

# **DIE ELEKTROCHEMIE VON SAUERSTOFF UND SILBER IN [PYR13][TFSI]**

**DISSERTATION**

VON

**PETER SCHMITZ**

ZUR ERLANGUNG DES GRADES

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**

**– DR. RER. NAT. –**

VORGELEGT DEM

**FACHBEREICH 08 – BIOLOGIE UND CHEMIE**

DER



**GIESSEN, 2019**



Dekan: Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Janek

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

eingereicht am: 29.10.2019



## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.05.2015 bis 30.09.2019 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen unter Betreuung von Prof. Dr. Jürgen Janek angefertigt.

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 29.10.2019

---

Peter Schmitz



Für meinen Großvater

(1937 – 2019)

*Be ready for audacious episodes —  
Whither we go, we have no need of roads.*

William Shakespeare's Get Thee Back to the Future! (Ian Doescher, 2019)



## ZUSAMMENFASSUNG

Ionische Flüssigkeiten (ILs) verfügen über einige vorteilhafte Eigenschaften für die Anwendung als Lösungsmittel in elektrochemischen Zellen, wie intrinsische ionische Leitfähigkeiten, große elektrochemische Stabilitätsfenster und kaum messbaren Dampfdrücke. Diese Eigenschaften machen ILs auch für die Anwendung in Metall/Sauerstoff-Batterien (Me/O<sub>2</sub>) anstelle von konventionellen molekularen organischen Lösungsmitteln attraktiv. 1-Butyl-1-Methyl-Pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([Pyr14][TFSI]) hat sich dabei in den letzten Jahren in IL-basierten Me/O<sub>2</sub>-Systemen als Standard etabliert. Begrenzt wird die Zellperformance allerdings durch eine moderate ionische Leitfähigkeit von [Pyr14][TFSI], was in relativ geringen Lade-/Entladeraten resultiert. In dieser Arbeit wurde hierauf aufbauend 1-Methyl-1-Propyl-Pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([Pyr13][TFSI]) als Alternative zum etablierten [Pyr14][TFSI] untersucht. Die kürzere Alkylseitenkette am Kation ermöglicht theoretisch eine höhere ionische Leitfähigkeit und folglich eine verbesserte Batterieperformance von Me/O<sub>2</sub>-Zellen.

Um die elektrochemischen Reaktionen in solchen IL-basierten Me/O<sub>2</sub>-Zellen präzise untersuchen zu können, ist eine stabile Referenzelektrode notwendig. Daher wurde in dieser Arbeit das in der Literatur für ILs bisher kaum beachtete Konzept einer Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektrode (AC-qRE) tiefergehend untersucht. Die AC-qRE zeigte hervorragende Potentialstabilitäten in ILs im Vergleich zu konventionellen Metalldraht-qREs und wurde infolgedessen für alle elektrochemischen Messungen in dieser Arbeit verwendet.

Zur detaillierten Untersuchung der Eignung von [Pyr13][TFSI] als Alternative zu [Pyr14][TFSI] wurden für Me/O<sub>2</sub>-Zellen relevante physikalisch-chemische Eigenschaften von [Pyr13][TFSI] bestimmt und diese IL im Ag/O<sub>2</sub>-Modellsystem elektrochemisch untersucht. Es wurde gezeigt, dass [Pyr13][TFSI] im Vergleich zu [Pyr14][TFSI] über vergleichbare oder überlegene physikalisch-chemische Eigenschaften verfügt und reversible elektrochemische Redoxreaktionen von Ag und O<sub>2</sub> in dieser IL möglich sind. [Pyr13][TFSI] eignet sich somit prinzipiell für den Einsatz in Me/O<sub>2</sub>-Batterien.

Im darauffolgenden Schritt wurde der Einfluss der Wasserkonzentration und des Zellmaterials als kritische Faktoren für die Zellperformance von IL-basierten Me/O<sub>2</sub>-Batterien systematisch untersucht. Dazu wurde eine mathematische Korrekturfunktion für die gemessene Stromdichte entwickelt. Diese berücksichtigt die Veränderung der Leitfähigkeit einer IL bei der Zugabe von Wasser und ermöglichte somit erstmalig nicht nur einen qualitativen, sondern einen quantitativen Vergleich zwischen elektrochemischen Messungen in ILs mit verschiedenen Wasserkonzentrationen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass gelöstes Wasser im Ag/O<sub>2</sub>-System den Keimwachstumsmechanismus von metallischem Ag bei der elektrochemischen Abscheidung verändert, nicht aber die Reversibilität der elektrochemischen Redoxreaktion von Ag beeinflusst. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, dass gelöstes Wasser eine reversible O<sub>2</sub>-Redoxchemie in [Pyr13][TFSI] verhindert. Folglich ist die Wasserkonzentration kritisch für die korrekte Zellchemie in IL-basierten Me/O<sub>2</sub>-Batterien, was am Beispiel des hier untersuchten [Pyr13][TFSI] gezeigt wurde.



## ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) as solvents in electrochemical cells have some advantageous properties, such as intrinsic ionic conductivities, large electrochemical stability windows and extremely low vapor pressures. These properties make ILs attractive for use in metal/oxygen batteries (Me/O<sub>2</sub>) instead of conventional molecular organic solvents. In IL-based Me/O<sub>2</sub>-systems, 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Pyr14][TFSI]) has established itself as the standard IL in recent years. However, the moderate ionic conductivity of this IL limits charge/discharge rates in such Me/O<sub>2</sub>-batteries. Thus, 1-methyl-1-propyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Pyr13][TFSI]) was investigated in this work as an alternative for the established [Pyr14][TFSI]. Theoretically, the shorter alkyl side chain at the cation results in an increased ionic conductivity and consequently in an improved battery performance of Me/O<sub>2</sub>-cells with [Pyr13][TFSI].

A stable reference electrode is required in order to investigate the electrochemical reactions in such IL-based Me/O<sub>2</sub>-cells accurately. Therefore, the concept of an activated carbon-based quasi-reference electrode (AC-qRE) for ILs has been further investigated. This qRE-concept has not been adopted by the IL-community yet. However, the AC-qRE showed excellent potential stability in ILs compared to conventional metal wire qREs and was consequently used for all electrochemical measurements in this paper.

For the detailed investigation of [Pyr13][TFSI] as an alternative to [Pyr14][TFSI] in Me/O<sub>2</sub>-cells, relevant physicochemical properties of [Pyr13][TFSI] were determined. This IL was further investigated in the electrochemical Ag/O<sub>2</sub>-system. It was shown that [Pyr13][TFSI] has comparable or superior properties compared to [Pyr14][TFSI] and reversible electrochemical redox reactions of Ag and O<sub>2</sub> are possible in this IL. In general, [Pyr13][TFSI] is therefore suitable for use in Me/O<sub>2</sub>-batteries.

In the following step, the concentration of water and the cell material were identified as critical factors for the cell performance of IL-based Me/O<sub>2</sub>-batteries and thus systematically investigated. For this purpose, a mathematical correction function for the measured current density was developed. This function takes into account the change in current density as a result of the change of the conductivity due to dissolved water in an IL. Thus for the first time, the correction function enables not only a qualitative but also a quantitative comparison between electrochemical measurements with different water concentrations. With this it could be shown, that dissolved water in the Ag/O<sub>2</sub>-system alters the growth mechanism of metallic Ag during electrochemical deposition, but does not influence the reversibility of the electrochemical Ag redox reactions. In contrast, dissolved water was found to prevent the reversible O<sub>2</sub> redox chemistry in [Pyr13][TFSI]. Consequently, the water concentration is critical for the correct cell chemistry in IL-based Me/O<sub>2</sub>-batteries, as shown here by the example of [Pyr13][TFSI].



## VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

Die in dieser Arbeit verwendete (elektro-)chemische Nomenklatur orientiert sich, soweit möglich, an den Empfehlungen und Vorgaben der IUPAC und der Stockholmkonvention. Daher werden beispielsweise elektrochemische Redoxpaare in Reduktionsrichtung notiert (z.B.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  und  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ ).

Tabelle 1: Abkürzungen für ionischen Bestandteile der in dieser Arbeit vorkommenden ionischen Flüssigkeiten.

| Abkürzung          | Vollständiger Name                                           |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|
| [Im12]             | 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium-Kation                          |
| [BF <sub>4</sub> ] | Tetrafluoroborat-Anion                                       |
| [DCA]              | Dicyanamid-Anion                                             |
| [Im]               | Imidazolium-Kation                                           |
| [N1113]            | Propyltrimethylammonium-Kation                               |
| [N1114]            | Butyltrimethylammonium-Kation                                |
| [N2226]            | Hexyltriethylammonium-Kation                                 |
| [OTf]              | Trifluoromethylsulfonyl-Anion (auch „Triflat“)               |
| [P14.666]          | Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-Anion                        |
| [PF <sub>6</sub> ] | Hexafluorophosphat-Anion                                     |
| [Pip]              | Piperidinium-Kation                                          |
| [Pip13]            | 1-Methyl-1-Propyl-Piperidinium-Kation                        |
| [Pyi]              | Pyridinium-Kation                                            |
| [Pyr]              | Pyrrolidinium-Kation                                         |
| [Pyr13]            | 1-Methyl-1-Propyl-Pyrrolidinium-Kation                       |
| [Pyr14]            | 1-Butyl-1-Methyl-Pyrrolidinium-Kation                        |
| [TFSI]             | Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-Anion (auch „Bistriflimid“) |

Tabelle 2: Konstanten und Materialgrößen sowie deren Werte.

| Symbol                              | Name                               | Wert                                         | Quelle |
|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|--------|
| $e$                                 | Elementarladung                    | $\approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$     | [1]    |
| $F$                                 | Faradaykonstante                   | $\approx 96485 \text{ C/mol}$                | [1]    |
| $M([\text{Pyr13}][\text{TFSI}])$    | molare Masse von [Pyr13][TFSI]     | 408,38 g/mol                                 | [2]    |
| $M([\text{Pyr14}][\text{TFSI}])$    | molare Masse von [Pyr14][TFSI]     | 422,41 g/mol                                 | [3]    |
| $M(\text{H}_2\text{O})$             | molare Masse von Wasser            | 18,015 g/mol                                 | [1]    |
| $N_A$                               | Avogadrokonstante                  | $\approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ /mol}$   | [1]    |
| $R$                                 | allgemeine Gaskonstante            | $\approx 8,315 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ | [1]    |
| $\rho([\text{Pyr13}][\text{TFSI}])$ | Dichte von [Pyr13][TFSI] bei 29 °C | 1,428 g/cm <sup>3</sup>                      | [2]    |
| $\rho([\text{Pyr14}][\text{TFSI}])$ | Dichte von [Pyr13][TFSI] bei 23 °C | 1,400 g/cm <sup>3</sup>                      | [3]    |

Tabelle 3: Abkürzungen für Methoden, Materialien und häufig auftauchende Größen.

| Abkürzung               | Beschreibung                                                                                                                             |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AC-qRE                  | Aktivkohle-quasi-Referenzelektrode (engl. <i>activated carbon quasi reference electrode</i> )                                            |
| ACRM                    | Aktivkohle-basiertes quasi-Referenzelektroden-Material                                                                                   |
| Ag                      | Silber                                                                                                                                   |
| BET                     | Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption nach Brunauer-Emmett-Teller                                                                  |
| CE                      | Gegenelektrode (engl. <i>counter electrode</i> )                                                                                         |
| CV                      | Cyclovoltammetrie bzw. Cyclovoltammogramm                                                                                                |
| DFT                     | Dichtefunktionaltheorie                                                                                                                  |
| $e^-$                   | Elektron                                                                                                                                 |
| $E^0$                   | Standardpotential eines Redoxpaares                                                                                                      |
| $E_{\text{mid}}$        | Potentialmittelwert des anodischen und kathodischen Extremums im CV, auch: Mittelpunktpotential (engl. <i>midpoint potential</i> )       |
| $E_{\text{OC}}$         | Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit potential</i> )                                                                                  |
| $E_p$                   | Potential am Extremum im CV, auch: Peakpotential (engl. <i>peak potential</i> )                                                          |
| $E_{p-p}$               | Potentialabstand zwischen anodischem und kathodischem Extremum im CV, auch: Peak-to-Peak-Abstand (engl. <i>peak-to-peak separation</i> ) |
| $EW$                    | Elektrochemisches Stabilitätsfenster (engl. <i>potential window</i> )                                                                    |
| Fc                      | Ferrocen                                                                                                                                 |
| $\text{Fc}^+$           | Ferrocenium-Kation                                                                                                                       |
| GC                      | Glaskohlenstoff                                                                                                                          |
| IL                      | Ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i> )                                                                                        |
| $i_p$ bzw. $j_p$        | Strom (-dichte) am Extremum im CV, auch: Peakstrom (engl. <i>peak current (density)</i> )                                                |
| IS                      | Impedanzspektroskopie                                                                                                                    |
| IUPAC                   | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>                                                                                 |
| Li                      | Lithium                                                                                                                                  |
| LSV                     | Lineare Voltammetrie (engl. <i>linear sweep voltammetry</i> )                                                                            |
| Na                      | Natrium                                                                                                                                  |
| O                       | Sauerstoff-Atom                                                                                                                          |
| $\text{O}_2$            | Sauerstoffmolekül                                                                                                                        |
| $\text{O}_2^{\bullet-}$ | Radikalisches Superoxid-Anion (auch Superoxid oder Superoxid-Anion)                                                                      |
| Ox                      | Oxidation                                                                                                                                |
| $\text{Ox}_1$           | Oxidation von Silber zu Silberionen: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$                                                           |
| $\text{Ox}_2$           | Oxidation von Superoxid zu Sauerstoff: $\text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + e^-$                                              |
| PEEK                    | Polyetheretherketon                                                                                                                      |
| ppmv                    | Volumenanteil von $10^{-6}$ (engl. <i>parts per million (volume)</i> )                                                                   |
| ppmw                    | Massenanteil von $10^{-6}$ (engl. <i>parts per million (weight)</i> )                                                                    |
| Pt                      | Platin                                                                                                                                   |
| PTFE                    | Polytetrafluorethylen                                                                                                                    |
| Pt-qRE                  | Platin-quasi-Referenzelektrode                                                                                                           |
| $q_{\text{NR}}$         | Übertragene Ladungsmenge durch elektrochemische Nebenreaktionen                                                                          |
| $q_{\text{Ox}}$         | Übertragene Ladungsmenge bei einer Oxidation                                                                                             |
| $q_{\text{Red}}$        | Übertragene Ladungsmenge bei einer Reduktion                                                                                             |
| qRE                     | Quasi-Referenzelektrode                                                                                                                  |
| RE                      | Referenzelektrode                                                                                                                        |
| Red                     | Reduktion                                                                                                                                |
| $\text{Red}_1$          | Reduktion der Silberionen zu Silber: $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$                                                           |
| $\text{Red}_2$          | Reduktion von Sauerstoff zu Superoxid: $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$                                              |
| REM                     | Rasterelektronenmikroskopie                                                                                                              |

Fortsetzung Tabelle 3: Abkürzungen für Methoden, Materialien und häufig auftauchende Größen.

|            |                                                                                                |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| RTIL       | Bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit (engl. <i>room temperature ionic liquid</i> ) |
| $T_g$      | Glasübergangstemperatur (engl. <i>glass transition temperature</i> )                           |
| $T_m$      | Schmelztemperatur (engl. <i>melting temperature</i> )                                          |
| WE         | Arbeitselektrode (engl. <i>working electrode</i> )                                             |
| XPS        | Röntgenphotoelektronenspektroskopie                                                            |
| XRD        | Röntgendiffraktometrie                                                                         |
| Zn         | Zink                                                                                           |
| $\Delta G$ | Freie Reaktionsenthalpie                                                                       |

Tabelle 4: Symbole für physikalisch-chemische Größen und deren Einheiten.

| Symbol    | Beschreibung                                | Einheit                                                    |
|-----------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $A$       | (Elektroden-)Fläche                         | $\text{cm}^2$                                              |
| $c$       | Konzentration                               | $\text{mol/L} = \text{M}$ bzw. $\text{mmol/L} = \text{mM}$ |
| $C$       | Elektrische Kapazität                       | F                                                          |
| $d$       | (Elektroden-)Abstand                        | cm                                                         |
| $D$       | Diffusionskoeffizient                       | $\text{cm}^2/\text{s}$                                     |
| $E$       | Elektrisches Potential                      | V bzw. mV                                                  |
| $I$       | Elektrischer Strom                          | mA bzw. $\mu\text{A}$                                      |
| $j$       | Elektrische Stromdichte                     | $\text{mA}/\text{cm}^2$                                    |
| $M$       | Molare Masse                                | $\text{g/mol}$                                             |
| $q$       | Ladungsmenge                                | C bzw. $\mu\text{Ah}$                                      |
| $R$       | Elektrischer Widerstand                     | $\Omega$                                                   |
| $T$       | Temperatur                                  | $^{\circ}\text{C}$ bzw. K                                  |
| $V$       | Volumen                                     | mL bzw. $\mu\text{L}$                                      |
| $w$       | Massenanteil                                | einheitenlos                                               |
| $Z$       | Zellkonstante einer elektrochemischen Zelle | $1/\text{cm}$                                              |
| $z$       | Anzahl der übertragenen Elektronen          | einheitenlos                                               |
| $\eta$    | Viskosität                                  | $\text{cP} = \text{mPa}\cdot\text{s}$                      |
| $\Lambda$ | molare Leitfähigkeit                        | $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$                      |
| $v$       | Vorschubgeschwindigkeit                     | $\text{V/s}$ bzw. $\text{mV/s}$                            |
| $\rho$    | Dichte                                      | $\text{g}/\text{cm}^3$                                     |
| $\sigma$  | Elektrische Leitfähigkeit                   | $\text{mS}/\text{cm}$                                      |



## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                |      |
|--------------------------------------------------------------------------------|------|
| Eidesstattliche Erklärung.....                                                 | v    |
| Zusammenfassung .....                                                          | ix   |
| Abstract.....                                                                  | xi   |
| Verwendete Abkürzungen .....                                                   | xiii |
| Inhaltsverzeichnis.....                                                        | xvii |
| 1 Motivation dieser Disseration.....                                           | 1    |
| 2 Stand der Literatur .....                                                    | 4    |
| 2.1 Einleitung und eine kurze Historie über ionische Flüssigkeiten.....        | 4    |
| 2.2 Nomenklatur ionischer Flüssigkeiten.....                                   | 5    |
| 2.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten .....     | 7    |
| 2.3.1 Dampfdruck.....                                                          | 7    |
| 2.3.2 Viskosität .....                                                         | 7    |
| 2.3.3 Schmelzpunkt .....                                                       | 8    |
| 2.3.4 Ionische Leitfähigkeit .....                                             | 10   |
| 2.3.5 Elektrochemisches Stabilitätsfenster .....                               | 13   |
| 2.3.6 Einfluss von Verunreinigungen auf die Eigenschaften einer IL .....       | 15   |
| 2.4 Ionische Flüssigkeiten in der Elektrochemie .....                          | 18   |
| 2.5 Sauerstoffelektrochemie in aprotischen Lösungsmitteln .....                | 20   |
| 2.5.1 Elektrochemie in einer nicht-wässrigen Metall/Sauerstoff-Zelle .....     | 20   |
| 2.5.2 Metall/Sauerstoff-Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten .....         | 22   |
| 2.5.3 Einfluss von Wasser auf die Sauerstoffelektrochemie.....                 | 24   |
| 2.6 Silberelektrochemie .....                                                  | 26   |
| 2.6.1 Elektrochemische Abscheidung von Silber aus ionischen Flüssigkeiten..... | 26   |
| 2.6.2 Elektrochemische Synthese von Silberoxiden.....                          | 29   |
| 2.7 Elektrochemische Methoden und Hintergründe .....                           | 30   |
| 2.7.1 Elektrochemische Zellen .....                                            | 30   |
| 2.7.2 (Quasi-)Referenzelektroden.....                                          | 31   |
| 3 Experimentalteil .....                                                       | 36   |
| 3.1 Verwendete Chemikalien .....                                               | 36   |
| 3.2 Elektrochemische Zellsysteme und Elektrodenmaterialien.....                | 37   |
| 3.2.1 Verwendete elektrochemische Messzellen .....                             | 37   |
| 3.2.2 Quasi-Referenzelektrodenmaterial auf Aktivkohlebasis .....               | 40   |

|       |                                                                                                                     |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3   | Bestimmung der Löslichkeit (Henrykonstante) und des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI].....    | 42 |
| 3.4   | Bestimmung des Wassergehalts mittels Karl-Fischer-Titration .....                                                   | 44 |
| 3.4.1 | Variable Nachweisgrenze der coulometrischen Karl-Fischer-Titration.....                                             | 45 |
| 3.5   | Elektrochemische Experimente.....                                                                                   | 46 |
| 3.5.1 | $iR$ -Kompensierung .....                                                                                           | 46 |
| 3.5.2 | Elektrochemisches Stabilitätsfenster .....                                                                          | 46 |
| 3.5.3 | Leitfähigkeitsmessungen .....                                                                                       | 46 |
| 3.5.4 | Cyclovoltammetrie .....                                                                                             | 49 |
| 3.6   | Oberflächenanalytik .....                                                                                           | 52 |
| 3.6.1 | Probenpräparation .....                                                                                             | 52 |
| 3.6.2 | Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....                                                                             | 53 |
| 3.6.3 | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....                                                                     | 53 |
| 3.6.4 | Röntgendiffraktometrie (XRD) .....                                                                                  | 53 |
| 4     | Ergebnisse und Diskussion .....                                                                                     | 54 |
| 4.1   | (Elektro-)Chemische Eigenschaften von [Pyr13][TFSI] .....                                                           | 54 |
| 4.1.1 | Löslichkeit und Diffusionskoeffizient von molekularem Sauerstoff sowie Löslichkeit von Wasser in [Pyr13][TFSI]..... | 55 |
| 4.1.2 | Elektrochemische Eigenschaften.....                                                                                 | 57 |
| 4.1.3 | Elektrochemisches Stabilitätsfenster .....                                                                          | 61 |
| 4.1.4 | Hintergrund-Cyclovoltammogramm von [Pyr13][TFSI].....                                                               | 62 |
| 4.1.5 | Zusammenfassung von Kapitel 4.1.....                                                                                | 64 |
| 4.2   | Definition der Referenzpotentiale.....                                                                              | 65 |
| 4.2.1 | Aktivkohle-basiertes quasi-Referenzelektroden-Material .....                                                        | 65 |
| 4.2.2 | Zusammenfassung von Kapitel 4.2.....                                                                                | 68 |
| 4.3   | Einfluss des Wassergehalts in ionischen Flüssigkeiten auf die gemessenen Stromdichten.....                          | 69 |
| 4.3.1 | Zusammenfassung von Kapitel 4.3.....                                                                                | 72 |
| 4.4   | Einfluss von Wasser aus dem Zellmaterial auf die elektrochemischen Messungen...                                     | 74 |
| 4.4.1 | Der initiale CV-Zyklus.....                                                                                         | 74 |
| 4.4.2 | Einfluss der Kontaktzeit mit dem Zellmaterial auf die Wasserfreisetzung .....                                       | 75 |
| 4.4.3 | Einfluss der Temperatur auf die Wasserfreisetzung aus dem Zellmaterial .....                                        | 77 |
| 4.4.4 | Zusammenfassung von Kapitel 4.4.....                                                                                | 78 |
| 4.5   | Die Elektrochemie von Silber in [Pyr13][TFSI] und der Einfluss von Wasser .....                                     | 80 |

|       |                                                                                                                                        |     |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.1 | Die Elektrochemie von Ag[TFSI] in [Pyr13][TFSI] .....                                                                                  | 80  |
| 4.5.2 | Einfluss von Wasser auf die elektrochemische Deposition von Silber aus [Pyr13][TFSI] .....                                             | 87  |
| 4.6   | Die Elektrochemie von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] und der Einfluss von Wasser .....                                                    | 93  |
| 4.6.1 | Die Elektrochemie von gelöstem molekularem Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] .....                                                           | 93  |
| 4.6.2 | Die Stabilität von Superoxid in verschiedenen Pyrrolidinium-basierten ionischen Flüssigkeiten .....                                    | 99  |
| 4.6.3 | Der Einfluss von Wasser auf die elektrochemischen Reaktionen von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] .....                                     | 102 |
| 4.7   | Die Elektrochemie des kombinierten Silber/Sauerstoff-Systems in [Pyr13][TFSI] ...                                                      | 107 |
| 4.7.1 | Reagieren Silber und Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] miteinander oder unbeeinflusst voneinander? .....                                     | 107 |
| 4.7.2 | Zusammenfassung von Kapitel 4.7 .....                                                                                                  | 109 |
| 5     | Fazit und Ausblick .....                                                                                                               | 111 |
| 5.1   | Physikalisch-chemische Eigenschaften von [Pyr13][TFSI] .....                                                                           | 111 |
| 5.2   | Die Eignung von [Pyr13][TFSI] im Ag/O <sub>2</sub> -Modellsystem .....                                                                 | 112 |
| 5.3   | Die Wahl einer stabilen Referenzelektrode sowie des geeigneten Zellmaterials für die Arbeit in trockenen ionischen Flüssigkeiten ..... | 113 |
| 6     | Danksagung .....                                                                                                                       | 116 |
| 7     | Quellen .....                                                                                                                          | 118 |



## 1 MOTIVATION DIESER DISSERATION

Während die heutigen Lithium-Ionen-Batterien nur inkrementelle Optimierungen erfahren, bieten sogenannte *next generation batteries* mit grundlegend neuen Zellkonzepten in der Theorie vielversprechende Leistungskennzahlen. Eine Untergruppe davon sind Metall/Sauerstoff- bzw. Me/O<sub>2</sub>-Batterien, die sich aufgrund einer halboffenen Zellgeometrie die Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Umgebungsluft zunutze machen. Die auf diese Weise in der Zelle eingesparte Masse an Aktivmaterial auf der Kathodenseite in Kombination mit der Verwendung von leichten Metallen wie Lithium auf der Anodenseite ermöglicht diesem Zelltyp sehr große Energiedichten [4].

