

Singulett-Sauerstoff in der aprotischen Natrium-O₂-BatterieLukas Schafzahl[†], Nika Mahne[†], Bettina Schafzahl, Martin Wilkening, Christian Slugovc, Sergey M. Borisov und Stefan A. Freunberger*

Abstract: Aprotische Natrium-O₂-Batterien basieren auf der reversiblen Bildung und Auflösung von Natrium-superoxid (NaO₂) während des Zellbetriebs. Nebenreaktionen des Elektrolyten und der Elektrode mit dem stark nukleophilen und basischen NaO₂ führen zu mangelhafter Zyklenstabilität. Seine Reaktivität allein kann die Nebenreaktionen und schlechte Reversibilität jedoch nicht schlüssig erklären. Hier wird gezeigt, dass Singulett-Sauerstoff (¹O₂) in allen Phasen des Betriebs entsteht und eine Hauptursache für Nebenreaktionen ist. ¹O₂ wurde *in situ* und *ex situ* mit einem ¹O₂-Fänger detektiert, der schnell und selektiv ein Addukt mit ¹O₂ bildet. Mechanistisch betrachtet entsteht ¹O₂ entweder durch protonenunterstützte Disproportionierung von Superoxid während des Entladens, Lagerns und Ladens unter ca. 3.3 V oder durch direkte elektrochemische ¹O₂-Entwicklung über ca. 3.3 V. Spuren von Wasser ermöglichen hohe Kapazitäten, beschleunigen aber auch Nebenreaktionen. Daher muss das hochreaktive ¹O₂ unbedingt kontrolliert werden, um die Zelle reversibel zu betreiben.

Die Notwendigkeit, bei Batterien die Grenzen jetziger Technologien bezüglich Energie, Nachhaltigkeit und Kosten zu überwinden, hat enormes Interesse an wiederaufladbaren, aprotischen Metall-O₂-Batterien hervorgerufen.^[1] Li-O₂- und Na-O₂-Zellen speichern Ladung, indem sie in der Kathode reversibel Li₂O₂ oder NaO₂ bilden und auflösen. Obwohl NaO₂ eine niedrigere spezifische Kapazität von 488 mAhg⁻¹ und eine Spannung von nur 2.27 V aufweist (gegenüber 1168 mAhg⁻¹ bei 2.96 V für Li₂O₂), wurde von bedeutenden Vorteilen der Na-O₂-Zelle berichtet, vor allem in Bezug auf die Wiederaufladbarkeit und die Energieeffizienz.^[2] Die

praktische Umsetzung der Na-O₂-Zelle steht allerdings immer noch vor vielen Herausforderungen, darunter die Na-Metall-Anode, die gegenüber theoretischen Werten geringere Kapazität der Kathode und vor allem die schlechte Zyklenstabilität, die durch Nebenreaktionen an der Kathode verursacht wird.^[2,3]

Seit den ersten veröffentlichten Arbeiten zu Na-O₂-Batterien wurde Superoxid für die Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten und der Elektrode verantwortlich gemacht.^[1c,3,4] Eine wichtige Kenngröße für diese Nebenreaktionen ist das Verhältnis zwischen umgesetzten e⁻ und verbrauchtem/freigesetztem O₂. Während der Entladung entspricht diese Größe meist dem theoretischen Wert von eins, obwohl ca. 5 % des erwarteten NaO₂ fehlen und durch Nebenprodukte wie Na₂CO₃, Natriumacetat und Natriumformiat ersetzt sind. Während der darauffolgenden Lagerung und Ladung bilden sich mehr dieser Nebenprodukte, und das e⁻/O₂-Verhältnis weicht typischerweise einige Prozent von eins ab.^[2a,3c,4b,5] Auch wenn weniger Nebenprodukte gebildet werden als in einer Li-O₂-Zelle, ist die Zyklenstabilität ähnlich schlecht: Beschränkte Kapazitäten können bis zu einigen hundert Zyklen aufrechterhalten werden, doch dies geht zulasten der wahren Energie. Bei voller Entladung fallen die Zellen hingegen schon bei ca. zehn Zyklen aus, und der Kapazitätsverlust verschlimmert sich noch durch höhere Spannungsgrenzen.^[1c,2a,c,d,3a,d,6]

