (6) 314–319.
- 61 Y.-Q. Song, H. Cho, T. Hopper, A. E. Pomerantz, P. Z. Sun, *The Journal of Chemical Physics*, **2008**, 128 (5) -.
- 62 G. Guillot, C. Chardaire-Rivière, S. Bobroff, A. Le Roux, J. C. Roussel, L. Cuiec, *Proceedings of the Second International Meeting on Recent Advances in MR Applications to Porous Media*, **1994**, 12 (2) 365–368.
- 63 B. A. Baldwin, E. A. Spinler, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2002**, 35 (1–2) 23–32.
- 64 N. Shahidzadeh-Bonn, A. Tournié, S. Bichon, P. Vié, S. Rodts, P. Faure et al., *Transport in Porous Media*, **2004**, 56 (2) 209-224.
- 65 G. Borgia, P. Fantazzini, E. Mesini, *Magnetic Resonance Imaging*, **1990**, 8 (4) 435–447.
- 66 K. McCall, D. Johnson, R. Guyer, *Phys. Rev. B*, **1991**, 44 (14) 7344–7355.
- 67 E. Grunewald, R. Knight, *GEOPHYSICS*, **2009**, 74 (6) E215.
- 68 S. S. Sandhu, J. P. Fellner, G. W. Brutchen, *Journal of Power Sources*, **2007**, 164 (1) 365–371.
- 69 C. Xia, C. L. Bender, B. Bergner, K. Pepler, J. Janek, *Electrochemistry Communications*, **2013**, 26 93–96.
- 70 D. Xu, Z.-L. Wang, J.-J. Xu, L.-L. Zhang, X.-B. Zhang, *Chem. Commun.*, **2012**, 48 (55) 6948.
- 71 I. Landa-Medrano, Ruiz de Larramendi, Idoia, N. Ortiz-Vitoriano, R. Pinedo, Ignacio Ruiz de Larramendi, José, T. Rojo, *Journal of Power Sources*, **2014**, 249 110–117.
- 72 C. H. Chen, J. Liu, K. Amine, *Journal of Power Sources*, **2001**, 96 (2) 321–328.

- 73 M. Dollé, F. Orsini, A. S. Gozdz, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, 148 (8) A851.
- 74 M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, K. Watanabe, S. Kinoshita, M. Ue, *Journal of Power Sources*, **2004**, 135 (1-2) 255–261.
- 75 M. J. Trahan, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, *Journal of the Electrochemical Society*, **2012**, 160 (2) A259.
- 76 K. Takechi, S. Higashi, F. Mizuno, H. Nishikoori, H. Iba, T. Shiga, *ECS Electrochemistry Letters*, **2012**, 1 (1) A27-A29.
- 77 D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, **2000**, 89 (2) 206–218.
- 78 K. Xu, *Chemical reviews*, **2004**, 104 (10) 4303–4418.
- 79 D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochimica Acta*, **1999**, 45 (1–2) 67–86.
- 80 D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, A. Schechter, *Langmuir*, **1999**, 15 (8) 2947–2960.
- 81 J. Adams, M. Karulkar, V. Anandan, *Journal of Power Sources*, **2013**, 239 (0) 132–143.
- 82 S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen, T. R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, 4 (12) A206.
- 83 R. Black, S. H. Oh, J.-H. Lee, T. Yim, B. Adams, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134 (6) 2902–2905.
- 84 H. Arai, S. Müller, O. Haas, *Journal of the Electrochemical Society*, **2000**, 147 (10) 3584–3591.
- 85 M. Itagaki, Y. Hatada, I. Shitanda, K. Watanabe, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55 (21) 6255–6262.
- 86 J. B. Arnott, G. J. Browning, S. W. Donne, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, 153 (7) A1332.
- 87 P. Jasinski, V. Petrovsky, T. Suzuki, H. U. Anderson, *Journal of the Electrochemical Society*, **2005**, 152 (4) J27.
- 88 S. Liu, Z. Wang, C. Yu, Z. Zhao, X. Fan, Z. Ling, J. Qiu, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1 (39) 12033.
- 89 M. Marinaro, Eswara Moorthy, Santhana K, J. Bernhard, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Kaiser, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2013**, 4 665–670.
- 90 P. Tan, W. Shyy, T. S. Zhao, Z. H. Wei, L. An, *Journal of Power Sources*, **2015**, 278 (0) 133–140.

- 91 B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghbi, L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6 (6) 1772.
- 92 D. Aurbach, I. Weissman, A. Schechter, H. Cohen, *Langmuir*, **1996**, 12 (16) 3991–4007.
- 93 K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z.-I. Takehara, *Electrochimica Acta*, **1995**, 40 (7) 913–921.
- 94 S. Shiraishi, K. Kanamura, Z. Takehara, *J Appl Electrochem*, **1995**, 25 (6) 584–591.
- 95 S. Xiong, K. Xie, E. Blomberg, P. Jacobsson, A. Matic, *Journal of Power Sources*, **2014**, 252 (0) 150–155.
- 96 D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, *Journal of the Electrochemical Society*, **1999**, 146 (3) 824–832.
- 97 V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky, *Solid State Ionics*, **2004**, 170 (1–2) 83–91.
- 98 M. Schulze, K. Bolwin, E. Gülzow, W. Schnurnberger, *Fresenius J Anal Chem*, **1995**, 353 (5–8) 778–784.
- 99 P. Gazdzicki, I. Biswas, M. Schulze, *Surf. Interface Anal.*, **2014**, 46 (5) 350–356.
- 100 B. D. McCloskey, A. Speidel, R. Scheffler, D. C. Miller, V. Viswanathan, J. S. Hummelshøj et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3 (8) 997–1001.
- 101 S. Oswald, D. Mikhailova, F. Scheiba, P. Reichel, A. Fiedler, H. Ehrenberg, *Anal Bioanal Chem*, **2011**, 400 (3) 691–696.
- 102 S Hofmann, *Reports on Progress in Physics*, **1998**, 61 (7) 827.
- 103 E. Nasybulin, W. Xu, M. H. Engelhard, Z. Nie, S. D. Burton, L. Cosimbescu et al., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117 (6) 2635–2645.
- 104 J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **1985**, 32 (1) 1–155.
- 105 M. Augustin, D. Fenske, I. Bardenhagen, A. Westphal, M. Knipper, T. Plaggenborg et al., *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2015**, 6 47–59.
- 106 M. Augustin, O. Yezerska, D. Fenske, I. Bardenhagen, A. Westphal, M. Knipper et al., *Electrochimica Acta*, **2015**, 158 383–389.
- 107 A. Stein, Z. Wang, M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, **2009**, 21 (3) 265–293.
- 108 M. M. Ottakam Thotiyil, S. A. Freunberger, Z. Peng, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135 (1) 494–500.

- 109 D. M. Itkis, D. A. Semenenko, E. Y. Kataev, A. I. Belova, V. S. Neudachina, A. P. Sirotina et al., *Nano Lett.*, **2013**, 13 (10) 4697–4701.
- 110 Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, O. Fontaine, P. G. Bruce, *Nature Chem*, **2013**, 5 (6) 489–494.
- 111 N.-S. Choi, G. Jeong, B. Koo, Y.-W. Lee, K. T. Lee, *Journal of Power Sources*, **2013**, 225 95–100.
- 112 K. G. Gallagher, S. Goebel, T. Greszler, M. Mathias, W. Oelerich, D. Eroglu, V. Srinivasan, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7 (5) 1555–1563.

Curriculum Vitae

Ingo Henning Bardenhagen
Fritz-Thiele-Straße 13
28279 Bremen

Geboren: 10.05.1984, Bremen
Familienstand: verheiratet, 1 Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Berufserfahrung

04/2015 – laufend Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der
Nachwuchsforschergruppe Innovative Sensor- und
Funktionswerkstoffe der Universität Bremen

Akademische und schulische Ausbildung

04/2011 – 03/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Fraunhofer IFAM,
Abteilung Elektrische Energiespeicher und
Promotionsstudent an der Universität Bremen in der
Arbeitsgruppe Nanostrukturierte Oberflächen des IAPC;
Promotion bei Prof. Dr. M. Bäumer

*Abschlussarbeit: Kohlenstoff Xerogele als
Kathodenmaterial für die aprotische Lithium/Sauerstoff
Batterie - Einfluss der Porenstruktur auf die physikalischen
und elektrochemischen Eigenschaften*

08/2004 – 03/2011 Student an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Abschluss: Diplom-Chemiker, Note „sehr gut“ (1,3)
Diplomarbeit: *Untersuchungen zum Materialdrucken
mit Seltenerdverbindungen*

Prüfungsfächer: Physikalische Chemie, Anorganische
Chemie, Organische Chemie,
Betriebswirtschaftslehre (Personal)

08/1996 – 06/2003 Schüler am Gymnasium an der Willmsstraße, Delmenhorst

Abschluss: Abitur (2,9)

Publikationen

I. Bardenhagen, W. Dreher, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, "Fluid distribution and pore wettability of monolithic carbon xerogels measured by ^1H NMR relaxation", *Carbon*, **2014**, 68 (0) 542–552.

I. Bardenhagen, O. Yezerska, M. Augustin, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, "In situ investigation of pore clogging during discharge of a Li/O₂ battery by electrochemical impedance spectroscopy", *Journal of Power Sources*, **2015**, 278 (0) 255–264.

M. Augustin, D. Fenske, I. Bardenhagen, A. Westphal, M. Knipper, T. Plaggenborg, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, "Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmosphere dependence", *The Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2015**, 6, 47-59

M. Augustin, O. Yezerska, D. Fenske, I. Bardenhagen, A. Westphal, M. Knipper, T. Plaggenborg, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, "Mechanistic study on the activity of manganese oxide catalysts for oxygen reduction reaction in an aprotic electrolyte", *Electrochimica Acta*, **2015**, 158, 383-389

F. Langer, J. Glenneberg, I. Bardenhagen, R. Kun, "Synthesis of single phase cubic Al-substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ by solid state lithiation of mixed hydroxides", *Journal of Alloys and Compounds*, **2015**, 645, 64–69

I. Bardenhagen, M. Fenske, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, "Distribution of Discharge Products Inside of the Lithium/Oxygen Battery Cathode", *Journal of Power Sources*, **accepted for publication**.

I. Bardenhagen, D. Fenske, A. Struck, M. Bäumer, *Carbon Xerogels as Active Material in Gas Diffusion Electrodes*, 221st Meeting of the Electrochemical Society, **2012**, Seattle, USA, Posterbeitrag

I. Bardenhagen, D. Fenske, W. Dreher, M. Bäumer, *Influence of carbon material porosity in Gas Diffusion Electrodes for Li-O₂ cells*, Electrochemistry-Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, **2012**, München, Vortrag

I. Bardenhagen, W. Dreher, D. Fenske, M. Bäumer, *Pore wettability of carbon materials measured by ¹H-NMR-Relaxation*, „Next Generation Batteries – Materials, Technology, and Applications“, **2013**, Delmenhorst, Posterbeitrag

I. Bardenhagen, O. Yezerska, M. Augustin, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, *Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Carbon Xerogel GDE in the Li/O₂-System*, The 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, **2014**, Lausanne, Schweiz, Vortrag

I. Bardenhagen, O. Yezerska, M. Augustin, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, *Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Carbon Xerogel GDE in the Li/O₂-System*, Electrochemistry-Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, **2014**, Mainz, Posterbeitrag

I. Bardenhagen, D. Fenske, A. Westphal, A. Wittstock, M. Bäumer, *Gas Diffusion Electrodes for Li/O₂ Batteries: Impact of Porosity, Wettability and Electrode Design*, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, **2015**, Glasgow, Schottland, Posterbeitrag

Anhang A

Stickstoffsorptionsdaten der synthetisierten Kohlenstoff Xerogele

M [%]	R/C	d_{Pore} [nm]	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{meso} [cm ³ g ⁻¹]
15	750	13,5	725	0,84
20	750	16,4	581	0,79
25	750	13,7	575	0,65
30	750	10,2	555	0,63
35	750	11,4	574	0,58
40	750	11,6	529	0,65
45	750	9,1	540	0,48
50	750	8,8	656	0,52
55	750	7,1	491	0,36
10	500	7,2	689	0,46
15	500	8,0	577	0,50
20	500	7,9	515	0,40
25	500	6,6*	548	0,41
30	500	6,1*	659	0,51
35	500	6,1*	562	0,38
40	500	5,2*	443	0,26
55	500	3,7*	500	0,31
30	50	3,9*	240	0,01
30	300	3,7*	484	0,21
30	1500	21,9	518	0,86
5	1500	3,9*	493	0,32
55	1500	7,3	612	0,42

*ungleichmäßige Mesoporengrößenverteilung

Anhang B - Publikationen

Fluid distribution and pore wettability of monolithic carbon xerogels measured by ^1H NMR relaxation

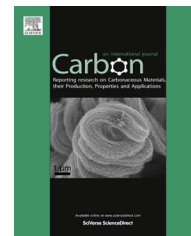
Ingo Bardenhagen, Wolfgang Dreher,
Daniela Fenske, Arne Wittstock, Marcus Bäumer

Carbon, **2014**, 68 (0) 542–552

Genehmigter Artikelabdruck [<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313010932>]. Copyright 2014 Elsevier.

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Fluid distribution and pore wettability of monolithic carbon xerogels measured by ^1H NMR relaxation



Ingo Bardenhagen^{a,b,*}, Wolfgang Dreher^c, Daniela Fenske^a, Arne Wittstock^b,
Marcus Bäumer^b

^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Str. 12, 28359 Bremen, Germany

^b Institute for Applied and Physical Chemistry and Center for Environmental Research and Sustainable Technology, University Bremen, Leobener Str. NW2, 28359 Bremen, Germany

^c In-vivo-MR Group, Department of Chemistry, University Bremen, Leobener Str. NW2-C, 28359 Bremen, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 September 2013

Accepted 14 November 2013

Available online 25 November 2013

ABSTRACT

The pore wettability of two types of carbon xerogels exhibiting micro- and mesopores with different sizes was investigated using ^1H NMR relaxation. These nanomaterials are great candidates as active material for gas diffusion electrodes in mobile energy storage devices. The distribution of fluids in these electrodes is a critical parameter determining the electrode performance. Using ^1H NMR relaxation information about the wettability of micro- as well as mesopores is determined simultaneously. Two important solvents for electrolytes, water and dimethyl sulfoxide (DMSO), were studied for different filling states inside the porous structure. While for water no discrimination between micro- and mesopores could be achieved because of its fast exchange rate between the pores, the measurements with DMSO allow for discriminating between solvent in micro- and mesopores. Thus, the wettability of DMSO in both pore regimes was determined by calculating the surface relaxation strength. It turned out that the wettability of the porous structure is dependent on the differences in the pore sizes between micro- and mesopores. At low filling states both pore regimes compete for the remaining fluid leading to a nonuniform distribution. The pores with the better wettability keep the complete surface in contact with the bulk fluid.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Highly porous materials with pore sizes down to the nanometer scale are of great importance for a wide range of applications such as filtration [1], heterogeneous catalysis [2] or electrochemical cells [3–5]. All of these applications benefit from the large inner surface area of the material because they depend on a two-phase reaction at the solid interphase. Carbon as the building block for a variety of micro- and mesoporous materials gained considerable attention, and even the expression of a “new carbon age” was coined. Carbon is

abundant, cheap, chemically versatile and a very green building block.

The surge in research for highly active materials in mobile energy storage and harvest applications fueled sustained interest in such materials [3,4,8]. A very popular way to synthesize nanoporous networks exploits sol-gel chemistry. In 1989 Pekala [6] showed a way to create organic gels by the reaction between resorcinol and formaldehyde. The pore geometry of these gels can be controlled by adjusting the reaction parameters such as catalyst concentration or the amount of solvent resulting in different pore sizes between

* Corresponding author at: Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Str. 12, 28359 Bremen, Germany.

E-mail address: ingo.bardenhagen@ifam.fraunhofer.de (I. Bardenhagen).

0008-6223/\$ - see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.033>

2 and 50 nm (mesopores) [7]. Pyrolysis of the polymer gels leads not only to electrically conductive sp^2 carbon materials with the same mesopore structure but also to a larger inner surface area by forming pores with diameters below 2 nm (micropores) [7].

Metal-air batteries, in particular the lithium-air battery, are of great interest for mobile applications such as electric mobility [9]. To facilitate the reaction between the metal ions solvated in the electrolyte with the molecular oxygen from the surrounding air, the cathode has to be a gas diffusion electrode (GDE, see Fig. 1). This type of electrode consists of a hydrophobic gas diffusion layer on its outer surface to prevent electrolyte leakage and a porous lightweight active material in contact with the electrolyte as the reaction zone. The porosity of the active material has a considerable impact on the battery performance. It affects the oxygen diffusion to the solid/liquid interface and the storage of the solid discharge product. The electrode material of choice requires both a large inner surface and a large pore volume. Taking full advantage of this electrode design requires a controlled and homogeneous distribution of the electrolyte within the porous structure. Padbury and Zhang [5] described three limiting cases for the filling-states of the GDE shown in Fig. 1. The completely filled GDE (Fig. 1a) creates a large solid/liquid interface but suffers from slow diffusion of molecular oxygen through the electrolyte inside the pores. Also the liquid/gas interface at the outer surface of the filled electrode is comparably small and the solvation of oxygen from air is hampered. In contrast, inside of the dry and not wetted GDE (Fig. 1b) the oxygen diffusion is fast but the interfaces liquid/gas and solid/liquid are small. To combine the advantages of both scenarios a wetted but otherwise unfilled GDE is proposed (Fig. 1c): a thin fluid layer is wetting the complete pore surface while there are still gas channels throughout the material. In this ideal GDE the interfaces between solid and liquid as well as liquid and gas are large and thus the supply of molecular oxygen to the reaction zone is maximized.

This exemplifies that not only the large inner surface of the porous material but the filling and distribution of liquid within the void volume of the network is critical for achieving an optimum performance. The straightforward way of predicting the amount of fluid inside a porous material is the gravimetric determination. However, in this way no information about distribution of the fluid inside the pore volume or the degree of wettability is obtained. The latter may be determined by contact angle measurements on the macroscopic surface of the monolith but the result only allows indirect predictions about the wettability of the porous structure. This

is why a systematic study of both parameters is missing so far.

An elegant way to measure fluids inside of porous materials is NMR relaxometry [10–17]. It is widely used in geological science as a nondestructive way to describe the wettability of porous rocks. The longitudinal proton relaxation time T_1 of fluid molecules inside of pores is dependent on the pore size and shape because of the dipolar interaction with the solid surface. This so-called surface relaxation strength ξ is associated with the functional groups on the surface and the polarity of the fluid. The stronger the relaxation strength the faster is the relaxation. Problems with this method arise when measuring heterogeneous pore networks on the nanometer scale such as carbon xerogels. Here the relaxation is very fast and a monoexponential model is inadequate because of varying relaxation times due to different pore sizes. In this case the relaxation can only be described by a distribution function the physical interpretation of which is not straightforward [18].

In this work, we present a way to measure the fluid content and the solid/liquid interaction in two different pore regimes on the nanometer scale by ^1H NMR relaxation. This is achieved by using a suitable combination of fluid and carbon material. In our experiments we used two types of monolithic carbon xerogels with different pore sizes (2/22 and 2/7 nm, the first number denoting the pore size of micropores and the second number the pore size of the mesopores). They were measured with different filling levels using water and dimethyl sulfoxide (DMSO). Those solvents are already used in combination with porous carbon to build up metal-air batteries [19].

2. Experimental

2.1. Carbon xerogel synthesis

Carbon xerogels were synthesized by the sol–gel reaction of resorcinol [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] with formaldehyde according to Pekala [6]. The solutions were prepared by dissolving resorcinol in formaldehyde under mild stirring to avoid gas evolution. The required amount of distilled water and sodium carbonate as catalyst were added afterwards under same conditions. The molar ratio of resorcinol to formaldehyde (0.5) and the molar ratio of resorcinol to catalyst (1500) were constant and the monomeric concentration, the mass ratio of the reactants to the complete solution, was varied to 55% and 30%. The homogeneous solutions were poured into sealed glass vials to prevent the evaporation of water during gelation

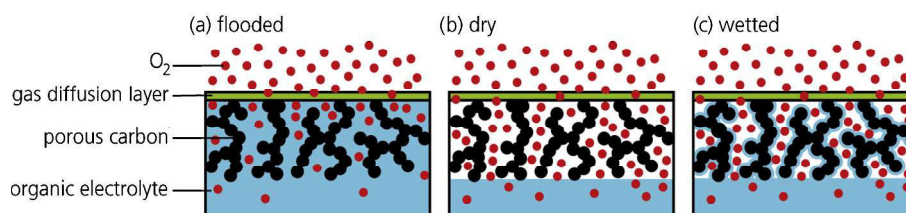


Fig. 1 – Different kinds of GDE: (a) completely filled with electrolyte, (b) empty inner pore volume, (c) wetted inner pore surface with open gas channels (adapted from Ref. [5]). (A colour version of this figure can be viewed online.)

which took place for 72 h at 353 K. For drying the water was first exchanged by immersing in acetone for seven days, replacing the acetone daily. Subsequently the gel was dried for 24 h at ambient conditions for seven days at 323 K.