Neben molekularen organischen Lösungsmitteln werden in diesem Zelltyp seit 2005 auch vermehrt ionische Flüssigkeiten (ILs) verwendet [5]. Bei ILs handelt es sich um Salze mit einem organischen Kation und einem anorganischen oder organischen Anion. Beide Ionenradien sind dabei hinreichend groß, um den Schmelzpunkt aufgrund geringerer intermolekularer Wechselwirkungen auf unter 100 °C zu senken [6]. Die intermolekularen Wechselwirkungen sind dabei hauptsächlich ionischer Natur was in einem kaum messbaren Dampfdruck für ILs resultiert [7] und sie so quasi nicht entflammbar macht. Diese Eigenschaft prädestiniert ILs so für eine sichere Anwendung in elektrochemischen Zellen wie Batterien. Ein weiterer Vorteil für diese Anwendung in elektrochemischen Speichern ist das große nutzbare elektrochemische Stabilitätsfenster von ionischen Flüssigkeiten, also der nutzbare Potentialbereich in dem das Lösungsmittel nicht elektrochemisch zersetzt wird [6].

Elektrochemisch verhalten sich ILs als Lösungsmittel allerdings fundamental anders als (neutral-geladene) klassische organische Lösungsmittel. So wechselwirken mit einem externen elektrischen Feld nicht nur die in der IL gelösten Stoffe, sondern auch die IL selbst. Weiterhin wechselwirken IL-Ionen aufgrund ihrer Ladung auch stärker attraktiv mit gelösten, entgegengesetzt geladenen ionischen Spezies als neutral-geladene organische Lösungsmittel. Dies macht sie anfälliger für Zersetzungsreaktionen mit reaktiven Ionen, sodass die passende Wahl einer stabilen IL zur Schlüsselaufgabe der Me/O<sub>2</sub>-Forschung wird.

Hier ist ein Großteil aller ILs insbesondere gegen das zwangsläufig in der Zelle gebildete radikalische Superoxid-Anion (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) nicht stabil. Eine Ausnahme hiervon stellen aufgrund ihrer elektronischen Struktur Pyrrolidinium-basierte ILs dar. Aus dieser Gruppe hat sich [Pyr14][TFSI] (1-Butyl-1-Methyl-Pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid) daher als Standard in der Forschung zu Me/O<sub>2</sub>-Batterien etabliert [8–18].

Ein generelles Problem aller ILs sind allerdings die vergleichsweise hohen Viskositäten [19], die auch die ionischen Leitfähigkeiten und somit die maximale Lade-/Entladeraten der elektrochemischen Zellen limitieren [20]. Eine bislang kaum untersuchte Alternative ist [Pyr13][TFSI] (1-Methyl-1-Propyl-Pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid) mit einer geringeren Viskosität und daher höheren ionischen Leitfähigkeit als [Pyr14][TFSI]. Zentrales Ziel dieser Arbeit war daher, [Pyr13][TFSI] auf eine Eignung in elektrochemischen Experimenten allgemein sowie konkret für Me/O<sub>2</sub>-Experimente zu untersuchen, besonders im Vergleich zum etablierten [Pyr14][TFSI].

Hierzu wurden für diese Arbeit zunächst folgende grundlegende physikalisch-chemische Eigenschaften von [Pyr13][TFSI] mit Hinblick auf den Einsatz in der Me/O<sub>2</sub>-Forschung bestimmt:

- die Löslichkeit und der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff,
- die Löslichkeit von Wasser,
- die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit,
- die Aktivierungsenergie des Ladungstransports,
- die Ionizität sowie
- das elektrochemische Stabilitätsfenster.

Als Me/O<sub>2</sub>-Modellsystem für die eigentliche elektrochemische Untersuchung wurde in dieser Arbeit das Silber/Sauerstoff-System gewählt. Die elektrochemischen Standardpotentiale von Silber (als edles Element mit positiverem Standardpotential) und Sauerstoff (als vergleichsweise unedles Element mit negativerem Standardpotential) liegen hierbei weit genug auseinander um die Eignung von [Pyr13][TFSI] sowohl im Kathodischen als auch im Anodischen zu untersuchen. Dies ermöglicht es mit dem gewählten Modellsystem einen großen Bereich des elektrochemischen Stabilitätsfensters dieser IL abzudecken. Dabei wurde das elektrochemische Verhalten beider Elemente sowohl getrennt voneinander als auch gemeinsam untersucht.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag auf dem Einfluss von Wasser auf das Modellsystem. Wasser ist eine der kritischsten Verunreinigungen in Me/O<sub>2</sub>-Zellen, da dieses unter anderem die Stabilität des für die Zellchemie notwendigen Superoxids herabsetzt [21,22]. Hierzu wurden definierte Wassermengen zu [Pyr13][TFSI] hinzugegeben, um so die Auswirkung auf die Elektrochemie von Silber und Sauerstoff zu untersuchen.

Bei der elektrochemischen Untersuchung der IL stellte sich jedoch heraus, dass sich die gemessenen Stromstärken der elektrochemischen Redoxreaktionen von Silber bzw. Sauerstoff für verschiedene Wassergehalte unterscheiden. Die Ursache für diese unterschiedlichen Stromstärken lag allerdings nicht in einer veränderten Redoxchemie, sondern in unterschiedlichen ionischen Leitfähigkeiten bei verschiedenen Wassergehalten. Der beobachtete Effekt konnte dadurch erklärt werden, dass Wasser die Viskosität einer IL verringert, was wiederum in einer höheren ionischen Leitfähigkeit resultiert. Somit handelt es sich um einen systematischen Fehler, welcher zunächst einen quantitativen Vergleich von Messungen mit unterschiedlichen Wassergehalten verhinderte. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurde eine Korrekturfunktion entwickelt, die es erlaubt den gemessenen Strom bei bekanntem Wassergehalt um die veränderte Leitfähigkeit zu korrigieren. Hiermit sind erstmals auch quantitative Vergleiche zwischen gemessenen Strömen oder daraus errechneten Größen wie der Ladungsmenge für alle ionischen Flüssigkeiten möglich.

Zur Bestimmung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Größen waren zwingend saubere und reproduzierbare Bedingungen notwendig. Aus elektrochemischer Sicht betrifft dies im Besonderen die Messzelle als auch die Referenzelektrode. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit auf diese beiden Bestandteile im Hinblick auf elektrochemische Experimente in ILs ein besonderes Augenmerk gelegt:

- Die Messzelle steht in direktem physischen Kontakt zur ionischen Flüssigkeit und hat daher direkten Einfluss auf die Sauberkeit der IL. Das bedeutet, dass die Aussagekraft

einer bestimmten physikalisch-chemischen Größen ebenfalls direkt von der Sauberkeit Messzelle abhängt. Daher wurde der Einfluss des Materials von elektrochemischen Zellen – besonders in Bezug auf die Wasserfreisetzung aus dem Zellmaterial – untersucht.

- Eine Referenzelektrode fungiert als elektrochemischer Fixpunkt, relativ zu dem andere elektrochemische Potentiale gemessen werden. Daher ist ein stabiles Referenzpotential zwingend notwendig, um unbekannte Redoxpotentiale präzise messen und sich zeitlich verändernde Potentiale interpretieren zu können. Die für ionische Flüssigkeiten verbreiteten Metalldraht-quasi-Referenzen (Me-qRE) erfüllen den hier notwendigen Standard allerdings nicht. Infolgedessen wurde für diese Arbeit das bisher für ILs nicht beachtete Konzept der Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektrode (AC-qRE) wieder aufgegriffen und in Hinblick auf das hier untersuchte System evaluiert.

Zusammengefasst lassen sich somit die oben beschriebenen Punkte in fünf Teilziele überführen:

1. Bestimmung der physikalisch-chemischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften von [Pyr13][TFSI]
2. Untersuchung der Eignung von [Pyr13][TFSI] in einem Metall/Sauerstoff-Modellsystem (Silber/Sauerstoff)
3. Aufklärung des Einflusses von Wasser auf die Elektrochemie innerhalb des Modellsystems in [Pyr13][TFSI]
4. Aufklärung des Einflusses des Zellmaterials auf den Wassergehalt in einer IL
5. Etablierung der Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektrode in ionischen Flüssigkeiten

Die hier erlangten Ergebnisse sollen zu einem tieferen Verständnis der allgemeinen Herausforderungen und Möglichkeiten von Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten sowie konkret von [Pyr13][TFSI] im Me/O<sub>2</sub>-System führen.

## 2 STAND DER LITERATUR

### 2.1 Einleitung und eine kurze Historie über ionische Flüssigkeiten

Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um niedrigschmelzende Salze, bestehend aus einem positiv geladenen organischen Molekül (Kation) und einem negativ geladenen anorganischen oder organischen Molekül (Anion). Klassische, rein anorganische Salze (wie zum Beispiel Kochsalz, NaCl) besitzen aufgrund verhältnismäßig kleiner Ionenradien und damit verbundenen hohen Ladungsdichten große Gitterenergien. Dies resultiert in hohen Schmelzpunkten von typischerweise über 500 °C [1]. Werden hingegen größere Anionen oder Kationen eingesetzt, welche aus mehreren Atomen bestehen, verringert sich so die Ladungsträgerdichte der Ionen. Daraus folgt eine geringere Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen und somit einem geringeren Schmelzpunkt des Salzes. Fällt dieser unter 100 °C, werden solche Salze als ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*) bezeichnet [6]. Wenn der Schmelzpunkt darüber hinaus unterhalb der Raumtemperatur liegt, wird häufig das Akronym RTIL (engl. *room temperature ionic liquid*) verwendet [23].

Im frühen 20sten Jahrhundert wurden erstmals Alkylammoniumnitrate synthetisiert, die in die Gruppe der heutigen ILs fallen, wenngleich sie damals noch als flüssige Salze bzw. Salzschnmelzen bezeichnet wurden. Die erste dieser Art war das 1914 von P. Walden beschriebene Ethylammonium-Nitrat mit einem Schmelzpunkt von 12 °C [24]. Mit den heutigen ionischen Flüssigkeiten hat diese Substanzgruppe bereits die häufig verwendete quartäre Stickstoffgruppe im Kation gemein. Der Name „ionische Flüssigkeit“ wurde von der Community allerdings erst kurz vor der Jahrtausendwende verstärkt forciert, um sich deutlicher von Hochtemperatur-Salzschnmelzen abzugrenzen und ILs als eigenständige Substanzklasse zu etablieren [6].

Als Zwischenstufe vor den heutigen ILs werden die in den 60er- und 70er-Jahren entwickelten ILs mit Chloraluminat-Anion gesehen [25]. Hierbei wurden auch erstmals mögliche industrielle Anwendungen erkannt, wie beispielsweise ein 1951 von Hurley und Wier beschriebener elektrochemischer Abscheidungsprozess aus ILs zur Präparation von Aluminiumschichten [26,27]. Eine grundlegende Einschränkung der Chloraluminat-ILs war allerdings die hohe Reaktivität des Anions mit Wasser, was besonders den Kontakt zu Luft problematisch macht [23]. Dieses Problem wurde 1992 von Wilkes und Zaworotko mit der Synthese einer IL mit Tetrafluoroborat-Anion ( $[\text{BF}_4]$ ) gelöst [28]. Kurz darauf wurde auch Hexafluorophosphat ( $[\text{PF}_6]$ ) als mögliches Anion vorgestellt [29]. ILs mit  $[\text{BF}_4]$ - bzw.  $[\text{PF}_6]$ -Anionen sind zwar bei Raumtemperatur stabil im Kontakt mit Wasser, neigen allerdings bei höherer Temperatur oder elektrochemischen Experimenten in Gegenwart von Wasser zur Freisetzung von HF [30]. Alternativen hierzu wurden schließlich mit Vorstellung von sogenannten „hydrophoben“ ILs mit Bistriflimid-Anion ( $[\text{TFSI}]$ ) durch Bonhôte *et al.* in 1996 geboten [31]. Besonders diese stellen heute die meistverwendeten ILs dar.

Auf der Kationenseite haben sich schon in den 60er-Jahren quartäre, zyklische Stickstoffverbindungen, wie das Imidazolium-, aber auch Pyridinium-, Pyrrolidinium- und Piperidinium-Kation etabliert. Darüber hinaus wird heute, je nach Anwendung, auch quartärer Phosphor oder ternärer Schwefel als Kationenzentrum verwendet, wenngleich die Stickstoff-basierten Kationen weiterhin die Mehrheit aller kommerziellen ILs stellen [32].

## 2.2 Nomenklatur ionischer Flüssigkeiten

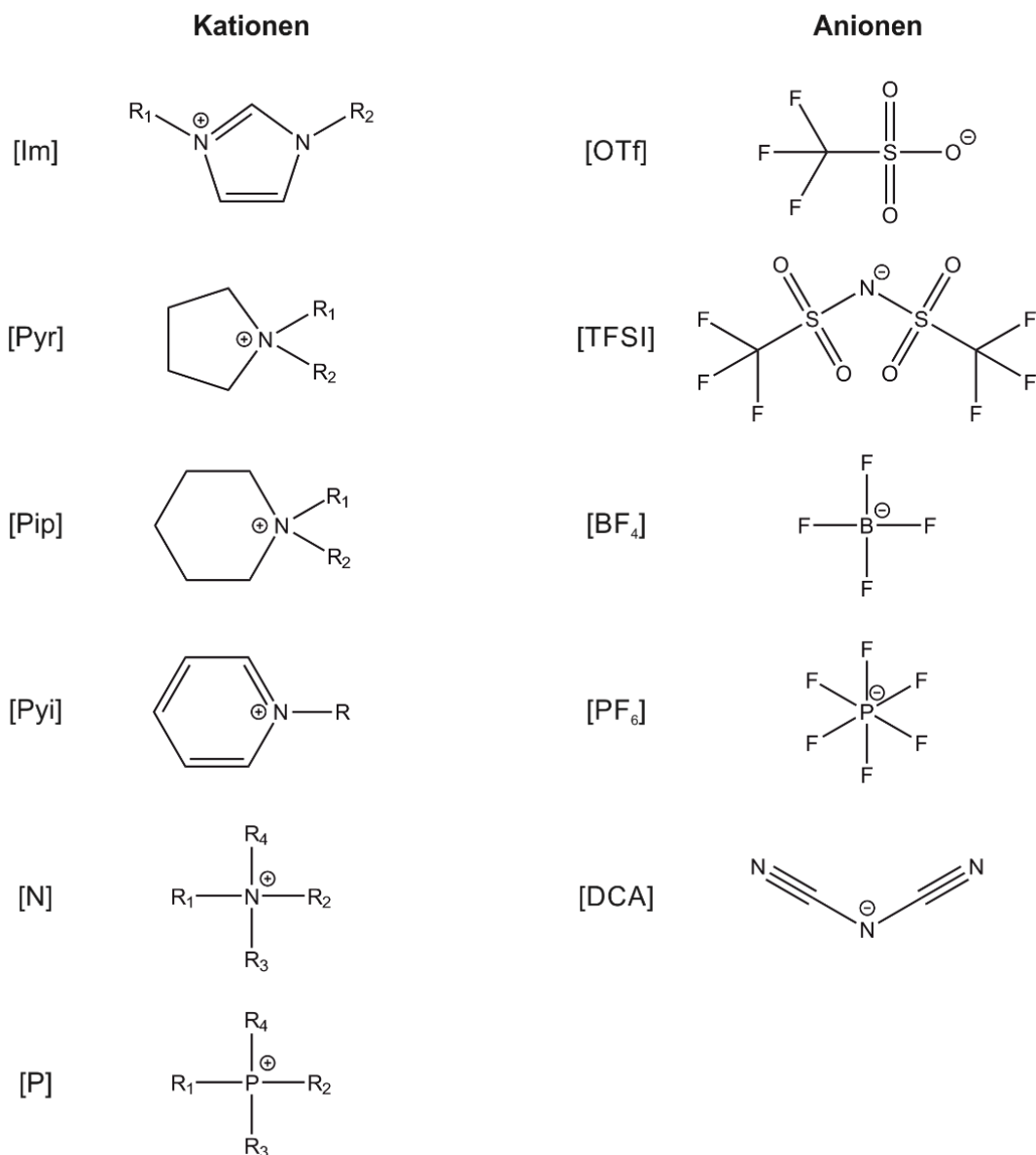


Abbildung 1: Allgemeine Strukturformeln häufig verwendeter IL-Kationen und -Anionen. Folgende Kationen sind dargestellt: Imidazolium [Im], Pyrrolidinium [Pyr], Piperidinium [Pip], Pyridinium [Pyi], Ammonium [N] und Phosphonium [P]. Folgende Anionen sind dargestellt: Triflat [OTf], Bistriflimid [TFSI], Tetrafluoroborat [BF<sub>4</sub>], Hexafluorophosphat [PF<sub>6</sub>], Dicyanamid [DCA]. R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> repräsentieren beliebige Alkylgruppen.

In Abbildung 1 sind exemplarisch einige Strukturformeln für kommerziell erhältliche IL-Kationen und -Anionen dargestellt. Die Namen der Kationen und Anionen werden dabei üblicherweise in eckigen Klammern abgekürzt, z.B. steht die Abkürzung [Im12] für das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation, wobei „1“ und „2“ für die Anzahl der C-Atome in den Seitenketten steht. Dabei wird auf die Angabe der Ionenladung verzichtet, da diese für alle IL-Kationen und -Anionen  $\pm 1$  beträgt. Dieser Konvention folgen auch die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen.

Für eine Vielzahl an IL-Ionen sind mehrere verschiedene Abkürzungen verbreitet. So wird das eben eingeführte 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation neben [Im12] auch mit [Emim], [emim], [EMIM] oder [EMI] (hierbei steht das „e“ für Ethyl und das „m“ für Methyl) abgekürzt, was zu Missverständnissen führen kann. In dieser Arbeit wurde daher ausschließlich die einheitliche Kationen-Nomenklatur nach dem Schema [Xab] verwendet. Hierbei steht „X“ für die Abkürzung des jeweiligen IL-Ions (z.B. „Im“ für Imidazolium, „Pyr“ für Pyrrolidinium; für weitere Abkürzungen siehe das Abkürzungsverzeichnis in Tabelle 1), „a“ und „b“ geben die Anzahl der C-Atome in den Alkylketten an.

## 2.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten

Die Kombination von verschiedenen Kationen und Anionen kann großen Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer IL haben. Aufgrund der sehr großen Anzahl an möglichen Kombinationen (bis zu  $10^{18}$  [6]) ist es schwer pauschale Angaben hierzu zu machen. Vielmehr deckt die Gruppe der ionischen Flüssigkeiten ein Spektrum an physikalisch-chemischen Eigenschaften ab. In diesem Kapitel wird die Bandbreite an Eigenschaften exemplarisch anhand von repräsentativen bzw. verbreiteten ILs diskutiert.

### 2.3.1 Dampfdruck

Die zentrale Eigenschaft einer IL im Vergleich zu anderen neutralen, molekularen Lösungsmitteln ist die rein-ionische Natur. Da alle in der IL vorhandenen Moleküle geladen sind, wird die Gesamtenergie des Systems durch attraktive bzw. repulsive Coulomb-Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Ionen dominiert. Weitere intermolekulare Wechselwirkungen, wie London-Kräfte und Wasserstoff-Brücken, haben mit einem Anteil von ca. 10 % einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gesamtenergie des Systems [33]. Für einzelne Ionen ist es daher energetisch sehr ungünstig, sich aus dem Verbund zu lösen und in die Gasphase überzugehen.

Dies zeigt sich deutlich im Dampfdruck von ILs, der bei Raumtemperatur typischerweise im Bereich von  $10^{-14}$  bis  $10^{-15}$  bar liegt [7]. Zum Vergleich dazu liegt der Dampfdruck von Wasser bei  $2,3 \cdot 10^{-2}$  bar bei einer Temperatur von 20 °C [1]. Earle *et al.* zeigten 2006, dass eine zerstörungsfreie Destillation mancher ILs nichtsdestoweniger möglich ist. Der Mechanismus hierbei beruht wahrscheinlich auf dem Übergang eines Paares, bestehend aus einem Kation und Anion in die Gasphase, was statistisch deutlich unwahrscheinlicher ist und so die sehr kleinen beobachteten Destillationsraten erklärt [34].

Industriell werden ILs aufgrund dieser Eigenschaft, kombiniert mit der in diesem Fall nützlichen höheren Viskosität (siehe hierzu Abschnitt 2.3.2), vermehrt als langlebige Schmiermittel, auch in Vakuumsystemen, verwendet [35,36]. Darüber hinaus bewirkt der geringe Dampfdruck, dass sich über der Flüssigkeit bei Raumdruck nahezu keine Gasphase ausbildet und so von ILs keine Brandgefahr ausgeht, im Gegensatz zu vielen anderen organischen Lösungsmitteln [6].

### 2.3.2 Viskosität

Die angesprochene dominante Coulombkraft in einer IL resultiert neben dem geringen Dampfdruck auch in einer höheren Viskosität  $\eta$  im Vergleich zu molekularen Flüssigkeiten. Die Viskosität kann über die Wahl des Kations und Anions sowie über die Länge der Kation-Seitenketten beeinflusst werden. Dabei folgen Kationen und Anionen folgendem qualitativen Trend nach Alcalde *et al.* [19]:

-  $\eta(\text{Kation})$ : [Imidazolium] < [Pyrrolidinium] < [Piperidinium] < [Tetraalkylammonium]

-  $\eta(\text{Anion})$ : [TFSI] < [BF<sub>4</sub>] < [Acetat] < [Ethylsulfat] < [Triflat] < [Diethylphosphat]

Hierbei zeigen planare, aromatische Kationen wie Imidazolium eine geringere Viskosität als Kationen mit einem tetraedrischem Kohlenstoffatom, wie Piperidinium oder Tetraalkylammonium [23].

Bei den Anionen führt das vergleichsweise große [TFSI]-Anion zu der geringsten Viskosität, was etwa im Vergleich zum kleineren [BF<sub>4</sub>]-Anion zunächst überraschen mag. Grund hierfür ist die größere intramolekulare Delokalisierung der negativen Ladung im [TFSI]-Ion, während im [BF<sub>4</sub>]-Anion die negative Ladung an den Fluoratomen lokalisiert ist. Dies bewirkt eine deutlich stärkere H-F-Wechselwirkung zwischen diesen Anionen mit dem jeweiligen Kation und führt folglich zu einer größeren Viskosität als bei [TFSI]-ILs [37].

Der beschriebene Trend für Kationen und Anionen dominiert das Viskositätsverhalten, kann darüber hinaus aber noch durch das Anpassen der Kation-Seitenketten beeinflusst werden. Bei Verlängerung der Seitenketten erhöht sich die Viskosität mit steigender Alkyllänge. Grund dafür ist die steigende Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Alkylketten [19]. Dies erlaubt ein präzises Einstellen der gewünschten Viskosität je nach Anwendung der IL.

In

Tabelle 5 sind einige exemplarische ILs mit ihren Viskositäten angegeben. Hierbei wird die um etwa zwei Größenordnungen höhere Viskosität von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu anderen nicht-ionischen Lösungsmitteln deutlich.

**Tabelle 5: Viskosität  $\eta$  verschiedener ionischer Flüssigkeiten und organischer Lösungsmittel sowie Wasser bei 25 °C.**

| <b>Lösungsmittel</b>     | <b><math>\eta</math> / cP</b> | <b>Quelle</b> |
|--------------------------|-------------------------------|---------------|
| [Im12][TFSI]             | 34                            | [38]          |
| [Im12][BF <sub>4</sub> ] | 43                            | [6]           |
| [Pyr13][TFSI]            | 63                            | [38]          |
| [Pyr14][TFSI]            | 85                            | [38]          |
| [Pip13][TFSI]            | 117                           | [38]          |
|                          |                               |               |
| Acetonitril              | 0,34                          | [6]           |
| Methanol                 | 0,54                          | [6]           |
| Dichlormethan            | 0,41                          | [1]           |
| Dimethylsulfoxid         | 1,99                          | [6]           |
|                          |                               |               |
| Wasser                   | 0,89                          | [6]           |

### 2.3.3 Schmelzpunkt

Die namensgebende Eigenschaft von ionischen Flüssigkeiten ist der Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C, im Spezialfall von RTILs unterhalb von 20 °C, und der somit deutlich niedriger liegt als der Schmelzpunkt von anorganischen Salzen. Grund hierfür sind einerseits die größeren, asymmetrischen Moleküle, was zum Erschweren eines geordneten Auskristallisierens und infolgedessen zu einer niedrigeren Gitterenergie führt. Gleichzeitig ist die einfache Ladung der Ionen einer IL über die organischen Ionen delokalisiert.

