

Elektrochemische Oxidation von Lithiumcarbonat generiert Singulett-Sauerstoff

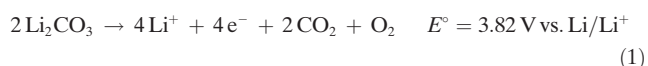
Nika Mahne, Sara E. Renfrew, Bryan D. McCloskey und Stefan A. Freunberger*

Abstract: Feste Alkalicarbonat sind universelle Bestandteile von Passivierungsschichten an Materialien für Interkalationsbatterien, übliche Nebenprodukte in Metall-O₂-Batterien, und es wird angenommen, dass sie sich reversibel in Metall-O₂/CO₂-Zellen bilden und zersetzen. In all diesen Kathoden zersetzt sich Li₂CO₃ zu CO₂, sobald es Spannungen > 3.8 V vs. Li/Li⁺ ausgesetzt wird. Beachtenswert ist, dass keine O₂-Entwicklung detektiert wird, wie gemäß der Zersetzungsreaktion $2\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$ zu erwarten wäre. Deswegen war der Verbleib eines der O-Atome ungeklärt und wurde nicht identifizierten parasitären Reaktionen zugerechnet. Hier zeigen wir, dass hochreaktiver Singulett-Sauerstoff (¹O₂) bei der Oxidation von Li₂CO₃ in einem aprotischen Elektrolyten gebildet und daher nicht als O₂ freigesetzt wird. Diese Ergebnisse haben weitreichende Auswirkungen auf die langfristige Zyklierbarkeit von Batterien: sie untermauern die Wichtigkeit, ¹O₂ in Metall-O₂-Batterien zu verhindern, stellen die Möglichkeit einer reversiblen Metall-O₂/CO₂-Batterie basierend auf einem Carbonat-Entladeprodukt in Frage und helfen, Grenzflächenreaktivität von Übergangsmetallkathoden mit Li₂CO₃-Resten zu erklären.

In Lithium-basierten Batterien ist die Energiespeicherung durch die Kathode limitiert, weshalb intensive Forschung unternommen wird, um die Kathodenkapazität und/oder Spannung zu erhöhen.^[1] Die Möglichkeiten umfassen Li-stöchiometrische^[2] und Li-reiche^[3] Übergangsmetalloxid-(ÜMO)-Interkalationskathoden, mit höherer Spannung und Kapazität als momentan verwendete Kathoden und Metall-

O₂- oder Metall-O₂/CO₂-Kathoden^[1,4] mit niedrigerer Spannung, aber wesentlich höherer theoretischer Kapazität. Um Hochspannungs-ÜMO einsetzbar zu machen ist es erforderlich, deren reversibles Potentialfenster zu erweitern, indem man die Hochspannungsinstabilitäten von Interkalationsmaterialien und Elektrolyten zu verstehen lernt.^[1] Eine lange Reihe gegenwärtiger Arbeiten hat eine enge gegenseitige Abhängigkeit von Elektrolytzersetzung, Bildung/Zersetzung von Oberflächenspezies und der Umwandlung von ÜMO-Bulk und Oberflächen gezeigt.^[2d,3d,5] Insbesondere wurde kürzlich herausgefunden, dass die Gasabgabe von CO₂ während des ersten Zyklus in Li-Ionen-Batterien größtenteils von verbleibendem Li₂CO₃ bestimmt wird, das wiederum die O₂-Freisetzung aus dem ÜMO-Kristallgitter beeinflusst.^[5b] In Li-O₂-Batterien ist Li₂CO₃ ein unerwünschtes parasitäres Nebenprodukt, das die Wiederaufladbarkeit beeinträchtigt, während des Entlade- und Ladevorgangs akkumuliert wird und daher schlechte Energieeffizienz und Lebensdauer bewirkt.^[1,4a-f] Der Nachteil der Lithiumcarbonat-Bildung konnte scheinbar in wiederaufladbaren Metall-O₂/CO₂-Batterien nutzbar gemacht werden, da beobachtet wurde, dass Li₂CO₃ elektrochemisch zersetzt werden kann.^[4f-j,6]