To convert the polymer gel into carbon xerogel, pyrolysis of the dry organic xerogel was performed in a silica glass reactor inside of a tubular furnace purged with Ar flowing at 50 l h⁻¹. To purge residual oxygen from the reactor, the gel was kept for 30 min at room temperature prior to heating up. The furnace was heated to 473 K at 5.8 K min⁻¹ and kept at 423 K for 30 min. Then it was further heated to 1073 K at 10 K min⁻¹ and held for 60 min. After pyrolysis, the furnace was cooled in flowing Ar to room temperature.

2.2. Material characterization

The porosity of the carbon xerogels was determined by nitrogen adsorption. Prior to the measurement, the material was kept for 15 h at 423 K under vacuum to remove any residual gas and moisture inside of the pores. The adsorption–desorption isotherms were measured by a Nova 2000E (Quantachrome Instrument Corp., Boynton Beach, Florida, USA) at 77 K. The Brunauer–Emmet–Teller (BET) method was used to determine the complete inner surfaces S_0 , the t-plot method for micropore analysis and the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method for mesopore analysis and to obtain the pore size distributions. Because the minimal pressure of the connected pump was 0.2 Pa data acquisition starts at a saturation pressure of 0.1. Therefore no pore size distribution in the micropore range was obtained.

Scanning electron microscopy was used to investigate the surface of the xerogels. It was carried out on a FE-SEM Leo 1530 Gemini (Carl Zeiss SMT GmbH, Oberkochen, Germany).

To characterize the degree of graphitization, Raman spectra were recorded. The measurements were carried out at room temperature using a Raman microscope (SENTERRA, Bruker Optics, Ettlingen, Germany) with 532 nm excitation wavelength and a laser power of 2 mW. The resulting spectra were averaged over 10 measurements.

The material was also tested as active material in a metal air battery. To this end, carbon xerogel powder was mixed with 13.3% polyvinylidene fluoride binder (Kynar Flex 2800) and N-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) to form a slurry. It was coated on Toray carbon fiber paper (TP-060, 175 μm thick), dried and cut to form a GDE. The cell was built with metallic lithium as anode, 1 M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in DMSO as electrolyte and the xerogel GDE as cathode. It was galvanostatically discharged at 0.1 mA cm⁻² under 2 bar oxygen pressure with a cut-off voltage of 2 V.

2.3. NMR measurements

All experiments were performed on a 7 Tesla NMR imaging system (Biospec 70/20 USR, Bruker-Biospin, Ettlingen, Germany) equipped with a magnetic field gradient system BGA-12S2 (maximum gradient strength 400 mT m⁻¹, gradient rise time 130 μs). A quadrature volume coil of 72 mm inner diameter was used for spatially homogeneous radiofrequency (RF) transmission and signal reception.

The samples were positioned within a closed Teflon cup. All parts of the sample holder that were located within the RF coil during the NMR measurement were also made of Teflon to avoid unwanted ¹H NMR background signals.

The pulse sequence used to determine the longitudinal relaxation time T_1 was a series of pulse-acquire saturation recovery experiments using a 32 s rectangular 90° pulse and four accumulations for each repetition time T_R preceded by four dummy cycles to establish steady state conditions. A series of 53 experiments with decreasing T_R values ranging from 7 s to 40 ms was performed. 512 complex data points were acquired with a spectral bandwidth of 100 kHz, starting 50 μs after the center of the RF pulse. As the ¹H NMR signals covered only a spectral range of less than 10 kHz, RF excitation was sufficiently homogenous. However, the large bandwidth of 100 kHz allowed a short settling time of the digital filter applied, thus avoiding signal losses. Prior to RF excitation, a 25 ms long module of spatially selective presaturation pulses was applied to suppress background signals originating from any proton containing parts of the RF coils. Higher-order shim coils were applied to further suppress remaining background signals.

Data processing consisted of three steps. First, after Fourier transformation of each time domain data set, the magnitude spectrum was integrated within an interval of ±5 kHz around the peak maximum. The resulting 53 × 2 matrix (T_R value, spectral integral) served as input data for the next processing step. Second, a relaxation time distribution was calculated for 53 logarithmically distributed T_1 values. Since this is a mathematically ill-posed problem, a regularization procedure is required to find an optimal compromise between fitting of the experimental data and the influence of noise [20]. Using the “L-curve” approach for regularization as described by Hansen [20], a program was written with Scilab 5.4.1, a free and open source software developed by Scilab Enterprises (available from: <http://www.scilab.org>). The program uses the regularization function published by Sternin [21] and follows the idea of Chen et al. [22] to iteratively suppress contributions with negative relaxation times. If, as in most cases, the T_1 distribution exhibited two maxima, the corresponding relaxation times were determined by a Gaussian fit. These T_1 values were used as fixed parameters in a third processing step, which consisted of a biexponential fit of the relaxation data given by

$$I(T_R) = A_0 + A_1 \cdot (1 - e^{-T_R/T_{1,1}}) + A_2 \cdot (1 - e^{-T_R/T_{1,2}}) \quad (1)$$

to determine the corresponding signal amplitudes A_1 and A_2 . Both calculations were done with Origin 9.0 (OriginLab Corporation, Northampton, USA).

2.4. Experimental setup for filling experiments

The carbon xerogels were submerged into boiling water and DMSO for 1 h. After cooling down, the adhering solvent on the outer surface of the material was carefully removed with tissues. The xerogel was then placed in a sealed Teflon container to avoid solvent evaporation. The mass difference was compared to the complete pore volume determined by nitrogen adsorption to obtain the filling factor f .

$$\frac{V_{\text{solvent}}}{V_{\text{meso}} + V_{\text{micro}}} = f \quad (2)$$

After measuring the maximal filling state the xerogel was placed on a heating plate at 100 °C to stepwise reduce the solvent volume to $f = 0.33$. All experiments were done after cooling down and equilibration of the fluid.

3. Results and discussion

3.1. Textural and electrochemical results of the carbon xerogels

The measured isotherms and the pore size distribution for both types of xerogels are shown in Fig. 2 and corresponding data is given in Table 1. The sample type synthesized with a monomeric concentration of 55% exhibits an average mesopore size of 7 nm (CX_{7nm}) while the lower monomeric concentration of 30% results in mesopores with the size of 22 nm (CX_{22nm}). The three times larger pore size also results in a larger mesopore volume. In CX_{22nm} it is twice the size compared to CX_{7nm}. The micropore structure is – within the error of the method – identical in both types of xerogels with nearly equal values for the surface and the pore volume. The difference in the mesopore structure is also visible in the SEM images (Fig. 3). CX_{7nm} shows a less structured surface due to smaller particle size. In sample CX_{22nm} the surface is governed by particles originally formed in the sol–gel synthesis with a size in the same order of magnitude as the pores.

The measured Raman spectra are similar for both xerogels. The peak analysis for CX_{7nm} is shown in Fig. 4. The presence of the broad D-band (“defect band”) at 1334 cm^{−1} indicates the presence of defects in the sp² carbon layers. The peak intensity ratio between the D- and the G-band ($I_D/I_G = 0.96$) indicates a short range order with an in-plane crystallite size of 5.16 nm [23,24]. Also the position of the G-band at 1588 cm^{−1} suggests a low ordered nanocrystalline graphite structure [25]. The small intensity of the 2D peak and the width of the D-band are typical for carbon aerogel and xerogel materials [25].

In Fig. 5a the setup for testing the material in a Li/O₂ cell is schematically shown consisting of the lithium metal anode and the carbon xerogel GDE as cathode which is completely

filled by the electrolyte. The sketch shows the movement of the Li⁺ ions in the electrolyte towards the GDE while discharging. The reaction with the solvated molecular oxygen leads to Li₂O₂ as the discharge according to



Both carbon xerogel materials exhibit different specific capacities as shown in Fig. 5b, with 1300 mAh g^{−1} for CX_{7nm} and 2000 mAh g^{−1} for CX_{22nm}. This difference reflects the different mesopore volume in the materials. The larger mesopores in CX_{22nm} create better diffusion pathways for the solvated oxygen towards the carbon surface. In CX_{7nm} this diffusion is hindered because of the small mesopores resulting in a lower specific capacity. This clearly shows that the diffusion of molecular oxygen is a limiting factor in the system and underpins that gas channels inside of the active material, in which the diffusion is much faster, are desirable.

3.2. Fluid in carbon xerogels

3.2.1. Relaxation in porous materials – fundamentals

To interpret the results of the relaxation measurements the pore model needs to be described. The complete theory for interpreting the ¹H NMR relaxation data is given in the Supplementary information. In short, the spin–lattice relaxation time T_1 of fluids in porous media is dependent on the pore size, given by their surface-to-volume ratio S_0/V_0 . It is much shorter than the relaxation time in the bulk ($T_{1,B}$) because of dipolar interactions with the pore walls [10–18,26,27,30]. The dependence between the reciprocal relaxation time ($1/T_1$) and the reciprocal filling factor ($1/f$) is given by

$$\frac{1}{T_1} = \xi \cdot \frac{S_0}{V_0} \cdot \frac{1}{f^k} + \frac{1}{T_{1,B}} \quad (4)$$

Here the enhanced relaxation through pore walls is described by the surface relaxation strength ξ which is an empirical physical constant for the investigated system. It is used to compare the wettability of different pore sizes in samples consisting of the same material. The coefficient k was introduced by Simina et al. [17] to describe partially filled systems. For $k = 1$, the complete fluid layer on the carbon surface contributes to the exchange process between molecules from near and far away from the surface. The smaller the k value

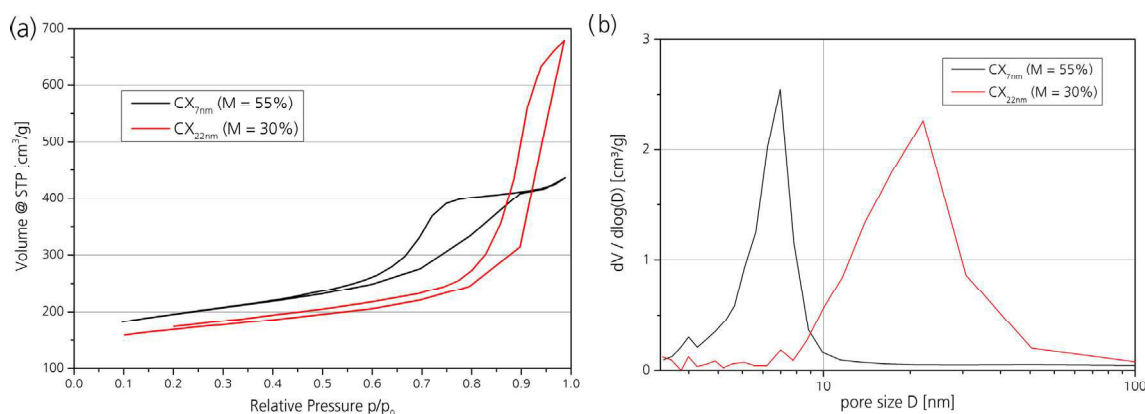
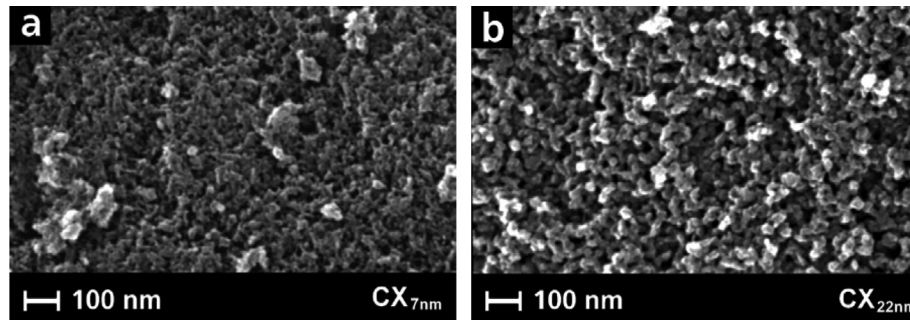
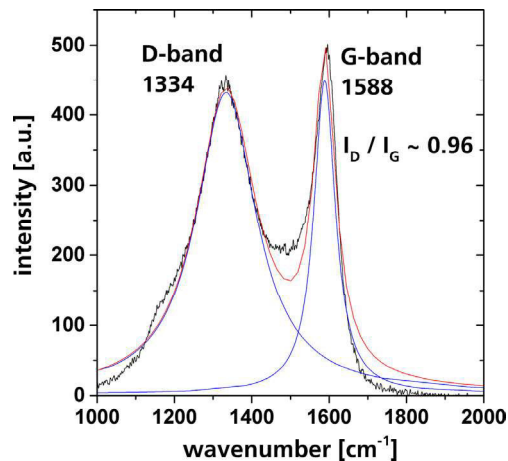


Fig. 2 – Nitrogen adsorption data of the carbon xerogels with different monomeric ratios; (a) isotherms, (b) pore size distribution (BJH). (A colour version of this figure can be viewed online.)

Table 1 – Pore characteristics of the carbon xerogels.

	Average pore size d (nm)	Mesopore surface S_{meso} [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	Micropore surface S_{micro} [$\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$]	Mesopore volume V_{meso} [$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$]	Micropore volume V_{micro} [$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$]
CX _{7nm}	7.29 ± 0.01	260.62 ± 13.34	304.88 ± 21.16	0.44 ± 0.02	0.15 ± 0.01
CX _{22nm}	21.92 ± 1.45	215.80 ± 0.60	306.02 ± 5.81	0.85 ± 0.01	0.17 ± 0.01

**Fig. 3 – SEM surface images of carbon xerogel samples (a) CX_{7nm} and (b) CX_{22nm}.****Fig. 4 – Raman spectrum of the carbon xerogel sample CX_{7nm}. The D- and G-band are fitted by Lorentzian peaks. (A colour version of this figure can be viewed online.)**

is the lesser of the fluid layer contributes to the exchange process (Fig. 6).

Porous materials with a heterogeneous pore network exhibit at least two discrete pore regimes. In those materials, fluid molecules may exchange between these different pore regimes during the relaxation process, accordingly. This so-called coupling depends on the self-diffusion coefficient D and the size of the molecules. It is described by the rate ω_c given by

$$\omega_c = D \cdot \frac{S_{pt}}{L \cdot V_0} \quad (5)$$

where L is the distance between the center of two adjacent pores and S_{pt} is the cross-section of the corresponding pore throat. The latter describes the constriction between two pores.

While strong coupling leads to a monoexponential signal behavior, and thereby prevents the identification of different

pore regimes in the sample, weak coupling results in a multi-exponential signal behavior. Every discrete pore regime is expressed by one exponential term with an individual average relaxation time. Consequently, the pre-exponential amplitude of each term is directly connected to the amount of fluid in that pore regime. In combination with the determined pore structure this correlation allows for an assignment of the exponential term to the pore regime. Afterwards both regimes can be separately modeled by Eq. (4) to describe the differences in their wetting behavior.

3.2.2. Relaxation in porous materials – measurements

The results for water and DMSO in the two types of xerogels are shown in Fig. 7. The NMR signal intensity $I(T_R)$ is plotted against the pulse repetition time T_R . Most of the fast relaxation processes are already completed within 2 s. Thus only one data point per second was measured in this region.

In Fig. 6 the scaling of the ordinate for samples CX_{7nm} (Fig. 7a and b) and CX_{22nm} (Fig. 7c and d) was kept constant for the measurements with water and DMSO. Thus, the higher signal intensity of water at same filling levels is visible. At long repetition times T_R , a larger water signal is expected considering the values for the density, the number of protons per molecule, the molar weight of water and DMSO, leading to a factor of about 1.33 [Eq. (6)].

$$\frac{2 \cdot \delta_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} / \frac{6 \cdot \delta_{\text{DMSO}}}{M_{\text{DMSO}}} \approx 1.33/1 \quad (6)$$

However, note that the measured signal intensity was not corrected for differences in the electronic matching of the RF coil. Changes in the RF coil matching during the rather long series of measurements would cause changes in the absolute signal intensity and could thus contribute to the finding that at long T_R values the signal intensities decrease stronger than expected from the filling factor. Another reason for this observation can be the limited NMR visibility of short T_2^* components of the water or DMSO signal resulting from the 50 μs delay

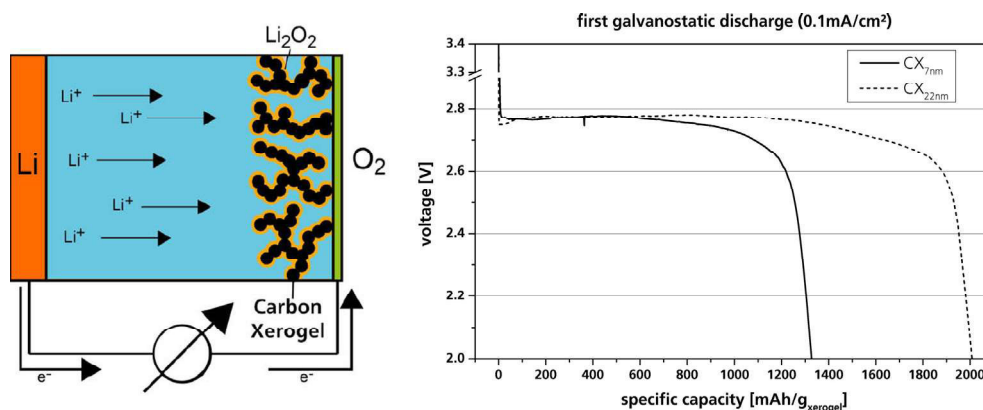


Fig. 5 – (a) Scheme of the Li–O₂ cell; (b) specific discharge capacity of two GDEs made of the sample materials CX_{7nm} and CX_{22nm}. (A colour version of this figure can be viewed online.)

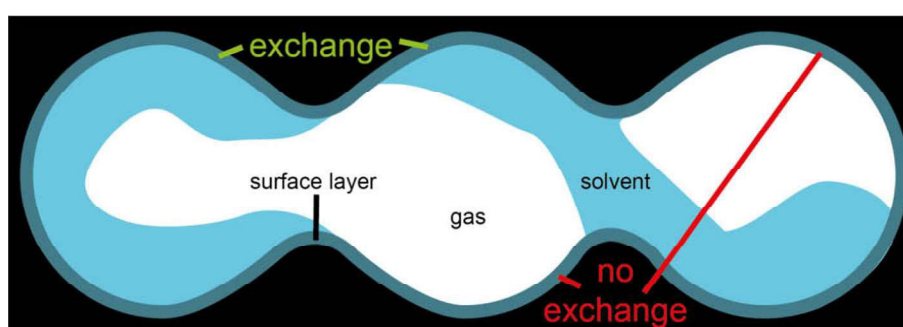


Fig. 6 – Model of inhomogeneously distributed fluid inside of pores ($k < 1$). Only a part of the surface layer consisting of fluid molecules is in contact with the bulk solvent [17]. (A colour version of this figure can be viewed online.)

between the center of the RF pulse and the start of data acquisition.

As described in Section 2.3 the fitting of the measured data points is performed by using 53 logarithmically distributed T_1 values with associated intensities. The intensities are plotted against the relaxation times resulting in distribution function. The relaxation time distribution for each filling state is shown in Fig. 8 and was selected from the iteration process by the “L-curve” criteria [20]. Note that the intensities of the distribution curves are not directly connected to the later calculated amplitudes of the exponential terms because of the logarithmically distributed data points.

The results in Fig. 8 generally show shorter T_1 values for samples CX_{22nm} than for samples CX_{7nm}. This applies particularly to the measurement with water (a factor of about 2), but also to some extent to the measurement with DMSO. At first sight this seems contradictory, the sample with the smaller pores (CX_{7nm}) should contain more molecules which are close to the pore walls and thus have smaller relaxation times. As will be detailed in the following sections, however, the distribution of liquid and the wetting of the pore walls are distinctively different for the different samples when the filling is reduced. The averaged relaxation time as depicted in Fig. 8 is a function of the surface relaxation strength, the exchange rate between the pore regimes, and differences in reducing the liquid volume inside the pores. These various parameters and effects will be described in the following.

3.2.3. Distribution of liquid

For both samples and both liquids, the T_1 relaxation time distribution shows two distinct peaks. They are associated to water and DMSO, respectively, in two different pore regimes. In case of weak coupling these are the meso- and micropores. To investigate the degree of coupling, the T_1 values of the peak maxima were determined. They are fixed parameters $T_{1,1}$ (micropores) and $T_{1,2}$ (mesopores) to fit the experimental data (Fig. 7) using Eq. (1) instead of the regulation function. The resulting amplitudes A_1 and A_2 of the exponential terms represent the fraction of solvent within the particular pore regime (see Section 3.2.1). They are plotted against the filling state in Fig. 9. If the pore regimes are separately measurable the amplitude ratio (A_2/A_1) for the complete filled sample ($f = 1$) equals the volume ratio ($V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$).

The amplitude ratio in the water filled samples in both types of xerogels (Fig. 9a and c) is close to 1. This does not fit to the meso- and micropore volumes calculated by nitrogen adsorption (cf. Table 1). In case of a slow exchange of molecules between the two pore regimes (weak coupling) the ratio of the amplitudes of the exponential terms should reflect the ratio of the meso- and micropore volume ($f = 1$). In case of a very fast exchange of molecules (strong coupling) the molecules in both pore regimes are not separately observable anymore. The decay of $T_{1,1}$ and $T_{1,2}$ can still be described by separate exponential terms, but it is not possible to discern water in both regimes by the pre-exponential factor.