Die Reaktivität von Superoxid mit organischen Verbindungen entspringt seinen nukleophilen, basischen und radikalischen Eigenschaften, die zur Abstraktion von H⁺ und H-Atomen führen können.^[7] Theoretische Arbeiten haben allerdings gezeigt, dass all diese Reaktionen unwahrscheinlich sind, weil sie bei den häufig verwendeten Etherelektrolyten stark endotherm sind und hohe Aktivierungsenergien aufweisen.^[8] Außerdem entspricht das Ausmaß der Nebenreaktionen nicht der Menge an Superoxid. Die Reaktivität von Superoxid kann daher die Nebenreaktionen nicht schlüssig erklären. Ein tieferes Verständnis reaktiver Spezies und ihrer Entstehung ist daher erforderlich, um Nebenreaktionen zu verhindern.

Hier identifizieren wir Singulett-Sauerstoff (¹Δ_g oder ¹O₂), den ersten angeregten Zustand des Triplett-Sauerstoffs (³Σ_g⁻ oder ³O₂), als die reaktive Spezies, die Nebenreaktionen verursacht. ¹O₂ wird in allen Phasen des Zellbetriebs gebildet. Die Menge an ¹O₂ gleicht jener der Nebenreaktionen: relativ wenig während Entladung, Lagerung und Ladung bei niedrigen Spannungen und wesentlich mehr bei der Ladung mit höheren Spannungen.

Empfindliche Detektion von ¹O₂ basiert auf chemischen Sonden, die selektiv mit ¹O₂ reagieren. Dazu gehören Radikalfänger und Fluorophore, die durch die Reaktion mit ¹O₂ EPR-aktiv werden oder fluoreszieren.^[9] Diese Sonden sind

[*] L. Schafzahl,^[†] N. Mahne,^[†] B. Schafzahl, Prof. M. Wilkening, Prof. C. Slugovc, Dr. S. A. Freunberger
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 9, 8010 Graz (Österreich)
E-Mail: freunberger@tugraz.at

Prof. S. M. Borisov
Institut für Analytische Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 9, 8010 Graz (Österreich)

[†] Diese Autoren trugen gleichermaßen zu dieser Arbeit bei.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) einiger Autoren sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.201709351> zu finden.

© 2017 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

jedoch im Spannungsfenster zwischen ca. 2 und 3.6 V nicht elektrochemisch stabil und können mit Superoxid reagieren. Erst kürzlich haben wir gezeigt, dass 9,10-Dimethylantracen (DMA) alle Bedingungen erfüllt:^[10] Es ist stabil gegen Superoxid, reagiert schnell mit $^1\text{O}_2$ zum entsprechenden Endoperoxid (DMA- O_2) und hat ein ausreichend großes Stabilitätsfenster (Abbildung S1 und Schema S1 der Hintergrundinformationen). $^1\text{O}_2$ wird dann entweder über den DMA-Verbrauch mittels Absorption oder Fluoreszenz bei $\lambda = 300\text{--}500\text{ nm}$ (Abbildung S2) beobachtet oder durch die Bestimmung von DMA und DMA- O_2 mittels HPLC.

Um zu untersuchen, ob sich $^1\text{O}_2$ während des Ladens und Entladens bildet, bauten wir Na- O_2 -Zellen mit einem Elektrolyten aus 0.5 M NaSO_3CF_3 (NaOTf) in Diglyme, 40 ppm Wasser und 30 mM DMA (weitere Details siehe Hintergrundinformationen). Das Wasser wurde zugesetzt, da Wasser bekanntermaßen als Phasentransferkatalysator für das Wachstum von großen NaO_2 -Partikeln benötigt wird.^[2c] Außerdem verwendeten wir das Interkalationsmaterial $\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ als Gegenelektrode, um ungewünschte Reaktionen des Elektrolyten mit einer Na-Metall-Anode zu vermeiden und unsere Untersuchung so auf die Kathode zu beschränken. Dieses Material arbeitet bei ca. 3.4 V gegen Na/Na^+ und befindet sich damit deutlich im Stabilitätsfenster des

Elektrolyten.^[11] Die Zellen wurden mit Konstantstrom bis zu verschiedenen Punkten entladen und geladen. Anschließend wurden die Entlade-/Ladevorgänge gestoppt, und der Elektrolyt wurde extrahiert und mittels HPLC analysiert (Abbildung 1).