Daher spielt Li₂CO₃, sei es ein Spuren- oder Hauptbestandteil, eine zentrale Rolle in der Zyklierbarkeit und Stabilität eines Großteils zukünftiger Li-Batteriesysteme, wodurch das Verständnis seiner elektrochemischen Oxidation eine zentrale Bedeutung für deren zukünftige Entwicklungen einnimmt. Während es eindeutig ist, dass die Zersetzung von Li₂CO₃ CO₂ freisetzt, war der Verbleib des dritten O-Atoms in CO₃²⁻ eine beständige, ungeklärte Frage, da kein O₂ freigesetzt wird, wie gemäß der formalen Oxidationsreaktion zu erwarten wäre.^[3e,4c,f-h,j,5b]



Bisherige Erklärungen haben die Bildung von Superoxid-Radikalen oder „naszierendem Sauerstoff“ vorgeschlagen, die mit Zellkomponenten in einem C-involvierenden Reaktionsweg,^[4f,6] reagieren könnten, allerdings ohne definitiven Beweis für diese Mechanismen. Hier erbringen wir den überzeugenden Beweis, dass die elektrochemische Oxidation von Li₂CO₃ hochreaktiven Singulett-Sauerstoff bildet, der das Fehlen von O₂-Entwicklung, durch parasitäre Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit Batteriekomponenten erklärt. In Anbetracht seiner außergewöhnlichen Reaktivität hat die ¹O₂-Bildung weitreichende Folgen für die Oberflächenreaktivität von ÜMO-Kathoden und auf gekoppelte, parasitäre Reaktionen während des Ladens von Metall-O₂- und Metall-O₂/CO₂-Batterien.

[*] N. Mahne, Dr. S. A. Freunberger
 Institut für Chemische Technologie von Materialien
 Technische Universität Graz
 Stremayrgasse 9, 8010 Graz (Österreich)
 E-Mail: freunberger@tugraz.at

S. E. Renfrew, Prof. B. D. McCloskey
 Energy Storage and Distributed Resources Division
 Lawrence Berkeley National Laboratory
 und
 Department of Chemical and Biomolecular Engineering
 University of California – Berkeley
 Berkeley, CA 94720 (USA)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201802277> zu finden.

 © 2018 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

$^1\text{O}_2$ kann mittels chemischer Sonden detektiert werden, die spezifisch mit $^1\text{O}_2$ reagieren und spektroskopisch durch das Verschwinden der Sonde und/oder das Erscheinen des Addukts gemessen werden können. Bekannte Sonden umfassen Fluorophore oder Spin-Fallen, die durch Fluoreszenz Ein-/Ausschaltung oder EPR-Spektroskopie detektiert werden können.^[7] Allerdings sind diese Sonden typischerweise elektrochemisch nicht stabil oberhalb von 3.5–3.7 V vs. Li/Li⁺ und ermöglichen daher nicht den Zugang zum relevanten Spannungsbereich der Li_2CO_3 -Oxidation über 3.8 V. Zuvor wurde gezeigt, dass 9,10-Dimethylantracen (DMA) diese Bedingungen erfüllt: es bildet schnell sein Endoperoxid (DMA-O_2) in Gegenwart von $^1\text{O}_2$; sowohl DMA als auch DMA-O_2 sind elektrochemisch stabil über 4 V hinaus (Abbildung S1); und DMA ist auch stabil gegen Superoxid – einer weiteren möglichen reaktiven Sauerstoffspezies. Sprich, die Exposition von DMA mit Superoxid führt nicht zur Bildung von DMA-O_2 , das sonst fälschlicherweise der Gegenwart von $^1\text{O}_2$ zugewiesen werden könnte.^[8] Um zusätzlich zu bestätigen, dass DMA-O_2 nur mit $^1\text{O}_2$, aber nicht mit anderen möglichen reaktiven O-haltigen Spezies gebildet wird, haben wir separat einen DMA-haltigen Elektrolyten Li_2CO_3 , O_2 , CO_2 und Li_2O_2 ausgesetzt. Die Bildung von DMA-O_2 wurde nicht beobachtet (Abbildung S2). Gleiches gilt für DMA, das Li_2O_2 und CO_2 ausgesetzt wurde, was zur Bildung von Peroxodicarbonat, einem möglichen Intermediat der Li_2CO_3 -Oxidation, führt.^[9] Zusammenfassend bestätigen diese Ergebnisse, dass die DMA-zu-DMA- O_2 -Umsetzung eine sensitive und selektive Methode ist, um $^1\text{O}_2$ in der Zelle zu detektieren.