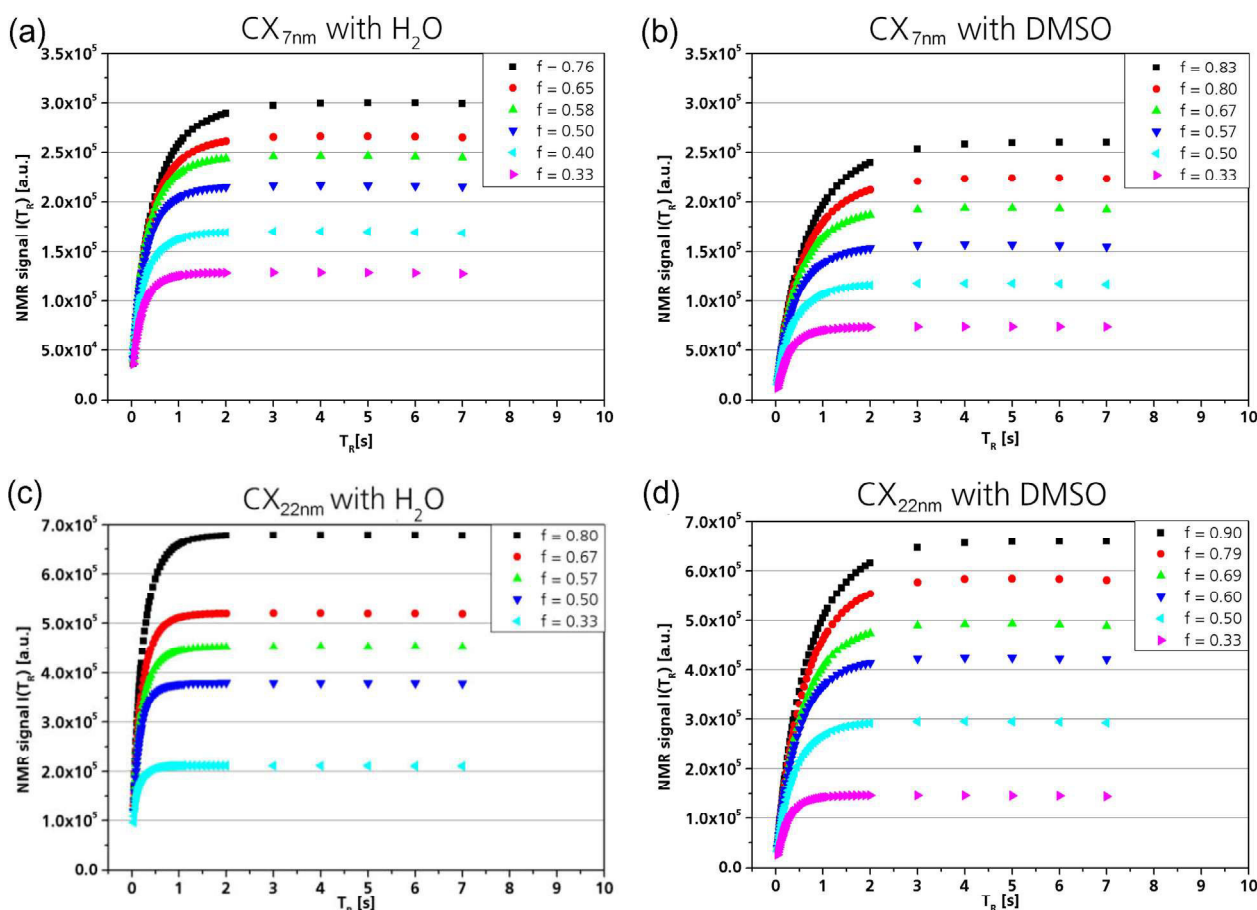


Fig. 7 – Intensity of the 1H magnetization depending on pulse delay T_R with different filling states f for (a) CX_{7nm} with H_2O , (b) CX_{7nm} with DMSO, (c) CX_{22nm} with H_2O and (d) CX_{22nm} with DMSO. (A colour version of this figure can be viewed online.)

This corresponds to a mixed situation (medium coupling) where the water exchanges is slow enough for showing different responses in the relaxation times, yet, not in quantifiable way.

The DMSO filled samples (Fig. 7b and d), however, behaved distinctively different. The amplitude values A_2 of the exponential term with the longer relaxation times $T_{1,2}$ are for both samples much larger. The values for A were extrapolated to completely filling ($f = 1$), yielding the fraction of the micro- and mesopores in the total pore volume. The results are shown in Table 2 together with the results from the nitrogen adsorption measurements. For both samples the numbers from both measurements agree very well. The small deviation may arise due to the presence of weak pore coupling (see discussion above). This agreement between the two measurement techniques makes us confident to assign the amplitudes A_1 and A_2 to the particular pore volumes of the micro- and mesopores. For decreasing filling states of DMSO in the samples (Fig. 7) deviations in the evolution of both factors and thus filling of the two pore regimes become detectable. For both types of carbon xerogels a fast drop of A_2 (mesopores) with decreasing filling is observed. At the same time, the amplitude A_1 (micropores) decreases only slightly. This leads to the conclusion that most of the evaporating DMSO comes out of the mesopores while the micropores are only slowly emptied.

The different behavior of water and DMSO in the porous system can be attributed to different coupling rates, i.e., exchange rates of solvent molecules in the micro- and mesopore regimes [Eq. (5)]. Here, the self-diffusion coefficient plays a decisive role. It was determined to be $2.00 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ for water and $0.67 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ for DMSO at the temperature inside the magnet (19°C) using diffusion weighted NMR imaging. The diffusion coefficient of water is about 3 times larger than the one of DMSO and consequently also the coupling rate. Another parameter influencing the exchange between the two pore regimes is the geometric dimension of the molecules. The larger DMSO molecule (2.73 \AA) [28] compared to water (1.73 \AA) [28] will be much more influenced and impeded, respectively, by the smaller pore throat S_{pt} of the micropores. Therefore the probability of exchange between meso- and micropores is smaller for DMSO.

3.2.4. Wettability of different pore regimes

For the measurements with DMSO, the correlation between amplitudes and pore volumes allows for the analysis of the relaxation times at different filling states. This is done by plotting the reciprocal relaxation times against the reciprocal filling states as shown in Fig. 10. Note, that the observed relaxation times in one pore regime are always mean values of the fast relaxing molecules near to the surface and those in the bulk. If fluid evaporates and the volume of liquid in

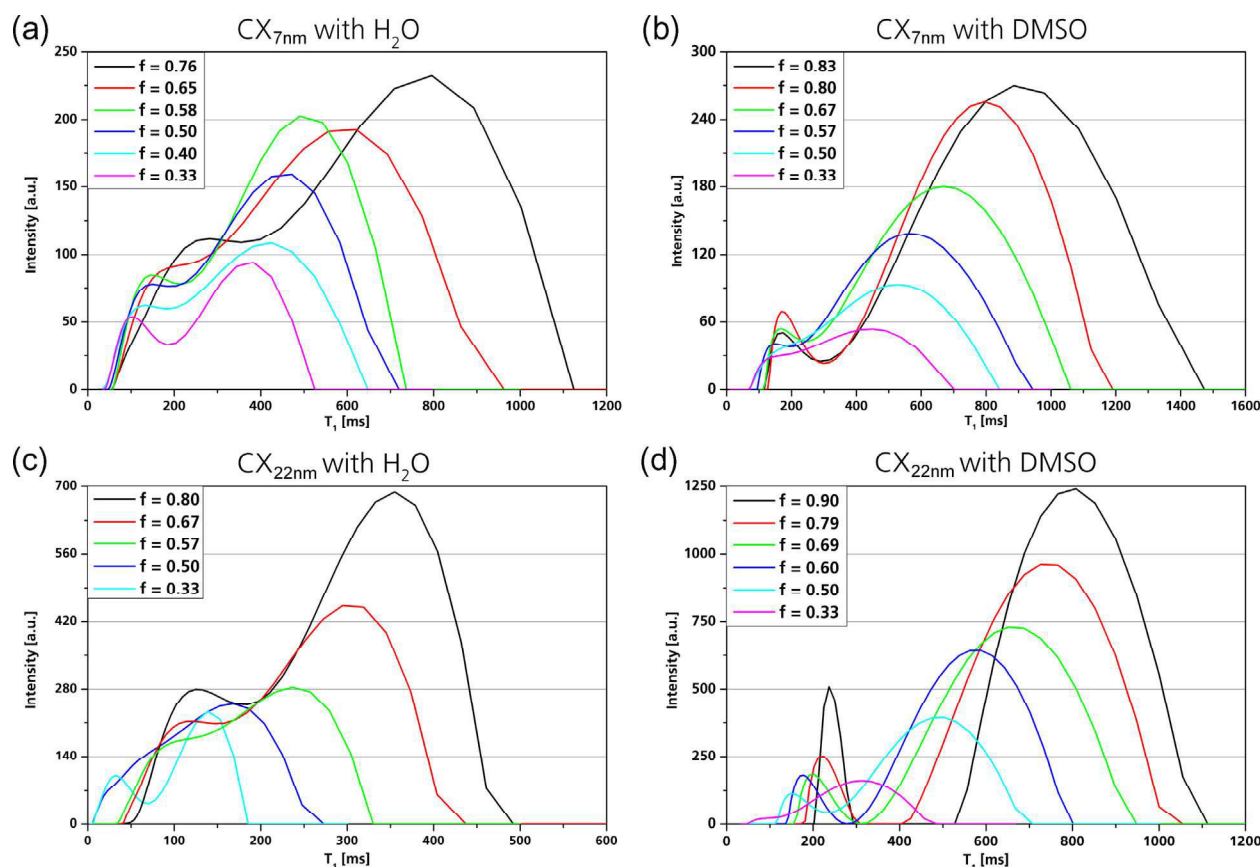


Fig. 8 – Calculated T_1 relaxation time distribution of different filling factors f for (a) CX_{7nm} with H_2O , (b) CX_{7nm} with DMSO, (c) CX_{22nm} with H_2O and (d) CX_{22nm} with DMSO. (A colour version of this figure can be viewed online.)

the pore is reduced, the latter fraction of molecules decreases. This results in a reduced mean relaxation time.

Fitting the data points with Eq. (4) allows for the calculation of the surface relaxation strength ξ and the coefficient k . The ordinate intercept of the fitting curves reflect the relaxation time in the bulk, i.e. infinite large pore. It is a physical constant for each solvent and was determined by measuring a cup solely filled with DMSO. The reciprocal time ($T_{1B}^{-1}=0.40\text{ s}^{-1}$) was then used as a fixed value for the ordinate intercept in Eq. (4) to fit the calculated relaxation times in the carbon xerogels.

The surface relaxation strength ξ can be calculated from the slope m of the fitted curves by

$$m = \xi \cdot \frac{S_0}{V_0} \quad (7)$$

As stated before, ξ provides information about the dipolar interaction between fluid molecules and pore walls. Therefore the value describes the difference in the surface energies between fluid and surface of the porous material inside each pore regime. The larger the value of the surface relaxation energy is the more similar are the surface energies and the better is the wetting of the pore walls. Table 3 shows the contrary trend in CX_{7nm} ($\xi_{micro} > \xi_{meso}$) and CX_{22nm} ($\xi_{micro} < \xi_{meso}$). The micropores in both materials supposedly have the same size because of their formation at the pyrolysis of the organic gels. Their surface-to-volume ratio calculated by nitrogen adsorption is identical ($(1.86 \pm 0.01) \times 10^9\text{ m}^{-1}$). This leads to the conclusion that the surface relaxation strength is not directly

dependent on the pore size. Because the surface energy of DMSO is constant the differences are a direct description of the constitution of the pore walls. Although both xerogels consist of the same material the pores apparently have different surface energies. The surface relaxation strengths result in differences in wettability of the pore walls which is described by the k values for both pore regimes.

In Sample CX_{22nm} (Fig. 10b) both relaxation times show a linear dependence ($k = 1$) on the reciprocal filling factor indicating that the complete fluid layer on the surface of both meso- and micropores exchanges with the bulk fluid. This indicates even wetting of the pore walls with DMSO.

Sample CX_{7nm} (Fig. 10a) shows a linear dependence for the $T_{1,2}$ value which is assigned to the fluid in the mesopores. Down to 33% filling ($f^{-1} = 3$) the complete mesopore surface stays in contact with the volume inside the pores ($k = 1$). The opposite is happening inside the micropores. All measured $T_{1,1}$ values down to a filling of one third are nearly the same. This results in a k value of 0.14 which indicates that only a small part of the fluid layer on the carbon surface contributes to the exchange process with the bulk fluid. In this case the DMSO is not homogeneously distributed in the pore network at lower filling states.

3.2.5. Competition between micro- and mesopores

The classical approach describing fluid evaporation from porous samples is based on the diameter of the pore throats.

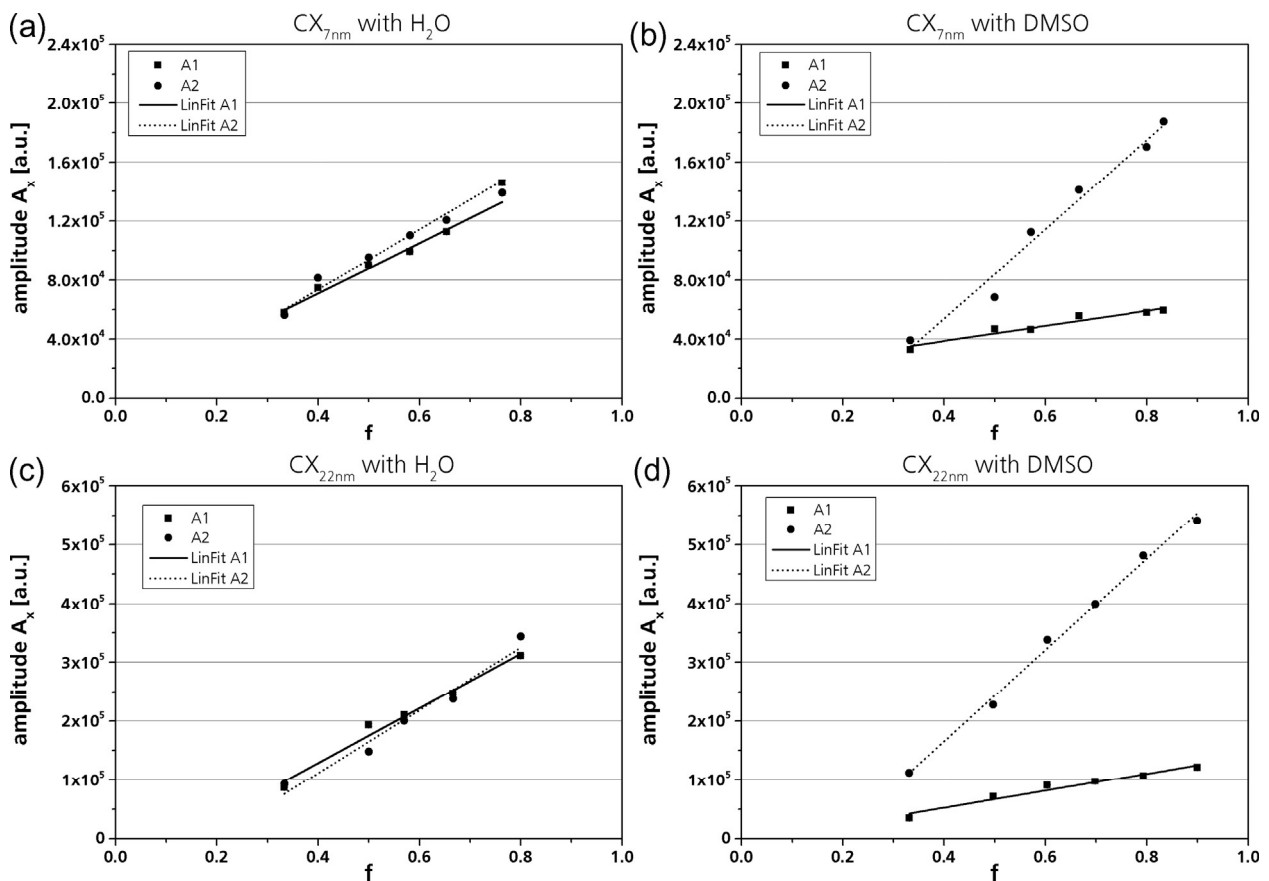


Fig. 9 – Amplitude values of biexponential fit against the filling factor: (a) CX_{7nm} with H₂O, (b) CX_{7nm} with DMSO, (c) CX_{22nm} with H₂O, (d) CX_{22nm} with DMSO.

Table 2 – Amplitude values of carbon xerogels completely filled with DMSO determined by extrapolation of the measured data. The ratio V_{meso}/V_{micro} determined by nitrogen adsorption is given for comparison.

	$A_1 \times 10^5$ (a.u.)	$A_2 \times 10^5$ (a.u.)	A_2/A_1	V_{meso}/V_{micro}
CX _{7nm}	0.69 ± 0.03	2.35 ± 0.28	3.41 ± 0.16	3.00 ± 0.23
CX _{22nm}	1.40 ± 0.15	6.32 ± 0.03	4.51 ± 0.11	4.78 ± 0.22

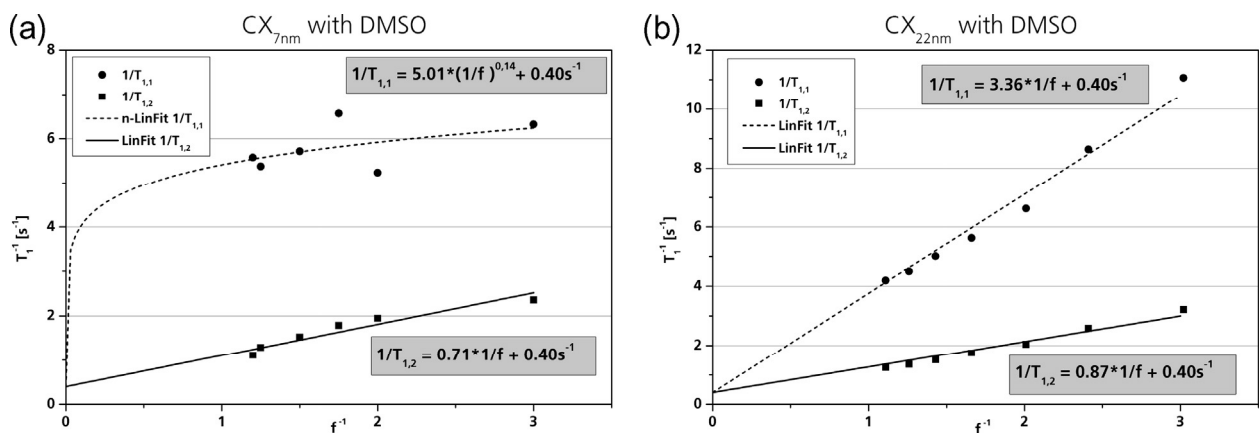


Fig. 10 – Reciprocal relaxation time plotted against the reciprocal filling factor of DMSO in (a) CX_{7nm} and (b) CX_{22nm}. The squares () are the data points for DMSO in the mesopores and the circles () for DMSO in the micropores. The best fits by Eq. (4) are shown as solid and dashed lines respectively.

Table 3 – Surface relaxation strength in different pore regimes.

	$\zeta_{\text{micro}} \left[\frac{\text{nm}}{\text{s}} \right]$	$\zeta_{\text{meso}} \left[\frac{\text{nm}}{\text{s}} \right]$
CX _{7nm}	2.70 ± 0.21	1.25 ± 0.05
CX _{22nm}	1.79 ± 0.04	3.60 ± 0.11

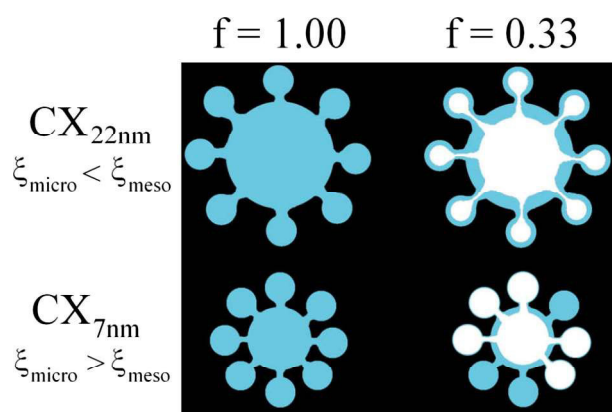


Fig. 11 – Scheme of the fluid distribution in the meso- and micropores of CX_{22nm} and CX_{7nm} before and after fluid evaporation. (A colour version of this figure can be viewed online.)

Smaller pores with smaller throats generate higher capillary pressure which prevents their emptying [29]. Assuming that only the mesopores are emptied directly at the evaporation process because of the larger pore throats, the fluid seems to undergo an equilibration afterwards. Both investigated pore systems show a loss of fluid inside of the micropores (Fig. 9b and d) before complete emptying of the mesopores but with different internal fluid distribution displayed in Fig. 11.

Thereby both samples form an even surface layer on the mesopore surface. In CX_{7nm} the large interaction between micropore walls and DMSO hinders the uniform drainage of the fluid in the micropores. Only a small amount of it takes part in the equilibration process. In CX_{22nm} the interaction is stronger in the mesopores. This results in a uniform emptying of the micropores together with the mesopores.