Die Spannungskurve zeigt flache Entlade- und Ladeplateaus bei ca. 2.2 bzw. 2.3 V. Sobald die Ladung 55 % erreicht, steigt die Spannung steil an (Abbildung 1a). Das würfelförmige Entladeprodukt wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) als NaO_2 identifiziert (Abbildungen S3 und S4), was mit zahlreichen Berichten zu ähnlichen Zellen übereinstimmt.^[1b,c,2a,b,3a] Nach dem Entladen oder Laden bis 2.8 und 3.65 V, wo die Elektrolytproben ①, ② und ③ gezogen wurden, waren 4.1, 4.3 bzw. 7.2 % des DMA zu DMA- O_2 umgesetzt (Abbildung 1b). Diese DMA- O_2 -Mengen bedeuten, dass 1.4, 1.3 bzw. 2.1 % des Sauerstoffs (basierend auf der Kapazität im jeweiligen Ladungszustand) in $^1\text{O}_2$ umgewandelt wurden. $^1\text{O}_2$ -Sauerstoff wird also während des Ladens und des Entladens generiert, und das Laden auf hohe Spannungen ergibt wesentlich mehr $^1\text{O}_2$.

Operando-Spektroskopie ermöglicht es, Startpotentiale und Reaktionsgeschwindigkeiten im Detail zu untersuchen. Dazu wurde eine operando-Fluoreszenzelle verwendet, wie im Methodenteil beschrieben. Die Zelle bestand aus Kohlenstoffpapier als Arbeitselektrode, $\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ als Gegen- und Referenzelektrode und einem mit O_2 gefüllten Gasraum. Der sauerstoffgesättigte Elektrolyt war derselbe wie zuvor, jedoch mit niedrigerer DMA-Konzentration ($1.6 \times 10^{-5}\text{ M}$), um optimale Fluoreszenzdetektion zu ermöglichen (siehe Hintergrundinformationen). Anregungs- und Emissionswellenlängen wurden anhand der Maxima der jeweiligen Spektren gewählt (Abbildung S2).

In Zellen wie in Abbildung 1 mit einem porösen Separator zwischen Arbeits- und Gegenelektrode entsteht meist NaO_2 . Im Unterschied dazu entstand in der operando-Zelle $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, was sich von der hohen Ladespannung ableiten lässt (Abbildung S5). Die ähnliche thermodynamische Stabilität von NaO_2 und Na_2O_2 ($E_{\text{O}_2/\text{NaO}_2}^0 = 2.27\text{ V}$, $E_{\text{O}_2/\text{Na}_2\text{O}_2}^0 = 2.33\text{ V}$) wurde als Erklärung herangezogen, warum Na- O_2 -Zellen beide Entladeprodukte bilden können.^[1b,3b] Das Entladeprodukt wird entscheidend von Protonenquellen bestimmt, die genauen Einflussgrößen sind aber unbekannt.^[1b] Die Ursachen für Na_2O_2 statt NaO_2 als Entladeprodukt in der operando-Zelle könnten das große Elektrolyt-zu-Elektrode-Volumenverhältnis und der gerührte Elektrolyt sein. Beide sind für die Methode unerlässlich. Nach der Entladung enthielt der Elektrolyt ebenfalls DMA- O_2 , was bedeutet, dass sich $^1\text{O}_2$ auch beim Entladen zu Na_2O_2 bildet (Abbildung S6).

Um das Laden von NaO_2 zu untersuchen, entluden wir zuerst eine Kathode in einer gewöhnlichen Zelle und platzierten sie danach in der operando-Zelle. Abbildung 2 zeigt die DMA-Konzentration und die Geschwindigkeit des Verbrauchs für stufenweises potentiostatisches Laden bis 3.7 V. Sobald die Zelle auf Ladespannungen polarisiert wurde, wurde DMA langsam verbraucht. Über einer Spannung von ca. 3.3 V stieg der Verbrauch rapide an. Thermodynamisch ist die Bildung von $^1\text{O}_2$ durch elektrochemische Oxidation von NaO_2 oberhalb $E_{\text{O}_2/\text{NaO}_2}^0 + E(^1\Delta_g \leftarrow ^3\Sigma_g^-)$ zu erwarten. Bei einer Energiedifferenz von 0.97 eV zwischen $^1\text{O}_2$ und $^3\text{O}_2$