Um zu untersuchen, ob $^1\text{O}_2$ während der Oxidation von Li_2CO_3 gebildet wird, haben wir elektrochemische Zellen mit Li_2CO_3 -gepackten Arbeitselektroden, wie im Methodenteil in den Hintergrundinformationen beschrieben, betrieben. Li_2CO_3 wurde gemeinsam mit Kohlenstoff gemahlen, um engen Kontakt zwischen den Beiden zu gewährleisten. Das resultierende Pulver wurde verwendet, um Kompositelektroden mit PTFE-Binder herzustellen. Um spezifisch die Reaktion an der Arbeitselektrode zu untersuchen und unerwünschte Reaktionen des Elektrolyten mit einer Li-Metall-Anode auszuschließen, haben wir $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ($E^\circ = 3.45$ V vs. Li/Li⁺) als Gegen- und Referenzelektrode verwendet. Zuerst haben wir das Startpotential der Li_2CO_3 -Oxidation festgestellt, indem wir eine Messung mit linearem Potentialvorschub in einem online elektrochemischen Massenspektrometrie(OEMS)-Aufbau verfolgten, um die Freisetzung von Gasen zu detektieren. Abbildung 1 zeigt CO_2 -, O_2 -, CO- und H_2 -Entwicklung im Vergleich zur Elektronenverbrauchsrate. CO_2 -Entwicklung startet bei ≈ 3.8 V und erreicht bei höheren Spannungen ein Verhältnis von $\approx 2 e^-/\text{CO}_2$. Man beachte, dass der kapazitive Strom zur anfänglichen Elektronenverbrauchsrate oberhalb der Leerlaufspannung (OCV) beiträgt und verursacht, dass die Elektronenverbrauchsrate immer geringfügig höher ist als die CO_2 -Entwicklungsrate. Das Einsetzen der CO_2 -Entwicklung bei 3.8 V ist in Übereinstimmung mit dem Gleichgewichtspotential von Reaktion 1 ($E^\circ = 3.82$ V vs. Li/Li⁺).^[4c,6] Im Einklang mit zahlreichen Studien wurde im Verlauf des Ladens kein O_2 detektiert.^[4c,g,h,5b] H_2 - und CO-Entwicklung werden über 4.2 V

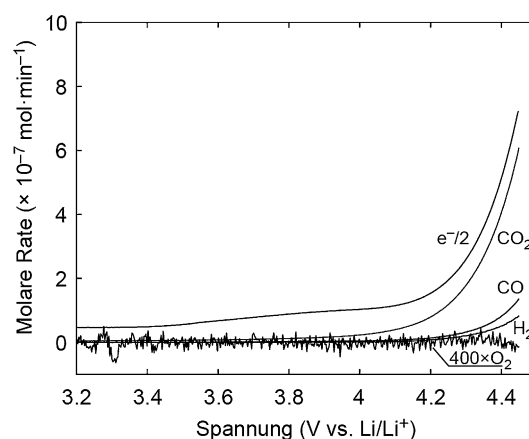


Abbildung 1. CO_2 -, O_2 -, CO- und H_2 -Entwicklung von der Kohlenstoff/ Li_2CO_3 /PTFE (9:1:1, m:m)-Kompositelektrode während eines linearen Potentialvorschubs mit 0.14 mVs^{-1} in 0.1 M LiTFSI in TEGDME in Ar-Atmosphäre.

während des anodischen Vorschubs der Li_2CO_3 -gepackten Elektroden beobachtet, aber keine Gasentwicklung bis zu 4.5 V von den blanken Kohlenstoffelektroden (Abbildung S3). Die Abwesenheit von CO_2 bei Ladung einer blanken Elektrode beweist die Li_2CO_3 -Oxidation in Abbildung 1 als CO_2 -Quelle. Der Vergleich der Referenzmessung mit der Li_2CO_3 -gepackten Elektrode deutet auch darauf hin, dass die H_2 -Entwicklung, beobachtet in Abbildung 1, von einer parasitären Elektrolytzersetzungsreaktion, induziert von der Li_2CO_3 -Oxidation herrühren muss, da der Elektrolyt in Li_2CO_3 -freien Elektroden bis zumindest 4.5 V stabil erscheint.