4. Conclusion

A method to measure fluid distributions in porous materials with heterogeneous pore structure such as carbon xerogels has been presented. Employing ¹H NMR relaxometry the solvent (DMSO) could be simultaneously determined within different pore regimes (micro- and mesopores) as a function of the filling of the pore volume and conclusions regarding the wetting of the pores could be drawn. In this way not only the fraction of solvent in the particular volume was determined but also its distribution. For the first time it was possible to measure these critical parameters for the performance of sp² carbon electrode as a function of the filling state. The exchange rate (coupling) of solvent molecules between the pore regimes was determined as a critical limit to separately

quantify liquid in both. In case of DMSO the coupling was weak and we could interpret the ¹H NMR signals for the pore regimes separately; in case of faster exchanging water molecules, however, a biexponential fit of the relaxation curve was still adequate but fast exchange (medium coupling) between both pore regimes prohibited a quantification of each contribution. Further analysis of the measured relaxation times for the DMSO molecules enabled statements about the wetting of micro- and mesopores when the amount of fluid inside the pores was reduced. It was found that the xerogels with larger differences in their pore sizes (2 and 22 nm) exhibit homogeneous fluid distribution down to filling factors of 0.33. Both micro- and mesopores surfaces stay in contact with the bulk fluid inside the pores. However, in samples with smaller differences in pore size (2 and 7 nm) contact between micropore surface and the bulk fluid is lost.

The prerequisite for high performance electrode materials is the maximization of the solid/liquid/gas interfaces. This can be achieved by total wetting of the pore surface at a minimized filling state. Carbon xerogels exhibit large pore volumes enhancing their specific capacity already in the completely filled state (Fig. 5b). In addition, the results show that these gels with mesopores around 22 nm (e.g. CX_{22nm}) are able to keep their complete inner surface wetted even at lower filling states (Fig. 11). They are thus an ideal candidate for an optimized GDE electrode with a completely wetted surface at minimized filling.

Acknowledgements

We thank Sonja Lepper for assistance in obtaining Raman spectra. We gratefully acknowledge funding by the government of Lower Saxony (Germany).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.033>.

REFERENCES

- [1] Han J, Fu J, Schoch RB. Molecular sieving using nanofilters: past, present and future. *Lab Chip* 2007;8(1):23.
- [2] Wittstock A, Biener J, Erlebacher J, Bäumer M. *Nanoporous Gold: From an Ancient Technology to a Novel Material*. Oxfordshire: RSC; 2012.
- [3] Mirzaeian M, Hall PJ. Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy. *J Power Sources* 2010;195(19):6817–24.
- [4] Tran C, Yang X, Qu D. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. *J Power Sources* 2010;195(7):2057–63.
- [5] Padbury R, Zhang X. Lithium-oxygen batteries – Limiting factors that affect performance. *J Power Sources* 2011;196(10):4436–44.
- [6] Pekala RW. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J Mater Sci* 1989;24(9):3221–7.

- [7] Al-Muhtaseb S, Ritter J. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater* 2003;15(2):101–14.
- [8] Yang X, He P, Xia Y. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochem Commun* 2009;11(6):1127–30.
- [9] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon J. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nat Mater* 2011;11(1):19–29.
- [10] Howard J. Quantitative estimates of porous media wettability from proton NMR measurements. *Magn Reson Imaging* 1998;16(5–6):529–33.
- [11] Watson A, Chang C. Characterizing porous media with NMR methods. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc* 1997;31(4):343–86.
- [12] Brownstein K, Tarr C. Spin–lattice relaxation in a system governed by diffusion. *J Magn Reson* (1969) 1977;26(1):17–24.
- [13] Boddenberg B, Haul R, Oppermann G. Surface diffusion and NMR relaxation times of benzene adsorbed on modified silica surfaces. *Adv Mol Relax Processes* 1972;3(1–4):61–74.
- [14] Chen S, Liaw H, Watson AT. Fluid saturation-dependent nuclear magnetic resonance spin–lattice relaxation in porous media and pore structure analysis. *J Appl Phys* 1993;74(3):1473.
- [15] D’Orazio F, Bhattacharja S, Halperin W, Eguchi K, Mizusaki T. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. *Phys Rev B* 1990;42(16):9810–8.
- [16] Bhattacharja S, D’Orazio F, Tarczon JC, Halperin WP, Gerhardt R. Internal structure of porous silica: a model system for characterization by nuclear magnetic resonance. *J Am Ceram Soc* 1989;72(11):2126–30.
- [17] Simina M, Nechifor R, Ardelean I. Saturation-dependent nuclear magnetic resonance relaxation of fluids confined inside porous media with micrometer-sized pores. *Magn Reson Chem* 2011;49(6):314–9.
- [18] Borgia G, Fantazzini P, Mesini E. Water ¹H spin–lattice relaxation as a fingerprint of porous media. *Magn Reson Imaging* 1990;8(4):435–47.
- [19] Ottakam Thotiyil MM, Freunberger SA, Peng Z, Bruce PG. The carbon electrode in nonaqueous Li–O₂ cells. *J Am Chem Soc* 2013;135(1):494–500.
- [20] Hansen PC. The L-curve and its use in the numerical treatment of inverse problems. In: Johnston P, editor. *Computational Inverse Problems in Electrocardiology*. Southampton: WIT Press; 2001. p. 119–42.
- [21] Sternin E. Use of Inverse Theory Algorithms in the Analysis of Biomembrane NMR Data. In: Walker JM, Dopico AM, editors. *Methods in Membrane Lipids*, Vol. 400. Totowa, NJ: Humana Press (Methods in Molecular Biology™); 2007. p. 103–25.
- [22] Chen S, Li R, Yu J, Wang H, Zhang X. Study of Uncertainties in the Inversion Algorithms for Transverse Relaxation Distribution, 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Chengdu, China; 2010; p. 1–4.
- [23] Alegre C, Sebastián D, Baquedano E, Gálvez ME, Moliner R, Lázaro M. Tailoring synthesis conditions of carbon xerogels towards their utilization as Pt-catalyst supports for oxygen reduction reaction (ORR). *Catalysts* 2012;2(4):466–89.
- [24] Matthews M, Pimenta M, Dresselhaus G, Dresselhaus M, Endo M. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Phys Rev B* 1999;59(10):R6585.
- [25] Ferrari AC, Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos Trans R Soc A* 1824;2004(362):2477–512.
- [26] McCall K, Johnson D, Guyer R. Magnetization evolution in connected pore systems. *Phys Rev B* 1991;44(14):7344–55.
- [27] Grunewald E, Knight R. A laboratory study of NMR relaxation times and pore coupling in heterogeneous media. *Geophysics* 2009;74(6):E215.
- [28] Pacak P. Polarizability and molecular radius of dimethylsulfoxide and dimethylformamide from refractive index data. *J Solution Chem* 1987;16(1):71–7.
- [29] Schubert H. *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Berlin: Springer; 1982.
- [30] Liaw H, Kulkarni R, Chen S, Watson AT. Characterization of fluid distributions in porous media by NMR techniques. *AIChE J* 1996;42(2):538–46.

**In situ investigation of pore clogging during
discharge of a Li/O₂ battery by
electrochemical impedance spectroscopy**

Ingo Bardenhagen, Olga Yezerska,
Matthias Augustin, Daniela Fenske,
Arne Wittstock, Marcus Bäumer

Journal of Power Sources, **2015**,
278 (0) 255–264.

Genehmigter Artikelabdruck [<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314021041>]. Copyright 2015 Elsevier.



In situ investigation of pore clogging during discharge of a Li/O₂ battery by electrochemical impedance spectroscopy



Ingo Bardenhagen^{a, b, *}, Olga Yezerka^a, Matthias Augustin^{a, c}, Daniela Fenske^a, Arne Wittstock^b, Marcus Bäumer^b

^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Str. 12, 28359 Bremen, Germany

^b Institute for Applied and Physical Chemistry and Center for Environmental Research and Sustainable Technology, University Bremen, Leobener Str. UFT, 28359 Bremen, Germany

^c Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Department of Physics, Energy and Semiconductor Research Laboratory, 26129 Oldenburg, Germany

HIGHLIGHTS

- *In situ* impedance spectroscopy of the gas diffusion electrode during discharge.
- Deposition of Li₂O₂ is strongly influenced by the pore sizes.
- Mesopores allow for a long and stable oxygen reduction.
- Pore clogging of mesopores as limiting factor for the discharge capacity.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 November 2014

Received in revised form

5 December 2014

Accepted 18 December 2014

Available online 19 December 2014

Keywords:

Lithium-oxygen battery

Impedance spectroscopy

Mesopores

Pore clogging

Carbon xerogel GDE

ABSTRACT

The behavior of three gas diffusion electrodes (GDE) with macro- and mesopores is investigated by *in situ* electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the Li/O₂ battery system while discharging. Using a three electrode setup the current response from the anode (Li metal) and cathode (GDE) can be separated and the changes of the electrochemical processes at the GDE during discharge can be observed, exclusively. We identify up to four processes with different time constants which we assign to the lithium ion migration through a surface layer, the charge-transfer from the carbon surface to the molecular oxygen, the lithium ion and oxygen diffusion towards the cathode surface and, in case of the mesoporous materials, the lithium ion movement inside the pores, along the pore axis. The latter finding reflects that pore clogging of such is a limiting factor for the discharge of the Li/O₂ battery. A large mesopore volume as in the xerogel electrode, however, allows for a high storage capability and a long and constant oxygen reduction. We demonstrate that the three electrode EIS proves to be a powerful *in situ* diagnostic tool to determine the state and, hence, the reversibility of the reactions at the cathode.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of electrochemical power sources with high gravimetric or volumetric energy is driven by the high energy consumption of mobile electric devices. Especially fully electric vehicles have a need for these kind of batteries to allow driving

ranges competitive to cars with combustion engines. Present electric cars are mostly built with lithium ion batteries with a specific energy around 120 Wh kg⁻¹ which results in driving ranges around 160 km [1]. Further development of this battery type may increase the specific energy up to 387 Wh kg⁻¹ but will not be able to meet the necessary demands concerning driving range. Based on thermodynamic considerations other cathodic reactions, such as the reduction of oxygen, would result in higher energy densities as they provide larger reaction enthalpies. Indeed, the aprotic Li/O₂ battery may deliver up to 3505 Wh kg⁻¹, which is nearly ten times higher than that of the conventional lithium ion battery. In this type of battery, molecular oxygen is reduced to peroxide at the gas diffusion electrode (GDE) which reacts with lithium ions from the

* Corresponding author. Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Str. 12, 28359 Bremen, Germany.

E-mail addresses: ingo.bardenhagen@ifam.fraunhofer.de (I. Bardenhagen), olga.yezerka@ifam.fraunhofer.de (O. Yezerka), matthias.augustin@ifam.fraunhofer.de (M. Augustin), daniela.fenske@ifam.fraunhofer.de (D. Fenske), awittstock@uni-bremen.de (A. Wittstock), mbaeumer@uni-bremen.de (M. Bäumer).

anode to form the rechargeable solid lithium peroxide: $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$. Despite the high energy density of the Li/O₂ battery concept recent research revealed severe impediments in the practical cell design, in particular with respect to the reversibility of the reactions at the cathode. Every part of the cell needs to be improved: the lithium metal anode has to be stable against the electrolyte, the electrolyte needs to be stable in the presence of oxygen and the cathode shall store as much discharge product as possible without blocking the oxygen and lithium supply. The latter depends on the pore size of the GDE, the volume inside of the active material and the wetting of the pores with electrolyte which determines the capacity [2,3]. This pore clogging has been investigated mostly from a theoretical point of view. Sandhu et al. [4] demonstrated that the discharge product in a cylindrical pore starts to grow at the opening facing the oxygen supply. This leads to a clogging of the pores before the pore volume is completely filled with discharge product. From an experimental point of view, this effect was only indirectly described by scanning electron microscopy (SEM) of the outer surface of the electrode material, where the discharged cathode shows the Li₂O₂ particles on top of the electrode [5–8]. Depending on the discharge current the Li₂O₂ precipitates as toroidal aggregate or as film on the carbon substrate [6], but the growth of the discharge product in nanometer sized pores could not be resolved due to the low atomic number of lithium and the accordingly limited scattering of electrons. Another disadvantage of this characterization technique is that the electrode can only be investigated *ex situ* after disassembly and destruction of the cell.

A non-destructive *in situ* technique to observe the changes at the cathode is the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It is a dynamic method where an alternating voltage is superimposed at a certain potential between two electrodes. By recording the current response, the ohmic resistance and the impedance of the system are measured as a function of the applied frequency. Because of the different time constants, each electrochemical process will influence the impedance in a characteristic fashion at a specific frequency range and, accordingly, may be identified in this way.

During discharge of the Li/O₂ battery the insulating Li₂O₂ accumulates in the cathode changing the electric properties drastically. First, the resistance for an electron transfer from the cathode surface to the oxygen molecules rises because of the precipitation of the insulating discharge product. At the same time this leads to pore clogging of the carbon matrix. With dwindling pore size the diffusion of the molecular oxygen and the lithium ions towards the cathode surface comes to a standstill.

There have been several approaches to identify these processes in the Li/O₂ system with EIS [9–13], in which the electrodes are either characterized *ex situ* completely charged or discharged [9–11] or at different discharge depths [12,13]. As all these experiments are based on two-electrode measurements in the absence of an additional reference electrode discrimination between electrochemical processes at the anode (Li metal) or the cathode (GDE) is virtually impossible. Switching to a three-electrode design with another lithium metal electrode as pseudo-reference allows a better description of the reaction at the GDE.

In this work EIS is used to characterize three different carbon cathode materials with different pore structures as cathode material for the Li/O₂ battery system. As model electrolyte 1 M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in dimethyl sulfoxide (DMSO) is chosen. Despite its long term instability due to reactions between lithium metal and DMSO [14] it is able to stabilize the superoxide radical which forms as an intermediate product during the discharge reaction [15,16]. Hence, it is a good electrolyte to investigate the electrochemical reactions at the GDE during the first

galvanostatic discharge. To investigate the influence of the pore matrix on the impedance the commercially available macroporous Freudenberg H2315C2 GDE is compared to two self-made mesoporous electrodes, exhibiting low and large mesopore volumes, respectively. The low pore volume electrode is a carbon paste electrode, whereas the large pore volume is provided by a carbon fiber supported xerogel GDE. The changes of the separate impedance elements during discharge are described aiming at assigning each of them to a physical process. In this report, we focus on the effects of the pore clogging of the cathode.

2. Experimental

2.1. Preparation of electrodes

The paste electrodes were produced by coating carbon slurry on carbon fiber paper (Toray Paper TGP-060, density 0.44 g cm⁻³, thickness: 190 μm) serving as gas diffusion layer. The slurry consisted of a commercially available carbon powder (Vulcan® XC72R) and a Teflon binder (Kynar Flex® 2800) in a 90:10 mass ratio dispersed in N-Ethyl-2-pyrrolidone (NEP). After coating the electrodes were dried for 1 h at room temperature prior to a two-step drying procedure for 30 min at 353 K and for 90 min at 393 K.

The carbon fiber-supported xerogel electrode was prepared according to the procedure of Lytle et al. [17]. Briefly, the same carbon fiber paper was used as carbon support as in case of the paste electrodes (TGP-060) and pretreated with an oxygen plasma (5 min, 50 W) inside a plasma chamber (Oxford Instruments, PlasmalabSystem100) to increase the hydrophilicity. The etched papers were cut into discs with a diameter of 10 mm and then impregnated with an aqueous sol consisting of resorcinol (R) [C₆H₄(OH)₂], formaldehyde (F) and sodium carbonate as catalyst (C) [18] with the molar ratios R/F = 0.5 and R/C = 1500 and a monomeric concentration of 30%. After placing the infiltrated pieces between two glass slides and clamping, the whole assembly was wrapped with duct tape and cured at 353 K for 3 days. The ready-gelated samples were rinsed with acetone and air-dried before pyrolysis in a tubular furnace purged with Ar flowing at 50 L h⁻¹. The furnace was heated up to 473 K at 6 K min⁻¹ and kept at 473 K for 30 min. Subsequently, it was heated to 1073 K at 10 K min⁻¹ and held at that temperature for 60 min. After pyrolysis, the furnace was cooled to room temperature in an Ar flow.

2.2. Characterization of the electrodes

The porosity of the carbon xerogel and the Vulcan® XC72R powder (VC) was determined by nitrogen adsorption. Prior to the measurement, the material was kept for 15 h at 423 K under vacuum to remove any residual gas and moisture from the pores. The adsorption–desorption isotherms were measured employing a Nova 2000E (Quantachrome Instrument Corp., Boynton Beach, Florida, USA) at a temperature of 77 K. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) method was used to determine the specific surface area and the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method for mesopore analysis to obtain the pore size distributions.

Scanning electron microscopy was employed to investigate the surface of the three electrodes. It was carried out using a FE-SEM Leo 1530 Gemini instrument (Carl Zeiss SMT GmbH, Oberkochen, Germany). The identification of discharge products on the carbon fiber-supported xerogel GDE was carried out by X-Ray Diffraction (XRD, Pananalytical X'Pert Pro MPD) with Cu K_α radiation (λ = 0.15418 nm).

2.3. Electrochemical cell

The electrochemical tests were conducted with metallic lithium as anode and reference electrode, 50 μl LiTFSI in DMSO as electrolyte and a GDE as cathode. For measurements, a home-built battery setup consisting of a three-way glass cylinder with an inner diameter of 10 mm was used, which is displayed in Fig. 1. Every inlet of the glass housing is capped by a stainless steel piston with an O-ring sealing. The pistons directed to the GDE contain a steel tube for the oxygen feed. Inside, all cell components are pressed together by a steel spring. The GDE is connected with a perforated steel disc which allows oxygen diffusion into the electrode. On the opposite side, a 10 mm Lithium disc is located as counter electrode (CE). Between the electrodes two pieces of filter paper (Whatman[®] Grade 1) are placed, which are soaked with electrolyte. In between the separators a small piece of Li represents the pseudo-reference electrode (RE), which is connected by an insulated silver wire with the third steel piston.

2.4. Electrochemical measurements

The measurements are repeated at least ten times for each electrode type to ensure reproducibility. All measurements were conducted with a Solartron 1470E potentiostat (AMETEK Inc., Berwyn, Pennsylvania, USA) in conjunction with a 1451 frequency response analyzer for the impedance measurements. Each electrode was galvanostatically discharged at 0.1 mA cm^{-2} under 2 bar oxygen pressure and a cut-off voltage of 2.6 V. Every two hours the discharge voltage was superimposed by an AC signal with an amplitude of 20 mV_{pp} for impedance measurements. Fitting of the data points was done with the Zview software (Solartron). The results are normalized to the unit surface area of the GDE disc.

3. Results

3.1. Textural properties

The measured pore size distribution for the xerogel and the VC are shown in Fig. 2 (the macropores of the Freudenberg electrode are not detectable by this method). Whereas both materials exhibit a mean pore size in the same order of magnitude with 22 nm for the xerogel and 30 nm for the VC, the pore volume of the carbon

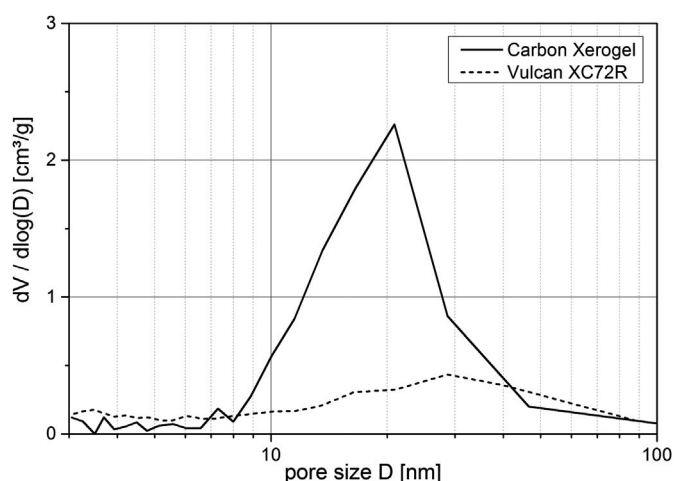


Fig. 2. Pore size distribution of the Carbon xerogel and the VC.

xerogel is nearly 3 times larger with 0.86 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ in comparison to that of VC with 0.33 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. For the Freudenberg H2315C2 GDE a mean pore size of 0.66 μm is reported by El-kharouf et al. [19]. The specific surface areas of the xerogel and the VC are 518 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and 220 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively.

The difference in pore size is also visible in the SEM images of the electrode surfaces depicted in Fig. 3. On the surface of the commercial Freudenberg GDE (Fig. 3a) macropores with diameters in the 100 nanometer range are visible. The VC GDE (Fig. 3b) exhibits non-uniform particle sizes leading to meso- and macropores. For the xerogel electrode (Fig. 3c) the image reveals the homogeneous mesoporous structure, which has already been determined by nitrogen adsorption.