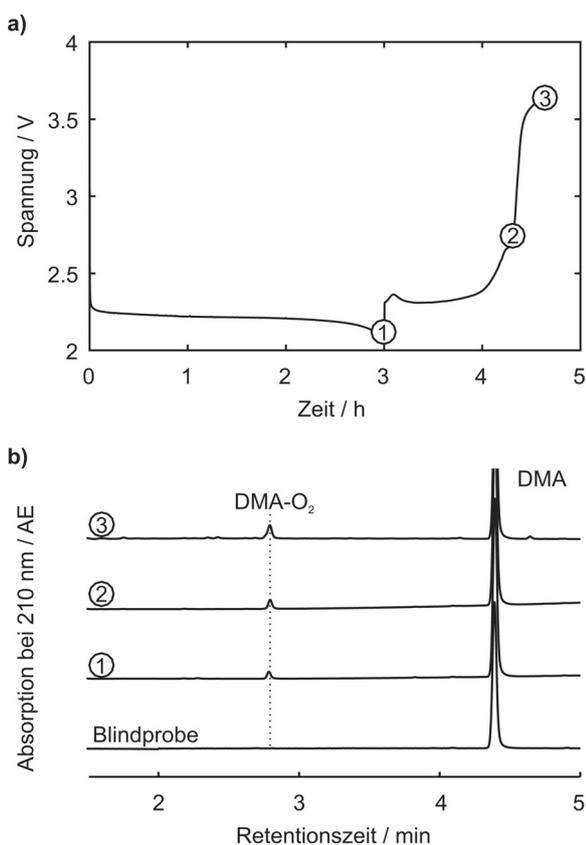


Abbildung 1. a) Ladekurve von galvanostatisch entladenen und geladenen Elektroden aus Kohlenstoffpapier bei $90\ \mu\text{A cm}^{-2}$ in 0.5 M NaOTf in Diglyme mit 40 ppm H_2O und 30 mM DMA. b) HPLC-Analysen von Elektrolytproben zeigen die Bildung von $^1\text{O}_2$ durch die Reaktion von DMA zu DMA- O_2 . Die Proben wurden an den Punkten ①, ② und ③ in (a) genommen, die Blindprobe wurde aus einer 5 h lang gelagerten Zelle extrahiert.