Um zu untersuchen, ob hochreaktiver Singulett-Sauerstoff gebildet wird und damit die Abwesenheit von O_2 -Freisetzung erklärt werden kann, haben wir Zellen mit denselben Li_2CO_3 -Arbeitselektroden mit 0.1 M LiTFSI in Dimethoxyethan (DME) mit zusätzlich 30 mM DMA als Elektrolyten gebaut. Die Zellen wurden bei verschiedenen Ladepotentialen gehalten bis eine Kapazität von 0.064 mAh erreicht wurde. Der Elektrolyt wurde dann extrahiert und mittels HPLC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert (Abbildung 2).

Die HPLC-Analyse zeigt, dass sich DMA-O_2 bei allen Ladespannungen ab 3.8 V gebildet hat (Abbildung 2a). Referenzmessungen, in denen Elektroden ohne Li_2CO_3 analog polarisiert wurden, führten nicht zur Bildung von DMA-O_2 (Abbildung S4). Die $^1\text{H-NMR}$ -Messung bestätigt gleichermaßen die Anwesenheit von DMA-O_2 bei allen Spannungen (Abbildung 2b, S6). Die HPLC- und NMR-Ergebnisse bestätigen, dass die elektrochemische Oxidation von Li_2CO_3 von seinem Ansatz bei 3.8 V $^1\text{O}_2$ bildet.

Abbildung 3 korreliert die gebildete Menge an $^1\text{O}_2$ zur umgesetzten Kapazität gemäß Reaktion 2.



Maximal ein $^1\text{O}_2$ kann pro vier Elektronen erzeugt werden. $^1\text{O}_2$ hat sich bei allen untersuchten Spannungen zu einem Ausmaß von weit über 50 % des $4 e^-/^1\text{O}_2$ -Limits gebildet. Die Menge an $^1\text{O}_2$ muss allerdings mit Vorsicht von den gemess-

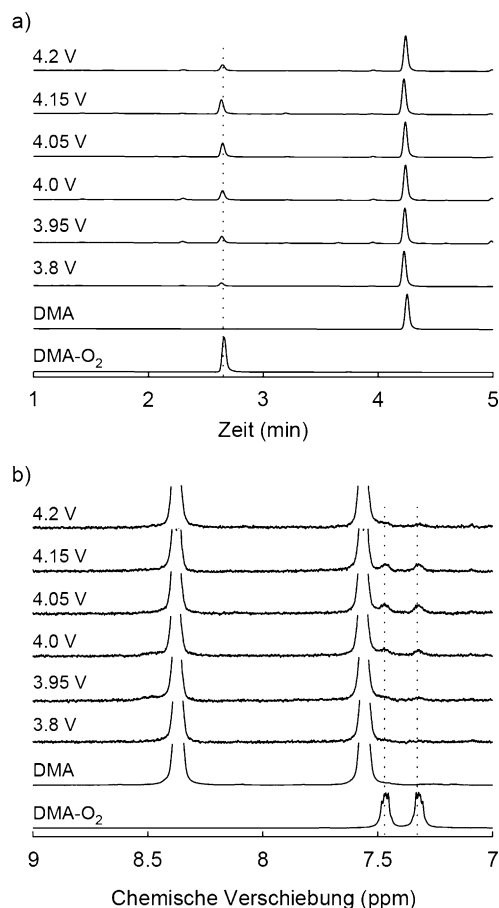


Abbildung 2. a) HPLC-Analyse des Elektrolyten nach der Polarisation von Kohlenstoff/Li₂CO₃/PTFE (9:1:1 m:m)-Kompositelektroden bei dem angegebenen Potentialen bis zu einer Kapazität von 0.064 mAh in 0.1 M LiTFSI in DME-Elektrolyten, der 30 mM DMA enthält. ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt, dass DMA-O₂ bei einer Retentionszeit von 2.6 min eluiert (Abbildung S2, S5). b) ¹H-NMR-Spektren derselben Elektrolytproben. Die Referenzmessungen zeigen den ursprünglichen Elektrolyten (bezeichnet als DMA) und den Elektrolyten bei dem DMA vollständig zu DMA-O₂ durch in situ photogenerierten ¹O₂ (gekennzeichnet als DMA-O₂), wie in den Hintergrundinformationen beschrieben, umgesetzt wurde.