Infolgedessen verringert sich die Oberflächenladungsdichte, was in einer geringeren Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen resultiert [6]. Im Fall der kleineren anorganischen IL-Anionen, wie Halogenide, [BF<sub>4</sub>] oder [PF<sub>6</sub>], erklärt sich daher bei gleichem

Kation der höhere Schmelzpunkt im Vergleich zu größeren organischen Anionen (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Schmelzpunkt  $T_m$  einiger ionischen Flüssigkeiten.

| Ionische Flüssigkeit     | $T_m / ^\circ\text{C}$ | Quelle |
|--------------------------|------------------------|--------|
| [Im12][TFSI]             | -15                    | [6]    |
| [Im12][BF <sub>4</sub> ] | 11                     | [6]    |
| [Im12][PF <sub>6</sub> ] | 62                     | [6]    |
| [Im12][Cl]               | 89                     | [38]   |
| [Pyr13][TFSI]            | 12                     | [38]   |
| [Pyr14][TFSI]            | -18                    | [3]    |
| [Pip13][TFSI]            | 9                      | [38]   |

Bei Verlängerung einer der Kation-Alkylseitenketten sind zwei gegenläufige Effekte relevant, welche in Abbildung 2 am Beispiel von [Im1*n*][BF<sub>4</sub>] dargestellt sind, wobei die Länge *n* einer Seitenkette variiert wurde [39]: Einerseits die Zunahme der Molekülasymmetrie (Abnahme des Schmelzpunkts) und andererseits die steigende Wechselwirkung zwischen den Alkylketten (Erhöhung des Schmelzpunkts). Zunächst ist zu erkennen, dass das [Im11]-Kation (*n* = 1) einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur besitzt, da das Molekül vergleichsweise klein und symmetrisch ist und nur geringe intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten auftreten. Bei Verlängerung der Seitenkette fällt der Schmelzpunkt der IL unter die Raumtemperatur und erreicht eine etwa konstante Schmelztemperatur bei einer Kettenlänge von  $4 \leq n \leq 9$ . Hier bewirkt eine Verlängerung der Seitenkette eine steigende Molekülasymmetrie, was aber von der steigenden Wechselwirkung dieser längeren Kette zwischen zwei Kationen nahezu kompensiert wird. Bei weiterer Verlängerung der Seitenkette dominieren dann die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den längeren Alkylketten, was sich in einem Anstieg der Schmelztemperatur äußert [39].

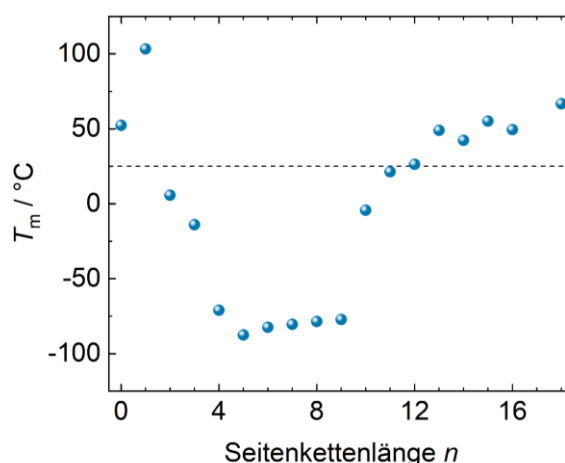


Abbildung 2: Schmelzpunkt  $T_m$  von [Im1*n*][BF<sub>4</sub>] in Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge *n* (Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette). Die gestrichelte Linie gibt dabei 25 °C an. Daten aus Holbrey *et al.* [39].

Da mit längeren Seitenketten gleichzeitig die Viskosität zunimmt (siehe Kapitel 2.3.2), wird meist auf ILs zurückgegriffen, die bei den experimentellen Bedingungen flüssig vorliegen, aber gleichzeitig möglichst kurze Seitenketten haben. Dies erklärt die breite Verwendung von Kationen mit einer Methyl- sowie einer Ethyl- oder Propyl-Seitenkette, wie [Im12], [Pyr13] oder [Pip13], um so die Viskosität möglichst gering zu halten.

#### 2.3.4 Ionische Leitfähigkeit

Aufgrund ihrer rein-ionischen Natur verfügen ILs über eine intrinsische ionische Leitfähigkeit. Dies unterscheidet ILs grundlegend von anderen molekularen Lösungsmitteln, die für hinreichend gute Leitfähigkeiten zwingend die Zugabe eines Leitsalzes erfordern. Für theoretische Modellierungen und Berechnungen sind ILs daher gut geeignet, da so weniger Systemparameter und Wechselwirkungen beschrieben werden müssen [40].

Tabelle 7: Ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  von exemplarischen ILs sowie wässriger und nicht-wässriger Elektrolyte bei 25 °C.

| Elektrolyt                                         | $\sigma$ / mS/cm | Quelle |
|----------------------------------------------------|------------------|--------|
| [Im12][TFSI]                                       | 8,4              | [41]   |
| [Im12][BF <sub>4</sub> ]                           | 13,0             | [41]   |
| [Im12][PF <sub>6</sub> ]                           | 5,2              | [41]   |
| [Pyr13][TFSI]                                      | 1,4              | [42]   |
| [Pyr14][TFSI]                                      | 2,2              | [42]   |
| [Pip13][TFSI]                                      | 1,5              | [38]   |
|                                                    |                  |        |
| wässrige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30 Gew.%) | 730              | [38]   |
| wässrige KOH (30 Gew.%)                            | 540              | [38]   |
|                                                    |                  |        |
| 1M Li[PF <sub>6</sub> ] in EC+DME (1:1, v/v)       | 16,6             | [38]   |
| 1M Li[TFSI] in EC+DME (1:1, v/v)                   | 13,3             | [38]   |

In Tabelle 7 sind die spezifische Leitfähigkeiten für einige ILs sowie für wässrige und organische Elektrolyte dargestellt. Hierbei werden die um etwa zwei Größenordnungen geringeren spezifischen Leitfähigkeiten von ILs im Vergleich zu wässrigen Lösungen deutlich. Dies mag zunächst überraschen, da jedes Molekül einer IL eine Ladung besitzt, woraus eine hohe Ladungsträgerdichte folgt. Die dennoch geringen Leitfähigkeitswerte von ILs sind hauptsächlich auf deren deutlich höhere Viskosität zurückzuführen (siehe Abschnitt 2.3.2). Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  wird über die Walden'sche Regel beschrieben, die besagt, dass das Produkt beider Größen konstant ( $C$ ) ist [43]:

$$C = \sigma \cdot \eta \quad (1)$$

Da die Konzentration des Elektrolyten bei einer Leitfähigkeitsmessung ebenfalls konstant ist, kann sie mit der Konstanten  $C$  zu einer weiteren Konstanten  $C^*$  multipliziert werden. So ergibt sich eine alternative Form der Walden'schen Gleichung:

$$C^* = \Lambda \cdot \eta \quad (2)$$

mit der auf die Konzentration normierten molaren Leitfähigkeit  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \sigma / c \quad (3)$$

Wenngleich diese Regel rein empirisch ist und nach Walden nur für unendlich verdünnte Lösungen gilt, liefert sie eine qualitative Beschreibung für das Wechselspiel von Viskosität und Leitfähigkeit. Die Werte für  $C$  bzw.  $C^*$  liegen hierbei für viele Elektrolyte in der gleichen Größenordnung, so auch im Fall einer wässrigen 30 Gew.%igen KOH-Lösung im Vergleich zu [Im12][BF<sub>4</sub>]. Für diese ergeben sich nach Gleichung 1 folgende Konstanten  $C$ :

$$C(\text{KOH(aq., 30 Gew.\%)}) = 540 \text{ mS/cm} \cdot 0,89 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s/cm} \quad (4)$$

$$C([\text{Im12}][\text{BF}_4]) = 13 \text{ mS/cm} \cdot 43 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s/cm} \quad (5)$$

Dies zeigt deutlich den Einfluss, den die höhere Viskosität von ILs auf deren Leitfähigkeit hat.

#### 2.3.4.1 Walden'sche Auftragung

Abweichungen von dem idealen Verhalten, welches mit Gleichungen 1 bzw. 2 beschrieben wird, können mit einer Walden'schen Auftragung von  $\lg(\Lambda)$  gegen  $\lg(1/\eta)$  dargestellt werden (siehe Abbildung 3). In diesem Diagramm befinden unten rechts „schlechtere“ Elektrolyte mit stärkerer attraktiven Wechselwirkung zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen. Dadurch bilden sich mehr Assoziate aus Kationen und Anionen aus, die effektiv neutral geladen sind. Diese reduzieren bei gleicher Viskosität die Ladungsträgerkonzentration und damit die Leitfähigkeit [43,44]. Oben links hingegen befinden sich „bessere“ Elektrolyte mit einer geringeren attraktiven Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen. Hier bilden sich weniger Kationen-Anionen-Assoziate aus, was mehr freie Ionen und somit eine höhere Leitfähigkeit bei gleicher Viskosität bewirkt (höhere Ionizität).

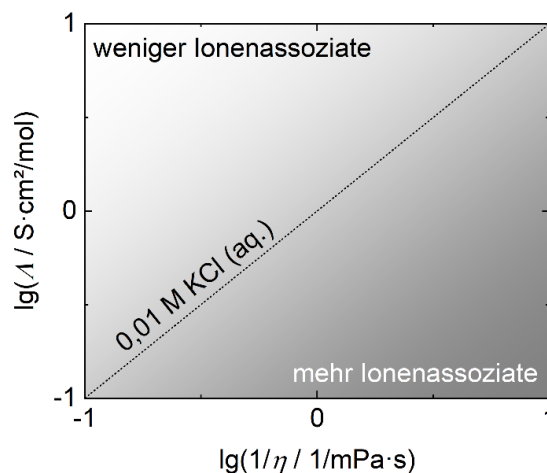


Abbildung 3: Doppelt-logarithmische Auftragung der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda$  gegen die inverse Viskosität  $1/\eta$  (Walden'sche Auftragung). Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf einer wässrigen 0,01 M KCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen dar.

Wenn die Leitfähigkeit und Viskosität bei verschiedenen Temperaturen bekannt sind, bilden ideale Elektrolyten in der Walden'schen Auftragung eine Gerade mit der Steigung  $m = 1$ . Hierbei finden sich höhere Temperaturen oben rechts im Diagramm (höhere Leitfähigkeit aufgrund geringerer Viskosität) [44]. Als ideale Elektrolyte werden Elektrolyte bezeichnet, die keine Veränderung des Leitungsmechanismus im beobachteten Temperaturbereich zeigen. Ein solcher idealer Elektrolyt ist wässrige KCl ( $c = 10 \text{ mM}$ ), die historisch begründet häufig als Vergleich in die Walden'sche Auftragung miteingezeichnet wird und eine Diagonale durch den Ursprung ergibt [45]. Ionische Flüssigkeiten liegen in dieser Auftragung typischerweise unterhalb der KCl-Diagonalen, was für ILs auf eine höhere Kation-Anion-Assoziation hindeutet. Weiterhin weisen ILs häufig eine Gerade mit einer Steigung von  $m = 0,8 \pm 0,1$  anstatt 1 auf. Dies bedeutet, dass bei höheren Temperaturen die Anzahl der Kation-Anion-Assoziaten ansteigt [12].

MacFarlane *et al.* geben bei der Anwendung der Walden'schen Auftragung für ILs zu bedenken, dass hier die größeren Ionenradien von IL-Ionen im Vergleich zu anorganischen Salzen (wie der KCl-Referenz) berücksichtigt werden müssen. Hierzu haben sie 2009 eine sogenannte angepasste Walden'sche Auftragung (engl. *adjusted Walden plot*) publiziert [46]. Dabei wird Gleichung 2 um einen Korrekturfaktor mit der Summe der inversen Kationen- und Anionenradien ( $r^+$  und  $r^-$ ) erweitert:

$$\Lambda = C^* \cdot \left( \frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) / \eta \quad (6)$$

Die Einführung dieses Korrekturfaktors erlaubt Vergleiche der Ionizität von IL-Ionen verschiedener Größen mit klassischen Salzlösungen [46].

#### 2.3.4.2 Aktivierungsenergie des Ladungstransports

Wird die Temperatur einer IL erhöht, sinkt ihre Viskosität und gleichzeitig steigt ihre Leitfähigkeit. Das Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wird in der Literatur zumeist arrheniusartig nach der Leerstellentheorie (engl. *hole theory*) für Salzschnmelzen [47]

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

oder erweitert nach Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) beschrieben [48,49],

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{(T-T_g)}\right) \quad (8)$$

wobei  $\sigma_{\infty}$  die spezifische Leitfähigkeit bei unendlicher Temperatur,  $E_a$  die Aktivierungsenergie für den Ladungsträgertransport,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $A$  und  $B$  Fitparameter,  $T$  die Temperatur und  $T_g$  die Glasübergangstemperatur ist.

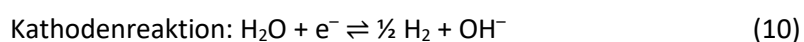
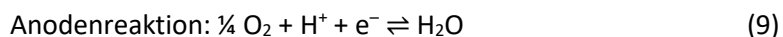
Die Leerstellentheorie wurde ursprünglich für die Beschreibung von Salzschnmelzen angewendet, allerdings konnte Abbott zeigen, dass sie auch für ILs gültig ist [50]. Hierbei wird die Viskosität (und damit die ionische Leitfähigkeit) durch die Verfügbarkeit von Leerstellen in der Flüssigkeit limitiert, in die die Ionen wandern können. Hierbei ergibt sich die Aktivierungsenergie dieses

Leitungsprozesses aus der Steigung einer Arrheniusauftragung von  $\ln(\sigma)$  gegen die inverse Temperatur.

Die VFT-Theorie wird insbesondere dann für ILs verwendet, wenn der gemessene Temperaturbereich nahe der Glasübergangstemperatur liegt [51]. In diesem Fall fangen ILs an sich nicht mehr wie eine Flüssigkeit sondern zunehmend wie ein amorpher Festkörper zu verhalten, wodurch diese vom linearen Arrheniusverhalten abweichen [52,53]. Diese Glasübergangstemperatur wurde für viele ILs empirisch als etwa zwei Drittel der Schmelztemperatur in Kelvin bestimmt [54].

### 2.3.5 Elektrochemisches Stabilitätsfenster

Jedes Lösungsmittel und jeder Elektrolyt kann bei hinreichend oxidativen bzw. reduktiven Potentialen elektrochemisch an einer Elektrodenoberfläche zersetzt werden. Diese Potentialgrenzen für das jeweilige Elektrodenmaterial, bei der die Zersetzung einsetzt, werden als anodische bzw. kathodische Grenzpotentiale oder Grenzspannungen bezeichnet. Das elektrochemische Stabilitätsfenster *EW* (engl. *electrochemical stability window*) ist die Potentialdifferenz zwischen diesen Grenzpotentialen [55]. Im Fall von Wasser treten die folgenden theoretischen anodischen und kathodischen Grenzreaktionen



mit den jeweiligen Potentialen bei pH = 7 auf:

$$E_{\text{Anodenreaktion}} = 0,815 \text{ V vs. SHE} \quad (11)$$

$$E_{\text{Kathodenreaktion}} = -0,414 \text{ V vs. SHE} \quad (12)$$

Aus der Differenz beider Potentiale lässt sich für Wasser ein theoretisches *EW* = 1,229 V berechnen. Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel sind somit elektrochemische Oxidationen und Reduktionen der gelösten Stoffe auf diesen Potentialbereich beschränkt [56]. In der Realität lässt sich das *EW* von Wasser über die Elektrodenkinetik durch die Verwendung bestimmter Elektrodenmaterialien (wie Quecksilber oder Blei) um einige hundert Millivolt erweitern [56]. Alternativ werden auch sogenannte superkonzentrierte „Wasser-in-Salz-Elektrolyte“ zur Vergrößerung von *EW* verwendet (wobei  $c_{\text{Salz}} > c_{\text{Wasser}}$ ) [57]. Hierbei wird jedes Wassermolekül durch eine Solvatationshülle aus Ionen umgeben, die zunächst aufgebrochen werden muss, bevor das Wassermolekül gespalten werden kann. Dies ergibt aufgrund der kinetischen Barriere daher einen größeren nutzbaren Spannungsbereich [58].

Trotz der diskutierten Maßnahmen liegen weiterhin die Redoxpotentiale vieler elektrochemischer Reaktionen von Batterieanwendungen weiterhin außerhalb des Stabilitätsfensters von Wasser. Hier bieten sich molekulare organische Lösungsmittel und ILs an, welche im Vergleich zu Wasser über Stabilitätsfenster verfügen, die um ein Vielfaches größer

sein können. In Abbildung 4 sind die *EWs* an einer Glaskohlenstoffelektrode einiger ILs und organischer Lösungsmittel mit Leitsalz im Vergleich zu Wasser dargestellt.

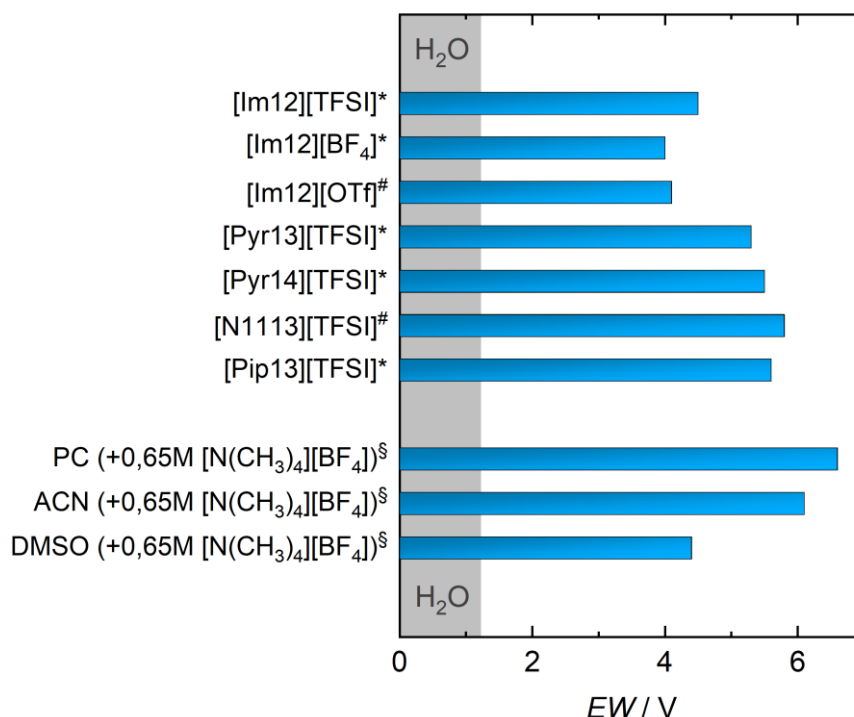


Abbildung 4: Elektrochemische Stabilitätsfenster (*EW*) an einer Glaskohlenstoffelektrode von gängigen ionischen Flüssigkeiten (oberer Block) sowie anderen üblichen organischen Elektrolyten (unterer Block; PC = Propylencarbonat, ACN = Acetonitril, DMSO = Dimethylsulfoxid). Der graue Bereich gibt das *EW* von Wasser an. Die Quellen der Daten sind über folgende Symbolen dargestellt: \* = [38]; # = [6]; § = [56].

Es ist zu erkennen, dass viele ILs ein *EW* von über 4 V, einige sogar über 5 V, besitzen. Damit liegen sie etwas unter einigen molekularen organischen Lösungsmitteln, die im Unterschied zu ILs allerdings zwingend die Zugabe eines Leitsalzes für hinreichende Leitfähigkeiten benötigen. Die elektrochemische Stabilität einer IL kann darüber hinaus durch eine gezielte Kation-Anion-Wahl eingestellt werden, da an den jeweiligen Grenzpoteentialen nur eine der Spezies zersetzt wird: das Kation bei hinreichend negativen, kathodischen Potentialen und das Anion bei positiveren, oxidativen Potentialen.

Die Zersetzung des Kations beruht je nach Spezies auf folgenden Mechanismen: einer Ringöffnung, der Abspaltung von radikalischen Alkylketten, der Dimerisierung oder Disproportionierung zweiter Kationen [59]. Auch Kombinationen aus den genannten Reaktionen sind möglich. Exemplarisch ist in Abbildung 5 die Abspaltung einer radikalischen Butylgruppe vom [Pyr14]-Kation bei reduktiver Zersetzung dargestellt.

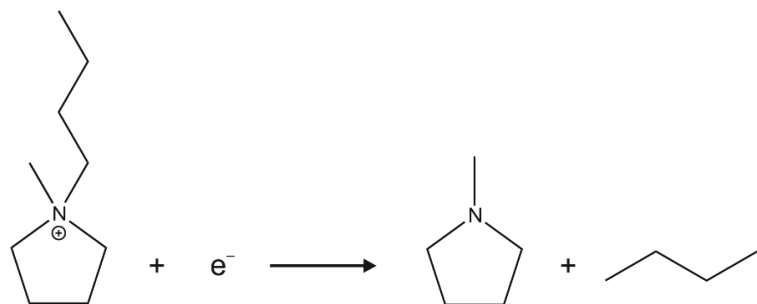


Abbildung 5: Berechneter wahrscheinlichster Zersetzungsmechanismus des [Pyr14]-Kations bei Reduktion. Abbildung nach Kroon *et al.* [59].

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, zeigen aliphatische Kationen (z.B. Pyrrolidinium oder Piperidinium) eine um bis zu 1 V größere reduktive Stabilität als aromatische Kationen, wie Pyrrolidinium oder Piperidinium [23,60]. Erstere eignen sich folglich besser für Anwendungen unter reduktiveren Potentialen, wie beispielsweise der elektrochemischen Abscheidung von Lithium in Li-basierten Sekundärzellen).

Bei den IL-Anionen zeigen Halogenide, wie  $F^-$  oder  $Br^-$ , die geringsten Oxidationsstabilitäten und werden daher für elektrochemische Anwendung quasi nicht verwendet [38]. Weiter verbreitet sind die Anionen  $[BF_4]$ ,  $[PF_6]$ ,  $[OTf]$  und  $[TFSI]$ , wobei  $[TFSI]$  das stabilste der genannten kommerziell erhältlichen Anionen ist [23]. Die Verwendung von  $[BF_4]$  und  $[PF_6]$  nahe des Grenzpotentials kann problematisch sein, da diese zur Bildung von Fluorwasserstoff (HF) als gefährliches Zersetzungsprodukt neigen [61].  $[OTf]$  und  $[TFSI]$  andererseits können bei Überschreitung des oxidativen Grenzpotentials  $CF_x$ -Spezies abspalten, welche beispielsweise Aluminiumelektroden und Zellteile aus Aluminium korrodieren können [62,63].

### 2.3.6 Einfluss von Verunreinigungen auf die Eigenschaften einer IL

Wie bei allen chemischen Verbindungen können Verunreinigungen die physikalisch-chemischen Eigenschaften bei ILs im Vergleich zum Reinstoff verändern. Verunreinigungen äußern sich in ILs, zum Teil bereits bei ppbw-Mengen, in einer optisch festzustellenden Färbung der sonst klaren IL [64,65], wobei der Mechanismus dieser Farbänderung noch nicht verstanden ist. Nichtsdestoweniger ermöglicht dieser Effekt eine qualitative optische Kontrolle einer IL auf Verunreinigungen. Die in der Literatur meistgenannten Verunreinigungen in ILs sind dabei Halogenide und Wasser [6,23] und werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

#### 2.3.6.1 Halogenidverunreinigung

Die Hauptquelle für Halogenidverunreinigungen stammt aus der Synthese der ILs. Hierbei wird ein zweischrittiger Syntheseweg verwendet: Im ersten Schritt wird das organische Kation durch Alkylierung des Ausgangsmoleküls (z.B. Imidazol zu einem Alkylimidazolium) hergestellt. Als Gegenion wird hierbei ein Halogenid verwendet. Dieses wird im zweiten Schritt durch eine Metathese mit dem gewünschten IL-Anion ausgetauscht. Läuft diese zweite Reaktion nicht vollständig äquimolar ab, verbleiben Halogenide in der IL [66].

Seddon *et al.* zeigten, dass bereits geringe Mengen Chloridrückstände in einer deutlichen Erhöhung der Viskosität um mehr als 100 % resultieren [66]. Dies verringert gleichzeitig die ionische Leitfähigkeit. Weiterhin verkleinern verbliebene Halogenid-Anionen das Stabilitätsfenster auf der Anodenseite, wie in Abschnitt 2.3.5 erläutert. Insofern sind diese Halogenidrückstände aus der IL-Synthese gerade für elektrochemische Experimente besonders kritisch. Industriell gefertigte ILs werden häufig in verschiedenen Reinheitsgraden angeboten. Für die in dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Experimente ist es daher sinnvoll auf ILs der höchsten Reinheit zurückzugreifen.

### 2.3.6.2 Wasserverunreinigung

Ionische Flüssigkeiten der aktuellen Generation werden häufig als „hydrophobe“ ILs beworben [31]. Nichtsdestoweniger ist dies nur relativ zu den älteren Chloraluminat-ILs zu verstehen (siehe auch Abschnitt 2.1). Auch diese „hydrophoben“ ILs zeigen teilweise Wasserlöslichkeiten von mehr als 10.000 ppmw bzw. 1 Gew.% [52,67]. Somit ist das Arbeiten unter Schutzgas auch mit solchen ILs unerlässlich für die Durchführung von elektrochemischen Experimenten.

Wasser reduziert hierbei sowohl die Viskosität als auch die Dichte Wasser/IL-Mischung im Vergleich zu einer reinen IL [66–68]. Andanson *et al.* zeigten, dass die relative Änderung der Viskosität für alle getesteten ILs mit steigendem Wassergehalt linear verläuft (siehe Abbildung 6) [69]. Gleichzeitig reduziert Wasser auch das *EW* der IL [52]. Da sowohl *EW* als auch die Viskosität  $\eta$  (bzw. daraus folgend die ionische Leitfähigkeit  $\sigma$ ) kritische Parameter für elektrochemische Experimente sind, ist die Bestimmung des Wassergehalts einer IL vor jeder elektrochemischen Messung sinnvoll [23].