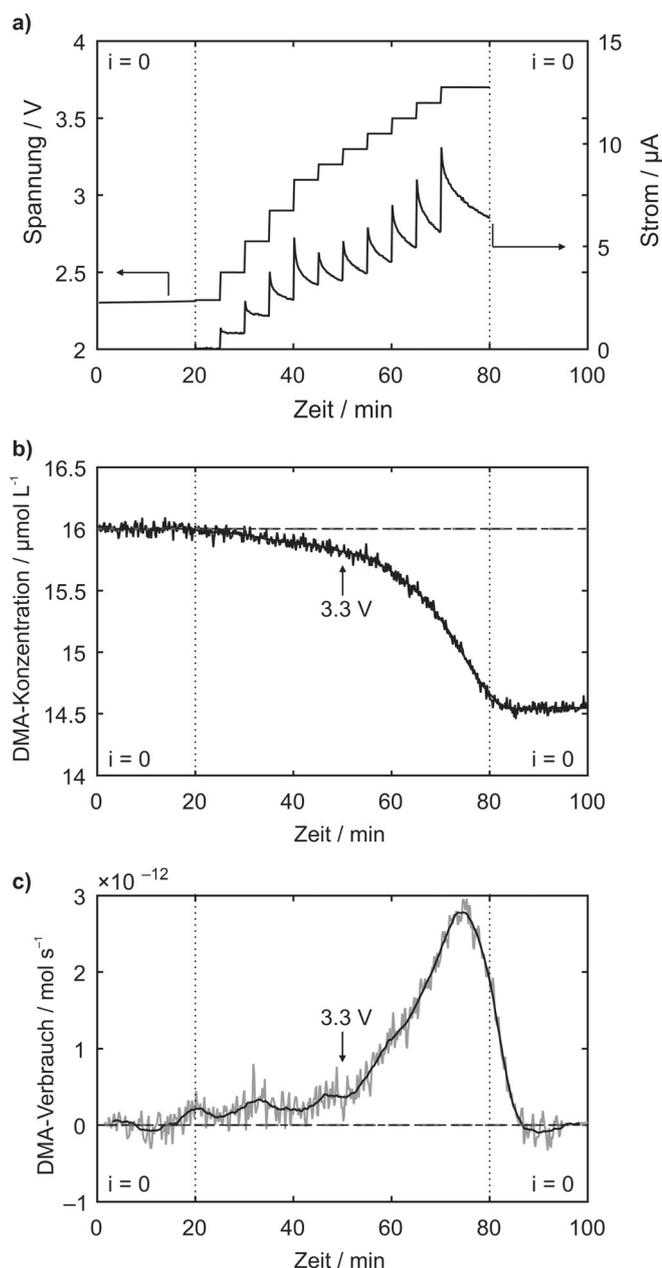


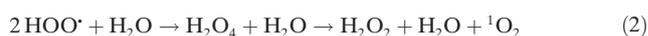
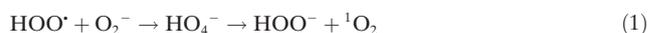
Abbildung 2. Operando-Fluoreszenzdetektion von $^1\text{O}_2$ während potentiostatischen Ladens einer Na-O_2 -Kathode. Die Kathode aus Kohlenstoffpapier wurde zuerst in einer Swagelokzelle bei 75 mAh cm^{-2} in 0.5 M NaOTf in Diglyme mit 40 ppm Wasser entladen und dann in einer operando-Zelle mit demselben Elektrolyten mit zusätzlich $1.6 \times 10^{-5} \text{ M DMA}$ platziert. a) Spannungs- und Stromprofil. b) DMA-Konzentration. c) Geschwindigkeit des DMA-Verbrauchs.

kann eine thermodynamische Schwelle von 3.24 V abgeschätzt werden. Die hohe Geschwindigkeit, mit der $^1\text{O}_2$ über ca. 3.3 V gebildet wird, erklärt sich also durch die Reaktion $\text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^- + ^1\text{O}_2$ über der thermodynamischen Schwelle. Unter 3.3 V ist der Anteil von $^1\text{O}_2$ etwa $0.75\text{--}1.1\%$ des erwarteten O_2 (Abbildung S7), darüber steigt dieser Anteil kontinuierlich auf ca. 4% .

Bisher wurde berichtet, dass Nebenreaktionen hauptsächlich während des Entladens auftreten und weniger während des Ladeplateaus.^[2a,3a] Das Laden über ca. 3.5 V verur-

sacht eine größere Abweichung des e^-/O_2 -Verhältnisses von eins als bei niedrigeren Spannungen. Die Kombination dieser Ergebnisse mit jenen aus Abbildung 1, 2 und S7 legt nahe, dass Nebenreaktionen in der Na-O_2 -Kathode eng mit der $^1\text{O}_2$ -Bildung zusammenhängen, denn das Ausmaß der Nebenreaktionen folgt genau dem Vorkommen von $^1\text{O}_2$: Während des Entladens wird mehr $^1\text{O}_2$ gebildet als während des Ladens unter 3.3 V , und über 3.3 V nimmt die Bildung von $^1\text{O}_2$ stark zu. In quantitativer Hinsicht weisen die 1.4% $^1\text{O}_2$ während des Entladens und ca. 95% NaO_2 -Ausbeute auf einen signifikanten Anteil an Nebenprodukten durch $^1\text{O}_2$ hin. Dabei stellen die gemessenen $^1\text{O}_2$ -Mengen eine untere Grenze dar, weil $^1\text{O}_2$ durch die niedrige DMA-Konzentration möglicherweise nicht vollständig mit DMA reagiert und auf anderen Wegen deaktiviert werden könnte, beispielsweise durch die Reaktion mit Zellbestandteilen.