senen Mengen an DMA-O₂ abgeleitet werden und stellt eine untere Grenze des tatsächlichen Wertes dar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass möglicherweise nicht der gesamte gebildete ¹O₂ mit DMA reagiert und auch auf anderen Wegen abreagieren kann. Darüber hinaus könnte der Elektrolyt unvollständig extrahiert worden sein und daher in niedrigen ¹O₂-Werten resultieren. Bei höheren Spannungen (z. B. 4.2 V) könnte sich DMA-O₂ zu einem geringen Ausmaß zersetzen, wie in Abbildung S1 gezeigt, was die beobachtete geringere Ausbeute von DMA-O₂ bei 4.2 V im Vergleich zu der bei 4.05 V in Abbildung 3 erklären könnte. Insgesamt legen die Werte in Abbildung 3 nahe, dass der Großteil, wenn nicht der gesamte „fehlende O₂“ von der elektrochemischen Oxidation von Li₂CO₃ ¹O₂ bildet und daher nicht in der Gasphase detektiert wird.

Das völlige Fehlen der O₂-Entwicklung während der Oxidation von Li₂CO₃ (Abbildung 1) impliziert, dass der ge-

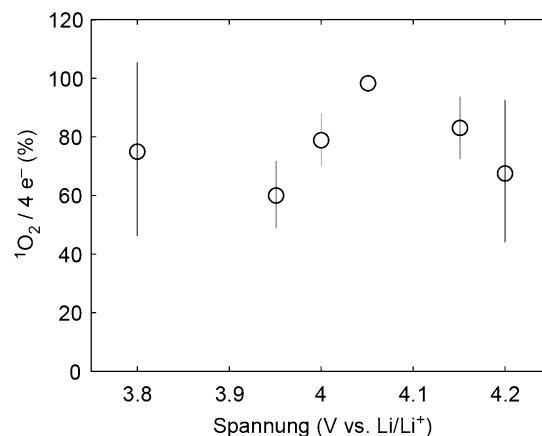


Abbildung 3. Die Menge an ¹O₂ (wie mittels HPLC als DMA-O₂ quantifiziert) relativ zu der geflossenen Ladung in Reaktion 2 bei unterschiedlichen Ladespannungen. Die Werte stellen eine untere Grenze dar, da möglicherweise nicht der gesamte ¹O₂ zu DMA-O₂ reagiert oder der Elektrolyt unvollständig extrahiert wurde.

bildete ¹O₂ mit Zellkomponenten reagiert, anstatt auch nur zum Teil zu ³O₂ deaktiviert zu werden. Darum haben wir die Verwendung eines ¹O₂-Löschers untersucht, der den ¹O₂ zu ³O₂ deaktiviert,^[10] um gegebenenfalls ³O₂-Entwicklung zu erzielen. Eine Vielzahl an Löschern wurde in der Literatur beschrieben, einschließlich Azide und aliphatischer Amine.^[10,11] Wir haben zuvor gezeigt, dass 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (DABCO) in nicht-wässrigem Milieu effektiv ist.^[8a] Die elektrochemische Stabilität von Löschern während der elektrochemischen Oxidation von Li₂CO₃ ist jedoch problematisch, da z. B. DABCO und andere Löcher (z. B. LiN₃) elektrochemisch bei 3.5–3.6 V oxidiert werden (Abbildung S7).^[12] Dennoch könnte die Diffusion von unverbrauchtem Löcher vom Separator die Löscheroxidation an der Arbeitselektrode kompensieren und dadurch eine gewisse Löschereffizienz zeigen. Abbildung 4 zeigt die CO₂- und O₂-Entwicklung während einer OEMS-Messung ähnlich wie in Abbildung 1, aber mit einem Elektrolyten der 30 mM