3.2. Electrochemistry

3.2.1. Two electrode testing

In order to understand the contribution of both anode and cathode to the total cell impedance, we started with measurements employing symmetric two electrode cells: (A) Li/electrolyte/Li and (B) GDE/electrolyte/GDE [20]. The impedance responses are depicted as Nyquist plots in Fig. 4a for Lithium (A setup) and

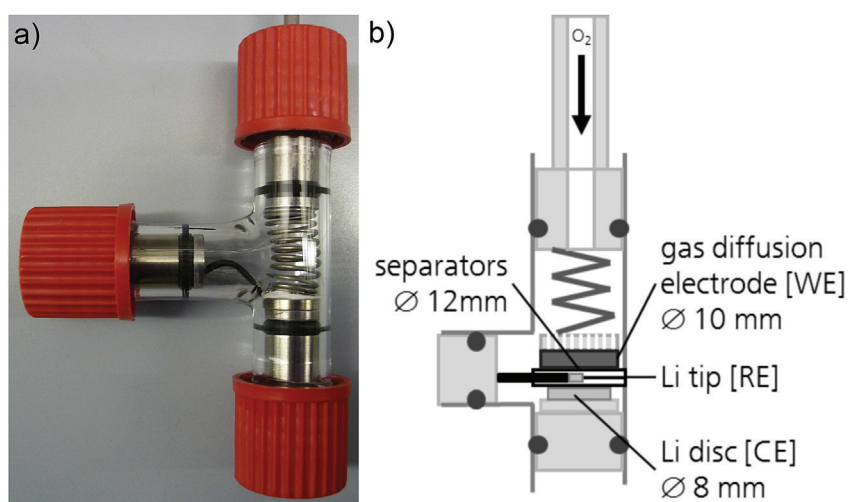


Fig. 1. a) Photograph of the cell, b) Scheme of the three-electrode cell. Inside the glass housing the GDE is pressed by a stainless steel spring against the separators and the lithium counter electrode [CE]. In between the separators lies the Li reference electrode [RE] which is connected by an insulated silver wire. All current collectors are made of stainless steel.

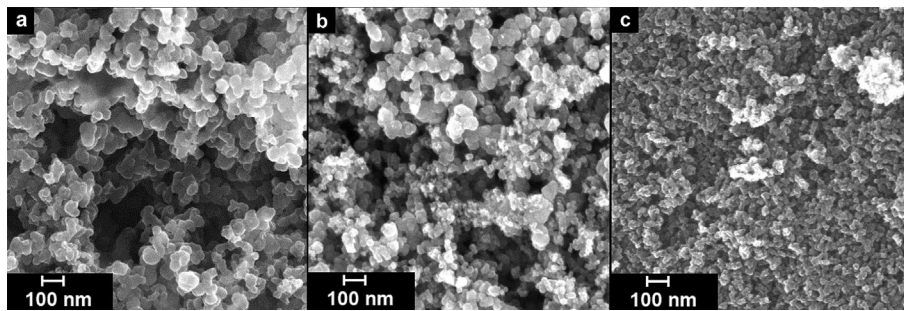


Fig. 3. SEM pictures of the three GDE, a) Freudenberg; b) VC; c) Carbon xerogel.

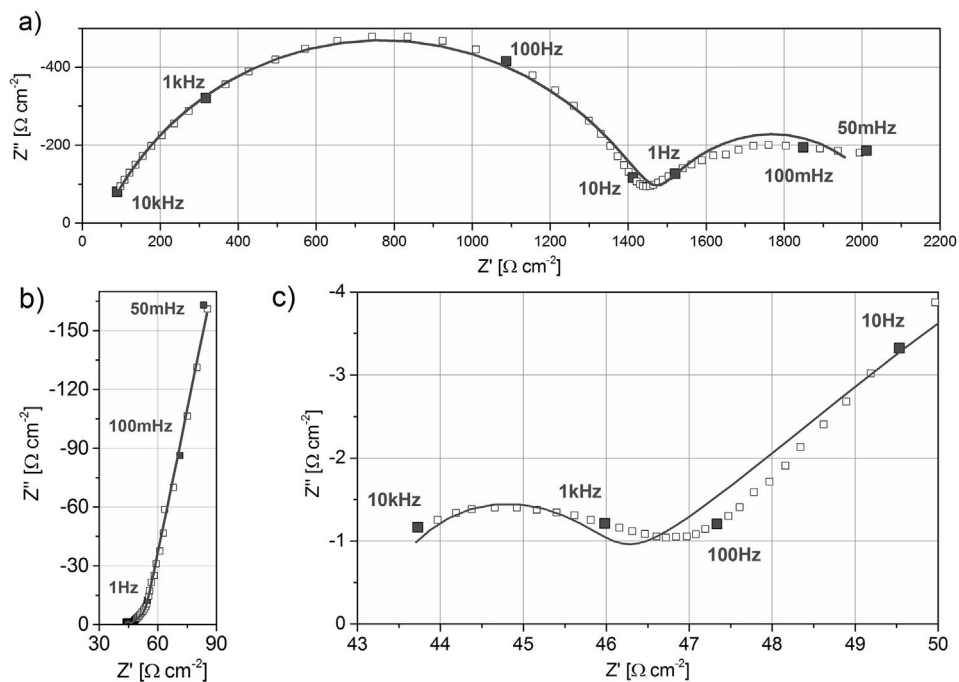


Fig. 4. Nyquist plots of the impedance measurements of the symmetric a) Li vs. Li and b) GDE vs. GDE cells with c) an enlarged picture of the high frequency range of the GDE.

Fig. 4b,c for the carbon xerogel electrode (B setup) with 1 M LiTFSI in DMSO as electrolyte.

The impedance of the lithium electrode (A setup) is dominated by a large semi-circle with an ohmic resistance around 1 k Ω in the high frequency range followed by another small one at low frequencies. Both result from different parts of a solid electrolyte interface (SEI) on the lithium [21]. This protective film forms spontaneously on the lithium surface due to its high electronegativity and consists of multilayered solid decomposition products of the solvent and the conducting salt such as Li₂O, Li₂S₂O₄ and LiOR [22]. It blocks the solvent from the electrode but allows Li⁺-ions to pass. The high frequency region represents the compact part of the multilayer film with low capacitance, whereas the low frequency part reflects the porous films with high capacitance. This finding is in contrast to the results of Mirzaein and Hall [9] who found only a small resistance for the lithium anode in propylene carbonate (PC) as electrolyte solvent. In agreement with the reactivity between lithium metal and DMSO [14] this result indicates that the surface layer formed on the lithium surface is thicker than with PC or has a larger specific resistance, so that the Li⁺-ion migration is hindered. In case of the B setup consisting of two GDE (Fig. 4b,c) only one small semi-circle is noticeable owing to lithium ion migration

through the film formed at the electrode by the electrolyte followed by capacitive reactance [20].

In summary, in a two electrode setup the current response due to the impedance of the lithium metal anode will overlay most of the processes occurring at the GDE making an accurate and simultaneous determination of the processes on both electrodes impossible. Therefore, it is mandatory to use an additional reference electrode in an operating cell design.

3.2.2. Galvanostatic discharge

The discharge curves of the cells with the three different GDE are shown in Fig. 5a. The dots mark the times when impedance spectra were recorded. Because of the differences in the electrode weight, the measuring points are not evenly distributed.

The xerogel GDE shows the best performance with a capacity of 220 mAh g⁻¹_{cathode} and a discharge plateau at 2.8 V giving the lowest overpotential. In Fig. 5b the X-ray diffractogram of the discharged xerogel exemplarily shows the discharge products which were the same for all three GDE used. Besides the expected Li₂O₂ we also found lithium hydroxide which could either be a side product formed while discharging due to the reaction between the superoxide ion and the DMSO [23,24] or a product of the reaction

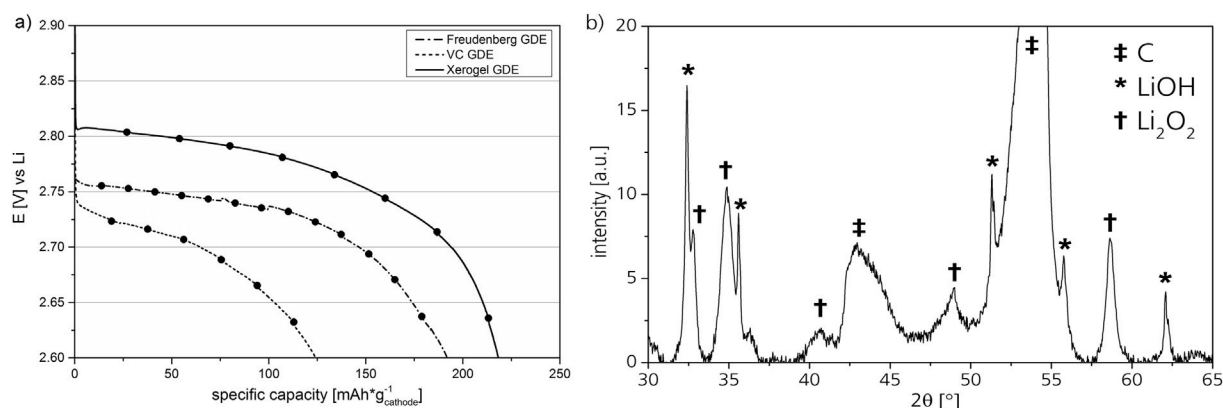


Fig. 5. a) Discharge curves vs. specific capacities of the Freudenberg GDE (---•---), the VC GDE (---) and the xerogel GDE (—). The masses of the three electrodes are not equal due to the different manufacturing processes. We used 10 mm diameter GDE discs, which weighed 11.61 mg in the case of Freudenberg, 8.50 mg in the case of VC and 6.00 mg in the case of Carbon xerogel; b) X-ray diffractogram of the discharged Carbon xerogel GDE.

between Li₂O₂ and water which was formed after the disassembly of the electrodes and transfer to the XRD chamber under atmospheric conditions. However, using the Scherrer equation crystallite sizes for the lithium peroxide of 12.6 nm ± 3.2 nm and 33.6 nm ± 2.0 nm for the lithium hydroxide are determined. The correlation with the pore size of the xerogel electrode reveals that only the Li₂O₂ crystallites would fit inside the pores, whereas the LiOH particles have to be on the macroscopic outer surface. This finding points towards a reaction between Li₂O₂ and water after the disassembly of the cell.

3.2.3. Impedance data

The impedance data of the three electrodes as a function of the discharge time are presented in Fig. 7. For the identification and separation of the processes the Bode plot is best suited. The fitting procedure, carried out on the basis of the measured modulus of impedance $|Z|$ and phase angle φ vs. frequency f , gives the physical parameters of the charge transport barriers in the cell.

The complete equivalent circuit for the three GDE is depicted in Fig. 6 including the frequency independent electrolyte resistance R_{El} .

In total, three to four processes can be identified marked by roman numerals above the Bode plots in Fig. 7b,d,f. The first process (I) occurs at high frequencies and results in a semi-circle in the Nyquist plot. It is caused by an RC element, with the resistance R_{HF} and the capacitance C_{HF} . During discharge this process is nearly constant for the Freudenberg and the VC GDE, whereas it changes for the xerogel GDE. A second process (II) is visible in the mid frequency region and can also be characterized by an RC element, with the resistance R_{MF} and the capacitance C_{MF} . Contrary to the first element, this process changes in all three electrodes during discharge, where both the magnitude of the impedance $|Z|$ and the phase angle φ increase resulting in a growing semi-circle in the Nyquist plot. At lower frequencies this process overlaps with a diffusion part (III), which can be described by a constant-phase element CPE_{Diff} , as only the high frequency behavior of the diffusion can be observed. This process changes in all three electrodes

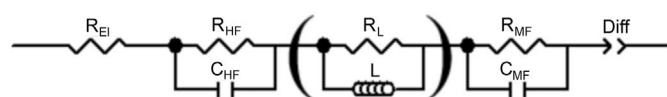


Fig. 6. Equivalent circuit for the three electrodes. The R_L element appears only for the VC and the Carbon xerogel electrode.

during discharge. The fourth process (IV) only appears in the VC and the xerogel GDE. Here the magnitude of the impedance $|Z|$ around 100 Hz decreases and leading to a loop in the Nyquist plot (Fig. 7c,e). This behavior is typical for an RL element, with the resistance R_L and the inductance L . During discharge the influence of this process vanishes which can be seen in the disappearance of the inductive loop.

4. Discussion

4.1. Model of the cell

In order to assign the elements of the equivalent circuit to physical properties of the cell a model is needed. In his review, Aurbach [21] has already gathered the results for electrodes in the lithium ion battery system which will be adapted and extended for the Li/O₂ system.

First, we can exclude the charge transfer ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$) and the movement through the SEI at the lithium metal anode from our considerations because of the measurement with a lithium electrode as a pseudo-reference electrode.

Based on the knowledge about the behavior of carbon anodes or metal oxide cathodes in organic electrolytes in case of the lithium ion battery [21,22] one can expect the carbon working electrode to build up some kind of surface layer (SL) on its geometric surface. Similar to the SEI on the lithium anode this consists of degradation products of the electrolyte containing lithium sulfur and lithium fluorine compounds. In case of the VC GDE this layer may also contain LiF resulting from the reaction between LiO₂ and the PVdF binder [25]. The capacitance of this layer is small due to the limited surface area. Therefore, the Li⁺-ion movement through this layer should appear in the high frequency range (I). The other electrochemical reactions which contribute to the signal from the cathode are the charge transfer from the carbon surface to the oxygen species ($\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$ and $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$) and the lithium ion movement towards the cathode surface or the reduced oxygen species, respectively. The charge transfer can be described by an electric resistance for the electron transfer in parallel with the double layer (DL) capacitance of the electrode. This capacitance is quite large due to the high specific surface area of the porous carbon and therefore the charge-transfer process will appear in the mid frequency region (II).

The influence of the mass transport can be observed in different frequency domains. At high frequencies the ions inside the pores move directly towards the nearest carbon surface. Lowering the

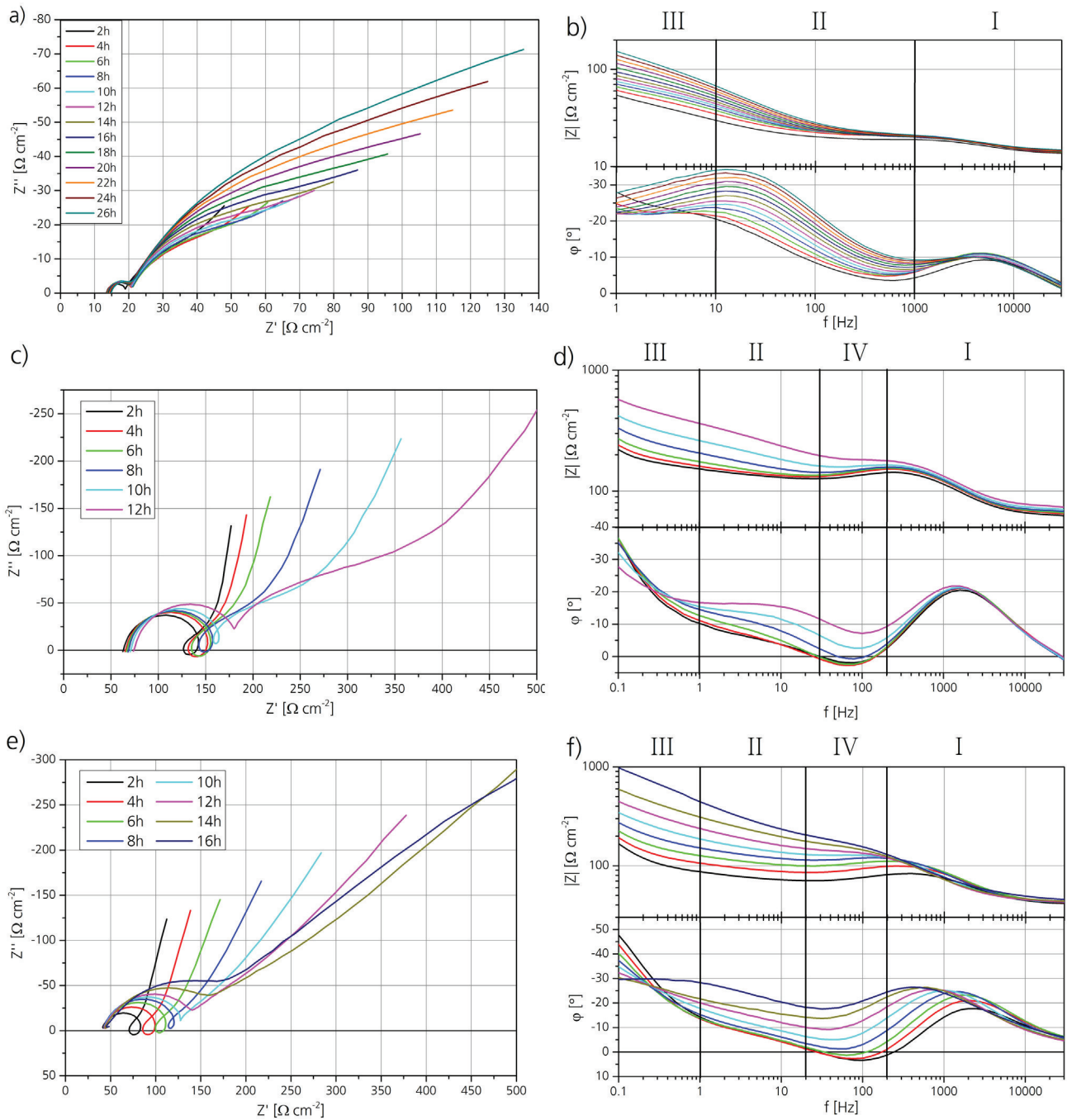


Fig. 7. EIS data of the three GDE at different times during the discharge depicted as Nyquist (a/c/e) and Bode plots (b/d/f); a/b) Freudenberg, c/d) VC, e/f) Carbon xerogel.

frequency leads to a higher penetration depth of the signal which will eventually cause an overlap in the middle of the pores [26]. In this case lateral mass transport, i.e. along the pore axis, begins. The ion movement inside the pore is analogous to an electric current passing through a wire. This current produces a magnetic field inducing a reverse voltage in the surrounding carbon matrix, thus giving rise to an inductive artifact in the mid-frequency region (IV). A further decrease of the frequency leads to a point where the pores are saturated with Li^+ and no more lateral mass transport inside the pores happens which causes the induction to cease. The mass transport at lower frequencies depends on the ion movement from the bulk to the geometric electrolyte/cathode interface on the one

hand and on the oxygen diffusion through the porous network on the other hand. The separation of processes in this frequency region is nearly impossible even though it has been shown that the ionic diffusion happens at higher frequencies than the gaseous diffusion in aqueous solutions [27]. However, both processes are in direct relation to the pore system where changes by filling or clogging of pores will influence the impedance data (III).

A scheme of all processes contributing to the impedance signal is shown in Fig. 8 together with the assigned elements of the equivalent circuit.

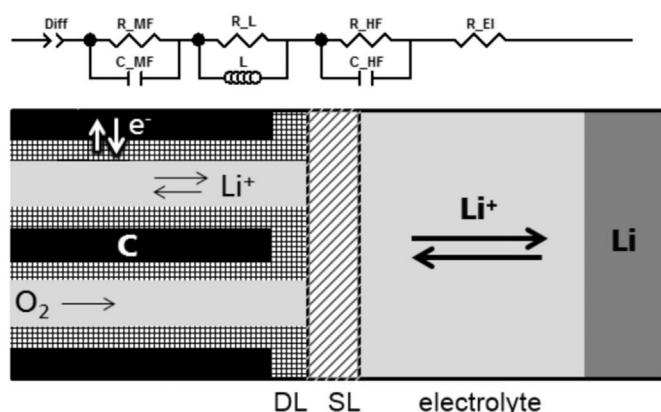


Fig. 8. Scheme of the cell in combination with the assigned electrochemical processes in the equivalent circuit.

4.2. Process evolution during discharge

The fitting of the data points was done using the proposed equivalent circuit (Fig. 6). For the VC and the xerogel GDE constant phase elements (CPE) were used instead of ideal capacitors to compensate for the inhomogeneity of the double layers, which arises due to the rough surface of the cathode. If the constant phase angle is near 90° – which corresponds to an ideal capacitor – the capacitance can be calculated by

$$C = \frac{(R \cdot Q)^{1/n}}{R} \quad (1)$$

where Q is the pseudo capacitance of the CPE, R is the resistance of the resistor in parallel with the CPE and n is the measure for the constant phase angle with value between 0 and 1; $n = 1$ describes ideal capacitive behavior and $n = 0$ an ideal resistor [28]. The CPE is also used for the description of the diffusion in Chapter 4.2.3 of this manuscript, as only the high frequency arc of the diffusion part is visible. In case of a planar electrode the value of n is 0.5, describing a planar semi-infinite diffusion of a charge carrier towards the electrode (Warburg diffusion).

Since the absolute values, of course, are strongly dependent on the position of the reference electrode in the system only relative changes during particular discharge experiments are considered.

4.2.1. Electrolyte resistance

The high frequency intercept at the real Z -axis in the Nyquist plot (Fig. 7a,c,e) corresponds to the ohmic resistance of the cell containing the electrolyte resistance R_{EL} and the electronic resistance of the current collectors. Because of the constant cell setup changes in this value during discharge are due to the changes in the electrolyte. Evaporation or chemical side reactions are two possible reasons for an increasing ohmic resistance. However, the value is constant for the use of the Freudenberg and the xerogel GDE and changes slightly with the VC GDE. Hence, the electrolyte is stable throughout the first discharge.