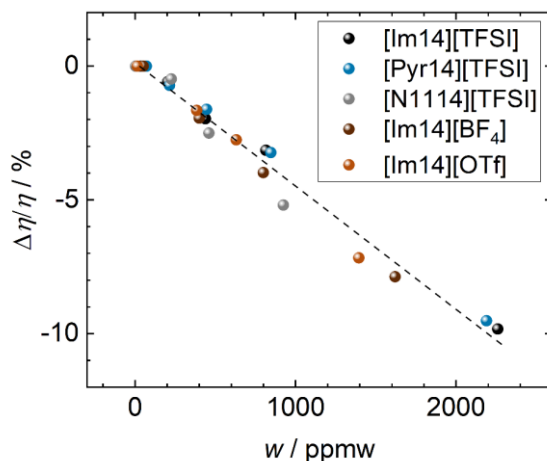


Abbildung 6: Relative Änderung der Viskosität  $\Delta\eta/\eta$  für verschiedene ILs in Abhängigkeit vom Wassergehalt  $w$  bei 25 °C. Die gestrichelte Linie entspricht der linearen Ausgleichsgeraden. Datenpunkte aus Andanson *et al.* [69].

Darüber hinaus kann Wasser in  $[\text{PF}_6]$ - bzw.  $[\text{BF}_4]$ -ILs als Protonenquelle fungieren und zur Freisetzung von HF führen [30]. Dadurch kann nicht nur das jeweilige Experiment beeinflusst, sondern das Zellmaterial angegriffen werden.

Die Wasserlöslichkeit in einer IL wird hierbei vom Anion dominiert [70,71], während das Kation und seine Seitenketten nur einen kleinen Einfluss haben [71,72]. Wasser wechselwirkt hauptsächlich über H-Brücken mit dem Anion [73]. Die Stärke dieser Wechselwirkung (und damit die Wasserlöslichkeit) ist proportional zu der HSAB-Härte (engl. *hard and soft acids and bases*) des Anions [70]. Nach diesem Konzept sind Ionen umso härter, umso größer die Ladungsdichte ist [74]. Kleine IL-Anionen mit hoher HSAB-Härte – wie Halogenide – zeigen daher eine höhere Wasserlöslichkeit als größere Ionen mit geringerer HSAB-Härte, bei denen die Ladung über das Anion delokalisiert ist, wie [TFSI] [75].

Bei einem Wassergehalt im niedrigen ppmw-Bereich liegen einzelne Wassermoleküle in der Nähe der Anionen vor [70]. Mit steigendem Wassergehalt bilden sich zunächst Wassercluster und schließlich ein Wassernetzwerk innerhalb der IL aus. Dies hat die Ausbildung einer mikroskopischen Phasenseparierung zur Folge [76,77]. Dieses Wassernetzwerk kann den Diffusionskoeffizienten gelöster Spezies bzw. Ionen stärker erhöhen, als es durch eine reine Viskositätsabnahme zu erklären wäre [78]. Stattdessen fungiert das Wassernetzwerk als bevorzugter Diffusionspfad für wasserkoordinierende Ionen, die in einer reinen IL mit IL-Ionen wechselwirken würden und dadurch stark verlangsamt wären. Wird die Löslichkeit von Wasser bei noch höherem Wassergehalt überschritten, kommt es schließlich zu einer makroskopischen Phasentrennung des überschüssigen Wassers von der wassergesättigten IL [66].

Für elektrochemische Experimente bewirkt die stärkere Wechselwirkung von Wassermolekülen mit den IL-Anionen, dass an einer polarisierten Anode mehr Wasser zu finden ist als an einer polarisierten Kathode. Infolgedessen werden elektrochemische Oxidationsprozesse von Wasserverunreinigungen in einer reinen IL deutlich stärker beeinflusst als elektrochemische Reduktionsprozesse [79]. Durch die Zugabe zusätzlicher Ionen (z.B. der Lösung eines Metallsalzes in der IL) können diese Metallionen aufgrund ihrer HSAB-Härte ebenfalls freie Wassermoleküle in einer Hydrathülle um sich koordinieren [80]. Im Vergleich zu einer reinen IL liegt in diesem Fall Wasser in einer größeren effektiven Konzentration an der Kathode vor und kann so auch elektrochemische Reduktionen verstärkt beeinflussen.

Im Gegensatz zur Halogenidverunreinigung kann der Wassergehalt vergleichsweise einfach verringert werden. In der IL-Community sind hierfür zwei Prozesse zum „Trocknen“ einer IL verbreitet: Trocknen unter Vakuum oder mittels Molekularsieb [23]. Erstere Methode verwendet meist eine laborübliche Pumpe (z.B. Drehschieberpumpe), die an einen Kolben mit der IL angeschlossen wird, typischerweise mind. 24 h [81]. Zur Beschleunigung der Trocknung kann auch die Temperatur (üblicherweise bis zu 90 °C) erhöht werden [23]. Alternativ kann Molekularsieb zu der feuchten IL hinzugegeben werden [82]. Bei Molekularsieb handelt es sich um einen porösen Zeolithen mit einer Porengröße von 3 Å bzw. 4 Å, was die Adsorption von Wasser in den Poren des Materials ermöglicht, nicht aber die Aufnahme der IL. Hiermit liegt die für das Trocknen der IL notwendige Zeit allerdings je nach Wassergehalt bei mehreren Tagen bis Wochen im Vergleich zu wenigen Tagen bei der Vakuummethode. Im Rahmen dieser Arbeit gilt eine IL als trocken, wenn der Wassergehalt unter 10 ppmw bzw. die Wasserkonzentration unter 0,8 mmol/L liegt.

## 2.4 Ionische Flüssigkeiten in der Elektrochemie

Industriell haben sich nur wenige Prozesse etabliert, die auf ILs basieren, wobei der BASIL-Prozess der BASF aus finanzieller Sicht der Wichtigste ist [83–85]. Diese geringe industrielle Nutzung liegt an einer Vielzahl an Faktoren wie den immer noch verhältnismäßig hohen Kosten einer IL im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln, der über viele Jahre vernachlässigten Toxizität einiger ILs und der z.T. problematischen Entsorgung bzw. noch kaum ausgebildeten Recyclingmöglichkeiten [85].

Auf der Seite der Forschung allerdings erfreuen sich ILs besonders in den letzten 10 Jahren stetig wachsender Beliebtheit (siehe Abbildung 7). Hierbei wird deutlich, dass etwa die Hälfte der Suchtreffer zu ILs in Google Scholar auch elektrochemischen Bezug haben. Die Elektrodeposition von Metallen, Legierungen und Verbindungen bildet dabei den Kern der Arbeiten zu Elektrochemie in/mit ionischen Flüssigkeiten. Hier ermöglichen ILs beispielsweise eine Abscheidung von unedlen, reaktiven Metallen, die in abgeschiedener, metallischer Form mit Wasser reagieren würden sowie edlen Metallen, die aus wässrigen Lösungsmitteln nicht abgeschieden werden können, ohne das Lösungsmittel zu zersetzen [6]. Im allgemeinen Aufschwung der Batterieforschung wurden und werden ILs seit 2010 auch als Lösungsmittel in Li-Ionen- [8] und Metall/Sauerstoff-Batterien [9,10] sowie als Elektrolyt in metallfreien IL-Interkalationsbatterien [86] vermehrt diskutiert.

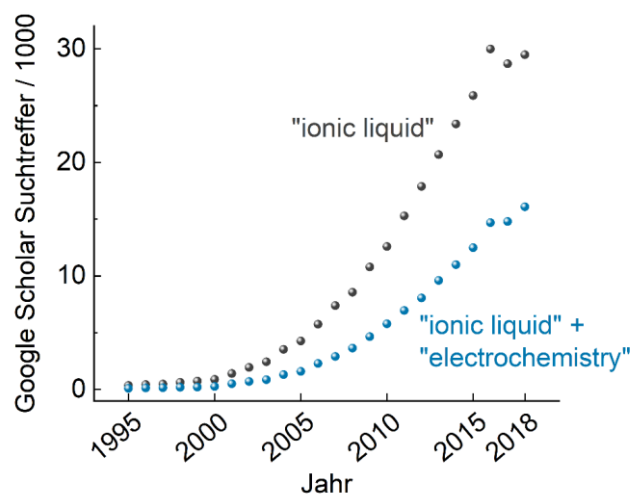


Abbildung 7: Anzahl der Suchtreffer in Google Scholar für die Begriffe "ionic liquid" (grau) und "ionic liquid" mit "electrochemistry" (blau) im Zeitraum zwischen 1995 und 2018.

Die Gruppe der Imidazolium-basierten ILs ist dabei für viele elektrochemische Anwendungen häufig die erste Wahl, da sie unter allen ILs die geringsten Viskositätswerte und höchsten ionischen Leitfähigkeiten (siehe hierzu auch Abschnitte 2.3.2 und 2.3.4) besitzt und gleichzeitig gut kommerziell verfügbar ist [6]. Sind ILs mit größeren *EW* nötig, bieten sich alternativ Pyrrolidinium-basierte ILs mit etwas höheren Viskositäten an.

Wird eine IL einem elektrischen Feld ausgesetzt, kommt es zu elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen IL-Ionen und der Elektrodenoberfläche. Während wässrige oder organische Salzlösungen typischerweise Doppelschichten mit solvatisierten Salzionen ausbilden [87], führen die coulomb'schen Wechselwirkungen bei ILs zu einer Ausbildung von geladenen Mehrfachschichten [88]. Dies ist in Abbildung 8 exemplarisch durch eine Simulation für [Pyr14][TFSI] an einer negativ polarisierten Elektrode dargestellt. Unmittelbar an der Elektrodenoberfläche führt die negative Polarisierung zur Ausbildung einer reinen Kationenschicht und einer Verarmung an Anionen. Diese erste Kationenschicht schirmt bereits nach ca. 0,5 nm das angelegte negative Elektrodenpotential vollständig ab. An dieser Stelle wird das Potential von der positiven Ladung der Ionen dominiert. Deren Ladung wiederum führt in einem Elektrodenabstand von etwa 1,2 nm zur Ausbildung der ersten Anionenschicht. Mit jeder weiteren Schicht kommt es zu einer steigenden Durchmischung und einer zunehmenden Abnahme des Betrags des Potentialmaximums. Bei einem Abstand von etwa 10 nm von der Elektrodenoberfläche stellt sich das Potential des Bulk Elektrolyten mit einer homogenen Verteilung von IL-Kationen und -Anionen ein [88].

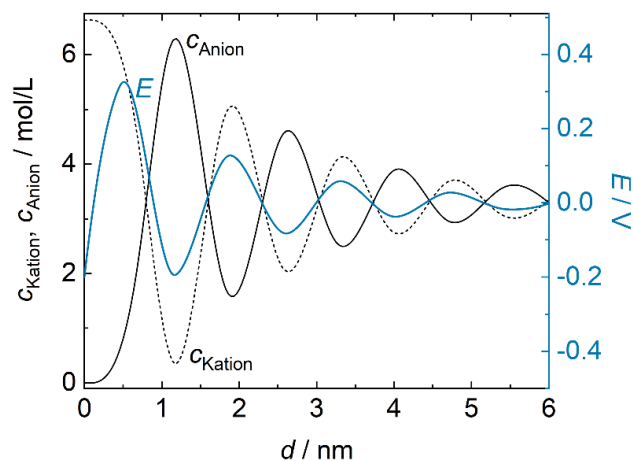


Abbildung 8: Simulierte Kationen- (gestrichelte schwarze Linie) und Anionenkonzentrationen  $c$  (durchgezogene schwarze Linie, linke y-Achse) von [Pyr14][TFSI] und Potential  $E$  einer Probeladung (blaue Linie, rechte y-Achse) in einem Abstand  $d$  vor einer negativ polarisierten Elektrodenoberfläche ( $E = -0,2$  V). Abbildung nach Hoffmann *et al.* [88].

## 2.5 Sauerstoffelektrochemie in aprotischen Lösungsmitteln

Im Forschungsfeld der *next generation batteries* werden diverse neue Batteriekonzepte diskutiert. Eines davon sind die Me/O<sub>2</sub>-Zellen, die im Gegensatz zu anderen Zellkonzepten nicht geschlossen, sondern halboffen konstruiert sind. An der Kathodenseite dieser Zellen wird gasförmiger Sauerstoff als Aktivmaterial (Reaktionspartner an der Kathode) genutzt. Im Idealfall wird der Sauerstoff aus der Umgebungsluft bezogen, derzeit in der Forschung aber noch hauptsächlich aus einem Sauerstoffreservoir aufgrund von Nebenreaktionen mit den anderen in der Umgebungsluft vorhandenen Gasspezies. Der Vorteil eines solchen Konzepts liegt darin, dass ein an der Kathode benötigter Reaktionspartner von außen zugeführt werden kann, ohne dessen Masse dauerhaft im System zu haben. Dies resultiert in hohen theoretischen spezifischen Energien im Vergleich zu aktuellen kommerziellen Li-Ionen-Zellen (siehe Abbildung 9).

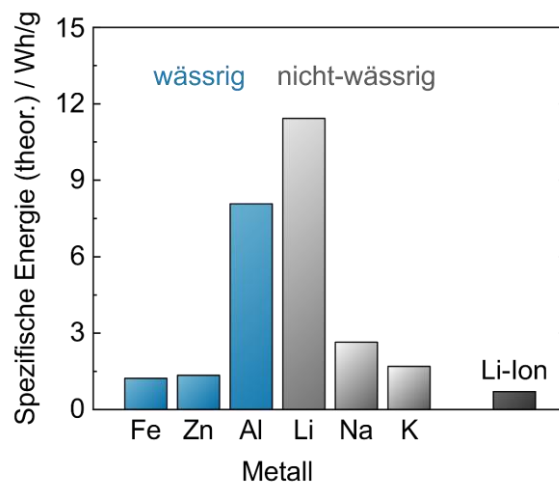


Abbildung 9: Theoretische spezifische Energien für verschiedene Metalle in wässrigen und nicht-wässrigen Me/O<sub>2</sub>-Zellen. Zum Vergleich ist die theoretische spezifische Energie einer Li-Ion-Zelle mit LMP-Kathode (LiMnPO<sub>4</sub>) dargestellt. Alle Me/O<sub>2</sub>-Werte wurden aus Li *et al.* [89] entnommen und der Wert für Li-Ion aus Zaghbi *et al.* [90].

Wie in Abbildung 9 angedeutet, kann im Fall von Me/O<sub>2</sub>-Zellen auf wässrige und nicht-wässrige Elektrolyte zurückgegriffen werden (je nach Metall und dessen Reaktivität), wobei sich die Mechanismen in beiden Elektrolytarten unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf nicht-wässrige Systeme und deren Vergleich zum System mit ILs als Lösungsmittel gelegt.

### 2.5.1 Elektrochemie in einer nicht-wässrigen Metall/Sauerstoff-Zelle

Allgemein laufen in einer nicht-wässrigen (aprotischen) Metall/Sauerstoff-Zelle zwei Grundreaktionen ab [89]. An der Kathode wird im Elektrolyten gelöster Sauerstoff in einem Ein-Elektronen-Schritt zu einem radikalischen Superoxid-Anion reduziert:



Gleichzeitig wird an der Anode das jeweilige Metall (M, meistens ein einwertiges Alkalimetall) oxidiert:



Die gelösten Metallkationen fallen bei Überschreitung des Löslichkeitsprodukts an der Kathode mit den radikalischen Superoxid-Anionen zu einem Metallsuperoxid aus:



Für Lithium folgt auf den Reaktionsschritt in Gleichung 15 noch eine Disproportionierung zu Lithiumperoxid ( $Li_2O_2$ ), da der Ionenradius von Lithium zu klein ist, um das Superoxid zu stabilisieren [89]:



Ein nicht-wässriger Elektrolyt muss hierbei gegen alle genannten Spezies elektrochemisch und chemisch stabil sein. So ist auf Kathodenseite das Superoxid-Anion und auf Anodenseite das elementare Li-Metall die kritische Spezies.

Eine aprotische Lithium-Sauerstoff-Zelle wurde 1996 erstmals von Abraham und Jiang in Alkylcarbonaten beschrieben [91]. Daraufhin wurden bis heute vielerlei verschiedene organische Lösungsmittel für dieses System getestet [92–96]. Hierbei hat sich gezeigt, dass beispielsweise Propylencarbonat (PC), welches ein weit verbreitetes Lösungsmittel für Li-Ionen-Zellen ist, nicht stabil gegen Superoxid ist [94]. Die Lösungsmittelgruppe der sogenannten Glymes (Polyethylenglycoldimethylether) haben sich hingegen als gut geeignet erwiesen [95,96]. Das Zellkonzept wurde über die Zeit auch auf Natrium als Anodenmetall erweitert [97–101]. In  $Na/O_2$ -Zellen wurde im Gegensatz zu  $Li/O_2$ -Zellen die Bildung von Natriumsuperoxid ( $NaO_2$ ) beobachtet, wenngleich die Bildung von  $Na_2O_2$  nach Gleichung 16 das thermodynamisch bevorzugte Produkt ist [101–104].

### 2.5.1.1 Löslichkeit bzw. Henrykonstante von Sauerstoff in Flüssigkeiten

Um einerseits eine hinreichende Menge der jeweiligen Metallspezies als Ion im Elektrolyten zur Verfügung zu haben und andererseits eine gute ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten, wird im Lösungsmittel üblicherweise ein Metallsalz des jeweiligen Anodenmetalls gelöst (z.B.  $Li[TFSI]$  in  $Li/O_2$ -Zellen) [105]. Eine Auflistung gängiger Lösungsmittel-Leitsalz-Kombinationen ist in Tabelle 8 zu finden.

Typischerweise liegt die Metallionenkonzentration in der Größenordnung von 1 mol/L. Im Vergleich dazu ist die Löslichkeit von molekularem Sauerstoff in üblichen Lösungsmitteln um etwa zwei bis drei Größenordnungen geringer [106,107]. Demnach liegt im Elektrolyten von  $Me/O_2$ -Zellen deutlich weniger gelöster Sauerstoff als gelöstes Metallion vor. Exemplarisch sind die Sauerstofflöslichkeiten (als Henrykonstante  $H^{cp}(O_2)$  normiert auf den Umgebungsdruck) von einigen organischen Lösungsmitteln in Tabelle 8 aufgetragen. Diese liegen für die meisten gängigen  $Me/O_2$ -Lösungsmittel in derselben Größenordnung. Fluorierte Kohlenwasserstoffe als organische Flüssigkeiten mit den höchsten bekannten Sauerstofflöslichkeiten weisen eine Henrykonstante auf, die bis zu einen Faktor drei über den üblichen Lösungsmitteln liegt [108]. Bei diesen bleibt eine Anwendung in halboffenen  $Me/O_2$ -Zellen aufgrund ihrer Einstufung als klimaschädliche Stoffe allerdings unwahrscheinlich [109].

Tabelle 8: Übersicht über die Henrykonstanten ( $H^{cp}(O_2)$ ) von Sauerstoff in verschiedenen Lösungsmitteln, Lösungsmittel-Leitsalz-Kombinationen und ionischen Flüssigkeiten.

| Lösungsmittel                             | Leitsalz       | $H^{cp}(O_2)$ / mmol/(L·bar) (bei 25 °C) | Quelle |
|-------------------------------------------|----------------|------------------------------------------|--------|
| Wasser                                    | + 0,1 M KOH    | 1,2                                      | [20]   |
| Dimethylether                             | -              | $10,1 \pm 0,3$                           | [107]  |
| Diglyme                                   | -              | $6,4 \pm 0,2$                            | [107]  |
| Diglyme                                   | + 0,5 M NaOTf  | $6,3 \pm 0,2$                            | [107]  |
| Diglyme                                   | + 0,1 M LiTFSI | $6,6 \pm 0,1$                            | [106]  |
| Diglyme                                   | + 1 M LiTFSI   | $5,5 \pm 0,1$                            | [106]  |
| Triglyme                                  | -              | $5,6 \pm 0,3$                            | [107]  |
| Tetraglyme                                | -              | $4,3 \pm 0,2$                            | [107]  |
| C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>            | -              | 20,6 – 21,1                              | [108]  |
| C <sub>9</sub> F <sub>20</sub>            | -              | 19,7 – 20,3                              | [108]  |
| <i>t</i> -C <sub>10</sub> F <sub>18</sub> | -              | 16,1 – 16,6                              | [108]  |
| [Im12][TFSI]                              | -              | 3,9                                      | [110]  |
| [Im14][TFSI]                              | -              | 3,1                                      | [111]  |
| [Im14][BF <sub>4</sub> ]                  | -              | 4,1                                      | [111]  |
| [Im14][PF <sub>6</sub> ]                  | -              | 3,0                                      | [111]  |
| [Pyr14][TFSI]                             | -              | 3,6                                      | [111]  |
| [Pyr14][TFSI]                             | -              | $6,1 \pm 0,8$                            | [112]  |
| [Pyr14][TFSI]                             | -              | $13,6 \pm 0,8$                           | [113]  |

## 2.5.2 Metall/Sauerstoff-Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten

Die Elektrochemie der Superoxidbildung in ILs unterscheidet sich im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den IL-Kationen/-Anionen und dem radikalischen Superoxid-Anion ( $O_2^{\bullet-}$ ). Dabei sind IL-Kationen aufgrund ihrer positiven Ladung generell anfälliger für chemische Zersetzungsreaktionen mit  $O_2^{\bullet-}$  [20].

Das Konzept einer Li/O<sub>2</sub>-Zelle mit einer ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel wurde 2005 erstmals von Kuboki *et al.* mit verschiedenen Imidazolium-ILs vorgestellt [5]. Für Na/O<sub>2</sub>-Zellen wurde damit nahezu die gleiche Entladekapazität zu der in Glymes erreicht (1315 mAh/g bzw. 1390 mAh/g) [114]. Allerdings zeigte sich, dass diese Kationen chemisch nicht stabil gegen  $O_2^{\bullet-}$  sind, sodass mit jedem Zellzyklus Kationen zersetzt wurden. Katayama *et al.* konnten anhand von Simulationen zeigen, dass diese Imidazolium-Kationen drei positiv teilgeladene Kohlenstoff-Atome im aromatischen Kernring besitzen (siehe Abbildung 10). Diese fungieren als Angriffspunkt für  $O_2^{\bullet-}$ , was schließlich in einer Ringöffnungsreaktion resultiert [115]. Das Pyrrolidinium-Kation andererseits zeigt keine solchen negativen Teilladungen und ist demnach chemisch stabiler gegen  $O_2^{\bullet-}$ .

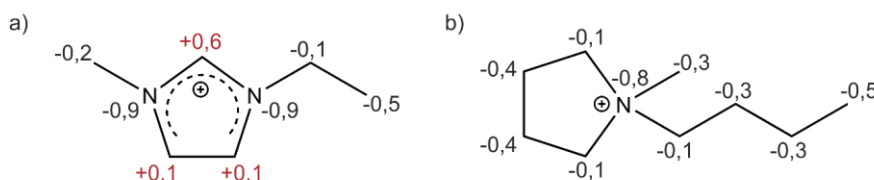


Abbildung 10: Errechnete Mulliken-Teilladungen der Atome in a) [Im12] und b) [Pyr14]. Im Gegensatz zum [Pyr14] verfügt das [Im12]-Kation über teilpositiv geladene C-Atome (in rot), die einen Angriffspunkt für  $O_2^{\bullet-}$ -Ionen darstellen. Abbildung nach Katayama *et al.* [115].

Da das IL-Anion aufgrund seiner Ladung nicht vom ebenfalls negativ geladenen  $O_2^{\bullet-}$  angegriffen wird, ist hier eher die Stabilität gegen die Metallanode entscheidend. Als gut geeignet hat sich hier das [TFSI]-Anion erwiesen [116]. Ein weiterer Vorteil des [TFSI]-Anions ist die im Vergleich zu anderen IL-Anionen deutlich höhere Löslichkeit von Metallsalzen [117].

Aus diesen Gründen hat sich die Kombination aus [Pyr14] und [TFSI] in der Li/ $O_2$ - [8–11,13,18,118] und Na/ $O_2$ -Forschung [12–15] etabliert und wird auch als potentiell Lösungsmittel für aprotische Zn/ $O_2$ -Zellen untersucht [16,17]. Allerdings wurden auch bei [Pyr14][TFSI] nach einigen Stunden geringe parasitäre Nebenreaktionen mit metallischem Li und  $O_2^{\bullet-}$  beobachtet – wenn auch signifikant weniger als in allen anderen untersuchten Kombinationen von IL-Kationen und -Anionen [116,119].

### 2.5.2.1 Sauerstofflöslichkeit und -diffusionskoeffizient in ionischen Flüssigkeiten

Die maximale Reaktionsrate (bzw. die Stromdichte) in einer elektrochemischen Me/ $O_2$ -Zelle ist durch die  $O_2$ -Löslichkeit und -Diffusionsrate, also wie viel Kathoden-Aktivmaterial im Elektrolyten gelöst und wie schnell dieses durch den Elektrolyten transportiert werden kann, limitiert [20]. Neben der chemischen Stabilität gegen reaktive Spezies sind diese beiden Größen folglich zentrale Kenngrößen zur Einordnung der Anwendbarkeit einer IL in einer Me/ $O_2$ -Zelle.

Die Henrykonstante  $H^{cp}(O_2)$  als Maß für die Sauerstofflöslichkeit liegt in ILs in der gleichen Größenordnung von einigen mM/L/bar wie auch die von molekularen organischen Lösungsmitteln (vgl. auch Kapitel 2.5.1, Tabelle 8). Die Sauerstofflöslichkeit liegt somit deutlich unter der Löslichkeit von Metallsalzen [116], wobei bisher viele unvollständige Datensätze in der Literatur existieren oder publizierte Daten sich je nach verwendeter Messmethode deutlich unterscheiden. Dies ist zum Beispiel für publizierte Werte der Henrykonstante von [Pyr14][TFSI] in Tabelle 8 ersichtlich, die um etwa einen Faktor von vier von der kleinsten zur größten  $O_2$ -Löslichkeit streuen. Hier ist also dringender Bedarf an zuverlässigen Werten, um mehr als nur eine Größenordnung angeben zu können [120].

Zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit haben Vanhoutte *et al.* in 2018 das Konzept von ILs mit (teil-)fluorierten Seitenketten (analog zu fluorierten Kohlenwasserstoffen) vorgeschlagen. Diese verfügen über eine etwa um den Faktor zwei bis fünf erhöhte Sauerstofflöslichkeit im Vergleich zu ihren nicht-fluorierten Derivaten [121].

Die zweite wichtige Kenngröße für die Sauerstoffelektrochemie sind die Diffusionskoeffizienten von  $O_2$  und  $O_2^{\bullet-}$ ,  $D(O_2)$  und  $D(O_2^{\bullet-})$ . Hierbei sind hohe Diffusionskoeffizienten wünschenswert,

allerdings wurde für ILs ein gegenläufiger Trend von Löslichkeit und Diffusion beobachtet [120]: Wechselwirken ILs stärker mit molekularem Sauerstoff, erhöht sich seine Löslichkeit, gleichzeitig sinkt allerdings auch der Diffusionskoeffizient aufgrund der höheren Wechselwirkung. Zwischen beiden Größen muss also ein Kompromiss geschlossen werden. In ILs liegt die O<sub>2</sub>-Diffusionsgeschwindigkeit etwa eine Größenordnung unter der von Glymes und anderen organischen Lösungsmitteln ( $D(\text{O}_2 \text{ in } [\text{Pyr14}][\text{TFSI}]) = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  bzw.  $D(\text{O}_2 \text{ in Diglyme}) = 46 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [106,111]. Identisch zu den O<sub>2</sub>-Löslichkeiten streuen je nach Literaturquelle und Messmethode die absoluten Werte [120].

Weiterhin unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten von O<sub>2</sub> und O<sub>2</sub><sup>•-</sup> teilweise drastisch. In Glymes ist z.B. die Sauerstoffdiffusion etwa zehnmal schneller als die Superoxiddiffusion [106]. Dieses Missverhältnis führt mit jedem Zyklus zu einer Anreicherung von Superoxid an der Kathode [110]. In ILs wurde beobachtet, dass mit steigender Viskosität auch dieses Missverhältnis zunimmt [110]. Die Diffusionskoeffizienten von O<sub>2</sub> und O<sub>2</sub><sup>•-</sup> in dem vergleichsweise niedrigviskosen [Pyr14][TFSI] unterschieden sich um den Faktor 2,1 [113]. Für die höherviskosen [N2226][TFSI] bzw. [P14.666][DCA] steigt das Missverhältnis hingegen auf den Faktor 30 bzw. 100 [122].

Dieses Missverhältnis äußert sich in elektrochemischen Experimenten in einer Verschiebung des Mittelpunktspotentials  $E_{\text{mid}}$  des O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Redoxpaares mit der folgenden Abhängigkeit [123]:

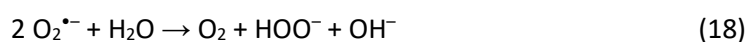
$$E_{\text{mid}}'(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = E_{\text{mid}}(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{D(\text{O}_2^{\bullet-})}{D(\text{O}_2)}\right) \quad (17)$$

mit dem Mittelpunktspotential  $E_{\text{mid}}$ , dem effektiven Mittelpunktspotential  $E_{\text{mid}}'$ , der allgemeinen Gaskonstanten  $R$ , der Faradaykonstante  $F$  und den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff  $D(\text{O}_2)$  und Superoxid  $D(\text{O}_2^{\bullet-})$ .

Bei einer Temperatur von 298 K ergibt sich beispielsweise für [Pyr14][TFSI] mit einer geringeren Viskosität eine Abweichung um 8,9 mV von  $E_{\text{mid}}$ , während im Vergleich dazu das viskosere [P14.666][TFSI] aufgrund des größeren Missverhältnisses der Diffusionskoeffizienten zu einer Abweichung um 59 mV aufweist.

### 2.5.3 Einfluss von Wasser auf die Sauerstoffelektrochemie

Das in einer Metall/Sauerstoff-Zelle nach Reaktion 13 gebildete O<sub>2</sub><sup>•-</sup> kann nicht nur mit den jeweiligen Metallionen nach Reaktion 15 (gewünscht) und mit dem Lösungsmittel (vgl. Abschnitt 2.5.2; unerwünscht) reagieren, sondern auch mit Verunreinigungen (ebenfalls unerwünscht). Hierbei ist die Reaktion mit Wasser in organischen, aprotischen Lösungsmitteln die am besten untersuchte. Andrieux *et al.* haben hierzu 1987 erstmals den Mechanismus hinter dieser Reaktion aufgeklärt [124]:



Somit reagiert elektrochemisch gebildetes O<sub>2</sub><sup>•-</sup> chemisch mit Wasser zu Wasserstoffperoxid und

steht nicht weiter für gewünschte Folgereaktionen zur Verfügung. Darüber hinaus erhöhen die gebildeten Produkte den pH-Wert und können ihrerseits chemisch mit anderen gelösten Spezies, dem Lösungsmittel und/oder den Elektroden reagieren. Hierbei können in Hinblick auf die Funktion einer Me/O<sub>2</sub>-Batterie drei Wasserkonzentrationsbereiche beschrieben werden:

- a)  $c(\text{H}_2\text{O}) \geq c(\text{O}_2)$ : Die Wasserkonzentration liegt in der Größenordnung der Konzentration des im Lösungsmittel gelösten Sauerstoffs oder sogar darüber. Nach Gleichung 18 reagiert das elektrochemisch gebildete O<sub>2</sub><sup>•-</sup> chemisch mit Wasser ab. Dies kann die korrekte Funktionsweise einer Me/O<sub>2</sub>-Batterie vollständig unterbinden.
- b)  $c(\text{H}_2\text{O}) < c(\text{O}_2)$ : Für geringere Wasserkonzentrationen laufen die gewünschten Zellreaktionen teilweise ab. Allerdings reduzieren die Nebenreaktion mit Wasser die Reversibilität der Zelle und führen so zu einer eingeschränkten Lebensdauer.
- c)  $c(\text{H}_2\text{O}) \ll c(\text{O}_2)$ : Für sehr geringe Wasserkonzentrationen von unter 0,8 mmol/L bzw. 10 ppmw beobachteten Staszak-Jirkovsky in 2015 jedoch, dass diese Mengen die Zellfunktion einer Li/O<sub>2</sub>-Zelle nicht einschränken, sondern im Gegenteil katalytisch wirken und in DME die Bildung von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Entladeprodukt unterstützt wird [125].

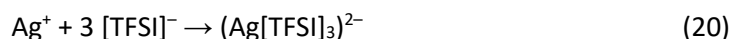
In ionischen Flüssigkeiten wurde analog zu anderen organischen Lösungsmitteln beobachtet, dass in Gegenwart von signifikanten Wassermengen (Fall a) kein stabiles Superoxid-Anion gebildet werden kann [21,22].

## 2.6 Silberelektrochemie

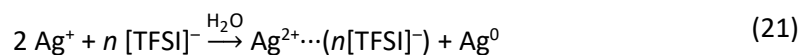
### 2.6.1 Elektrochemische Abscheidung von Silber aus ionischen Flüssigkeiten

Im Zeitraum von 1980 bis 2000, der ersten Generation von ILs (Chloraluminat-ILs, vgl. Abschnitt 2.1), wurde eine große Anzahl an wissenschaftlichen Arbeiten zur elektrochemischen Abscheidung von diversen Metallen aus IL-basierten Elektrolyten veröffentlicht [6]. Hierbei wurden bekannte Modelle der Metallabscheidung aus wässrigen und anderen nicht-wässrigen Elektrolyten erstmals auf ILs übertragen. Das große *EW* ionischer Flüssigkeiten ermöglichte die Abscheidung von Metallen, die zuvor aus wässrigen Lösungen nicht abgeschieden werden konnten. So gelang Xu und Hussey 1992 erstmals die elektrochemische Abscheidung von Edelmetallen wie Gold auf Glaskohlenstoff aus einer Chloraluminat-IL [126]. In den Folgejahren wurde auch Silber erfolgreich aus einer Chloraluminat-IL abgeschieden [127,128]. Die Problematik der hohen Reaktivität dieser ersten Generation der ILs wurde erstmals 2001 von Katayama *et al.* durch die Verwendung von [Im12][BF<sub>4</sub>] umgangen [129]. Diese konnten zeigen, dass die Reduktion von Ag<sup>+</sup>-Ionen aus einer IL dem idealen Verhalten nach Randles-Sevcik folgt (siehe hierzu auch Kapitel 3.5.4). Hiernach ist die maximale Stromdichte  $j_p$  bei der Abscheidung proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $\sqrt{v}$ . In der Folge wurden auch Publikationen aus der Forschungsgruppe des Autors dieser Dissertation zur Silberabscheidung aus weiteren ILs veröffentlicht [130–132].

In der Arbeit von Liu *et al.* wurde gezeigt, dass beim Lösen von Silberionen in einer [TFSI]-haltigen IL ein Ag<sup>+</sup> mit drei [TFSI]-Anionen koordiniert [117]:



2011 untersuchten Basile *et al.* erstmals die Abscheidung von Silber aus [Pyr14][TFSI], wobei eine sehr gute Ladungsreversibilität von 94 % bis 100 % erreicht wurde (bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 50 und 400 mV/s) [133]. Bei der Zugabe von 460 ppmw Wasser hingegen reduzierte sich innerhalb einer Stunde die Reversibilität bis auf 81 %, je nach Vorschubgeschwindigkeit. Dies wird mit der wasserkatalysierten Disproportionierung der Silber(I)-Ionen in ein Ag/[TFSI]-Assoziat und Silbernanopartikel Ag<sup>0</sup> nach folgender Gleichung begründet [133]:



Diese irreversible chemische Reaktion zu neutralem Ag<sup>0</sup> reduziert daher die Konzentration von elektrochemisch nutzbarem Ag<sup>+</sup> in der IL. Infolgedessen sind geringe Wassergehalte und/oder kurze Wartezeiten zwischen dem Ansetzen und Messen der Lösung notwendig, um so die Bildung von Ag<sup>0</sup> zu vermeiden.

#### 2.6.1.1 Keimbildung bei der elektrochemischen Silberabscheidung

Allgemein folgt die elektrochemische Abscheidung von Metallen den Abscheidemodellen nach Scharifker und Hills; dies gilt auch für die Abscheidung von Silber aus ILs. Diese Modelle basieren auf der Keimwachstumskinetik nach Avrami, unterscheiden zusätzlich allerdings zwischen

sogenanntem progressivem und spontanem elektrochemischem Wachstum (engl. *progressive and instantaneous nucleation*) [134,135]. Beide Wachstumsprozesse auf einer planaren Elektrodenoberfläche sind schematisch in Abbildung 11 dargestellt.

In beiden Fällen bilden sich beim Anlegen eines entsprechenden Abscheidopotentials zunächst eine gewisse Anzahl erster Nukleationskeime, sogenannter Initialkeime, auf der Elektrode (Schritt I). Bei spontanem Wachstum (Abbildung 11a) wachsen diese Initialkeime weiter und es kommt zu der Bildung einer halbkugelförmigen Verarmungszone um diese Keime (Schritt II). Hierbei ist das weitere Wachstum durch die Nachdiffusion von Metallionen in diese Verarmungszonen limitiert. Die nun an Größe gewonnenen Keime (Schritt III) haben ihrerseits einen größeren Einflussradius, sodass es zu einem immer größeren Überlapp dieser Einflussphären (Schritt IV) kommt, bis schließlich eine deckende Schicht abgeschieden ist (Schritt V). Da alle Keime zum gleichen Zeitpunkt gebildet werden und gemeinsam weiterwachsen, zeigt dieses Wachstum eine homogene Kristallitgrößenverteilung.

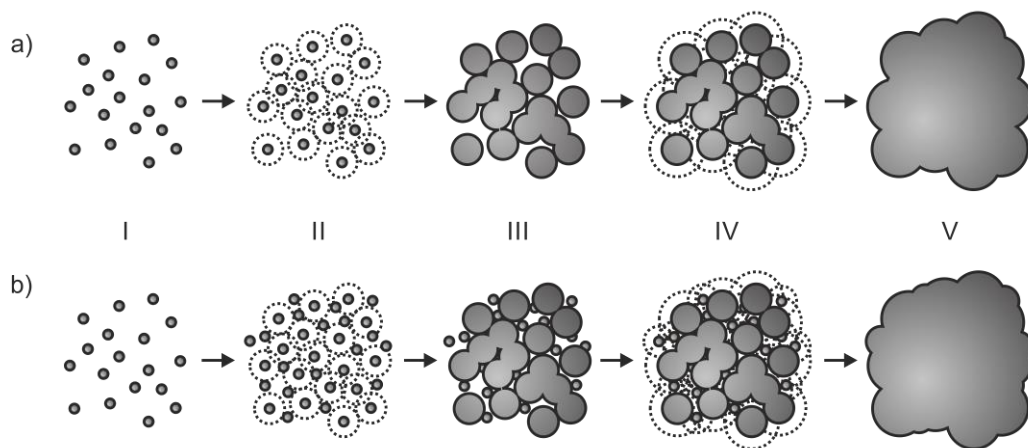


Abbildung 11: Schema der Teilschritte von a) spontanem und b) progressivem elektrochemischem Keimwachstum. Abbildung adaptiert aus Hwang *et al.* [136].

Bei progressivem elektrochemischem Wachstum (Abbildung 11b) bilden sich in Schritt II auf dieselbe Weise Verarmungszonen um die Initialkeime aus, gleichzeitig entstehen allerdings neue Keime außerhalb dieser Zonen. Folglich liegen in Schritt III zusätzlich zu den bereits gewachsenen Initialkeimen neue, kleinere Keime vor. Das Schließen der Schicht über Schritt IV und V folgt analog zu spontanem Wachstum. Insgesamt führen die unterschiedlichen Keimgenerationen mit unterschiedlichen Wachstumszeiten jedoch zu einer heterogenen Kristallitgrößenverteilung.

Die bevorzugte Wachstumsart kann über ein elektrochemisches, potentiostatisches Experiment bestimmt werden. Hierbei wird ein konstantes Potential angelegt und die Stromantwort in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Findet bei diesem Potential eine Abscheidung statt, ergibt sich dabei typischerweise kurz nach Anlegen des Potentials ein Strommaximum aufgrund der Bildung der Initialkeime (Schritt I). Anschließend fällt der Strom, aufgrund der Eduktverarmung um die Keime (Schritt II), wieder ab und strebt einem konstanten Wert entgegen, der über die Nachdiffusion an Edukt zur Elektrode bestimmt wird.

Die Auftragung des quadrierten, auf das Strommaximum normierten Stroms  $(i/i_{\max})^2$  gegen die auf die Zeit am Strommaximum normierte Zeit  $t/t_{\max}$  ergibt nach Scharifker und Hills die in Abbildung 12 dargestellten Verläufe. Diese Verläufe werden mathematisch durch folgende Zusammenhänge für spontane

$$(i/i_{\max})^2 = \frac{1,9542}{t/t_{\max}} \cdot [1 - \exp(-1,2564 \cdot (t/t_{\max}))]^2 \quad (22)$$

und progressive Keimbildung

$$(i/i_{\max})^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \cdot [1 - \exp(-2,3367 \cdot (t/t_{\max})^2)]^2 \quad (23)$$

beschrieben [134]. Die eckigen Klammern entsprechen dabei jeweils einer erweiterten Avrami-Gleichung, die verantwortlich ist für die im Folgenden beschriebenen charakteristischen Kurvenverläufe [135,137]:

Spontanes Wachstum zeigt zu Beginn der Abscheidung einen steilen Stromanstieg aufgrund der direkten Besetzung aller möglichen Keimplätze, wobei diese dann weiterwachsen und aufgrund der Konzentrationsverarmung in der Nähe der Keimplätze die Steigung geringer wird. Bei progressivem Wachstum hingegen wird zu Beginn nur ein Teil der Keimplätze besetzt. Während diese Keime wachsen bilden sich gleichzeitig neue Keime. Dadurch steigt die relative Stromantwort weiter an und es bildet sich ein Steigungsmaximum (Wendepunkt) im Kurvenverlauf. Schließlich führt auch hier die Verarmung zu einer Abnahme der Steigung.

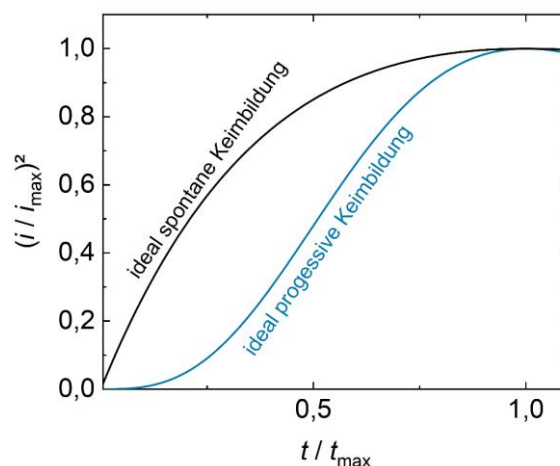
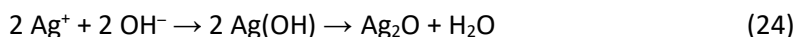


Abbildung 12: Auftragung des quadrierten normierten Stroms  $(i/i_{\max})^2$  gegen die normierte Zeit  $t/t_{\max}$  einer potentiostatischen elektrochemischen Abscheidung. Dargestellt sind die idealen Kurvenverläufe nach Gleichung 22 und 23 für spontane und progressive Keimbildung.

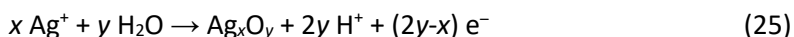
Hier ist jedoch zu bedenken, dass die beiden beschriebenen Verläufe nur ideale Verläufe für die beiden Nukleationsarten darstellen. In realen Systemen liegen – je nach Elektrodenmaterial und Morphologie der Elektrodenoberfläche – häufig Mischformen beider Keimbildungsarten vor [138].

### 2.6.2 Elektrochemische Synthese von Silberoxiden

Seit etwa 1900 werden mögliche Synthesewege von Silberoxiden ( $\text{Ag}_x\text{O}_y$ ) erforscht [139]. Zunächst wurden klassisch-chemische Routen verfolgt, 1925 und 1926 veröffentlichte Franz Jirsa dann die „Studien über höhere Silberoxyde“ [140,141]. Darin untersuchte er erstmals die Möglichkeit der elektrochemischen anodischen Oxidation von Ag aus wässrigen alkalischen Lösungen. Die dabei ablaufende chemische Reaktion, die erst später aufgeklärt wurde, folgt dabei einem Zwischenschritt über ein Silberhydroxid, welches anschließend zu Silber(I)oxid zerfällt [142]:



Alternative elektrochemische Routen zu Silberoxiden, in denen Ag in einem höheren Oxidationszustand vorliegt, wurden ab 1985 von Standke, Fischer und Jansen untersucht. Dabei konnten  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  [143],  $\text{Ag}_3\text{O}_4$  [144,145] und  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  [146,147] elektrochemisch synthetisiert werden.  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  wurde zum Zeitpunkt der Veröffentlichung fälschlicherweise als AgO identifiziert, bis 2008 die korrekte Summenformel der Verbindung aufgeklärt wurde, da es sich um gemischtvalentes  $\text{Ag}^I\text{Ag}^{III}\text{O}_2$  handelt [148]. In allen Fällen folgt die ablaufende Reaktion dabei folgender allgemeinen Gleichung [149]:



Mit ansteigender Produktmenge sinkt hierbei auch der pH-Wert durch die Protonenfreisetzung. Dies limitiert die Ausbeute und die Reinheit der abgeschiedenen Silberoxide [149]. Die oben genannte alkalische Route (Gleichung 24) ist aus diesen Gründen bei der Realisierung einer hinreichend dicken und dichten Schicht, zum Beispiel für Anwendungen in Halbleitertechnologien, zu bevorzugen [150–152].

In beiden Routen ist Wasser bzw. wässriges Hydroxid Reaktionspartner. Aufgrund der größeren oxidativen Stabilitätsgrenzen sind die in Abbildung 13 dargestellten Silberoxide theoretisch aus organischen Lösungsmitteln und ILs synthetisierbar. Eine Abscheidung dieser Silberoxide aus nicht-wässrigen Lösungen wurde allerdings, nach Kenntnis des Autors dieser Arbeit, bislang nicht in der Literatur berichtet.

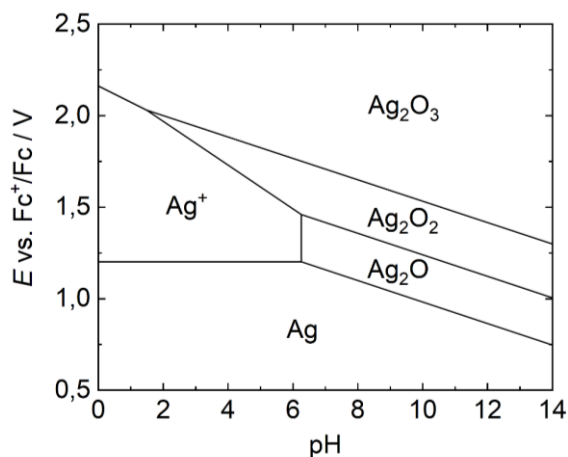


Abbildung 13: Auftragung des Potentials  $E$  gegen den pH-Wert (Pourbaix-Diagramm) des wässrigen Ag/O-Systems. Abbildung adaptiert aus Ida *et al.* [151].

## 2.7 Elektrochemische Methoden und Hintergründe

### 2.7.1 Elektrochemische Zellen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Zwei- und Drei-Elektroden-Zellen verwendet. Erstere bestehen aus einer Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, WE) und einer Gegenelektrode (engl. *counter electrode*, CE), die in Kontakt zu einem Elektrolyten stehen. Fließt durch diese Zelle ein Strom, so sind automatisch beide Elektroden stromdurchflossen, was eine gleichzeitige Potentialmessung verhindert. Um dieses Problem zu lösen, wird bei einem Drei-Elektroden-Aufbau noch zusätzlich eine weitere Elektrode, eine Referenzelektrode (engl. *reference electrode*, RE), verwendet [87]. Diese wird typischerweise nahe an der WE positioniert und dient als Potentialbezugspunkt (auf diesen Elektrodentyp und die Besonderheiten bei Messungen in ILs wird in Abschnitt 2.7.2 bis 2.7.2.3 detailliert eingegangen).

In Abbildung 14 ist ein Schema einer solchen Drei-Elektroden-Messzelle dargestellt. Hierbei liefert die Spannungsquelle E ein Potential zwischen WE und CE, welches über den variablen Widerstand R eingestellt werden kann. Der durch die Zelle fließende Strom wird über ein Amperemeter A gemessen. Gleichzeitig kann über Voltmeter V das Potential von WE relativ zu RE bestimmt werden [87].

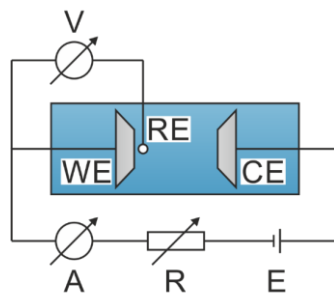


Abbildung 14: Schema und Ersatzschaltbild des Messaufbaus mit einer elektrochemischen Drei-Elektroden-Zelle. In blau ist die Messzelle mit Arbeits- (WE), Gegen- (CE) und Referenzelektrode (RE) dargestellt. V ist ein hochohmiges Spannungsmessgerät, A ein niederohmiges Strommessgerät, R ein regelbarer Widerstand und E eine Spannungsquelle. Abbildung adaptiert aus Hamann und Vielstich [87].

Da der elektrische Widerstand des Elektrolyten (und damit der Spannungsabfall darüber) von der Geometrie der Zelle abhängt, wird üblicherweise die Zellkonstante  $Z$  der Messzelle bestimmt. Für planare, parallele Elektroden ist dies der Quotienten aus Elektrodenabstand  $d$  und -fläche  $A$  [87]:

$$Z = d / A \quad (26)$$

Mit  $Z$  kann der der gemessene (geometrieabhängige) Widerstand  $R$  des Elektrolyten in seine (geometrieunabhängige) spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  umgerechnet werden:

$$\sigma = Z / R \quad (27)$$

Dies ermöglicht einen Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen, die in Zellen verschiedener Geometrie aufgenommen wurden.

Durch das Anlegen eines hinreichenden Potentials an der WE kann nun an der Elektrodenoberfläche eine im Elektrolyten gelöste Spezies oxidiert bzw. reduziert werden. Hierbei folgt diese Arbeit der Konvention, wonach Ströme  $i$  bzw. Stromdichten  $j$  mit positivem Vorzeichen eine Oxidation und negative Ströme eine Reduktion kennzeichnen. Eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Methoden befindet sich in Kapitel 3.5.