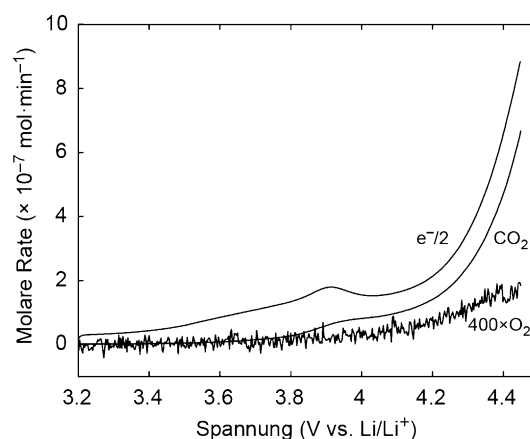


Abbildung 4. CO₂- und O₂-Entwicklung von Kohlenstoff/Li₂CO₃/PTFE (9:1:1 m:m)-Kompositelektroden während des linearen Potentials scans mit 0.14 mV s⁻¹ in 0.1 M LiTFSI in TEGDME, der 30 mM DABCO enthält.

DABCO enthält. Die Oxidation von DABCO erklärt den anodischen Prozess, der bei ≈ 3.6 V eintritt und bei 3.9 V kipfelt. Wie zuvor startet die CO_2 -Entwicklung bei ≈ 3.8 V und erreicht eine Rate von zirka $2\text{e}^-/\text{CO}_2$. Interessanterweise startet die O_2 -Entwicklung zusammen mit der CO_2 -Entwicklung bei ≈ 3.8 V mit einer ähnlichen Wachstumsrate mit steigender Spannung. Dieses Ergebnis untermauert die Bildung von $^1\text{O}_2$ und zeigt, dass wenn ein geeigneter Löscher gefunden werden könnte, Li_2CO_3 ohne die schädlichen Einflüsse von $^1\text{O}_2$ oxidiert werden könnte.

Die Detektion von $^1\text{O}_2$, und von $^3\text{O}_2$ wenn ein Löscher anwesend ist, impliziert, dass der Mechanismus der Li_2CO_3 -Oxidation die Bildung einer O-O-Bindung involviert. In Analogie zur Carbonat-Oxidation in wässrigem Milieu^[13] wurde vorgeschlagen, dass Li-Peroxodicarbonat ($\text{LiO}_2\text{COOCO}_2\text{Li}$) als Intermediat gebildet wird.^[4b] So ein Intermediat wurde jedoch angezweifelt, da (i) CO_3^{2-} schlecht löslich ist und daher möglicherweise nicht ausreichend beweglich ist, um sich zu Peroxidcarbonat zu verbinden, und (ii) die hohe Ladungsdichte des Peroxidcarbonat-Anions ($^-\text{O}_2\text{COOCO}_2^-$) keine O-O-Bindungsbildung erlaubt oder zu einem sofortigen Bindungsbruch führen würde.^[4c,14] Jedoch sind weder große Carbonat-Beweglichkeit noch Dissoziation nötig, weshalb ein Mechanismus über das Peroxidcarbonat-Intermediat (Abbildung S8a) auf Grundlage vorhergehender Berichte vorgeschlagen werden kann.^[4i,15] Formell kann Peroxidcarbonat über eine 1e^- -Oxidation/ Li^+ -Extraktion zweier Li_2CO_3 , die zwei LiO_2CO^+ -Reste bilden und zu $\text{LiO}_2\text{COOCO}_2\text{Li}$ **3** kombinieren, gebildet werden. Innerhalb der Li_2CO_3 -Kristallstruktur (Abbildung S8b) erscheinen benachbarte Carbonat-Reste ausreichend nahe beieinander, um O-O-Bindungen zu bilden, wenn je 1e^- und 1Li^+ extrahiert worden ist. Die Mobilität von Intermediaten oder sogar Dissoziation vom Kristallgitter ist daher nicht notwendig. Eine DFT-Studie über die Oxidation von Li_2CO_3 -Oberflächen hat gezeigt, dass nach der ersten Oxidation/ Li^+ -Extraktion weitere Li^+ -Extraktionen energetisch besonders günstig an benachbarten Carbonat-Einheiten sind, was ihre Rekombination wahrscheinlich macht.^[15] Eine derartige Rekombination innerhalb des Kristallgitters wird auch durch DFT-Rechnungen unterstützt, die die Bildung von Li_2CO_3 über Peroxidcarbonat beschreiben, welches benachbarte Carbonat-Reste innerhalb des Li_2CO_3 -Kristallgitter ergibt. Derselben Arbeit zu Folge stabilisiert die Koordination mit Li^+ -Ionen die O-O-Bindung in $\text{LiO}_2\text{COOCO}_2\text{Li}$ stark im Vergleich zu $^-\text{O}_2\text{COOCO}_2^-$, dessen Bildung in nicht-wässrigem Milieu unwahrscheinlich ist. Ein möglicher weiterer Pfad zur $^1\text{O}_2$ -Bildung ist in Abbildung S8a vorgeschlagen. Weitere Oxidation und Decarboxylierung könnten zu LiCO_4 (Abbildung S8a **4**) führen, das dann wiederum $^1\text{O}_2$ bilden könnte. Die Aufklärung des exakten Mechanismus wird jedoch weitere theoretische und/oder experimentelle Arbeiten benötigen.