4.2.2. The surface layer

The progression of R_{HF} and C_{HF} of the high frequency processes are depicted in Fig. 9. All three electrodes exhibit capacitances in the $\mu\text{F cm}^{-2}$ region which are typical for a film capacitance [29]. Hence, this process shows the lithium ion migration through the SL on the macroscopic surface of the GDE.

For the Freudenberg and the VC GDE (Fig. 9a,b) both the resistance and the capacitance values change only slightly during discharge. The resistance R of the SL is defined as

$$R = \rho \cdot \frac{d}{A} \quad (2)$$

where ρ is the electrical resistivity, d is the thickness and A is the cross-sectional area of the film. The film capacitance is given by

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (3)$$

where ε is the absolute permittivity. Both ρ and ε are dependent on the composition of the SL and are thereby constants. Taking an average value of five for the relative permittivity [30] and the geometric surface of the electrode of 0.79 cm^2 for A , we can calculate the thickness d of the SL to be around one nanometer for each electrode. Due to the progressive lithium ion transport through the SL during discharge the layer thickness varies, which can be seen by the inverse behavior of R and C in Fig. 9a,b.

For the xerogel GDE (Fig. 9c) the progression may not be solely explained by this change. The resistance and the capacitance increase simultaneously with discharge time, which is most likely caused by a second process located at the xerogel GDE with a similar time constant. We can only speculate about this overlaying process. Aurbach et al. [29] proposed that the variation of the resistance in parallel to the lithium ion migration through a SL may arise due to an interfacial charge transfer resistance. In this case, the geometric electrolyte/cathode interface seems to change for the xerogel GDE. This might be a result from the manufacturing process

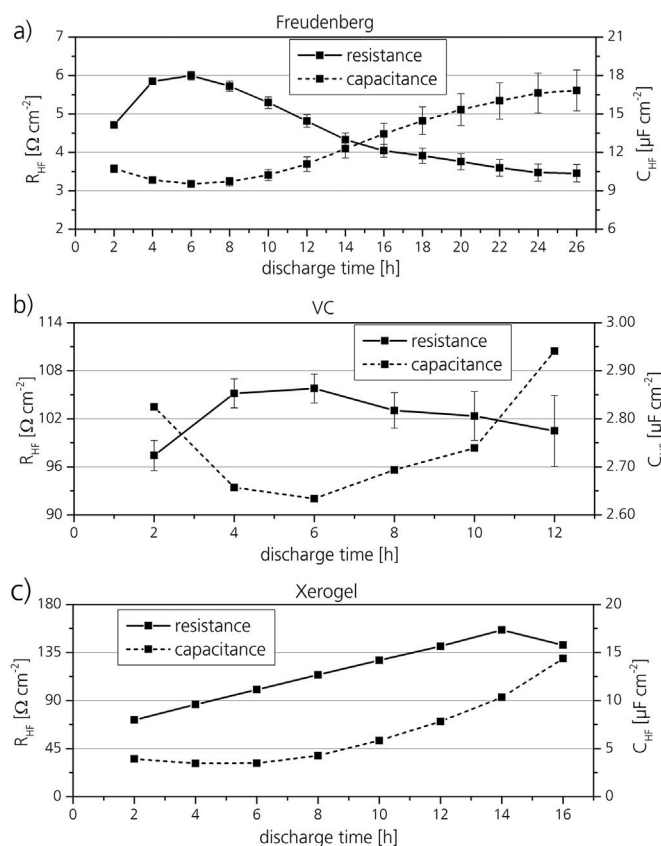


Fig. 9. Evolution of the high-frequency process; a) Freudenberg, b) VC, c) Carbon xerogel.

through the sol–gel process leading to a monolithic structure around the carbon fibers.

4.2.3. Process inside the porous GDE

The evolution of R_{MF} and C_{MF} of the second process are shown in Fig. 10. The capacitance in the range of mF cm^{-2} in this regime can be ascribed to the double layer capacitance of the porous system of the cathode. The specific surface area of the carbon material enables the formation of a large electrochemical double layer. Consequently, this process can be assigned to the charge transfer from the carbon surface to the oxygen. The double layer loses capacitance during discharge because of the precipitation of the solid Li_2O_2 on the carbon surface. Li_2O_2 is an insulator and hinders the charge transfer, leading to an increase of the resistance R_{MF} .

By taking at the progression of both values into account, we can determine where and how the discharge product deposits. In the Freudenberg GDE (Fig. 10a) the resistance increases nearly linear which is related to a consistent layer growth of Li_2O_2 on the macroscopic carbon surface. For the VC GDE (Fig. 10b) the resistance and capacitance stays almost constant for four hours. During this time the Li_2O_2 precipitation does not influence the charge transfer from the electrode to the dissolved oxygen. After four hours the resistance increases and the capacitance decreases due to the Li_2O_2 precipitation similar to the behavior of the Freudenberg GDE. The xerogel GDE (Fig. 10c) exhibits only a very slow increase of the resistance in the first 14 h of discharge. Hence, the resistance of the electron transfer between carbon surface and oxygen stays nearly constant. The simultaneously decreasing capacitance indicates a loss of surface area which might be due to clogging of the pores with Li_2O_2 .

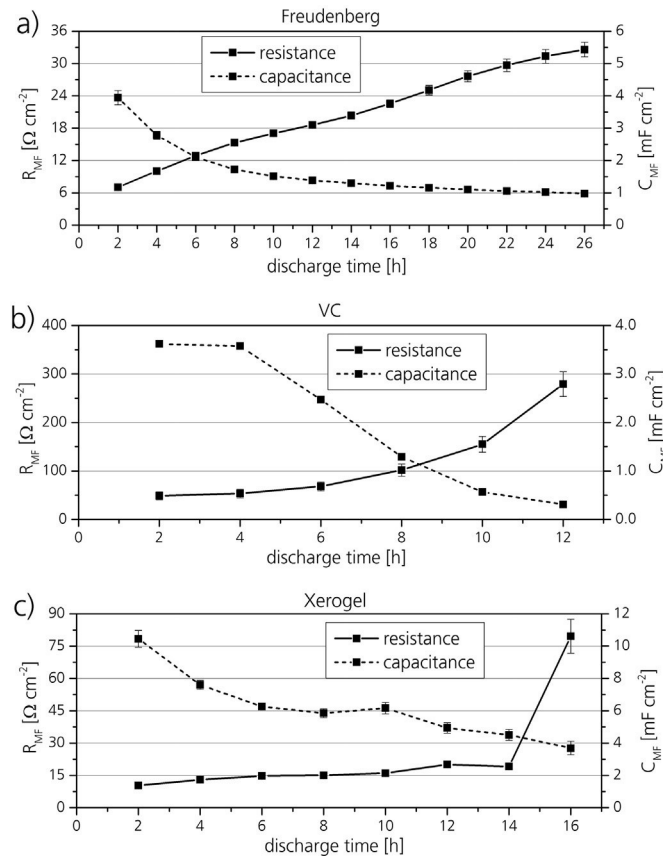


Fig. 10. Evolution of the mid-frequency process; a) Freudenberg, b) VC, c) Carbon xerogel.

In summary, by the evolution of the mid frequency process of the three electrodes during discharge, it is obvious that the charge transfer resistance depends on the available carbon surface area of the GDE. The formation of the discharge product Li_2O_2 in the mesopores causes clogging and blocks a large part of the surface area as active material for the oxygen reduction reaction (Fig. 10). Therefore, R_{MF} is not influenced anymore. The VC and xerogel electrodes both exhibit pore sizes in the same order of magnitude. The main difference between them is the pore volume (Fig. 2) which results from the amount of mesopores. Inside the VC GDE these pores are quickly filled with discharge product, whereas they stay open for a longer time inside the xerogel. This allows for a constant oxygen reduction. The precipitation process of Li_2O_2 is presented in Fig. 11, whereas the shades of gray show the growth with time from light to dark.

Therefore, mesopores are suitable to store discharge product without influencing the electric properties of the electrode. This result is in good agreement to the finding that the discharge capacity correlates with the mesopore volume, and especially the amount of mesopores [9,31].

4.2.4. Diffusion

The diffusion part of the impedance vs. the state-of-discharge (SOD) of the three electrodes is shown in Fig. 12. It consists of the diffusion time constant T and the diffusion exponent n . As already mentioned in section 4.2, both values originate from the diffusion interpretation of the constant-phase element CPE_{Diff} .

For the Freudenberg GDE n stays nearly constant around 0.5 approaching planar semi-infinite diffusion. As already described for the precipitation of the discharge product, the electrode behaves more like a rough planar surface due to its pores in the micrometer range. For both the VC and the xerogel GDE the diffusion exponent starts at $n > 0.8$, i.e. a capacitor-like behavior because of their nanosized pores. With increasing discharge time the porous structure changes due to the filling of the pores leading to a less porous system. This effect is especially strong for the xerogel GDE showing a nearly planar behavior at the end of the discharge. The diffusion exponent of the VC electrode, however, stays above 0.6. This might be attributed to the non-uniform particle size distribution retaining a porous or rough surface even at the end of discharge.

The diffusion time constant T , however, is directly connected to the pores of the electrode. It is defined as

$$T = \frac{L_D^2}{D_e} \quad (4)$$

where L_D is the effective diffusion length and D_e is the effective diffusion coefficient. The latter describes the limited diffusion through a porous media by three morphologic variables: the porosity ϵ_P , the constrictivity δ and the tortuosity τ .

$$D_e = D \cdot \frac{\epsilon_P \cdot \delta}{\tau} \quad (5)$$

In this case, where the oxygen and the lithium ion diffusion cannot be separated, the diffusion coefficient D is a constant describing both. Fig. 12 shows a similar decrease of T during discharge for all three electrodes which can be explained by the deposition of the solid discharge product. On one hand, the porosity ϵ_P will decrease during discharge because of the reduction of free pore space. On the other hand, the narrowing of the pores will lead to an increasing constrictivity δ and decreasing tortuosity τ . Altogether, the morphologic factor in Eq. (5) increases, leading to a linear decrease of the diffusion time constant T during discharge.

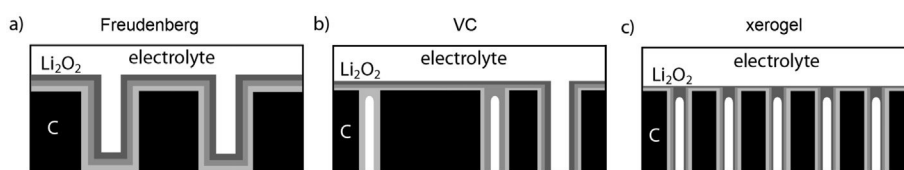


Fig. 11. Growth of discharge product Li_2O_2 on the three electrodes; a) Freudenberg, b) VC, c) Carbon xerogel. The shades of grey symbolize the deposition of discharge product with time from light to dark.

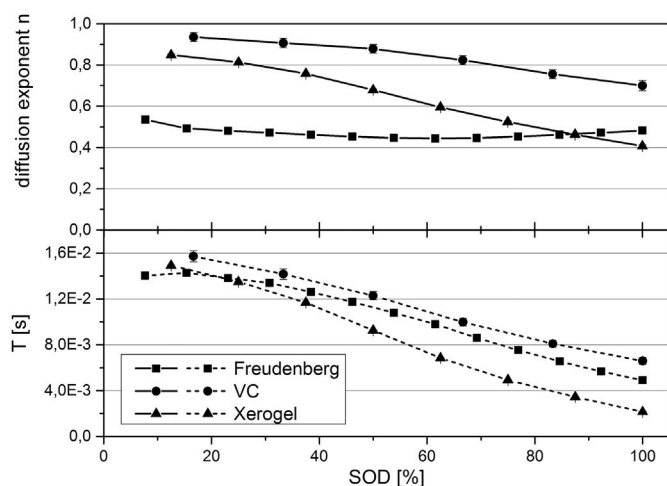


Fig. 12. Evolution of the diffusion process.

4.2.5. Inductive behavior

The fourth process is only visible in the VC and xerogel GDE, as it is due to the mesopores. Because of the narrow diffusion path the magnetic field of the lithium ion movement may induce a voltage in the surrounding matrix. Consequently, as long as the pores with suitable diameters are open, the inductive artifact stays visible resulting in a loop in the Nyquist plot. The VC GDE (Fig. 7c) exhibits the loop almost during the whole discharge. Combined with the knowledge about the formation of the discharge product concluded from the mid-frequency process and the hierarchical pore structure visible in the SEM image (Fig. 3b), we conclude that the precipitation leads to a narrowing of the pores (Fig. 11b). In consequence, new pores with the required diameter are constantly formed. Their pore walls are less conductive because of the Li_2O_2 layer which leads to the increasing resistance R_{MF} . The inductive loop in the Nyquist plot of the xerogel GDE (Fig. 7e) disappears already after eight hours of discharge. Here, the diameter of the pores is already too small to produce the inductive artifact due to the storage of the Li_2O_2 .

5. Conclusions

In our study we used the EIS as an *in situ* technique to identify the processes at the GDE in the Li/O_2 battery and their changes during discharge. Employing a three-electrode system enables us to discriminate between the influence of the charge transfer at the lithium metal anode on the total impedance, which would otherwise overlay most of the processes at the cathode. These processes at the porous GDE include the lithium ion migration through the SL on the geometric surface of the GDE, the charge-transfer from the surface to the dissolved oxygen, the lithium ion and oxygen diffusion towards the cathode surface and, in case of a mesoporous material, the lithium ion movement along the pore axis. The pore structure of the GDE has a big influence on each of these processes.

The investigated macroporous material (Freudenberg) showed a behavior similar to a planar surface. During discharge the film formation of the discharge product impedes the reduction of oxygen at the surface due to the poor electrical conductivity of the discharge product Li_2O_2 , which results in a decreasing effective diffusion length. The mesoporous carbon materials (xerogel and VC) are able to store the discharge product up to a point where the small pores are filled or closed because of the high electric resistance of the Li_2O_2 . Consequently, the more mesopores the material contains the higher the specific surface area and the longer the oxygen reduction is unhindered as more of the discharge product can be stored. This resulted in the highest specific capacitance measured for the xerogel GDE. We also found an inductive artifact in mesoporous materials, which could ideally be used to identify the point of complete pore closure, i.e. the end of discharge. This could very well be the point, where unwanted side reactions start and irreversible reaction products such as lithium oxide or lithium carbonate form.

In summary the *in situ*-EIS is a useful tool to investigate the clogging of pores in the nanometer range. By applying it to different electrodes we were able to show that a large amount of mesopores, which can be found in sol-gel formed carbon materials, e.g. xerogels, are beneficial for the lithium oxygen battery.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge funding by the Government of Lower Saxony (Germany).

References

- [1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J. Tarascon, *Nat. Mater.* 11 (2011) 19–29.
- [2] M. Mirzaeiian, P.J. Hall, F.B. Sillar, I. Fletcher, M.M. Goldin, G.O. Shitta-bey, H.F. Jirandehi, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A25–A30.
- [3] I. Bardenhagen, W. Dreher, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, *Carbon* 68 (2014) 542–552.
- [4] S.S. Sandhu, J.P. Fellner, G.W. Brutchin, *J. Power Sources* 164 (2007) 365–371.
- [5] S. Liu, Z. Wang, C. Yu, Z. Zhao, X. Fan, Z. Linga, J. Qiu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12033–12037.
- [6] B.D. Adams, C. Radtke, R. Black, M.L. Trudeau, K. Zaghbi, L.F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1772–1778.
- [7] Y. Hu, X. Han, F. Cheng, Q. Zhao, Z. Hu, J. Chen, *Nanoscale* 6 (2014) 177–180.
- [8] J. Xu, Z. Wang, D. Xu, L. Zhang, X. Zhang, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2438.
- [9] M. Mirzaeiian, P.J. Hall, *J. Power Sources* 195 (2010) 6819–6824.
- [10] C. Xia, C.L. Bender, B. Bergner, K. Peppeler, J. Janek, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 93–96.
- [11] D. Xu, Z. Wang, J. Xu, L. Zhang, X. Zhang, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6948–6950.
- [12] I. Landa-Medrano, I. Ruiz de Larramendi, N. Ortiz-Vitoriano, R. Pinedo, J. Ignacio Ruiz de Larramendi, T. Rojo, *J. Power Sources* 249 (2014) 110–117.
- [13] M. Eswaran, N. Munichandraiah, L.G. Scanlon, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) A121–A124.
- [14] M. Roberts, R. Younesi, W. Richardson, J. Liu, J. Zhu, K. Edstrom, T. Gustafsson, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) A62–A65.
- [15] K. Takechi, S. Higashi, F. Mizuno, H. Nishikoori, H. Iba, T. Shiga, *ECS Electrochem. Lett.* 1 (2012) A27–A29.
- [16] M.J. Trahan, S. Mukerjee, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2012) A259–A267.
- [17] J.C. Lytle, J.M. Wallace, M.B. Sassin, A.J. Barrow, J.W. Long, J.L. Dysart, C.H. Renninger, M.P. Saunders, N.L. Brandella, D.R. Rolison, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1913–1925.

- [18] R.W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221–3227.
- [19] A. El-kharouf, T.J. Mason, D.J.L. Brett, B.G. Pollet, *J. Power Sources* 218 (2012) 393–404.
- [20] J.Y. Song, H.H. Lee, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *J. Power Sources* 111 (2002) 255–267.
- [21] D. Aurbach, *J. Power Sources* 89 (2000) 206–218.
- [22] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418.
- [23] M.J. Trahan, S. Mukerjee, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A259–A267.
- [24] D.G. Kwabi, T.P. Batcho, C.V. Amanchukwu, N. Ortiz-Vitoriano, P. Hammond, C. Thompson, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* 16 (2014) 2850–2856.
- [25] R. Black, S.H. Oh, J.-H. Lee, T. Yim, B. Adams, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2902–2905.
- [26] J.B. Arnott, G.J. Browning, S.W. Donne, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1332–A1340.
- [27] H. Arai, S. Müller, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3584–3591.
- [28] N. Narendar, G.C. Mather, P.A.N. Dias, D.P. Fagg, *RSC Adv.* 3 (2013) 859–869.
- [29] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 67–86.
- [30] D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, A. Schechter, *Langmuir* 15 (1999) 2947–2960.
- [31] J. Xiao, D. Wang, W. Xu, D. Wang, R.E. Williford, J. Liu, J. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A487–A492.

Distribution of Discharge Products Inside of the Lithium/Oxygen Battery Cathode

Ingo Bardenhagen, Mandus Fenske,
Daniela Fenske, Arne Wittstock, Marcus Bäumer

Journal of Power Sources,
accepted for publication

Distribution of Discharge Products Inside of the Lithium/Oxygen Battery Cathode

Highlights

- Homogeneous discharge product deposition in macroporous GDE
- Restricted oxygen diffusion and lithium ion movement limits the discharge product formation in mesopores
- Direct oxygen feed enhances the lithium carbonate and lithium oxide formation
- LiF forms during the discharge reaction due to electrolyte and binder degradation

Abstract

During the discharge of an aprotic Li/O₂ battery solid products assemble inside of the gas diffusion electrodes (GDE). The distribution of these in dependence of pore size of the GDE is investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Depth profiling of the electrolyte facing side of the cathode reveal that macroporous electrodes are able to store discharge products homogeneously in the pore structure. Mesoporous GDE, however, develop a concentration gradient with large amounts of discharge product at the electrode/electrolyte interface and low amount in the bulk of the electrode. The investigation of the cross-section of these GDE reveals that most of the discharge products form near the oxygen facing side of the GDE. Here, the chemical compositions differ strongly from those at the electrolyte facing side. The high oxygen concentration and the limited lithium supply lead to the formation of lithium carbonate, lithium oxide and lithium fluoride. Also a thin layer of discharge product blocking further oxygen supply into the GDE through macroporous cracks is formed at the gas/electrolyte interface.

Introduction

The development of electrochemical power sources with high gravimetric energy is driven by the large energy consumption of mobile electric devices. Especially fully electric vehicles have a need for these kind of batteries to allow driving ranges competitive to cars with combustion engines. The aprotic Li/O₂ battery has the potential to deliver up to 3,505 Wh·kg⁻¹, which is nearly ten times higher than that of the conventional lithium ion battery [1]. In this type of battery, the desired reversible reaction is the reduction of molecular oxygen which reacts with lithium ions to solid lithium peroxide ($O_2 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2O_2$). This reaction is believed to consist of two steps: the one electron reduction of oxygen to form lithium superoxide (LiO₂) which disproportionates in a second process to the peroxide and molecular oxygen. In the battery, this part of the discharge reaction occurs at the cathode which is a gas diffusion electrode (GDE) while the anode delivers lithium ions and ideally consists of metallic lithium ($Li \rightarrow Li^+ + e^-$). To achieve the theoretical energy density the GDE needs to be completely and homogeneously filled by Li₂O₂. Critical factors are pore size and volume inside of the active material of the GDE and the wetting of the pores with electrolyte

[2,3]. However, due to the deposition of the discharge product in the GDE some challenges arise:

(1) The Li_2O_2 is insulating and hinders the required electron transfer from the cathode to the molecular oxygen [4].

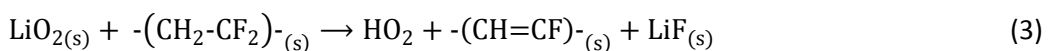
(2) The deposition of Li_2O_2 will narrow the pores in the GDE which will hinder oxygen diffusion and Li ion movement [5].