Während die Thermodynamik direkt erklärt, wie $^1\text{O}_2$ durch die Oxidation von NaO_2 über 3.3 V entsteht, ist die Bildung unter 3.3 V überraschender. In der Li-O_2 -Zelle wurde die Disproportionierung der LiO_2 -Zwischenstufe zu Li_2O_2 als wesentliche $^1\text{O}_2$ -Quelle während des Entladens und Ladens bei niedrigen Spannungen vorgeschlagen.^[10] Dieser Reaktionsweg ist in Na-O_2 -Zellen inaktiv, weil die Entladung bei NaO_2 endet. Wenn aber Wasser oder andere Protonenquellen vorhanden sind, führt die Reduktion von Sauerstoff zu HOO^\cdot .^[12] Diese lösliche Spezies ermöglicht protonenunterstützte Phasentransferkatalyse, die das Wachstum und die Oxidation der typischen, mikrometergroßen NaO_2 -Würfeln während des Ladens ermöglicht; HOO^\cdot ist löslich und mobil im Elektrolyten und fällt NaO_2 mittels der Metathesereaktion $\text{HOO}^\cdot + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaO}_2 + \text{H}^+$.^[2c,13] HOO^\cdot kann durch Superoxid reduziert werden oder über die Gleichungen (1) und (2) disproportionieren,^[12] in denen erwiesenermaßen $^1\text{O}_2$ entsteht.^[14]



Dass Wasser diese Reaktionen antreibt, wird durch die geringere $^1\text{O}_2$ -Bildung in trockenem als in feuchtem Elektrolyten untermauert (Abbildung S8).

Diese Reaktionen könnten nicht nur während des Entladens stattfinden, wo neues Superoxid entsteht, sondern auch während des Lagerns, denn die Metathesereaktion ist im Gleichgewicht und ermöglicht es dem NaO_2 , sich wieder in HOO^\cdot aufzulösen. Mehrere Studien haben die Instabilität von NaO_2 während längerer Lagerung gezeigt.^[3c,4-5] Obwohl sich die Details unterscheiden, zeigen sie im Allgemeinen eine allmähliche Umwandlung von NaO_2 zu $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gleichzeitig zersetzt sich der Elektrolyt, und es bilden sich NaOH , Na_2CO_3 und organische Verbindungen einschließlich Natriumformiat und -acetat. Die Erklärungen hierfür reichten von nukleophilen Angriffen bis zur Abstraktion von H^+ oder H -Atomen durch Superoxid. Um zu überprüfen, wie $^1\text{O}_2$ die Bildung von Nebenprodukten beeinflusst, entluden wir Elektroden in DMA-freiem Elektrolyten und lagerten sie danach über verschiedene Zeitspannen in Elektrolyten mit 30 mM DMA . Nach der Lagerung zeigten XRD-Analysen,

dass der NaO_2 -Gehalt abnahm und sich Nebenprodukte bildeten, was mit bisherigen Studien übereinstimmt (Abbildung S9). Der Elektrolyt wurde danach auf DMA- O_2 hin untersucht, die Elektroden auf ihren Na_2CO_3 -Gehalt. Dazu wurden sie mit 0.1M H_2SO_4 versetzt, und das gebildete CO_2 wurde mittels Massenspektrometrie gemessen (Abbildung 3).