Zusammenfassend zeigen wir mittels einer selektiven $^1\text{O}_2$ -Sonde und Online-Massenspektrometrie, dass die elektrochemische Oxidation von Li_2CO_3 in nicht-wässrigem Milieu zur Bildung von bis zu stöchiometrischen Mengen an $^1\text{O}_2$ gemäß der Reaktion $2\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- + 2\text{CO}_2 + ^1\text{O}_2$ führt. Dies erklärt die Abwesenheit der O_2 -Entwicklung, was

ein anhaltendes Rätsel und Ursache für viel Spekulation hinsichtlich potentieller reaktiver Sauerstoffspezies war. Die Reaktion startet bei ≈ 3.8 V, was nahe bei seinem thermodynamischen Wert von 3.82 V liegt. Wenn ein $^1\text{O}_2$ -Löscher anwesend war, wurde ein Teil des gebildeten $^1\text{O}_2$ als $^3\text{O}_2$ freigesetzt. Li_2CO_3 ist ein universeller Passivierungsstoff in Li-Ionen-Batterie-Kathoden und bestimmend für die Grenzflächenreaktivität. Li_2CO_3 ist auch ein typisches Nebenprodukt in Li- O_2 -Kathoden und das angestrebte Entladeprodukt in Li- O_2/CO_2 -Batterien und muss daher beim Laden oxidiert werden, um ein reversibles System darzustellen. Unsere Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich die Li_2CO_3 -Bildung, sogar in Spuren Mengen, schädlich auf die Stabilität von allen Li-Batterien auswirkt, in denen Elektroden über 3.8 V vs. Li/Li^+ betrieben werden. Das schließt die meisten der gegenwärtig untersuchten Kathoden ein. Strategien, um die $^1\text{O}_2$ - und Li_2CO_3 -Bildung während des Batteriebetriebes zu vermeiden, sind daher unabdinglich.

Danksagung

S.A.F. dankt dem Europäischen Forschungsrat (ERC) und dem Horizon 2020 Forschungs- und Innovationsprogramm (Projektnr. 636069) der Europäischen Union. N.M. dankt für die Förderung seitens der TU Graz (Förderstipendium der Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie und Research Abroad Stipendium). Die Arbeit an der UC Berkeley wurde vom Assistant Secretary for Energy Efficiency und Energy, Office of Vehicle Technologies des U.S. Department of Energy (Vetragsnr. DE-AC02-05CH11231), des Advanced Battery Materials Research (BMR) Programms unterstützt. S.E.R. dankt für die Unterstützung vom Department of Defense (DoD) durch das National Defense Science & Engineering Graduate Fellowship (NDSEG) Programm. Die Autoren danken S.M. Borisov für die Bereitstellung des Photosensibilisators und für Diskussionen, El-Cell GmbH für MS-Testzellen, C. Leypold für Diskussionen und J. Schlegl für die Anfertigung der für die Methoden notwendigen Apparaturen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Elektrochemie · Lithiumbatterien · Lithiumcarbonat · Reaktionsmechanismen · Singulett-Sauerstoff

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 5529–5533
Angew. Chem. **2018**, 130, 5627–5631

[1] J. W. Choi, D. Aurbach, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 16013.