(3) In case of mesoporous electrodes the pore narrowing can also lead to clogging preventing further oxygen supply [6,7].

The deposition of discharge product is mostly investigated by scanning electron microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy (IR), X-Ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the electrolyte facing side of the GDE. It has been shown that the discharge current influences the Li_2O_2 precipitate where low currents lead to toroidal aggregates and high currents lead to films on the carbon substrate [8-14]. The question how the discharge product forms in the bulk of the active material of the GDE is still open.

One method to look into deeper layers of the discharged GDE is the depth profiling. Here, the electrolyte facing surface of the electrode is subsequently etched with argon ions and measured by XPS. The relative amount of each element can be calculated from the recorded spectra and give an insight into the homogeneity of the discharge product deposition. This technique has been applied by several groups to study the SEI on Li [15-18] and on carbonaceous materials [19,20] in different solvents as well as for catalyst and microporous layers of a fuel cell [21,22].

Besides the homogeneity the XPS measurements also allows for a characterization of the chemical state of the discharge products. Due to the high chemical reactivity of the lithium oxygen species in the cell different non-rechargeable side products may appear. First, the lithium peroxide may be further reduced to the thermodynamically stable lithium oxide (eq. 1) [1]. In addition, the peroxide or its predecessor the superoxide may also react with the passive parts of the cell, namely the electrolyte and the GDE itself, to form either lithium carbonate (eq. 2) or lithium fluoride (eq. 3) [9,23]. All three side products are formed irreversible and thereby lower the rechargeability and the capacity of the Li/O_2 battery.



In this work the type of discharge product and the deposition in the bulk of the GDE in dependence of its porosity is investigated by XPS. A commercial macroporous Freudenberg H2315 C2 GDE and a mesoporous carbon xerogel GDE were discharged in a Li/O_2 cell prior to the XPS measurements. Besides the GDE as cathode, the cell consisted

of a lithium metal anode and 1M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in dimethyl sulfoxide (DMSO) as electrolyte. Despite its limited long term stability owing to reactions with the lithium metal [24] DMSO performs well in stabilizing the superoxide radical [25,26]. For both kind of GDE depth profiles were recorded starting from the electrolyte-facing side. Also cross-sectional XPS of the 150 μm thick xerogel electrode was used to gain further insight into the deposition of discharge product in mesoporous carbon materials. The chemical composition of the discharge product at the oxygen-facing side of the xerogel GDE was measured to reveal the reactions at the gas/liquid interface.

Prior to the discharged electrodes a benchmark electrode was prepared to evaluate the influence of the argon-ion sputtering on the results of the XPS measurements. Here, Li_2CO_3 was mixed in a carbon matrix as reference discharge product which is believed to stay unchanged during the preparation process due to its high chemical stability.

Experimental

The production of the carbon fiber-supported xerogel electrode is described in detail elsewhere [6]. Briefly, carbon fiber paper (Toray Paper TGP-060) was pretreated with an oxygen plasma (5 min, 50 W) inside a plasma chamber (Oxford Instruments, PlasmalabSystem100) to increase the hydrophilicity. The etched papers were cut into discs with a diameter of 10 mm and then impregnated with an aqueous sol consisting of resorcinol, formaldehyde and sodium carbonate as catalyst. After curing for 3 days at 353 K the gelated samples were rinsed with acetone and air-dried before pyrolysis in a tubular furnace purged with Ar. The furnace was first heated to 473 K at 5.8 Kmin^{-1} and kept at 423 K for 30 min. Then it was further heated to 1073 K at 10 Kmin^{-1} and held for 60 min before cooling down to room temperature.

The benchmark sample for the sputter experiments was made by mixing 50 w% carbon black (Vulcan[®] XC72R) and 30 w% Li_2CO_3 (Sigma Aldrich) together with 20 w% PVDF Binder (Kynar[®]) in N-Ethylpyrrolidone (Carl Roth) to form a slurry. After casting on a copper foil the layer was dried for 1 h at room temperature prior to a two-step drying procedure for 30 min at 353 K and for 90 min at 393 K.

SEM was employed to investigate the surface and the cross-section of the two electrodes before discharge and the deposits at the oxygen facing side of the xerogel GDE after discharge. The high resolution surface images were carried out using a FE-SEM Leo 1530 Gemini instrument (Carl Zeiss SMT GmbH, Oberkochen, Germany) and the cross-section images using a Phenom ProX Desktop instrument (Phenom-World BV, Eindhoven, Netherlands). To determine the porosity of the xerogel GDE nitrogen adsorption experiments were conducted employing a Nova 2000E (Quantachrome Instrument Corp., Boynton Beach, Florida, USA). The Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method was used to determine the mean pore diameter.

The galvanostatic discharge of the GDE was conducted with a Solartron 1470E potentiostat (AMETEK Inc., Berwyn, Pennsylvania, USA) at $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ under 2 bar oxygen pressure and a cut-off voltage of 2.6 V. The battery setup has been described

previously [6]. It consists of a metallic lithium as anode, the GDE as cathode and a filter paper (Whatman® Grade 1) soaked with 50 μL 1 M LiTFSI in dimethyl sulfoxide (DMSO) electrolyte. After the measurement the cells were disassembled in an argon filled glove box to avoid reaction with water or CO_2 from ambient air. The GDE were rinsed at least 5 times with DME to remove any residual electrolyte. After complete drying they were sealed in an air tight container and transferred to the XPS chamber.

The XPS experiments were performed using a Thermo K-Alpha K1102 (Thermo electron Corporation, East Grinstead, West Sussex, UK) with a monochromatic Al $K\alpha$ radiation (1486.6 eV) in ultra high vacuum (UHV) at typical base pressure $2 \cdot 10^{-9}$ hPa and an upstream Argon-filled glove box to prevent the contact between the electrodes and ambient air. Spectra were recorded in constant analyzer energy mode (CAE) and take off angle of 0° with pass energies of 150 eV in overview spectra while 40 eV was used for high resolution measurements. Depth profiling was performed by using integrated argon-ion sputtering source with 3 kV accelerating voltage in high current mode with grid size parameter 1mm (square formed sputter grid size about 1.3 mm x 0.6 mm) resulting in a sputtering rate of $1.94 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ for a Tantal(V)-oxide (Ta_2O_5) sample. The atomic concentration of the elements was determined based on the assumption of a homogeneous distribution of the considered elements within the information depth of XPS using the “elemental relative sensitivity method” with accounting of the device specific analyser transmission functions using the peak integrals of the survey scan spectra and the following sensitivity factors: 1.0 (C1s), 4.118 (F1s), 2.881 (O1s) and 0.061 (Li1s). Because of the method hydrogen concentrations are not taken into account. The analyzed surface area was 0.03 mm^2 for the basal plane and $1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$ for the cross section measurement. Sample charging was compensated by integrated dual beam Argon / electron source with ultra-low energy beam neutralisation. To compensate any residual charging effect the C-C / C-H emission line of the C1s was calibrated at 285.0 eV in all spectra [27].

Results & Discussion

The classical GDE consists of two components: a gas diffusion layer (GDL) consisting of hydrophobic carbon to supply the cell with the reaction gas and an active layer consisting of highly porous carbon where the electrochemical reaction takes place. This structure can be seen on the cross-section SEM images of the Freudenberg GDE (Fig. 1.a). It has a total thickness of about $300 \mu\text{m}$ divided in a $50 \mu\text{m}$ active layer on top of a $250 \mu\text{m}$ thick GDL consisting of woven carbon fibers. In the xerogel GDE (Fig. 1.b) no separate GDL is present because the carbon fiber substrate is completely flooded by the sol during the preparation process of the electrode. The active carbon material is present throughout the whole electrode which exhibits a total thickness of about $150 \mu\text{m}$.

High resolution SEM images of the active layer from both GDE are depicted in Fig. 1.c/d. While the active layer on the Freudenberg GDE (c) consists of large pores with diameters over 100 nm the xerogel GDE (d) exhibits a homogeneous mesoporous structure. Because the pore size of the xerogel GDE is near the resolution limit of the microscope

nitrogen adsorption is conducted for a more precise determination of the mean pore diameter. The BJH analysis of the recorded isotherm reveals a mean pore diameter of about 22 nm.

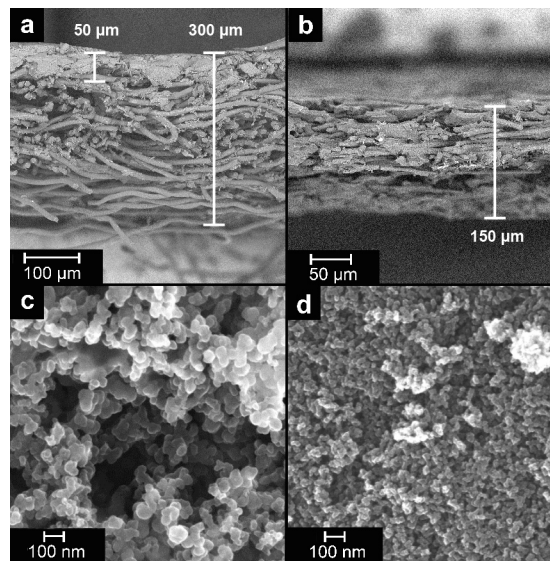


Fig. 1 - SEM images of the electrodes showing the pore structure and cross section of the Freudenberg (a/c) and xerogel (b/d) GDE.

Typical discharge curves of the two kind of GDE are shown in Fig. 2. The xerogel GDE exhibits a specific capacity of $350 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{cathode}}$ while the Freudenberg GDE shows only $250 \text{ mAhg}^{-1}_{\text{cathode}}$, suffering from its large GDL.

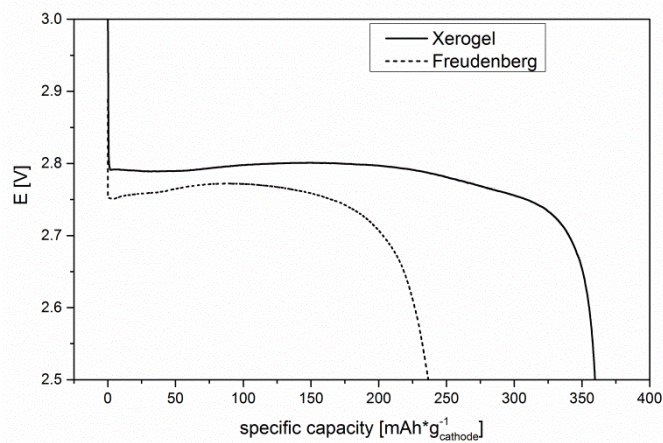


Fig. 2 - Discharge curves of the Freudenberg and Xerogel GDE. The specific capacity is calculated on the complete weight of the GDE.

For the interpretation of depth profiles it is important to keep in mind that the sputtering efficiency depends on the elements present in the substrate. The larger the difference in atomic masses the stronger is the influence. This may lead to an enrichment of heavy elements. However, because the expected atoms, Li, C, O and F exhibit similar atomic masses (7-19 u) the influence is supposed to be minimal here.

In addition, argon ion sputtering might induce chemical reactions as a result of the transferred kinetic energy. In the active layer of a discharged GDE one can expect different Li-salts and residuals from the electrolyte beside the matrix carbon and binder. These may react among themselves due to the energy input of the accelerated argon ions. Even though the influence is expected to be low [20] it has been shown, that depth profiles prepared by argon-ion sputtering may change the chemical composition of the sample, especially caused by binder degradation [22,28]. To test the influence of the Ar^+ bombardment on the chemical composition a benchmark electrode containing precise amounts of the various components is measured first. The depth profile of this electrode is depicted in Fig. 3.a. The expected values for the compounds based on the preparation recipe are depicted as straight lines.

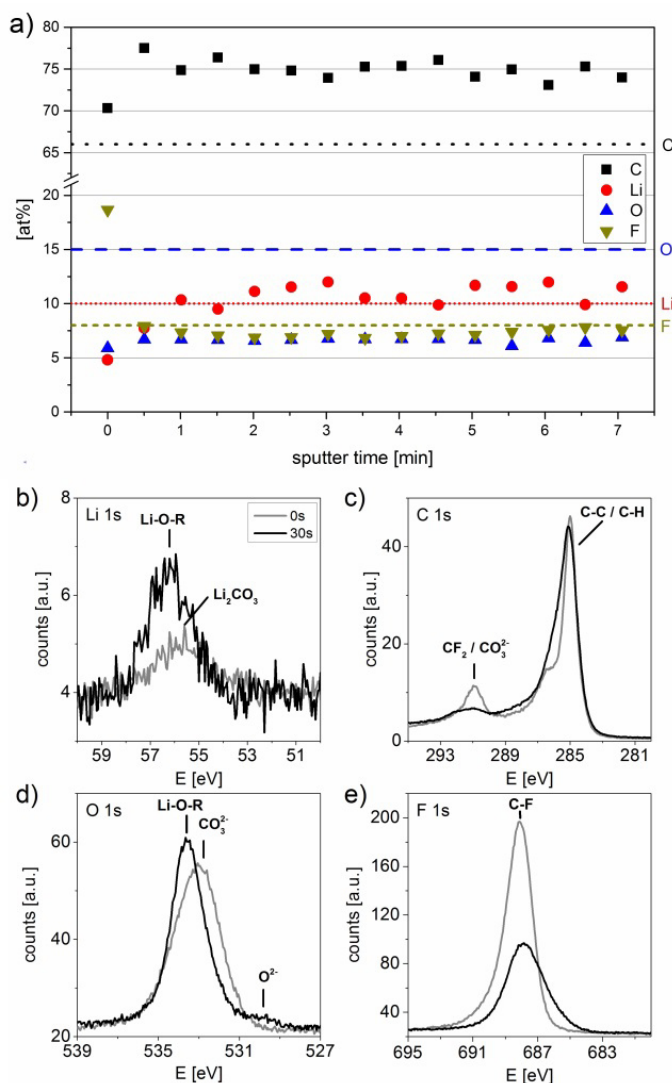


Fig. 3 - a) Depth profile of the benchmark electrode. The dashed and dotted lines represent the expected values for each element, (.....) C, (---) O, (.....) Li and (-----) F. b)-e) XPS Spectra of the benchmark electrode before (black) and after 30 s of argon ion sputtering (grey) of b) Li1s, c) C1s, d) O1s and e) F1s.

Although steady-state is already reached after 1 minute of sputtering the deviation from the expected values is quite large. Especially the relative deviation of oxygen (-53%) and

carbon (+14%) are significant. This seems to arise due to induced chemical reactions forming volatile oxygen species from the lithium salt [29,30].

Noteworthy, a large decrease in F concentration is detectable after 30 s of sputtering which indicates a superficial film of PVDF binder on top of the electrode likely because of the preparation procedure [22]. The changes can also be seen in the high-resolution XPS spectra of Li, C, O and F before and after 30 s of sputtering (Fig. 3.b-e). Here, the partial destruction of the Li_2CO_3 is visible in a shift to higher binding energies in the Li1s and O1s spectra which can be related to Li-O-R species. At the same time a small shoulder at 530.0 eV arises, revealing Li_2O as another degradation product. The peak around 291.0 eV in the C1s spectrum comprises both CO_3^{2-} and $-\text{CF}_2$. After 30 s of argon-ion bombardment this peak decreases caused by the decomposition of the carbonate and the binder. This is also visible in the F1s spectrum where the peak area decreases drastically together with a slight shift to lower energies (688.1 eV to 687.8 eV) and peak broadening. The formation of lithium fluoride (685.0 eV), however, is not observed.

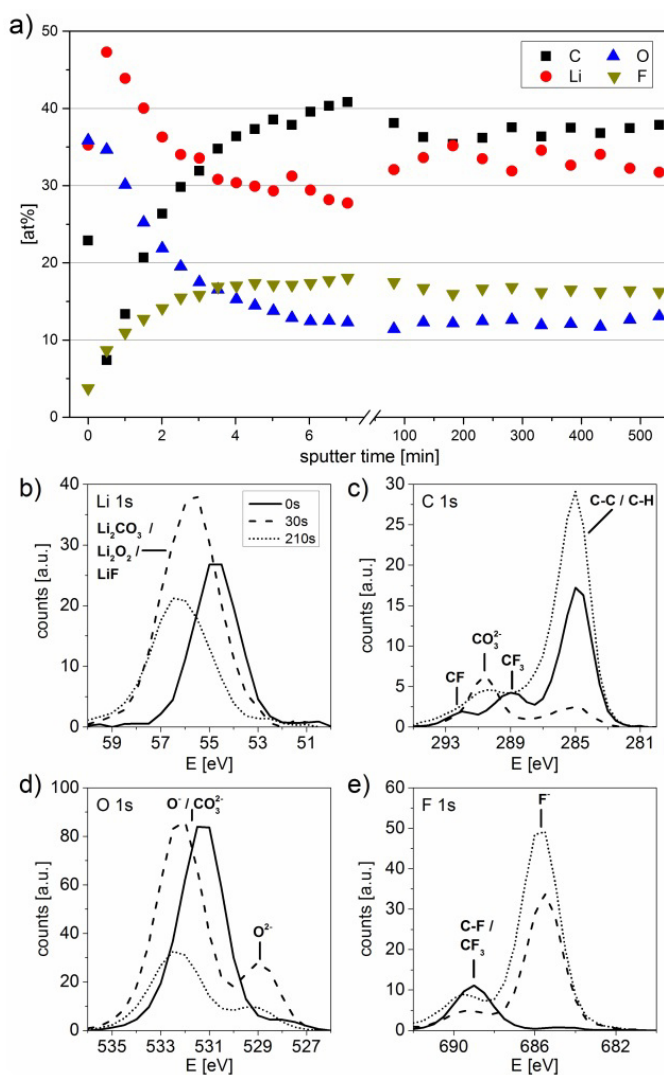


Fig. 4 - a) Depth profile of the active layer of the discharged Freudenberg GDE with the detail XPS spectra of b) Li1s, c) C1s, d) O1s and e) F1s before sputtering as well as after 30 s and 210 s.

Altogether it can be seen that chemical reactions are induced by argon ion bombardment. Hence, because of the similar binding energies of Li_2O_2 , Li_2CO_3 and LiF in the $\text{Li}1\text{s}$ and $\text{O}1\text{s}$ spectra, the identification of discharge products in deeper layers of the electrode is inhibited. This is why only changes apart from those observed in the benchmark electrode will be further discussed for the discharged GDE. The steady-state of the relative atomic values in the depth profile, however, show that the homogeneity of the discharge product deposition inside the different pore networks can be described by this method.

The depth profile and the XPS spectra of the electrolyte facing side of the discharged Freudenberg GDE are depicted in *Fig. 4*. Looking at the progression of the depth profile (*Fig. 4.a*) the decreasing values for lithium and oxygen as well as the increasing values for carbon and fluorine show that a layer of discharge product is present at the electrolyte facing side of the Freudenberg electrode. This layer is subsequently removed within 6 minutes of sputtering reaching steady atomic ratios in deeper layers. Hence, the discharge product deposition is homogeneous inside of the macroporous GDE.

Before sputtering the ratio between lithium and oxygen is nearly 1 (*Fig. 4.a*) indicating Li_2O_2 as main discharge product on the external surface of the electrode. Also, no carbonate signal (291.0 eV) can be seen in the $\text{C}1\text{s}$ spectrum of the untreated sample (*Fig. 4.c*). The high carbon content on the surface of about 23 at% arises most likely due to some residual electrolyte. After 30 s of sputtering this is removed resulting in a steep decrease in the carbon value and a nearly vanishing C-C signal at 285.0 eV in the $\text{C}1\text{s}$ spectrum. The main signal is now at 291.0 eV showing some Lithium carbonate in the lower layers.

The $\text{O}1\text{s}$ spectrum (*Fig. 4.d*) shows similar degradation effects as observed in the benchmark electrode. The formation of oxides (529.0 eV), however, is more favorable, which is related to the induced reactions of Li_2O_2 rather than Li_2CO_3 . In the $\text{F}1\text{s}$ spectra (*Fig. 4.e*) the binder peak at 689.0 eV decreases slightly after sputtering while a fluoride peak at 685.0 eV appears. This can be related to LiF in deeper parts of the electrode which forms due to reactions between binder and Li_2O_2 . These can also be induced by the argon-ion sputtering to some extent. However, the high relative amount of fluorine and the absence of LiF in the benchmark electrode indicate that the reaction also takes place inside of the battery. This finding agrees with the work of Nasybulin *et al.* [30] showing the instability of polymer binders against Li_2O_2 .

The depth profile and XPS spectra of the electrolyte facing side of the mesoporous xerogel GDE are depicted in *Fig. 5*. No direct transition between a surface layer consisting of discharge product and the bulk is visible in the depth profile (*Fig. 5.a*) but rather a gradient from the electrolyte facing side. Li and O are subsequently decreasing while the carbon signal rises. No homogeneous discharge product deposition can be observed even after 550 minutes of sputtering. The progression of the relative atomic values reveals the influence of the lithium ion movement inside of the mesopores. At the interface between electrolyte and GDE, where the concentration of Li^+ -ions is high, the formation of Li_2O_2 is fast. Inside of the narrow pores of the xerogel GDE the movement of the ions slows down leading to a decreasing amount in deeper layers. At

some point of the discharge reaction the deposition at the pore entrance clogs the pore completely leaving the majority of the pore volume unused [7]. This effect has already been described to limit the capacity of mesoporous carbon materials in the aprotic Li/O₂ system [6].