### 2.7.2 (Quasi-)Referenzelektroden

Bei der Anwendung von elektrochemischen Methoden, wie der Cyclovoltammetrie (CV; vgl. Kapitel 3.5.4), ist ein elektrochemisches Referenzpotential unabdingbar. Damit können Redoxpotentiale relativ zu einem Fixpotential angegeben werden [87]. Idealerweise erlaubt diese Referenz so den Vergleich von Messungen, die bei verschiedenen Bedingungen (z.B. Variation der Temperatur, Konzentrationen gelöster Spezies oder Stromstärke) aufgenommen wurden. Im Folgenden werden übliche RE-Konzepte in wässrigen sowie molekularen organischen Lösungsmitteln vorgestellt. Dabei wird zusätzlich die aktuelle Situation der REs jeweiligen Systeme in ionischen Flüssigkeiten diskutiert.

#### 2.7.2.1 Referenzelektroden in wässrigen Lösungen

In wässrigen Elektrolyten ist es sich historisch gewachsen, Potentiale relativ zur Oxidation von Wasserstoff anzugeben. Das Standardpotential  $E^0$  des Wasserstoff-Redoxpaares  $H^+/H_2$  (SHE, engl. *standard hydrogen potential*) ist daher definiert als  $E^0 = 0$  V vs. SHE und stellt den Fixpunkt aller Redoxpotentiale dar [153]. Da diese Elektrode allerdings praktische Nachteile hat ( $H_2$ -Gas als Gefahrenquelle, aufwendiger Aufbau, exakte Kontrolle des Gasstroms notwendig), werden häufig alternative REs, wie die wässrige Silberchlorid/Silber-RE (AgCl/Ag-RE) oder die wässrige Kalomel-RE ( $Hg_2Cl_2/Hg$ -RE) verwendet. Bei der erstgenannten befindet sich ein mit AgCl beschichteter Ag-Draht, der in einer Chlorid-haltigen wässrigen Lösung eingetaucht ist, in einer Glaszelle (Abbildung 15). Hierbei befindet sich der Ag-Draht in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit AgCl, über welches sich das Referenzpotential definiert [153].

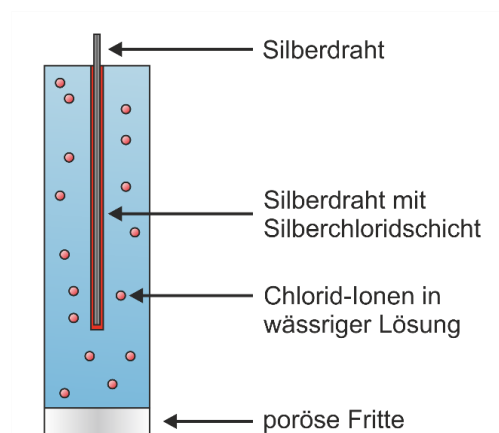


Abbildung 15: Schema einer Silberchlorid/Silber-Referenzelektrode (AgCl/Ag-RE). Ein Silberdraht mit Silberchlorid-Beschichtung (hier in rot dargestellt) befindet sich in einer Chlorid-haltigen wässrigen Lösung. Der beschriebene Aufbau der Referenzelektrode ist über eine poröse Fritte vom eigentlichen Elektrolyten abgetrennt.

Diese Zelle wird in den zu untersuchenden Elektrolyten eingetaucht, wobei über eine poröse Fritte ein ionischer Austausch (und damit ein elektrischer Kontakt) zwischen diesem Elektrolyten und der Lösung in der RE hergestellt wird.

Gemessene Potentiale  $E$  werden entweder relativ zu dem Redoxpaar der RE angegeben (z.B. „ $E$  vs.  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ “) oder über den bekannten Potentialversatz dieser Elektroden in ein Potential gegen Standardwasserstoff („ $E$  vs. SHE“) umgerechnet. Aufgrund ihrer einfachen Handhabung und guter Übereinstimmung von theoretischem und gemessenem Standardpotential über lange Zeiträume (teilweise mehrere Jahre), stellen diese den RE-Standard für elektrochemische Experimente in wässrigen Lösungen dar [153].

### 2.7.2.2 Referenzelektroden in molekularen organischen Lösungsmitteln

In organischen, aprotischen Lösungsmitteln ist die Angabe von Referenzpotentialen grundsätzlich schwieriger, da die Standardwasserstoffelektrode als Fixpunkt entfällt [154]. Daher empfiehlt die IUPAC grundsätzlich die Kalibrierung der RE auf eine sogenannte interne Referenz [155].

Bei internen Referenzen handelt es sich meistens um Metallocene, bei denen ein zentrales Metallion mit zwei Cyclopentadienyl-Liganden koordiniert (siehe Abbildung 16a). Im Fall von Ferrocen wird als zentrales Metallion  $\text{Fe}^{2+}$  verwendet, welches zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert werden kann. Ohne die organischen Liganden würde der Redoxübergang  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  allerdings stark von den Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel abhängen, was folglich kein konstantes Referenzpotential liefern würde. Durch die Liganden ist das zentrale Eisenatom jedoch bereits intrinsisch „solvatisiert“, was zu einem Redoxpotential führt, welches annähernd unabhängig vom Lösungsmittel ist [153]. Liegt dabei das Eisen als  $\text{Fe}^{2+}$  vor, wird die Verbindung als Ferrocen (Fc) bezeichnet. In der oxidierten Form mit  $\text{Fe}^{3+}$  handelt es sich um das Ferrocenium-Kation ( $\text{Fc}^+$ ). Wird Ferrocen in einem Lösungsmittel gelöst, kann so das Potential einer beliebigen RE relativ zum  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ -Redoxübergang („ $E$  vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ “) angegeben werden [155].

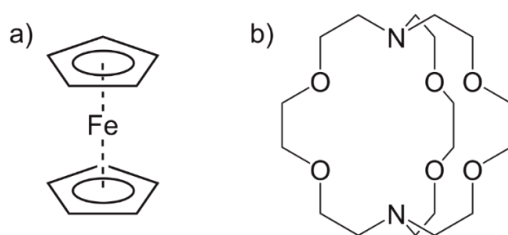


Abbildung 16: Strukturformel von a) Ferrocen und b) des [2.2.2]-Kryptanden.

Wurde das Potential der RE so gegen Ferrocen kalibriert, kann die Referenz für die eigentliche elektrochemische Messung verwendet werden. Hierbei sollte allerdings das Lösungsmittel in der RE identisch zu dem der zu untersuchenden Lösung sein [154]. Als Redoxpaar in der RE haben sich für viele nicht-wässrige Systeme  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ -basierte Referenzelektroden etabliert. Hierbei befindet sich ein Silberdraht in einer Silberionen-haltigen Lösung. Nachteilig hierbei ist allerdings die mangelhafte Löslichkeit von Silbersalzen in einigen organischen Lösungsmitteln sowie die

Anfälligkeit für Verunreinigungen, was einen täglichen Austausch des Referenzelektrolyten erfordert [153,154].

Um diese Probleme zu verhindern, haben Izutsu *et al.* 1985 die Verwendung des [2.2.2]-Kryptanden (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan; siehe Abbildung 16b) als Additiv im Elektrolyt von  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ -Referenzelektroden vorgeschlagen [156]. Dieses Additiv koordiniert mit den Silberionen und stabilisiert so das  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ -Potential analog zur Funktionsweise der Metallocene. Auf diese Weise werden vergleichbare Referenzpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten. Zudem wird die RE weniger anfällig für Verunreinigungen, wie Feuchtigkeit [154].

### 2.7.2.3 (Quasi-)Referenzelektroden in ionischen Flüssigkeiten

In ionischen Flüssigkeiten haben sich die in den vorherigen Abschnitten erläuterten RE-Konzepte kaum durchgesetzt [157]. Hierfür gibt es vier Hauptgründe [6,153,157], die z.T. auch für nicht-wässrige REs mit anderen organischen Lösungsmitteln relevant sind und im Folgenden diskutiert werden:

1) *Verunreinigung der IL durch die Referenzelektrode:*

Üblicherweise wird der Elektrolytraum der RE von der zu untersuchenden IL-basierten Lösung über eine Fritte o.Ä. räumlich getrennt. Diese verhindert allerdings nur bedingt ein Durchmischen der beiden Elektrolyträume [153]. Für ILs ist dies problematisch, da bereits geringe Mengen Verunreinigungen die physikalisch-chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Lösung zum Teil stark beeinflussen (siehe Abschnitt 2.3.6).

2) *Mangelnde chemische Stabilität und damit Potentialstabilität der Referenzelektrode:*

Die verbreitetste Art von REs in ILs sind  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ -basierte Elektroden [158]. Allerdings zeigten Basile *et al.*, dass Silbersalze in ILs wasserkatalysiert zu Silbernanopartikeln disproportionieren können [133]. Dafür sind bereits Wassergehalte im ppmw-Bereich ausreichend (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.6.1). Die aus der Reaktion folgende Veränderung der Silberkonzentration in der IL führt zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts in der RE und so zu einer schlechteren Potentialstabilität. Darüber hinaus können diese Partikel an der Fritte agglomerieren und den Stoffaustausch zwischen Referenz- und Zellvolumen einschränken. Dies erfordert auch hier ein regelmäßiges Reinigen der Elektrode oder einen kompletten Austausch [153,154].

3) *Hoher ionischer Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode:*

Der Widerstand zwischen WE und RE wird durch den Abstand von der WE zur eigentlichen Elektrode innerhalb des Referenzelektrodengehäuses bestimmt (meist ein Metalldraht). Häufig wird dazu zwar die Fritte an der Spitze der RE nahe (einige Millimeter) an der WE platziert, allerdings kann die Distanz von Fritte zur eigentlichen Elektrode innerhalb des Referenzelektrodengehäuses je nach Bauform einige Zentimeter betragen. Wenngleich diese Distanz und der daraus resultierende Elektrolytwiderstand für wässrige Elektrolyte häufig vernachlässigbar ist, kann der Aufbau der RE daher meist nicht unmittelbar auf nicht-wässrige Elektrolyte übertragen werden [153].

4) *Nur bedingt mögliche Miniaturisierung der Referenzelektrode:*

Die Elektrolytvolumina von kommerziellen wässrigen RE (ca. 1 bis 20 mL) sind z.T. mehr als zwei Größenordnungen größer als die meisten elektrochemischen Zellen für ILs selbst (üblicherweise ca. 0,1 bis 1 mL) [157]. Um dieses Missverhältnis auszugleichen und um Punkt 3) entgegenzuwirken, ist prinzipiell eine Miniaturisierung der RE von Vorteil. Dies ist allerdings limitiert, da bei einem kleinen Elektrodendurchmesser bereits geringe Mengen von gelösten Partikeln (wie zum Beispiel Ag-Nanopartikel aus Punkt 2) zu einer Blockierung der Fritte führen können. Gleichzeitig ist bei diesen miniaturisierten Elektroden der in Punkt 2 angesprochene regelmäßige Elektrolytaustausch und die Elektrodenreinigung deutlich erschwert [153].

Aus den oben genannten Limitierungen haben sich in ILs sogenannte quasi-Referenzelektroden neben den internen Referenzen (wie Ferrocen, vgl. Kapitel 2.7.2.2) durchgesetzt [6]. Letztere können in manchen Fällen zur zu untersuchenden Elektrolyt-Lösung hinzugegeben werden und liefern etwa bei einer CV-Messung so ein Referenzsignal mit bekanntem Mittelpunktpotential zusätzlich zu den Signalen der Elektrolyt-Lösung. Relativ hierzu können dann die Potentiallagen anderer Redoxübergänge im CV angegeben werden. Dabei ist notwendig, dass die eigentliche Lösung bzw. darin gelöste Stoffe erstens nicht mit der internen Referenz reagieren und zweitens die Potentiale der zu untersuchenden Redoxübergänge nicht mit der Potentiallage der internen Referenz überlappen. Wenngleich theoretisch möglich, ist daher die Anwendung einer internen Referenz auf wenige Fälle limitiert [157].

Weiter verbreitet sind quasi-Referenzelektroden (qREs, engl. *quasi reference electrodes*) [6,157]. Hierbei wird meist ein Metalldraht verwendet, der anstelle einer aus thermodynamischer Sicht korrekten RE in den Elektrolyten eingetaucht wird. In ILs wird hierfür typischerweise ein Silber- bzw. Platindraht (Ag-qRE bzw. Pt-qRE) verwendet. Die Verwendung solcher qREs führt in der Anwendung in einer IL zur Verbesserung der oben genannten Limitierungen 1), 3) und 4). Das Hauptproblem einer qREs ist allerdings deren Potentialstabilität [6].

Das Referenzpotential der Draht-qRE stellt sich dabei aufgrund der Anwesenheit von Oberflächenspezies auf dem Draht (üblicherweise Oxide o.Ä.) in Kontakt zur IL ein [157]. Allerdings ist das potentialbestimmende Redoxpaar und dessen Konzentration praktisch nicht bestimmbar und kann sich in Kontakt mit der IL aufgrund von Nebenreaktionen mit gelösten und/oder elektrochemisch an der WE gebildeten Spezies ändern [158]. Dieser Punkt wird aus laborpraktischen Gründen häufig vernachlässigt und ohne strengen Beweis eine Potentialstabilität angenommen („If one is not too critical, many metal electrodes show relatively stable potentials in various electrolyte solutions“, James Butler [6]). Dies ist allerdings gerade bei elektrosynthetischen Experimenten in ILs, bei denen Spezies gebildet oder abgeschieden werden, häufig nicht gegeben [6].

Wenn solche redoxaktiven Spezies mit der Drahtoberfläche reagieren, ändert sich die Zusammensetzung der potentialbestimmenden, teilweise oxidierten Drahtoberfläche [158]. Die theoretische Potentialänderung  $\Delta E_{\text{theo}}$  ist dabei proportional zu der Ladungsmenge  $q_{\text{NR}}$ , die aufgrund von Nebenreaktionen mit der Drahtoberfläche fließt, und antiproportional zur Kapazität der Elektrodenoberfläche  $C$  [159]:

$$\Delta E_{\text{theo}} = q_{\text{NR}}/C \quad (28)$$

Wenngleich Nebenreaktionen nur bedingt verhindert werden können, ist eine Erhöhung der Oberflächenkapazität durch eine größere Elektrodenoberfläche eine alternative Möglichkeit zur Verringerung der Potentialänderung. Nach diesem Ansatz haben Ruch *et al.* in 2009 für nicht-wässrige Elektrolytlösungen ein qRE-Material auf der Basis von Aktivkohle vorgestellt (ACRM, engl. *activated carbon-based quasi-reference electrode material*) [159]. Die spezifische Oberfläche der porösen Aktivkohle ist dabei um mehrere Größenordnungen größer als die eines Metalldrahts. Daher vergrößert sich bei der Verwendung von Aktivkohle so der Nenner in Gleichung 28 um diesen Faktor. Gleichzeitig sinkt die Potentialänderung um diesen Faktor und stabilisiert so das Potential dieser Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektrode (AC-qRE).

2012 wurde dieses Konzept auch erstmalig auf ILs übertragen [160]. Dabei zeigte die AC-qRE über einen längeren Zeitraum ein deutlich stabileres Referenzpotential mit einer Abweichung von  $\Delta E_{\text{AC}} \approx 10 \text{ mV}/40 \text{ h}$  als die Pt-qRE mit  $\Delta E_{\text{Pt}} \approx 200 \text{ mV}/10 \text{ h}$  in einem kürzeren Zeitraum [160]. Trotz dieser Eigenschaften wurde dieses Referenzkonzept in ILs, nach Kenntnis des Autors dieser Dissertation, bis heute nicht mehr aufgegriffen.

### 3 EXPERIMENTALTEIL

Alle experimentellen Arbeiten wurden in einer Handschuhbox LabMaster SP (MBraun) mit Argonatmosphäre und Restsauerstoff- und Restwasser-Dauerwerten von  $< 0,1$  ppmv (der Nachweisgrenze der verbauten Sensoren) durchgeführt. Die Ausnahme hiervon stellen die Messungen mit Variation des Sauerstoffgehalts dar. In diesem Fall wurde auf einen Glovebag (Handschuhbeutel) zurückgegriffen: eine kleine mobile Handschuhbox befüllt mit einer Argonatmosphäre. Die in der Glovebox hergestellten Proben wurden für diesen Fall über ein Transfermodul unter Argonatmosphäre in den Handschuhbeutel transferiert.

#### 3.1 Verwendete Chemikalien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die drei folgenden ionische Flüssigkeiten verwendet:

- [Pyr13][TFSI] (1-Methyl-1-Propyl-Pyrrolodinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid),
- [Pyr14][TFSI] (1-Butyl-1-Methyl-Pyrrolodinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid) und
- [Im12][TFSI] (1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid).

Alle ILs wurden von Iolitec in einer Reinheit von 99 % bezogen und unter der Handschuhbox-Schutzatmosphäre für mindestens 7 Tage über Molekularsieb mit einer Porengröße von 3 Å getrocknet. Anschließend wurde mittels Karl-Fischer-Titration der Restgehalt von Wasser in der IL bestimmt (für weitere Infos zur Karl-Fischer-Titration siehe Kapitel 3.4). In allen Fällen lag der Wassergehalt unter der Nachweisgrenze der Methode von  $< 10$  ppmw (bei 5 g eingewogener Gesamtmasse). Alternativ wurde eine Trocknung unter dynamischem Vakuum ( $p < 1$  mbar) und erhöhter Temperatur (80 °C) getestet. Dies führte allerdings zu einer Verfärbung der IL, was auf eingeschleppte Verunreinigungen hindeutete, wie beispielsweise Dämpfe des Vakuumpumpenöls (zu Verfärbung einer IL siehe auch Abschnitt 2.3.6). Daher wurde diese Methode nicht weiterverwendet und die Trocknung mittels Molekularsieb für alle ILs verwendet. Bei den Messungen mit gezielt eingestelltem Wassergehalt wurde zu der IL vollentsalztes Wasser gegeben.

Silber bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Ag[TFSI]) wurde von Solvionic mit einer Reinheit von 99,5 % und einer spezifizierten Restfeuchte  $< 20$  ppmw bezogen. Zusätzlich wurde das Salz vor der ersten Verwendung für 48 h bei 100 °C in einem Kugelrohrföfen (Büchi) unter dynamischem Vakuum ( $p < 1$  mbar) getrocknet. Da gelöstes Ag[TFSI] in der IL wasserkatalysiert unter anderem zu Silbernanopartikeln disproportioniert [133] (siehe hierzu auch Abschnitt 2.6.1), wurde die Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösung immer erst unmittelbar vor der elektrochemischen Messung angesetzt.

Für die Gasexperimente wurde Sauerstoff von Praxair (seit Dez. 2018 „Nippon Gases“) mit einer Reinheit von 99,999 % verwendet. Dieser wurde zur zusätzlichen Trocknung durch eine Hydrosorb-Trocknungskartusche (Air Liquide) geleitet, die eine Endfeuchte von  $< 20$  ppbv gewährleistet.

Als Leitfähigkeitsstandard wurde ein Kaliumchlorid-Leitfähigkeitsstandard von Hamilton verwendet. Diese Lösung verfügt über eine temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit  $\sigma(T)$

mit einem spezifizierten relativen Fehler  $\Delta\sigma/\sigma < 1\%$ . In Tabelle 9 sind die vom Hersteller angegebenen temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeiten dargestellt.

Tabelle 9: Spezifische Leitfähigkeiten  $\sigma$  der verwendeten KCl-Standardlösung bei unterschiedlichen Temperaturen  $T$ .

| $T / ^\circ\text{C}$ | $\sigma / \text{mS/cm}$ |
|----------------------|-------------------------|
| 10                   | 8,68                    |
| 15                   | 10,33                   |
| 20                   | 12,17                   |
| 25                   | 14,13                   |
| 30                   | 16,26                   |
| 35                   | 18,51                   |
| 40                   | 20,88                   |
| 45                   | 23,36                   |
| 50                   | 25,94                   |

### 3.2 Elektrochemische Zellsysteme und Elektrodenmaterialien

Für die elektrochemischen Experimente wurden Zellsysteme aus unterschiedlichem Zellmaterial verwendet. Das Wort „Zellmaterial“ wird in dieser Arbeit für das Material der eigentlichen Elektrolytkammer verwendet, also das Material, welches tatsächlich im Kontakt zum Elektrolyten steht. Darüber hinaus wird zwischen Zellen mit einem Zwei- und Drei-Elektroden-Aufbau unterschieden (vgl. auch Kapitel 2.7.1).

Alle Zellen wurden nach der Verwendung mit Isopropanol und Aceton gereinigt. Die verwendeten Glaskohlenstoffelektroden (engl. *glassy carbon*, GC) wurden nach jeder Reinigung jeweils für eine Minute mit Aluminiumoxidpaste poliert (0,05  $\mu\text{m}$  Partikeldurchmesser) und anschließend gründlich mit dest. Wasser abgespült. Alle Teile wurden für mindestens 48 h bei 60  $^\circ\text{C}$  in einem Vakuumtrockenschrank mit Drehschieberpumpe bei einem Druck  $< 1\text{ mbar}$  getrocknet.

#### 3.2.1 Verwendete elektrochemische Messzellen

##### 3.2.1.1 Zwei-Elektroden-Messzelle mit Elektrolytkammer aus Platin

Für die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeiten wurde eine „TSC1600“-Messzelle (rhd Instruments) mit Zwei-Elektroden-Aufbau verwendet (siehe Abbildung 17). Hierbei fungierte ein Platintiegel mit einem Volumen von 1,6 mL als Elektrolytkammer und CE gleichzeitig. Im Zelldeckel waren als Arbeitselektrode vier redundante Platindrähte in Glas eingefasst, deren Spitzen aus dem Glas herausragten, wobei jeder Draht einen Durchmesser von 250  $\mu\text{m}$  besaß. Bei den eigentlichen elektrochemischen Messungen wurde jeweils nur einer der Drähte kontaktiert.

Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten wurde die Zelle auf einem „Microcell HC“ Zellständer (rhd Instruments) kontaktiert. Dieser erlaubte die Temperierung der

Messzelle über ein Peltierelement im Bereich von  $-40,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+100,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Dieser Zelltyp wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Messung der in Kapitel 4.1.2 präsentierten elektrochemischen Eigenschaften von [Pyr13][TFSI] verwendet.

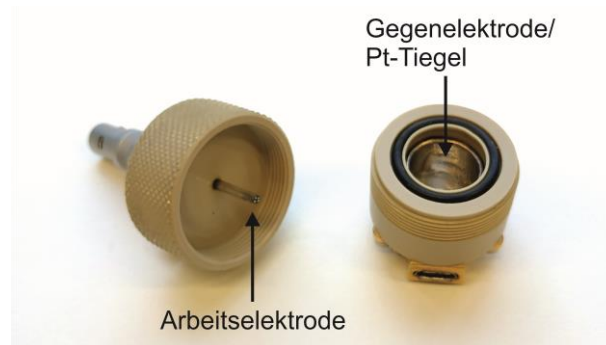


Abbildung 17: Fotografische Aufnahme der Zwei-Elektroden-Messzelle.

### 3.2.1.2 Drei-Elektroden-Messzelle mit Elektrolytkammer aus PEEK

Weiterhin wurde eine „TSC surface“-Messzelle (rhd Instruments) mit Drei-Elektroden-Aufbau verwendet (siehe Abbildung 18). Bei diesem Zellaufbau befand sich im Zelldeckel eine Glaskohlenstoff-WE mit einem Durchmesser der aktiven Fläche von  $0,3\text{ cm}$  ( $A = 0,0707\text{ cm}^2$ ). Die eigentliche Elektrolytkammer, die in Kontakt zum Elektrolyten stand, bestand aus Polyetheretherketon (PEEK). In den Korpus waren seitliche Durchführungen für verschiedene Anwendungen eingebracht, die im Rahmen dieser Arbeit für die Vertiefungs-REs verwendet wurden (siehe Abschnitt 3.2.2). An der Unterseite der Zelle konnte eine CE aus beliebigem Material eingeklemmt werden. In dieser Arbeit wurde je nach Messung Glaskohlenstoff oder Platin verwendet.

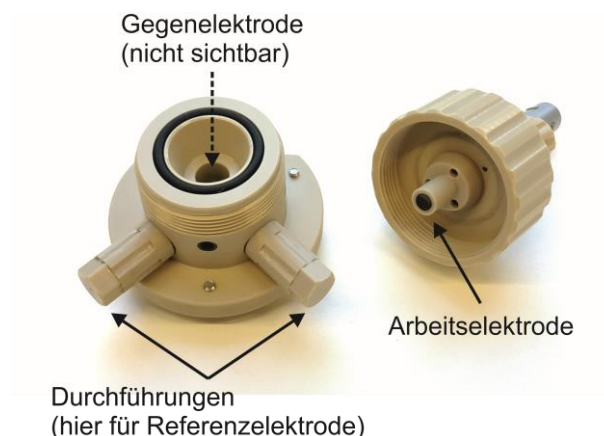


Abbildung 18: Fotografische Aufnahme der Drei-Elektroden-Messzelle.

Im Deckel befanden sich zusätzlich zwei verschließbare Öffnungen, durch die jeweils eine Kapillare für den Gaseinlass und -auslass eingeführt werden konnten. Die Einlasskapillare wurde über einen Adapter mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Sauerstoffquelle verbunden.

Diese Zelle wird in dieser Arbeit als „Zelle mit PEEK-Korpus“ bezeichnet. Analog zu der Zwei-Elektroden-Zelle in 3.2.1.1 konnte auch diese Zelle mittels „Microcell HC“ Zellständer temperiert werden. Sie wurde nur für die Messungen für Kapitel 4.4 verwendet, in dem der Einfluss des Zellmaterials auf elektrochemische Messungen untersucht wurde.