[2] a) C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Solid State Ionics* **1995**, 81, 167–170; b) N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9994–10024; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10134–10166; c) Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, *J. Electrochem.*

- Soc.* **1997**, *144*, 205–213; d) A. Jarry, S. Gottis, Y.-S. Yu, J. Roque-Rosell, C. Kim, J. Cabana, J. Kerr, R. Kostecki, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3533–3539.
- [3] a) M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3112–3125; b) Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A778–A791; c) M. Sathya, G. Rousse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M. L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 827–835; d) K. Luo, M. R. Roberts, R. Hao, N. Guerrini, D. M. Pickup, Y.-S. Liu, K. Edström, J. Guo, A. V. Chadwick, L. C. Duda, P. G. Bruce, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 684–691; e) N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai, S. Komaba, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4404–4419.
- [4] a) Y.-C. Lu, B. M. Gallant, D. G. Kwabi, J. R. Harding, R. R. Mitchell, M. S. Whittingham, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 750–768; b) D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, P. G. Bruce, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16128; c) S. Meini, N. Tsiouvaras, K. U. Schwenke, M. Piana, H. Beyer, L. Lange, H. A. Gasteiger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11478–11493; d) Y. Wang, Z. Liang, Q. Zou, G. Cong, Y.-C. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 6459–6466; e) V. Giordani, D. Tozier, H. Tan, C. M. Burke, B. M. Gallant, J. Uddin, J. R. Greer, B. D. McCloskey, G. V. Chase, D. Addison, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2656–2663; f) Z. Zhao, J. Huang, Z. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3874–3886; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3936–3949; g) S. R. Gowda, A. Brunet, G. M. Wallraff, B. D. McCloskey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 276–279; h) S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8040–8047; i) H.-K. Lim, H.-D. Lim, K.-Y. Park, D.-H. Seo, H. Gwon, J. Hong, W. A. Goddard, H. Kim, K. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9733–9742; j) L. Wang, W. Dai, L. Ma, L. Gong, Z. Lyu, Y. Zhou, J. Liu, M. Lin, M. Lai, Z. Peng, W. Chen, *ACS Omega* **2017**, *2*, 9280–9286.
- [5] a) F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, T.-C. Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, M. M. Doeff, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3529; b) S. E. Renfrew, B. D. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17853–17860; c) H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, *J. Power Sources* **2012**, *207*, 134–140; d) A. R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novák, C. S. Johnson, S.-H. Kang, M. M. Thackeray, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8694–8698.
- [6] S. Yang, P. He, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1650–1654.
- [7] 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.
- [8] a) 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; b) L. Schafzahl, N. Mahne, B. Schafzahl, M. Wilkening, C. Slugovc, S. M. Borisov, S. A. Freunberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15728–15732; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15934–15938.
- [9] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [10] R. H. Young, D. R. Brewer in *Singlet Oxygen. Reactions with Organic Compounds & Polymers* (Hrsg.: B. Ranby, J. F. Rabek), Wiley, New York, **1978**.
- [11] a) S. Miyamoto, G. R. Martinez, M. H. G. Medeiros, P. Di Mascio, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6172–6179; b) B. Enko, S. M. Borisov, J. Regensburger, W. Bäuml, G. Gescheidt, I. Klimant, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8873–8882.
- [12] D. Shanmukaraj, S. Grugeon, S. Laruelle, G. Douglade, J.-M. Tarascon, M. Armand, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1344–1347.
- [13] a) D. P. Jones, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2526–2532; b) J. Zhang, C. W. Oloman, *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 945–953.
- [14] S. Zhang, M. J. Nava, G. K. Chow, N. Lopez, G. Wu, D. R. Britt, D. G. Nocera, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6117–6122.
- [15] C. Ling, R. Zhang, K. Takechi, F. Mizuno, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 26591–26598.

Manuskript erhalten: 21. Februar 2018
 Akzeptierte Fassung online: 15. März 2018
 Endgültige Fassung online: 14. April 2018