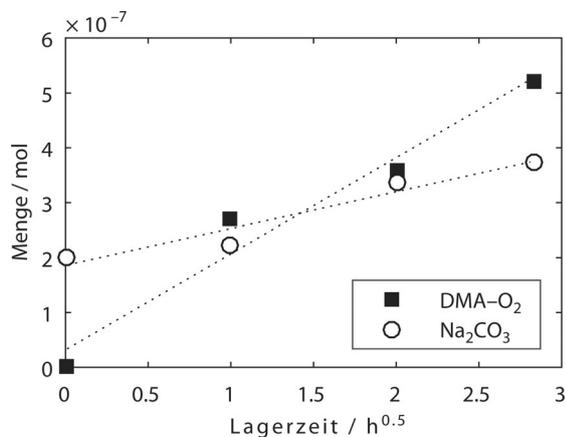


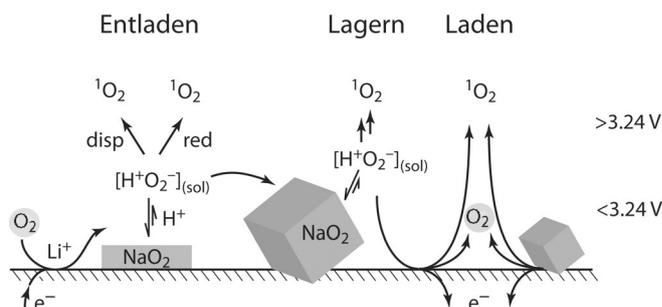
Abbildung 3. $^1\text{O}_2$ -Bildung und Nebenreaktionen während der Lagerung des Entladeprodukts NaO_2 im Elektrolyten. Die Zellen wurden zuerst in DMA-freiem Elektrolyten entladen (0.5M NaOTf in Diglyme mit 40 ppm H_2O), danach wurden die Kathoden gewaschen und im selben Elektrolyten mit zusätzlich 30 mM DMA gelagert. Nach den angegebenen Zeiten wurden der Elektrolyt auf DMA- O_2 und die Elektroden auf Na_2CO_3 analysiert. Die gepunkteten Linien sind lineare Regressionsgeraden gegen die Quadratwurzel der Lagerungszeit.

Die Menge an DMA- O_2 und damit auch an $^1\text{O}_2$ nimmt kontinuierlich zu, genauso wie der Na_2CO_3 -Gehalt als Indiz für die Menge an Nebenprodukten.

DMA- O_2 und Na_2CO_3 nehmen ungefähr proportional zur Quadratwurzel der Lagerungszeit zu. Das bedeutet, die Bildungsgeschwindigkeit verringert sich mit der Zeit. Die gebildeten Nebenprodukte passivieren daher teilweise die NaO_2 -Oberfläche und verlangsamen die weitere Zersetzung. Dass sich mehr DMA- O_2 als zusätzliches Na_2CO_3 bildet, kann durch zwei Phänomene erklärt werden: Erstens reagiert das von DMA gefangene $^1\text{O}_2$ nicht mehr mit Zellbestandteilen, weshalb es ohne DMA noch mehr Nebenprodukte gäbe. Zweitens werden sich auch andere Produkte als Na_2CO_3 bilden, die nicht durch Säure abgebaut werden. Insgesamt zeigt Abbildung 3, dass die bereits beobachtete Elektrolytzersetzung während der Lagerung zu einem bedeutenden Teil von $^1\text{O}_2$ verursacht wird.

Die Reaktionswege zu $^1\text{O}_2$ während Entladung, Ladung und Lagerung sind in Schema 1 zusammengefasst. Wir schlagen vor, dass protonenunterstützte Disproportionierung oder Reduktion mit Superoxid in das Gleichgewicht der Metathesereaktion $\text{HOO}^\bullet + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaO}_2 + \text{H}^+$ eingreift und einen allgemeinen Weg zu $^1\text{O}_2$ während aller Phasen des Zellbetriebs bildet. Während des Ladens bei Spannungen über der thermodynamischen Schwelle von 3.24 V wird $^1\text{O}_2$ durch direkte elektrochemische Oxidation über die Reaktion $\text{NaO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^- + ^1\text{O}_2$ freigesetzt.

Zusammenfassend zeigen wir, dass sich Singulett-Sauerstoff an der Kathode von Na-O_2 -Zellen während aller Phasen des Zellbetriebs und während der Lagerung bildet und für



Schema 1. Reaktionswege zu $^1\text{O}_2$ während des Entladens, Lagerns und Ladens. „disp“ und „red“ bezeichnen Disproportionierungs- bzw. Reduktionsschritte.

einen bedeutenden Teil der gebildeten Nebenprodukte verantwortlich ist. $^1\text{O}_2$ stellt daher eine bedeutende Hürde für die reversible Bildung und Auflösung von NaO_2 und damit für den Betrieb von Na-O_2 -Zellen dar. Wasser nimmt dabei eine ambivalente Rolle ein, indem es durch lösungsunterstütztes Wachstum und Auflösung von NaO_2 -Partikeln hohe Kapazitäten fördert, aber zugleich die Hauptursache für $^1\text{O}_2$ -Bildung während der Entladung und Ladung bei niedrigen Spannungen ist. Zukünftige Arbeiten sollten den Fokus daher auf Möglichkeiten legen, $^1\text{O}_2$ -Bildung zu verhindern oder effektiv zu unterdrücken.