### 3.2.1.3 Drei-Elektroden-Messzellen mit Elektrolytkammer aus Glas

Als alternative Drei-Elektroden-Zelle wurde eine „VC-4 Voltammetry cell“ von ALS Japan verwendet. Diese bestand aus dem eigentlichen Glaskorpus, in den der Elektrolyt eingefüllt wurde und wird in dieser Arbeit folglich als „Zelle mit Glaskorpus“ bezeichnet. Weiterhin gehörten zu dieser Zelle zwei Stabelektroden (WE und RE) und eine Draht-CE sowie ein PTFE-Deckel mit Durchführungen für die Elektroden (siehe Abbildung 19b). Mit diesem Zelltyp wurden alle in den Kapiteln 4.1.3 bis 4.7 gezeigten elektrochemischen Messungen durchgeführt. Darüber hinaus werden dieser Zellen aus Glas in Kapitel 4.4 mit den Zellen aus PEEK verglichen.

Im Deckel befanden sich weiterhin zwei verschließbare Öffnungen, durch diese jeweils eine Kapillare für den Gaseinlass und -auslass eingeführt werden konnte. Die Einlasskapillare wurde über einen Adapter mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Sauerstoffquelle verbunden.

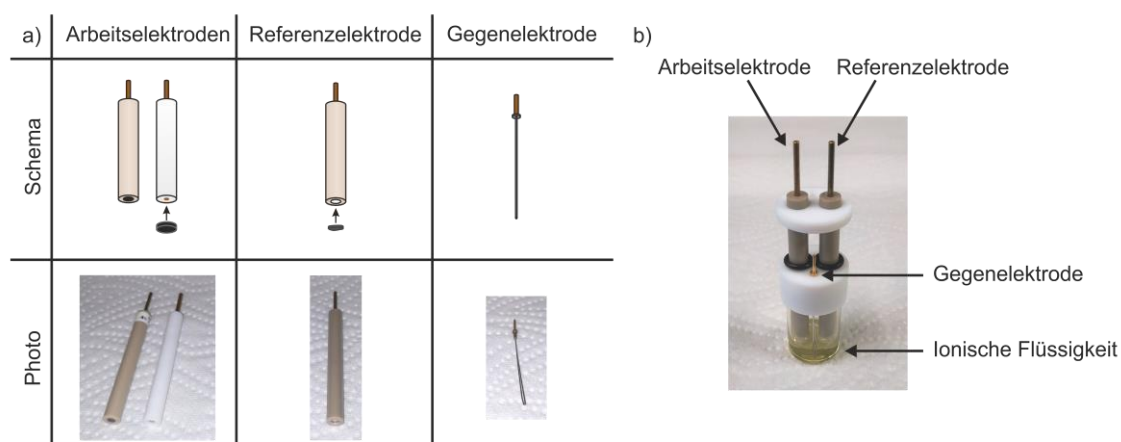


Abbildung 19: a) Schemata und fotografische Aufnahme der beiden verwendeten Arbeitselektroden, der Vertiefungs-Referenzelektrode sowie der Platin-Gegenelektrode. b) Zusammengebaute Zelle.

Die Arbeitselektroden (ALS „2012 GCE“) bestanden aus einem länglichen PEEK-Stab mit eingebettetem Glaskohlenstoff. Der GC stellt das eigentliche Elektrodenmaterial dar und war elektrisch leitend mit einem Messing-Kontakt an der anderen Seite der Elektrode verbunden (Abbildung 19a, linke Arbeitselektrode). Der Durchmesser der aktiven Fläche der GC-WE betrug 0,3 cm ( $A = 0,0707 \text{ cm}^2$ ) und die Länge der Elektrode 7 cm incl. Kontakt.

Aufgrund dieser Länge war es schwierig an der Elektrodenfläche der WEs analytische ex-situ-Messungen durchzuführen. Daher wurde dieser WE-Typ für die eigentlichen elektrochemischen Messungen verwendet, nicht aber für Messungen mit anschließender Oberflächenanalytik. Für

diese Experimente wurden von der feinmechanischen Werkstatt des Fachgebiets Chemie (JLU Gießen) spezielle WEs gebaut, an denen eine GC-Scheibe befestigt werden konnte (Abbildung 19a, rechte Arbeitselektrode). Die Maße dieser Elektroden entsprachen den ALS-Stabelektroden, als Material wurde aus Herstellungsgründen Polytetrafluorethylen (PTFE) gewählt. Auch hier war ein elektrisch leitfähiger Messingstab eingebettet, der über einen Tropfen Leitsilber auf der Rückseite der GC-Scheibe kontaktiert wurde. Mit einem Polyolefin-Schrumpfschlauch wurde die GC-Elektrode in dieser Position fixiert. Nach der eigentlichen elektrochemischen Messung bzw. Deposition konnte die GC-Scheibenelektrode vom Stab entfernt und ex-situ analysiert werden. Auf diese Weise konnte für jede oberflächenanalytische Messung auf eine neue GC-Elektrode zurückgegriffen werden.

Als CE wurde eine Platindraht-Elektrode von ALS („2222 Pt CE“) verwendet (Abbildung 19a, „Gegenelektrode“).

Die in dieser Arbeit für diesen Zelltyp verwendeten REs werden im folgenden Abschnitt 3.2.2 erläutert.

### 3.2.2 Quasi-Referenzelektrodenmaterial auf Aktivkohlebasis

Als Referenzelektrode wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aktivkohle-basiertes quasi-Referenzelektroden-Material (ACRM) verwendet (vgl. Kap. 2.7.2.3).

Das ACRM wurde am Leibniz-Institut für neue Materialien, Saarbrücken, in der Forschungsgruppe von Prof. Volker Presser mithilfe von Dr. Nicolas Jäckel hergestellt. Die Herstellung erfolgte dabei nach dem Protokoll von Lee *et al.* [161]: Ethanol wurde im Überschuss mit YB-80 Aktivkohlepulver (Kuraray, Japan) und PTFE-Pulver gemischt. Das Massenverhältnis von Aktivkohle zu PTFE betrug dabei 95:5. Die Mischung wurde so lange geknetet, bis sich ein Material mit der Konsistenz von Spielknete ergab. Dieses wurde anschließend in etwa 10 cm auf 5 cm große Stücke mit einer Stärke von ca. 1 mm ausgerollt (Abbildung 20a). Anschließend wurde das ACRM für 24 h bei 120 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet sowie zuletzt in die Handschuhbox transferiert und dort unter Schutzgas gelagert.

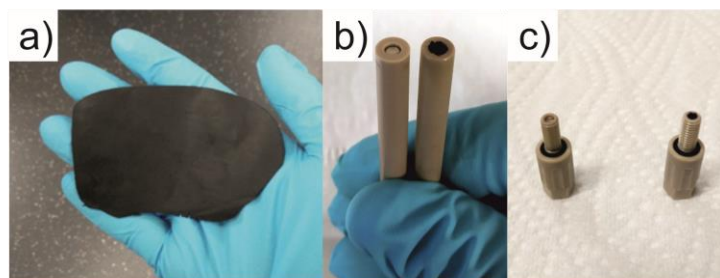


Abbildung 20: a) Fotografie eines ausgerollten Stücks des Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektroden-Materials (ACRM), b) der Vertiefungs-Elektroden für die ALS-Zelle und c) der Vertiefungs-Elektroden für die rhd-Zelle. b) und c) sind jeweils einmal ohne ACRM (links) und einmal präpariert mit ACRM (rechts) dargestellt.

Die Oberfläche des ACRM wurde mittels Stickstoff-Physisorption und Auswertung der Daten nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) zu ca.  $A = 1100 \text{ m}^2/\text{g}$  in Zusammenarbeit mit der AG

Smarsly, Physikalisch-Chemisches Institut, JLU Gießen bestimmt. Vor der Messung wurde die Probe dazu bei 100 °C für 20 h ausgeheizt um Restadsorbate zu entfernen. Für die eigentliche BET-N<sub>2</sub>-Physisorption wurde ein „Quadratorb Evo“ (Quantachrome Instruments) bei 77 K (Siedetemperatur von Stickstoff) verwendet.

Für die elektrochemischen Messungen mit ACRM wurden Vertiefungs-Elektroden (engl. *cavity electrodes*) verwendet. Im Fall der Glaszelle wurden Stabelektroden von ALS („2210 CPE“) mit denselben Maßen wie die der WE verwendet. Im Unterschied zur der WE befand sich bei der Referenz allerdings kein Glaskohlenstoff in den PEEK-Mantel eingebettet, sondern eine Vertiefung mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Tiefe von 1 mm (Abbildung 19a und b, „Referenzelektrode“). In diese Vertiefung konnte ein Stück des knetartigen ACRM hineingepresst werden (Abbildung 20b). Die analog für die PEEK-Zelle verwendete Elektrode ist in Abbildung 20c) dargestellt.

### 3.3 Bestimmung der Löslichkeit (Henrykonstante) und des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI]

Für die Bestimmung der Henrykonstante von Sauerstoff in der IL ( $H^{cp}(\text{O}_2)$ ) wurde ein Aufbau basierend auf den Arbeiten von Hartmann *et al.* und Bergner *et al.* verwendet [107,162]. Die Messung wurde nach dem Prozedere von Schürmann *et al.* durchgeführt und ausgewertet [106].

Hierzu wurde ein 5 mL-Glaskolben mit ca. 1 mL [Pyr13][TFSI] befüllt, ein Magnetrührfisch hinzugegeben und der Kolben mit einem der Anschlüsse eines Edelstahl-Kreuzstücks (Swagelok) verbunden (siehe Abbildung 21). An den verbleibenden drei Anschlüssen des Kreuzstücks wurde jeweils ein Drucksensor (Druckbereich 1200 mbar bis 0,1  $\mu\text{bar}$ , Omega PAA33X-V-1), eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum Duo 3) sowie eine gemeinsame Gasquelle (Sauerstoff- und Argon; beide Gase von Praxair, jeweils Reinheit 5.0) angeschlossen. Der Glaskolben, die Pumpe und der Sauerstoff konnten dabei jeweils über ein Kugelventil (Swagelok; grüne Ventile in Abbildung 21) von dem Kreuzstück gasdicht abgetrennt werden.

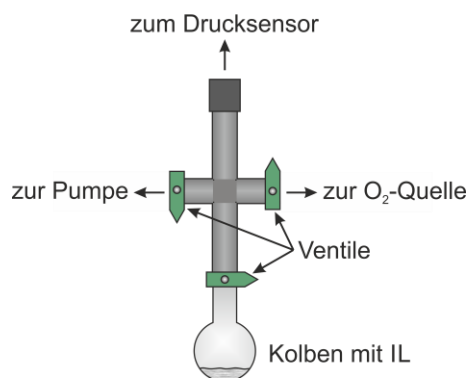


Abbildung 21: Schema des Druckaufbaus zur Bestimmung der  $\text{O}_2$ -Löslichkeit in einer IL.

Zunächst wurde der Kolben für mindestens 1 h evakuiert, bis sich ein Basisdruck von ca. 3 mbar einstellte. Dieser ergab sich aus der verbleibenden Leckrate der einzelnen Verbindungen am Edelstahl-Kreuzstück. Nun wurde in vier Schritten erstens der Druck im Kreuzstück durch die Zugabe von Sauerstoff um ca. 150 mbar erhöht, zweitens das Ventil zum Kolben geöffnet, drittens der Rührfisch gestartet und viertens gewartet, bis der gemessene Druck auf ein lokales Minimum abgefallen ist (siehe Abbildung 22). Aus der Druckdifferenz  $\Delta p_T$  zwischen dem Druck beim Öffnen des Ventils und dem sich einstellenden Drucks kann, bei bekanntem Volumen des Aufbaus und bekanntem IL-Volumen, die in der IL gelöste Stoffmenge an Sauerstoff errechnet werden. Der beschriebene Ablauf wurde für jede gemessene IL drei Mal durchgeführt und die drei Einzelwerte anschließend gemittelt sowie deren mittlere Abweichung bestimmt.

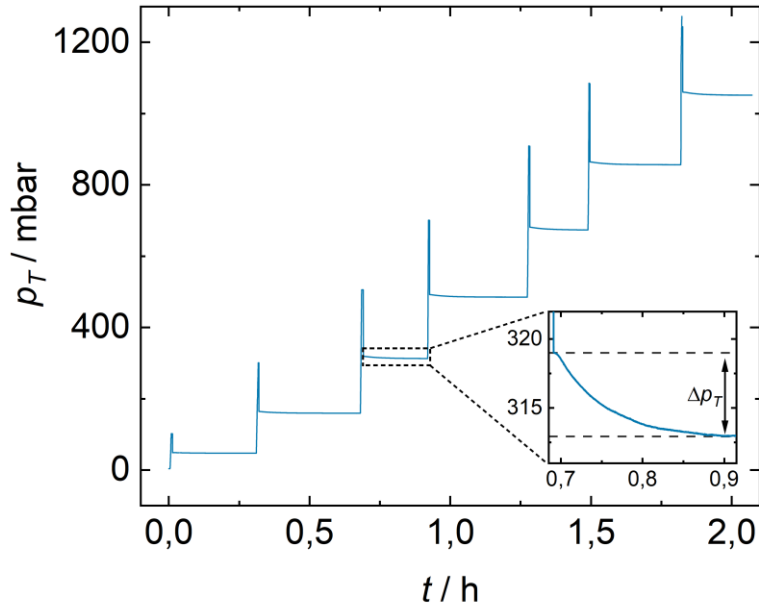


Abbildung 22: Exemplarische Auftragung einer Druckmessung als Funktion der Zeit. Bei jedem Drucksprung wurde ein höherer O<sub>2</sub>-Druck in die Messzelle mit [Pyr13][TFSI] gegeben. Nach dem anfänglichen Druckmaximum wurde der Druckabfall  $\Delta p_T$  aufgrund der Lösung von Sauerstoff in der IL bestimmt (siehe Vergrößerung).

Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff  $D$  wurde mit dem Diffusionsaufbau nach Schürmann *et al.* bestimmt [106]. In die Zelle wurde hierfür 1 mL der jeweiligen IL gegeben und die Zelle anschließend für mindestens 1 h unter dynamischem Vakuum ( $p < 1$  mbar) evakuiert. Anschließend wurde das Ventil zur Pumpe geschlossen und das angeflanschte Gasreservoir mit Sauerstoff ( $p = 1200$  mbar) gefüllt. Dieses Reservoir wurde dann zur IL hin geöffnet und der Druck im System über 24 h aufgezeichnet. Der erhaltene Kurve wurde mit Origin 2018b (OriginLab) nach Gleichung 29 angefitet, in der bis auf  $D$  alle Größen bekannt sind.

$$\ln\left(\frac{p(t)}{p_0}\right) = \frac{8RTV_{IL}\rho_{IL}}{\pi^2 V_{cell} MH_{O_2}^{px}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) - 1 \right\} \quad (29)$$

Für weitere Informationen bezüglich des Verfahrens zur Bestimmung des Volumens von Aufbau/Kolben sowie das exakte mathematische Vorgehen bei der Errechnung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten sei an dieser Stelle auf die Originalpublikation von Schürmann *et al.* [106] verwiesen.

### 3.4 Bestimmung des Wassergehalts mittels Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt aller verwendeten ILs wurde mittels coulometrischer Karl-Fischer-Titration bestimmt. Hierzu wurde ein Coulometer („831 KF“, Metrohm) mit Generatorelektrode ohne Diaphragma verwendet. Bei einer bekannten Probenmasse ( $m_{\text{Probe}} = m_{\text{Lösungsmittel}} + m_{\text{Wasser}}$ ) errechnet das Gerät die absolute Masse an Wasser ( $m_{\text{Wasser}}$ ) in der Probe aus der coulometrisch geflossenen Ladung. Für weitere Hintergründe sei an dieser Stelle auf das Standardwerk „Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration“ von Bruttel und Schlink verwiesen [163].

Der Wassergehalt, auch als Massenverhältnis  $w$  bezeichnet, ist wie folgt definiert:

$$w = m_{\text{Wasser}} / m_{\text{Probe}} = m_{\text{Wasser}} / (m_{\text{Lösungsmittel}} + m_{\text{Wasser}}) \quad (30)$$

Die Angabe von kleinen Wassergehalten erfolgt dabei meist in Massen-ppm (ppmw):

$$\text{ppmw} = \mu\text{g/g} = 10^{-6} \text{ g/g} \quad (31)$$

Um einen Vergleich mit anderen gelösten Stoffen zu vereinfachen, die üblicherweise in molaren Konzentrationen angegeben werden, kann eine Umrechnung des Wassergehalts  $w$  in ppmw in eine Konzentration  $c$  mit der Einheit mol/L hilfreich sein. Dies ist über Gleichung 32 möglich unter Zuhilfenahme der Dichte der Probe (IL mit Wasser)  $\rho_{\text{Probe}}$  und der molaren Masse von Wasser ( $M_{\text{Wasser}} = 18 \text{ g/mol}$ ):

$$c(\text{H}_2\text{O in IL}) = w \cdot 10^{-6} \cdot \rho_{\text{Probe}} / M_{\text{Wasser}} \quad (32)$$

Bei hydrophoben ILs liegt der Sättigungswassergehalt im Bereich von einigen Gewichtsprozent (bzw. einigen 10.000 ppmw). Nach Andanson *et al.* [69] ändert sich in auch diesem Bereich die Dichte nur um maximal 1 %. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit näherungsweise angenommen, dass die Dichte der Probe (IL mit Wasser)  $\rho_{\text{Probe}}$  etwa gleich der Dichte der reinen IL  $\rho_{\text{IL}}$  ist:

$$\rho_{\text{Probe}} \approx \rho_{\text{IL}} \quad (33)$$

Demnach vereinfacht sich Gleichung 32 zu

$$c(\text{H}_2\text{O in IL}) = w \cdot 10^{-6} \cdot \rho_{\text{IL}} / M_{\text{Wasser}} \quad (34)$$

Im Fall von [Pyr13][TFSI] ergibt sich mit der Dichte dieser IL und der molaren Masse von Wasser (vgl. Tabelle 2):

$$c(\text{H}_2\text{O in IL}) = w \cdot 10^{-6} \cdot 80,5 \text{ mol/L} \quad (35)$$

Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit wurde 1,5 mL der IL mit 1,5 mL VE-Wasser in einem Schnappdeckelglas gemischt. Aufgrund der Mischungslücke von hydrophoben ILs mit Wasser bilden sich nach kurzer Zeit zwei optisch unterscheidbare Phasen aus. Da die IL über eine höhere Dichte als Wasser verfügt, handelt es sich bei der unteren der beiden Phasen um die IL. Um die IL vollständig mit Wasser zu sättigen, wurde diese Mischung für 48 h equilibriert. Anschließend konnte mit einer Spritze ein Aliquot der nun mit Wasser gesättigten IL von 1 mL entnommen

werden. Der Wassergehalt der so entnommenen Probe wurde schließlich mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt.

### 3.4.1 Variable Nachweisgrenze der coulometrischen Karl-Fischer-Titration

Die untere Nachweisgrenze des verwendeten Geräts lag bei mindestens 50 µg Absolutmasse an Wasser in der Probe. Bei der Karl-Fischer-Titration als Methode gilt, dass es nicht möglich ist eine pauschale Nachweisgrenze in ppmw anzugeben. Je nach eingewogener Gesamtmasse der Probe ergibt sich eine andere untere Nachweisgrenze (siehe).

In Abbildung 23 ist exemplarisch eine Probeneinwaage von 5 g dargestellt. Da für ein belastbares Ergebnis mindestens 50 µg Wasser in der Probe notwendig sind, ist es für diese Einwaage möglich die Nachweisgrenze als < 10 ppmw anzugeben. Dabei muss beachtet werden, dass das Gerät (auch bei Wassermassen unter der Nachweisgrenze von 50 µg) Wassergehalte ohne Plausibilitätsprüfung ausgibt. Diese sind nicht zwingend reliabel, was vom Experimentator zu prüfen ist. Bei sehr trockenen Proben müssen folglich größere Massen an Probe hinzugegeben werden um belastbare Werte zu erhalten, was allerdings gerade im Fall von vergleichsweise teuren ILs nicht immer praktikabel ist. Daher wurde in dieser Arbeit für sehr trockene ILs eine Probenmasse von maximal 5 g (wie in Abbildung 23 dargestellt) gewählt, was einer unteren Nachweisgrenze von 10 ppmw entspricht.

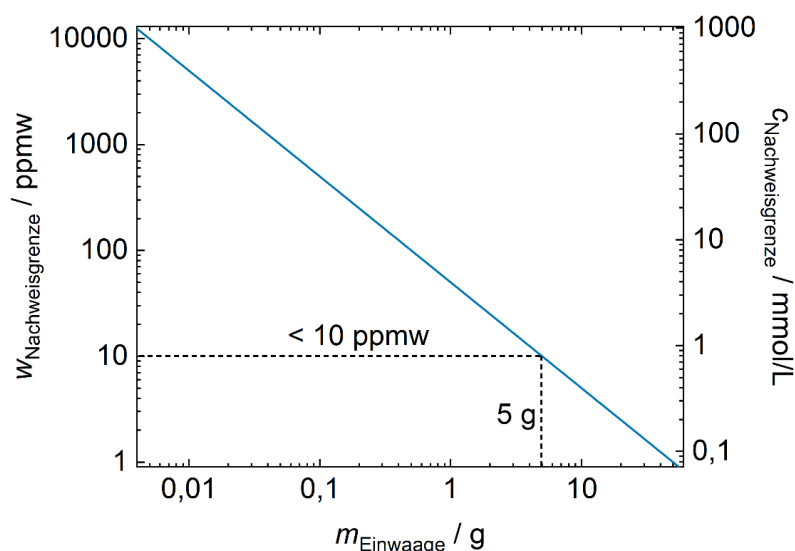


Abbildung 23: Doppelt-logarithmische Auftragung der Nachweisgrenze des Wassergehalts  $w$  in ppmw bzw. der Wasserkonzentration  $c$  in mmol/L gegen die Einwaage  $m$  der untersuchten Probe. Exemplarisch ist eine Probeneinwaage von 5 g eingetragen.

### 3.5 Elektrochemische Experimente

Alle elektrochemischen Experimente wurden mit einem Biologic Potentiostaten/Galvanostaten SP300 (im Folgenden mit „SP300“ bezeichnet) oder einem Biologic Potentiostaten/Galvanostaten SP150 (als „SP150“ bezeichnet) durchgeführt. Als Mess- und Auswertesoftware wurde EC-Lab (proprietäre Software der Firma Biologic) in den Versionen von 11.12 bis 11.30 (je nach Datum der Messung) verwendet.

Für alle im Folgenden angesprochenen Methoden gilt die Konvention, dass einer elektrochemischen Oxidation ein positiver Strom und einer Reduktion ein negativer Strom zugeordnet wird.

#### 3.5.1 *iR*-Kompensierung

Werden in elektrochemischen Experimenten Lösungsmittel bzw. Elektrolyte mit einem hinreichend großen Eigenwiderstand  $R$  verwendet, kann dieser Widerstand bei Stromfluss  $i$  durch die Zelle zu einem nicht-vernachlässigbaren Spannungsabfall  $iR$  (auch *iR*-Drop genannt) zwischen den Elektroden führen. Damit trotzdem die gewünschte Potentialdifferenz zwischen WE und CE anliegt, muss idealerweise das von außen angelegte Potential um exakt diesen Potentialabfall  $iR$  korrigiert bzw. erhöht werden. In der Praxis ist jedoch eine hundertprozentige Kompensierung dieses Spannungsabfalls nicht möglich, da dies zu Stromoszillationen im Potentiostaten führt [164].

In den elektrochemischen Messungen wurde hierfür eine 85 %-ige Kompensierung ausgewählt. Hierbei wird der Elektrolytwiderstand  $R$  bei Anlegen einer Wechselfrequenz mit einer Frequenz von 100 kHz vor den eigentlichen elektrochemischen Messungen bestimmt und das anschließend angelegte Potential zusätzlich um 85 % des resultierenden *iR*-Drops überhöht.

#### 3.5.2 Elektrochemisches Stabilitätsfenster

Das elektrochemische Stabilitätsfenster  $EW$  wurde mittels LSV (engl. *linear sweep voltammetry*) bestimmt. Dabei wurde beginnend bei einem Startpotential das angelegte Potential in einer linearen Rampe bis zu einem oxidativen Stoppotential  $E_{\text{Ox,stop}}$  erhöht. Anschließend wurde wieder beginnend beim Startpotential das angelegte Potential bis zu einem reduktiven Stoppotential  $E_{\text{Red,stop}}$  erniedrigt. Die Stromantwort der elektrochemischen Zelle wurde dabei aufgezeichnet. Wird die oxidative bzw. reduktive Stabilitätsgrenze erreicht, steigt der Strom exponentiell an, da die Zersetzung des Lösungsmittels einsetzt. Dieser Anstieg wurde nach Mousavi *et al.* mit einer linearen Ausgleichsgeraden angepasst und der Schnittpunkt dieser Ausgleichsgeraden mit der x-Achse (bzw.  $j = 0 \text{ mA/cm}^2$ ) ermittelt [165]. So lässt sich jeweils ein oxidatives und ein reduktives Grenzpotential bestimmen. Die Differenz zwischen diesen beiden Grenzen ergibt das  $EW$  in Volt.

#### 3.5.3 Leitfähigkeitsmessungen

Für die Messung des Elektrolytwiderstands zwischen den Elektroden wurde die in Abschnitt 3.2.1.1 vorgestellte Zwei-Elektroden-Zelle verwendet.