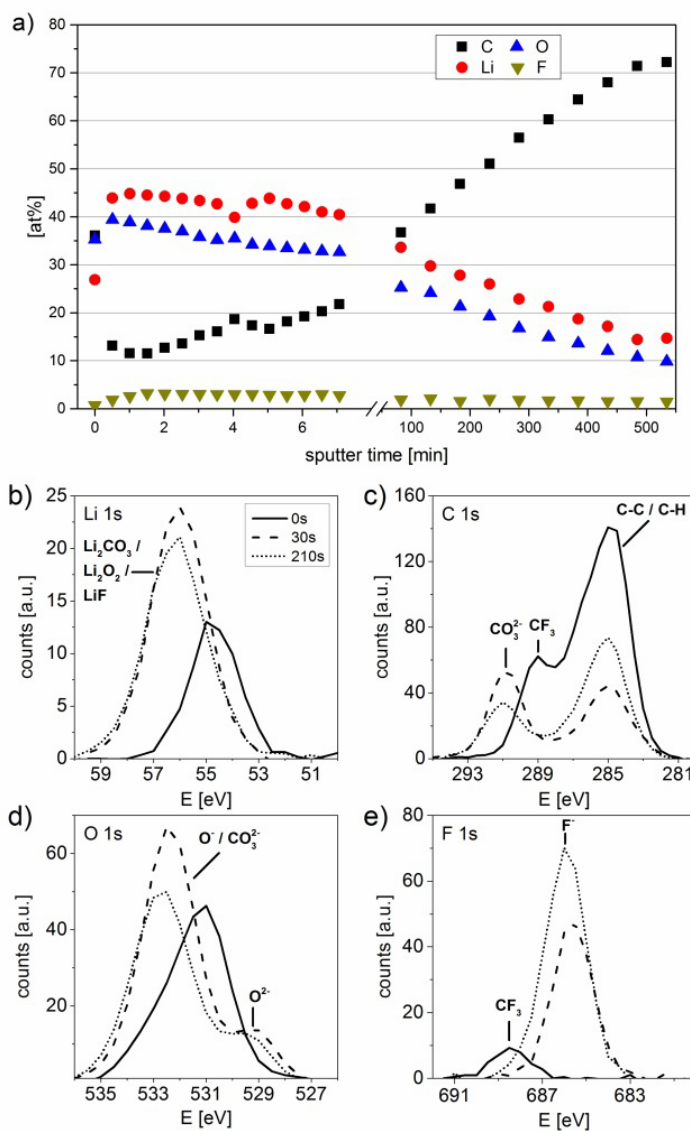


Fig. 5 - a) Depth profile of the electrolyte facing side of the discharged xerogel GDE with the detail XPS spectra of b) Li1s, c) C1s, d) O1s and e) F1s before sputtering as well as after 30 s and 210 s.

The changes in the chemical composition induced by argon-ion sputtering (Fig. 5.b-e) are similar to those previously described for the benchmark and the Freudenberg GDE. However, in this case the formation of LiF (Fig. 5.e) cannot be explained by binder degradation. The only source of fluorine is the LiTFSI as a residual of the electrolyte inside of the discharged GDE. As the depth profile reveals (Fig. 5.a) fluorine is present throughout the whole sputter experiment with about 2.0 ± 0.5 at%. After 30 s of argon sputtering the organic F-signal (689.0 eV) disappears completely which leads to the conclusion that the argon-ion bombardment decomposes the organic molecule and forms fluoride ions.

Because of the non-homogeneous discharge product distribution in the xerogel GDE a look at the entire cross-section is viable for further understanding of the deposition. Here, three sections are measured: the electrolyte facing side, the middle of the electrode and the oxygen facing side. The relative atomic values for each measurement are given in *Table 1*.

Table 1 - Relative atomic values of the cross section measurements.

	C [at%]	O [at%]	Li [at%]	F [at%]
oxygen side	70.1 ± 1.8	16.2 ± 1.8	12.2 ± 2.9	1.0 ± 0.1
middle	77.8 ± 4.8	12.3 ± 1.3	8.4 ± 5.2	0.9 ± 0.1
electrolyte side	79.0 ± 1.2	12.6 ± 0.1	7.3 ± 2.1	0.5 ± 0.1

Due to low signal-to-noise ratio of lithium the Li value is very imprecise. Consequently, the relative amount of discharge product at each point is more accurately described by the relative oxygen values. For the electrolyte-facing side and the middle of the GDE the oxygen values are similar and match the values of the end of the depth profile. Consequently, the gradient visible in the depth profile (Fig. 5) describes only a thin layer on the electrolyte facing side of the GDE. At the oxygen-facing side the amount of discharge product is larger.

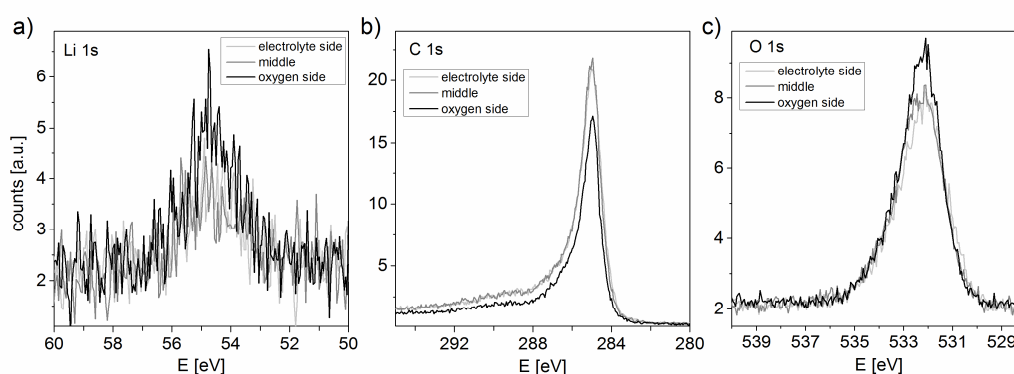


Fig. 6 - High resolution XPS spectra of different points of the xerogel GDE cross-section: a) Li1s, b) C1s and c) O1s.

The XPS spectra (*Fig. 6*) reveal similar chemical composition throughout the xerogel GDE. All spectra show no to very little carbonate (291.0 eV) in the C1s spectrum (*Fig. 6.b*) as well as no oxide species (529.0 eV) in the O1s (*Fig. 6.c*) indicating Li_2O_2 as main discharge product. However, the spectra of the measurement at the oxygen-facing side show larger signals for lithium and oxygen in relation to carbon revealing more discharge product near the oxygen supply. This also fits the slightly higher oxygen value in *Table 1*. Zhang et al. [31] have already proposed that the high concentration of oxygen enhances the formation of discharge product at the oxygen side of the electrode in carbonate-based electrolytes. To investigate conditions in this case the oxygen facing side is directly investigated by SEM. This is only possible due to the missing GDL in the xerogel GDE. Thereby the gas/liquid interface is directly accessible. The SEM image and the correlating photograph (inset) of the oxygen facing side are depicted in *Fig. 7.a*.

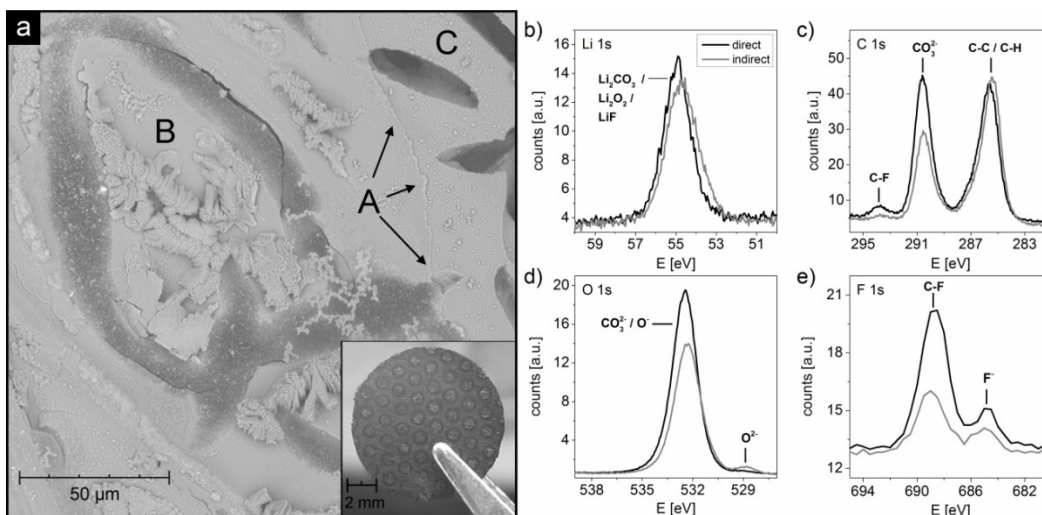


Fig. 7 - a) SEM image of the oxygen facing side of the xerogel GDE showing the edge of the oxygen supply point (A) as well as the direct (B) and indirect (C) oxygen supply parts together with a photograph (inset) after discharge; b-e) XPS Spectra of b) Li1s, c) C1s, d) O1s and e) F1s in the region with direct (black) and indirect oxygen supply (grey).

The pattern visible in the photograph of the discharged GDE arises due to the perforated plate used as current collector in the cell setup. Here, the bright circles are the direct oxygen supply points surrounded by dark rings resulting from the burrs of the perforated plate pressing into the GDE. On the SEM image the transition between the oxygen supply points and the dark rings is shown. The area with direct oxygen supply (B) shows a layer of discharge product covering the whole surface. This layer has a clearly visible edge (A) at the transition to the part behind the current collector (C). Here, no layer can be seen and the macroporous holes in the GDE are preserved. These open holes are visible as dark parts in region (C). The film at the direct oxygen supply prevents further oxygen diffusion into the cell and thereby limits the amount of discharge product which can be formed in the bulk of the electrode. Consequently, the capacity of the mesoporous GDE is much lower than expected. The film, however, might as well be formed by crystallization of the conducting salt. That is why XPS measurements are performed for identification of the products formed at the direct and indirect oxygen supply part of the electrode. The detail spectra of both parts are depicted in Fig. 7.b-e and the relative atomic values are given in Table 2.

In both regions, a lot of lithium and oxygen is detected which indicates discharge product instead of LiTFSI. The residuals from the latter can be seen in the F1s spectrum at 689 eV (Fig. 7.e). Small amounts of F⁻ at 685 eV are also visible in both regions, showing that LiF is in fact a side product in the battery due to electrolyte decomposition. However, the ratio between Li and O differ indicating variations of the chemical composition of the discharge product. Both regions exhibit a strong peak at 291 eV in the C1s spectrum (Fig. 7.c) which can be assigned to Li₂CO₃. It is far more pronounced than at the electrolyte facing side of the GDE showing that the high amount of molecular oxygen results in carbon and electrolyte decomposition. This could very well be an effect of the hindered lithium ion movement resulting from the clogging of the pores at the electrolyte facing side. Due to the lack of lithium the oxygen reacts directly with the carbon matrix giving rise to large amounts of carbonate (cf. Eq. 2). Because of the

roughness of the surface and the similar binding energies of Li_2O_2 and Li_2CO_3 in the Li1s and O1s spectra those peaks cannot be deconvoluted directly. That is why the composition of the discharge products is calculated by the amount of carbonate in the C1s spectrum.

Table 2 - Relative atomic values of the oxygen facing side of the xerogel GDE

	C [at%]	O [at%]	Li [at%]	F [at%]
direct oxygen supply	25.5 ± 1.1	40.7 ± 1.4	29.0 ± 1.1	3.3 ± 0.8
indirect oxygen supply	26.4 ± 1.1	38.7 ± 2.2	32.3 ± 1.4	1.4 ± 0.2

The peak areas of the carbonate peaks account for 43.2 % of the complete C signal (Fig. 7.b) for the direct oxygen region and 31.1 % for the indirect region resulting in 10.7 at% and 8.0 at% carbonate for the direct and indirect regions, respectively. According to the molecular formula of Li_2CO_3 these values are multiplied by 2 for lithium and 3 for oxygen and subtracted from the associated values. The remaining amount of lithium and oxygen is further reduced by the relative amount of Li_2O and LiF calculated from the signal at 529 eV and 685 eV in the same way as for the carbonate. *Table 3* shows the results for the direct and indirect oxygen supply part.

Table 3 - Composition of discharge product at the oxygen facing side of the xerogel GDE

	Li_2CO_3 [%]	Li_2O_2 [%]	Li_2O [%]	LiF [%]
direct	69.5	26.0	-	4.5
indirect	48.5	36.4	12.1	3.0

At the gas/liquid interface the direct oxygen supply promotes the formation of lithium carbonate. Three quarters of the closed layer preventing further oxygen diffusion into the electrode consists of Li_2CO_3 . Below the current collector more Li_2O_2 is retained although half of the observed discharge product is still carbonate. A small amount of Li_2O is also detected showing that it does not only form due to argon-ion bombardment but already during discharge. This is probably also due to further reduction of the peroxide because of the lack of lithium ions (cf. Eq. 1).

Fig. 8 summarizes the findings for the mesoporous xerogel GDE schematically. It shows the discharged GDE with partially closed pores at the electrolyte side and complete closure for the oxygen facing side. Most of the pore volume is not filled by discharge products. The discharge product formed at the electrolyte facing side and inside the bulk of the GDE mainly consists of Li_2O_2 (light green) while the excess of molecular oxygen at the oxygen facing side leads to the formation of side products such as lithium carbonate, lithium oxide and lithium fluoride (purple). This kind of deposition arises because of the limited oxygen diffusion in the GDE. At the beginning of the discharge the electrolyte is saturated with oxygen which is subsequently consumed. Because of the limited diffusion through the porous GDE the solvated oxygen reacts preferentially at the electrolyte facing side. While the oxygen concentration will decrease at this side the almost infinite amount of oxygen in the gas phase leads to a high concentration of solvated oxygen at the oxygen facing side of the GDE. That is why most of the discharge product and side products are formed here which ultimately leads to the complete blocking of the electrode.

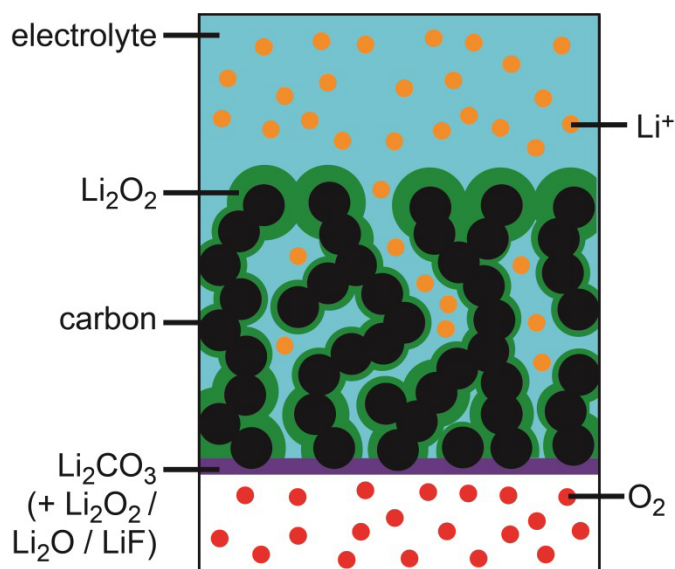


Fig. 8 - Scheme of the discharged xerogel GDE showing the clogging at the electrolyte facing side as well as the oxygen facing side. The discharged products at the oxygen facing side mainly consist of lithium carbonate.

Conclusions

The XPS depth profiles of a mesoporous and a macroporous GDE reveals the difference in discharge product deposition in the Li/O₂ battery in the bulk. Macropores allow for a constant oxygen feed inside of the electrode leading to a thick layer of discharge product on the carbon walls. In the mesoporous GDE the narrow pore diameter impedes the oxygen diffusion and lithium ion movement leading to a clogging of the pores rather than a complete filling. It has been shown that the discharge product forms preferentially at the top and on the bottom of the electrode while the pore volume in the bulk is mostly unused. This greatly reduces the specific capacity for this kind of electrodes. The main reason could be identified by looking at the oxygen facing side of the electrode. Because of the missing GDL it is possible to observe the electrolyte/oxygen interface directly. Here, a thin film blocks any further oxygen supply into the GDE. Due to the clogging of the mesopores at the electrolyte facing side, the lithium ion supply comes to a standstill which promotes the formation of the unwanted Li₂CO₃ as main product at the oxygen facing side. This process is expected to limit the capacity also for mesoporous electrodes containing a GDL. Consequently, a pure mesoporous GDE will not be able to reach the high capacity expected from its large pore volume. To use this potential a bimodal pore systems seems to be appropriate, where large pores allow for a constant oxygen supply and small pores for the discharge product storage.

However, it is also found that LiF is a side product in both electrodes. It forms due to side reactions of Li₂O₂ with the fluoric binder or even with the conducting salt in the electrolyte. This reaction depends on the amount of fluorine in the cell which disqualifies the commonly used PTFE or PVDF binders for the use in the Li/O₂ cell. Also fluorine containing electrolytes seem to be inappropriate in this type of battery.

Literature:

- [1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J. Tarascon, *Nat. Mater.* 11 (2011) 19–29.
- [2] I. Bardenhagen, W. Dreher, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, *Carbon* 68 (2014) 542-552.
- [3] M. Mirzaeian, P.J. Hall, F.B. Sillar, I. Fletcher, M.M. Goldin, G.O. Shitta-bey, H.F. Jirandehi, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A25-A30.
- [4] M.D. Radin, D.J. Siegel, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2370–2379.
- [5] P. Andrei, J.P. Zheng, M. Hendrickson, E.J. Plichta, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1287-A1295.
- [6] I. Bardenhagen, O. Yezerska, M. Augustin, D. Fenske, A. Wittstock, M. Bäumer, *J. Power Sources* 278 (2015) 255–264.
- [7] S.S Sandhu, J.P. Fellner, G.W. Brutchin, *J. Power Sources* 164 (2007) 365–371.
- [8] B.D. Adams, C. Radtke, R. Black, M.L. Trudeau, K. Zaghbi, L.F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1772-1778.
- [9] R. Black, S.H. Oh, J.-H. Lee, T. Yim, B. Adams, L.F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2902–2905.
- [10] J. Hou, M. Yang, M.W. Ellis, R.B. Moore, B. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 13487–13501.
- [11] S. Liu, Z. Wang, C. Yu, Z. Zhao, X. Fan, Z. Ling, J. Qiu, *Mater. Chem. A* 1 (2013) 12033-12037.
- [12] M. Marinaro, S.K. Eswara Moorthy, J. Bernhard, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Kaiser, *Beilstein J. Nanotechnol.* 4 (2013) 665–670.
- [13] P. Tan, W. Shyy, T.S. Zhao, Z.H. Wei, L. An, *J. Power Sources* 278 (2015) 133–140.
- [14] J.-J. Xu, Z.-L. Wang, D. Xu, L.-L. Zhang, X.-B. Zhang, *Nat. Comms.* 4 (2013) 2438.
- [15] D. Aurbach, I. Weissman, A. Schechter, H. Cohen, *Langmuir* 12 (1996) 3991–4007.
- [16] K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z.-I. Takehara, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 913–921.
- [17] S. Shiraishi, K. Kanamura, Z. Takehara, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 584-591.
- [18] S. Xiong, K. Xie, E. Blomberg, P. Jacobsson, A. Matic, *J. Power Sources* 252 (2014) 150–155.
- [19] D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 824–832.
- [20] V. Eshkenazi, E. Peled, L. Burstein, D. Golodnitsky, *Solid State Ionics* 170 (2004) 83–91.
- [21] M. Schulze, K. Bolwin, E. Gülzow, W. Schnurnberger, *Fresenius J. Anal. Chem.* 353 (1995) 778-784.
- [22] P. Gazdzicki, I. Biswas, M. Schulze, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 350–356.
- [23] B.D. McCloskey, A. Speidel, R. Scheffler, D.C. Miller, V. Viswanathan, J.S. Hummelshøj, J.K. Nørskov, A.C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 997–1001.
- [24] M. Roberts, R. Younesi, W. Richardson, J. Liu, J. Zhu, K. Edstrom, T. Gustafsson, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) A62-A65.
- [25] K. Takechi, S. Higashi, F. Mizuno, H. Nishikoori, H. Iba, T. Shiga, *ECS Electrochem. Lett.* 1 (2012) A27-A29.

- [26] M. J. Trahan, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 160 (2012) A259-A267.
- [27] S. Oswald, D. Mikhailova, F. Scheiba, P. Reichel, A. Fiedler, H. Ehrenberg, Anal. Bioanal. Chem. 400 (2011) 691-696.
- [28] R. Younesi, M. Hahlin, M. Treskow, J. Scheers, P. Johansson, K. Edström, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 18597–18604.
- [29] S. Hofmann, Rep. Prog. Phys. 61 (1998) 827.
- [30] E. Nasybulin, W. Xu, M.H. Engelhard, Z. Nie, X.S. Li, J.-G. Zhang, J. Power Sources 243 (2013) 899–907.
- [31] G.Q. Zhang,; J.P. Zheng, R. Liang, C. Zhang, B. Wang, M. Au, M. Hendrickson, E.J. Plichta, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A822-A827.