Danksagung

S.A.F. dankt dem Europäischen Forschungsrat unter dem Horizon 2020 Forschungs- und Innovationsprogramm (Projektnummer 636069) der Europäischen Union, dem Österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft und der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (Förderungsnummer 845364) für die Unterstützung. Wir danken G. Strohmeier für die Hilfe bei den HPLC-Messungen und J. Schlegl für die Anfertigung der für die Methoden notwendigen Apparaturen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Elektrochemie · Na-O_2 -Batterien · Nebenreaktionen · Reaktionsmechanismen · Singulett-Sauerstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15728–15732
Angew. Chem. **2017**, *129*, 15934–15938

- [1] a) D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, P. G. Bruce, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16128; b) C. L. Bender, D. Schröder, R. Pinedo, P. Adelhelm, J. Janek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4640–4649; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4716–4726; c) P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm, *Nat. Mater.* **2012**, *12*, 228–232.
[2] a) B. D. McCloskey, J. M. Garcia, A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1230–1235; b) R. Morasch, D. G. Kwabi, M. Tul-

- odziecki, M. Risch, S. Zhang, Y. Shao-Horn, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4374–4381; c) C. Xia, R. Black, R. Fernandes, B. Adams, L. F. Nazar, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 496–501; d) I. Landa-Medrano, C. Li, N. Ortiz-Vitoriano, I. Ruiz de Larramendi, J. Carrasco, T. Rojo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1161–1166.
- [3] a) P. Hartmann, C. L. Bender, J. Sann, A. K. Durr, M. Jansen, J. Janek, P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11661–11672; b) C. L. Bender, P. Hartmann, M. Vračar, P. Adelhelm, J. Janek, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301863; c) S. Y. Sayed, K. P. C. Yao, D. G. Kwabi, T. P. Batcho, C. V. Amanchukwu, S. Feng, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9691–9694; d) M. He, K. C. Lau, X. Ren, N. Xiao, W. D. McCulloch, L. A. Curtiss, Y. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15310–15314; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15536–15540.
- [4] a) J. Kim, H. Park, B. Lee, W. M. Seong, H.-D. Lim, Y. Bae, H. Kim, W. K. Kim, K. H. Ryu, K. Kang, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10670; b) T. Liu, G. Kim, M. T. L. Casford, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4841–4846.
- [5] I. Landa-Medrano, R. Pinedo, X. Bi, I. Ruiz de Larramendi, L. Lezama, J. Janek, K. Amine, J. Lu, T. Rojo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20120–20127.
- [6] S. A. Freunberger, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17091.
- [7] a) D. T. Sawyer, J. S. Valentine, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 393–400; b) D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1863–1871.
- [8] a) V. S. Bryantsev, F. Faglioni, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7128–7138; b) V. S. Bryantsev, V. Giordani, W. Walker, M. Blanco, S. Zecevic, K. Sasaki, J. Uddin, D. Addison, G. V. Chase, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12399–12409; c) M. Carboni, A. G. Marrani, R. Spezia, S. Brutti, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17188–17203; d) A. Khetan, H. Pitsch, V. Viswanathan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2419–2424; e) N. Mahne, O. Fontaine, M. O. Thotiyl, M. Wilkening, S. A. Freunberger, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6716–6729.
- [9] a) P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3181–3209; b) J. Wandt, P. Jakes, J. Granwehr, H. A. Gasteiger, R.-A. Eichel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6892–6895; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7006–7009.
- [10] N. Mahne, B. Schafzahl, C. Leypold, M. Leypold, S. Grumm, A. Leitgeb, G. A. Strohmeier, M. Wilkening, O. Fontaine, D. Kramer, C. Slugovc, S. M. Borisov, S. A. Freunberger, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17036.
- [11] Y. Zhang, L. Ma, L. Zhang, Z. Peng, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1270–A1274.
- [12] a) D. H. Chin, G. Chiericato, E. J. Nanni, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1296–1299; b) C. P. Andrieux, P. Hapiot, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3768–3775; c) Y. Che, M. Tsushima, F. Matsumoto, T. Okajima, K. Tokuda, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20134–20137.
- [13] X. Gao, Z. P. Jovanov, Y. Chen, L. R. Johnson, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6539–6543; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6639–6643.
- [14] a) E. J. Corey, M. M. Mehrotra, A. U. Khan, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1987**, *145*, 842–846; b) A. U. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6516–6517; c) W. H. Koppenol, *Nature* **1976**, *262*, 420–421; d) E. A. Mayeda, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4023–4024.

Manuskript erhalten: 10. September 2017

Akzeptierte Fassung online: 11. Oktober 2017

Endgültige Fassung online: 2. November 2017