### 3.5.3.1 Bestimmung der Zellkonstanten

Vor den eigentlichen Leitfähigkeitsmessungen der ILs wurde mithilfe eines KCl-Standardelektrolyten mit bekannten Leitfähigkeiten (vgl. hierzu auch Abschnitt 3.1) die temperaturabhängige Zellkonstante bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Hierzu wurde im Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C in Schritten von 5 °C der Widerstand des Standardelektrolyten mittels Impedanzspektroskopie ermittelt. Dabei wurden bei jeder Temperatur jeweils drei Impedanzspektren im Frequenzbereich von 1 kHz bis 1 MHz mit 10 Messpunkten pro Frequenzdekade und einer Spannungsamplitude von 10 mV aufgenommen. Bei jeder Einzelfrequenz wurden 15 Datenpunkte aufgezeichnet und von der Messsoftware gemittelt. Die so erhaltenen Impedanzspektren wurden nach Nazet *et al.* ausgewertet [166]. Dabei wird der Bereich der hohen Frequenzen im Nyquist-Plot (Auftragung des negativen Imaginärteils gegen den Realteil des komplexen Widerstands) linear angefüttet. Der Elektrolytwiderstand  $R_i$  ergibt sich dabei aus dem Schnittpunkt mit der Realteil-Achse (siehe Abbildung 24).

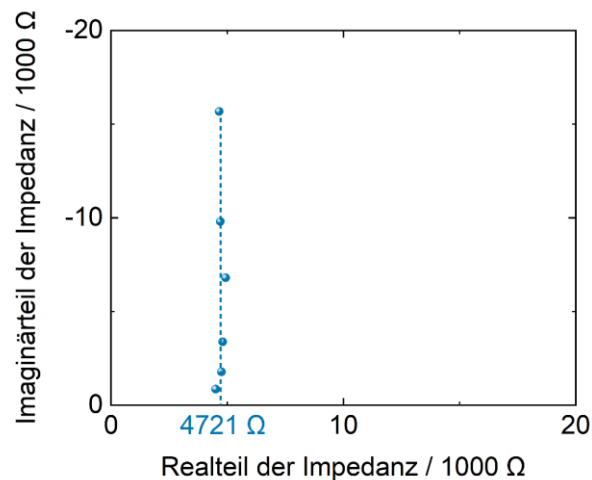


Abbildung 24: Exemplarische Nyquist-Auftragung zur Bestimmung des Elektrolytwiderstands  $R_i$ . Hierbei werden die gemessenen Datenpunkte linear angefüttet und der Schnittpunkt der Fitgeraden mit der Realteil-Achse ermittelt.

Da pro Temperaturstufe drei Impedanzspektren aufgenommen wurden, ergeben sich folglich auch drei Widerstände  $R_i$  des Leitfähigkeitsstandards. Diese wurden schließlich gemittelt zu  $\bar{R}$  und die Standardabweichung  $\Delta\bar{R}$  zwischen den Werten bestimmt. Die Multiplikation des Mittelwerts mit der bekannten Leitfähigkeit des Standardelektrolyten (Tabelle 9) ergab die Zellkonstante  $Z(T)$  für die jeweilige Temperatur.

Da die Zellkonstante in diesem Temperaturbereich proportional zur Temperatur verläuft, wurde im nächsten Schritt die verschiedenen  $Z(T)$  gegen die Temperatur in Kelvin aufgetragen, um anschließend mittels linearem Fit der Datenpunkte die Temperaturabhängigkeit der Zellkonstante  $Z_{\text{Fit}}(T)$  zu untersuchen.  $Z_{\text{Fit}}(T)$  kann im Weiteren für die eigentlichen Messungen der ILs verwendet werden, um die gemessenen Widerstände  $R$  in spezifische Leitfähigkeiten  $\sigma$  umzurechnen.

### 3.5.3.2 Bestimmung der ionischen Leitfähigkeiten

Die Impedanzspektren für die untersuchten ILs wurden mit denselben elektrochemischen Messparametern aufgenommen wie zur Bestimmung von  $Z$ , allerdings wurde der Temperaturbereich auf 15 °C bis 70 °C ausgeweitet. Die Auswertung erfolgte erneut nach Nazet *et al.* [166]. Auch hier wurden auf diese Weise drei IL-Widerstände  $R_{IL}$  pro Temperaturstufe erhalten, welche zu  $\bar{R}_{IL}$  gemittelt und deren Standardabweichung  $\Delta\bar{R}_{IL}$  bestimmt wurden. Durch Multiplikation von  $Z_{Fit}(T)$  mit  $1/\bar{R}_{IL}$  lässt sich die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  für die jeweilige Temperatur errechnen.

### 3.5.4 Cyclovoltammetrie

Bei der Cyclovoltammetrie wird ausgehend von einem Startpotential mit einer linearen Rampe das Potential über die Zeit bis zu einem vorgegebenen ersten Umkehrpotential erhöht/erniedrigt. Von hier wird das Vorzeichen der Rampe umgekehrt und das Potential bis zu einem zweiten Umkehrpotential linear verändert. Abschließend wird von diesem zweiten Grenzpotential wieder mit der ersten Rampe das Ausgangspotential angefahren, um einen Zyklus zu beenden. Über den gesamten Zyklus wird dabei vom Potentiostaten die Stromantwort des elektrochemischen Systems aufgezeichnet und ausgegeben. Einstellbare Parameter bei dieser Methode (mit in dieser Arbeit verwendeten Werten) sind:

- Das Ausgangspotential: Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zuvor gemessene Leerlaufspannung  $E_{oc}$  (engl. *open circuit potential*) des Systems verwendet.
- Die Messrichtung: Hierbei kann vom Ausgangspotential beginnend zuerst oxidiert (Auslenkung zu positiveren Potentialen) oder reduziert (Auslenkung zu negativeren Potentialen) werden. Alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen CVs wurden von der Leerlaufspannung aus in Reduktionsrichtung gestartet.
- Die Rampensteigung oder Vorschubgeschwindigkeit  $v$  (in mV/s): Hier wird nur der Betrag der Steigung angegeben, der während einer CV-Messung konstant ist, das Vorzeichen wird nach dem Erreichen des ersten Umkehrpotentials verändert. Es wurden Werte im Bereich zwischen 10 mV/s und 500 mV/s verwendet. Der Standardwert, wenn nicht anders angegeben, beträgt  $v = 20$  mV/s.
- Die Umkehrpotentiale oder Spannungsgrenzen: Diese geben den Spannungsbereich vor, in dem das CV gemessen wird. Dieser wurde so gewählt, dass möglichst viele mögliche Redoxreaktionen innerhalb dieses Bereichs aufgedeckt werden können, aber noch keine Zersetzung der IL stattfindet. Die beiden Umkehrpotentiale waren in dieser Arbeit  $-1,3$  V und  $1,2$  V vs. AC-qRE ( $\approx -1,5$  V und  $1,0$  V vs.  $Fc^+/Fc$ ).
- Die Zyklenzahl: Es können mehrere Zyklen mit derselben oder auch unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt werden, um beispielsweise die Langzeitstabilität zu untersuchen. Zwischen den Zyklen können Wartezeiten eingestellt werden.

Die gemessene Stromantwort wird üblicherweise gegen das angelegte Potential aufgetragen ( $i$ - $E$ -Diagramm). Da sich die angelegte Spannung über die Vorschubgeschwindigkeit linear mit der Zeit ändert, kann alternativ die Stromantwort auch gegen die Zeit ( $i$ - $t$ -Diagramm) aufgetragen werden. Dann ergibt sich aus der Integration über die  $i$ - $t$ -Kurve die während des Zyklus geflossene Ladungsmenge  $q$ .

Um Vergleiche zwischen Experimenten in verschiedenen elektrochemischen Zellen zu vereinfachen, kann alternativ der gemessene Strom  $i$  auf die Fläche  $A$  der WE normiert werden. So lässt sich bei konstantem  $A$  die elektrodenflächenunabhängige Stromdichte  $j$  (engl. *current density*) errechnen:

$$j = i / A \quad (36)$$

Findet in dem betrachteten Spannungsbereich die elektrochemische Oxidation oder Reduktion

einer Spezies statt, äußert sich diese in einem Maximum (engl. *peak*) der aufgenommenen Stromdichte  $j_p$  (engl. *peak current density*) aufgrund der an der WE freiwerdenden bzw. abgegriffenen Elektronen:



Ist die Geschwindigkeit des Elektronenübertrags in Gleichung 37 und die Nachdiffusion von Ox hinreichend schnell, so folgt eine reversible elektrochemische Redoxreaktion der Gleichung von Randles und Sevcik [167]:

$$j_p = 0,4463 \cdot c \cdot (z^3 \cdot F^3 \cdot D \cdot v / (R \cdot T))^{1/2} \quad (38)$$

Hierbei ist  $j_p$  in einem CV- oder LSV-Experiment proportional zu der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  mit der Konzentration  $c$  des Redox-Edukts, der Anzahl der übertragenen Elektroden  $z$ , der Faradaykonstanten  $F$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  des Redox-Edukts.

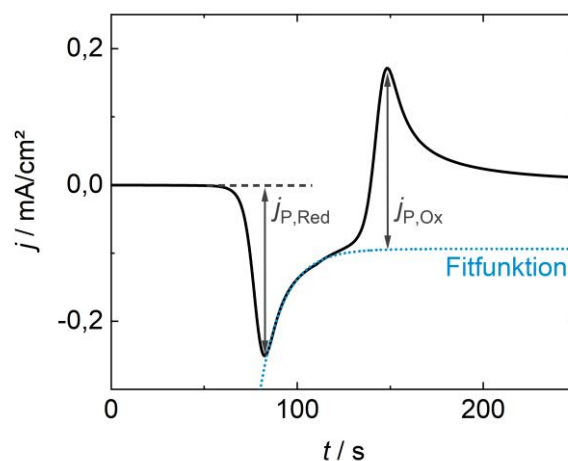


Abbildung 25: Exemplarische Auftragung der Stromdichte  $j$  gegen die Zeit  $t$  für ein CV-Experiment. Zur Bestimmung der maximalen reduktiven Stromdichte  $j_{p,\text{Red}}$  kann die Basislinie bei  $j = 0$  (graue, gestrichelte Gerade) verwendet werden. Für die Oxidation hingegen wurde eine neue Basislinie (blaue, gepunktete Kurve) durch Anfitten der abfallenden reduktiven Stromdichte erhalten. Der Fit dient als Basislinie für Bestimmung der maximalen oxidativen Stromdichte  $j_{p,\text{Ox}}$ .

Die maximale Stromdichte  $j_{p,\text{Red}}$  der reduktiven Scans kann direkt aus der Auftragung abgelesen werden (da die Basislinie hier bei  $j = 0$  liegt), für die oxidative Richtung muss zusätzlich eine neue Basislinie bestimmt werden. Dies wird durch das Anfitten der rechten reduktiven Flanke im  $j$ - $t$ -Diagramm über die „ExponentialDecay1“-Funktion in Origin 2018b (OriginLab) erreicht (exemplarisch in Abbildung 25 darstellt). So ergibt sich eine Basislinie, die als neue Nulllinie zum Ablesen für  $j_{p,\text{Ox}}$  des oxidativen Scans dient.

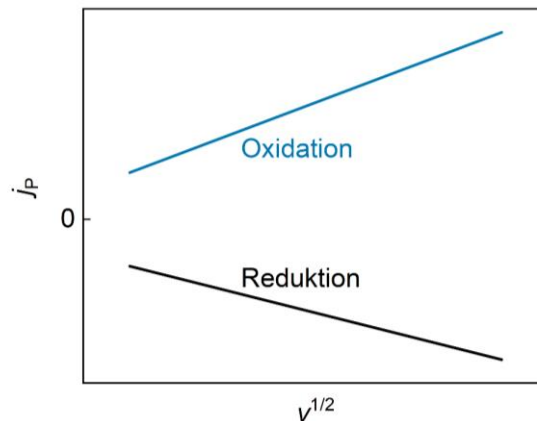


Abbildung 26: Schematische Auftragung der maximalen Stromdichte  $j_p$  gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  nach Randles-Sevcik.

Wird der Zusammenhang aus Gleichung 38 grafisch aufgetragen, ergeben sich Datenpunkte für eine reversible elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion, die jeweils einem linearen Trend folgen (schematisch in Abbildung 26 dargestellt). Dies ist so eine anschauliche Methode, um zu bestimmen, ob in dem Bereich der gewählten Vorschubgeschwindigkeiten die elektrochemische Oxidation bzw. Reduktion reversibel und nicht kinetisch limitiert ist.

Alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen CVs wurden mit einer SP150 oder SP300 aufgenommen.

#### 3.5.4.1 Simulierte Cyclovoltammogramme

Für die simulierten CVs wurde das in EC-Lab implementierte „CV-Sim“-Tool verwendet. Hierbei wurde eine virtuelle elektrochemische Zelle mit einer Elektrodenfläche von  $7,07 \text{ mm}^2$  (entspricht der Elektrodenfläche der real verwendeten WE) und einem Elektrolytwiderstand von  $0 \Omega$  simuliert. Die virtuelle Anfangskonzentration von Spezies A (in diesem Fall gelöstes  $\text{O}_2$ ) betrug  $10 \text{ mmol/L}$ , die von Spezies B ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ )  $0 \text{ mmol/L}$ , daher wird im ersten Schritt der  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$  reduziert und im zweiten Schritt die Rückoxidation simuliert. Die Diffusionskoeffizienten beider Spezies wurden als  $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , die heterogene Elektronentransferkonstante als  $0,1 \text{ cm/s}$  und der Transferkoeffizient als  $0,5$  gewählt. Für die ideal reversible Reaktion wurde ein 1-Elektron-E-Mechanismus ausgewählt. Für die ideal irreversible Reaktion wurde ein 1-Elektron-EC-Mechanismus ausgewählt, wobei das gebildete Superoxid mit  $10 \text{ s}^{-1}$  abreagiert.

### 3.6 Oberflächenanalytik

An den elektrochemisch abgeschiedenen Schichten wurde einerseits die Oberflächenmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und andererseits die chemische Zusammensetzung und Struktur mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sowie Röntgenbeugung (XRD) untersucht.

#### 3.6.1 Probenpräparation

Nach der Entnahme der Elektrode aus der elektrochemischen Zelle mussten zunächst verbliebene IL-Reste von der zu untersuchenden Elektrodenoberfläche entfernt werden. Ohne Reinigungsschritt führte der verbliebene IL-Film mit einer Dicke von einigen  $\mu\text{m}$  andernfalls dazu, dass die eigentliche abgeschiedene Schicht mit oberflächensensitiven analytischen Methoden nicht untersucht werden konnte. Aufgrund der hohen Viskosität und des niedrigen Dampfdrucks von ILs hatten sich für andere Systeme verbreitete Reinigungsmethoden – wie das Abspülen mit Lösungsmitteln (z.B. Isopropanol) – in Vortests nicht bewährt. Diese Methoden führten zum Ablösen der abgeschiedenen Schicht von der Glaskohlenstoffelektrode. Alternativ wurde getestet, ob die verbliebene IL-Schicht mittels eines Sputterschritts vor der Oberflächenanalytik gereinigt werden konnte. Da die IL allerdings immer wieder in die Sputterstelle nachlief, war hier ein Einfrieren der IL vor dem Sputtern notwendig. Dies wiederum schränkte die nutzbaren Methoden (nur analytische Geräte mit Kühlmöglichkeit) ein und führte zum Teil durch die unterschiedliche mechanische Kontraktion von Substrat und Schicht ebenfalls zu einem Ablösen der Schicht.

Als effiziente und schnelle Alternative hatte sich in dieser Arbeit die Reinigung der Oberfläche mit einer Stickstoff-Druckgaspistole etabliert (siehe Abbildung 27). Dabei wurde zunächst ein Großteil der verbliebenen IL mit einem fusselfreien Tuch ohne Kontakt zur Oberfläche entfernt. Hierzu wurde der IL-Film vorsichtig an der Seite der Probe mit dem Tuch berührt. Durch die Kapillarität wurde bereits ein Großteil der IL vom Tuch aufgenommen. Im zweiten Schritt wurde die Probe mit einer Stickstoff-Druckgaspistole ( $p \approx 5 \text{ bar}$ ) für etwa 30 Sekunden aus verschiedenen Winkeln abgeblasen. Der schließlich auf der Oberfläche verbliebene IL-Film war hinreichend dünn, sodass anschließend mit den verwendeten analytischen Methoden problemlos Informationen aus der abgeschiedenen Schicht erhalten werden konnten.

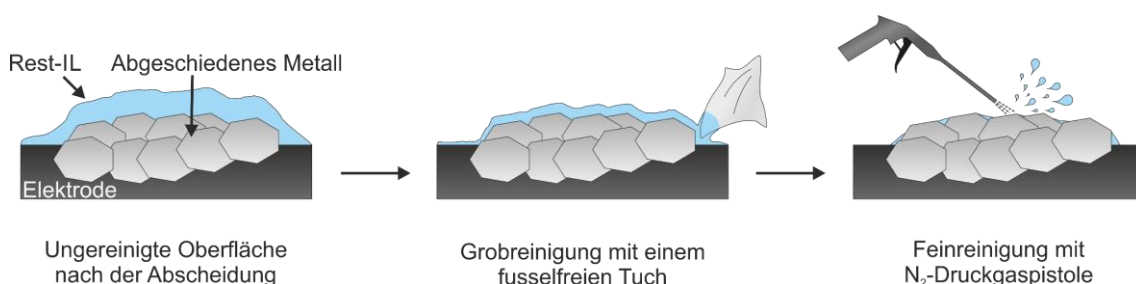


Abbildung 27: Schema des im Rahmen dieser Arbeit etablierten Reinigungsprozesses der Oberfläche zur anschließenden Untersuchung mittels (Oberflächen-)analytischer Methoden.

### 3.6.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für diese Methode wurde ein MERLIN Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (Carl Zeiss NTS) mit Gemini II Säule verwendet. Hierbei wurde eine Beschleunigungsspannung von 3 kV und ein Probenstrom von 200 pA bei einem Arbeitsabstand von 6 mm eingestellt.

### 3.6.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden mit einem PHI VersaProbe II (Physical Electronics) durchgeführt. Die Röntgenquelle liefert bei einer Spannung von 15 kV und Leistung von 12,5 W einen monochromatischen Al-K $\alpha$ -Strahl (1486,6 eV). Der Durchmesser des Röntgenstrahls beträgt 50  $\mu$ m. Für die gezeigten Silber-Detailspektren wurde eine Energieschranke (engl. *pass energy*) von 23,5 eV, eine Schrittweite von 0,1 eV sowie eine Messzeit von 50 ms pro Schritt eingestellt. Die gemessenen Spektren wurden mit CasaXPS (Version 2.3.17) ausgewertet und auf das aliphatische C 1s-Signal mit einer Bindungsenergie von 284,8 eV kalibriert. Die XPS-Messungen und -Auswertungen wurden von Felix Walther (AG Janek, Physikalisch-Chemisches Institut, JLU Gießen) unterstützt.

### 3.6.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Messungen wurden mit einem Empyrean Diffraktometer (PANalytical) durchgeführt. Als Messmethode wurde die Diffraktometrie unter streifendem Einfall mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung (Röhreneinstellung: 40 kV, 40 mA) verwendet. Dazu wurden die Proben auf einem rotierenden Probenhalter montiert. Die Quelle (mit Nickel-Filter) stand mit einem Winkel von  $\omega = 6^\circ$  zur Probenoberfläche, der Detektor wurde mit einer Schrittgröße von  $\Delta 2\theta = 0,1^\circ$  und einer Messzeit von 4,4 s pro Schritt verfahren. Zur Auswertung wurde HighScore Plus (Version 3.0.5) verwendet. Die XRD-Messungen wurden von Dr. Boris Mogwitz (AG Janek, Physikalisch-Chemisches Institut, JLU Gießen) unterstützt.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Dissertation aufgenommenen Daten und daraus erhaltenen Ergebnisse erläutert, interpretiert und diskutiert. Dabei gliedert sich die Auswertung in folgende Unterkapitel:

- 4.1: Physikalisch-chemische bzw. elektrochemische Eigenschaften von [Pyr13][TFSI]
- 4.2: Etablierung der Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektrode in [Pyr13][TFSI]
- 4.3: Theoretische Betrachtung des Einflusses von Wasser auf die in elektrochemischen Experimenten gemessenen Stromdichten
- 4.4: Einfluss des Zellmaterials auf den Wassergehalt in einer IL
- 4.5: Die Elektrochemie von Silber in [Pyr13][TFSI]
- 4.6: Die Elektrochemie von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI]
- 4.7: Die Elektrochemie des kombinierten Silber/Sauerstoff-Systems in [Pyr13][TFSI]

In den Unterkapiteln 4.1 sowie 4.5, 4.6 und 4.7 liegt dabei der Fokus auf [Pyr13][TFSI] als vielversprechende Alternative zu der bereits etablierten Verwendung von [Pyr14][TFSI] in IL-basierten Me/O<sub>2</sub>-Zellen.

Kapitel 4.2, 4.3 und 4.4 betrachten darüber hinaus grundlegende Kriterien, die notwendig sind um verlässliche Ergebnisse aus elektrochemischen Experimente zu erhalten. Dazu wird hier beispielhaft das System [Pyr13][TFSI] betrachtet, jedoch gelten die erhaltenen Ergebnisse auch allgemein für elektrochemische Experimente in IL-basierten Systemen.

### 4.1 (Elektro-)Chemische Eigenschaften von [Pyr13][TFSI]

[Pyr14][TFSI] ist im Bereich der Elektrochemie und besonders in Me/O<sub>2</sub>-Zellen eine weit verbreitete IL aufgrund ihres breiten elektrochemischen Stabilitätsfensters, ihrer guten Leitfähigkeiten und der guten chemischen Stabilität gegen elektrochemisch gebildete reaktive Spezies wie O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Diese Eigenschaften beruhen primär auf der Kombination des Pyrrolidinium-Kations mit dem Bistriflimid-Anion (vgl. Kapitel 2.5.2). Es stellt sich jedoch die Frage, ob eine Variation der Seitenkette des Kations einer [Pyr1x][TFSI]-Spezies (hierbei stellt x eine alternative Seitenkette  $\neq 4$  dar) die guten Eigenschaften dieser Kation-Anion-Kombination noch weiter verbessern kann.

Qualitativ betrachtet führt die Verkürzung der [Pyr1x]-Seitenkette im Vergleich zu [Pyr14][TFSI] zu einer Verringerung der Viskosität und daher zu einer Zunahme der ionischen Leitfähigkeit ([168,169], vgl. auch Kapitel 2.3.2 und 2.3.4). Eine Verlängerung der Kettenlänge zu  $x > 4$  hat einen gegenläufigen Effekt und führt zur Erniedrigung der ohnehin geringeren Leitfähigkeiten. Folglich ist im Hinblick auf elektrochemische Anwendungen nur eine Verkürzung der Seitenkette anzustreben.

Für ein [Pyr1x][TFSI] mit  $x < 4$  ist [Pyr13][TFSI] (siehe Abbildung 28) mit einem Schmelzpunkt von 12 °C die einzige bei Raumtemperatur flüssige Spezies [2]. Für [Pyr12][TFSI] liegt der

Schmelzpunkt bereits bei 91 °C [170], während für [Pyr11] aufgrund seiner Symmetrie ein bisher nicht publizierter Schmelzpunkt von > 100 °C zu erwarten ist. Folglich verbleibt [Pyr13][TFSI] als einzige bei Raumtemperatur flüssige, kommerziell erhältliche [Pyr1x][TFSI]-Spezies.

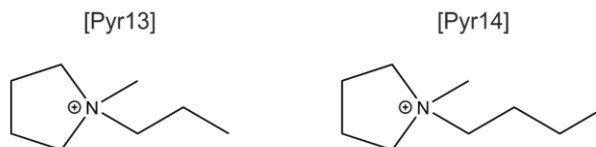


Abbildung 28: Strukturformeln der [Pyr13]- und [Pyr14]-Kationen.

Wenngleich [Pyr13][TFSI] vereinzelt in der Literatur auftaucht [168,171], so fehlt doch eine systematische Untersuchung der Eignung dieser IL als Alternative zu [Pyr14][TFSI], besonders in Hinblick auf Metall/Sauerstoff-Batterien. Weiterhin sind einige für [Pyr13][TFSI] publizierte elektrochemische Eigenschaften widersprüchlich oder streuen über einen großen Bereich. Daher sollen in den folgenden Abschnitten einige grundlegende Eigenschaften mit Hinblick auf eine Eignung von [Pyr13][TFSI] als elektrochemisches Lösungsmittel mit dem Fokus auf das Metall/Sauerstoff-System bestimmt werden.

#### 4.1.1 Löslichkeit und Diffusionskoeffizient von molekularem Sauerstoff sowie Löslichkeit von Wasser in [Pyr13][TFSI]

##### 4.1.1.1 Löslichkeit von molekularem Sauerstoff

Zur Bestimmung der Sauerstofflöslichkeit (Henrykonstante  $H^{cp}(\text{O}_2)$  in mmol/L/bar) wurde der Druckabfall in einem Glaskolben mit der jeweiligen IL gemessen (vgl. Kapitel 3.3). So konnte die in der IL maximale  $\text{O}_2$ -Konzentration in Abhängigkeit vom Druck der Gasphase über der IL errechnet werden. Die hier bestimmten Sauerstofflöslichkeiten sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Ermittelte Sauerstofflöslichkeiten in [Pyr13][TFSI] und [Pyr14][TFSI] sowie deren absolute und relative Fehler.

| Ionische Flüssigkeit | $H^{cp}(\text{O}_2)$ (25 °C) / mmol/L/bar | $\Delta H^{cp}(\text{O}_2) / H^{cp}(\text{O}_2)$ |
|----------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| [Pyr13][TFSI]        | $5,10 \pm 0,19$                           | 3,92 %                                           |
| [Pyr14][TFSI]        | $6,18 \pm 0,08$                           | 1,30 %                                           |

Wie in Kapitel 2.5.2 angesprochen streuen publizierte Werte von [Pyr14][TFSI] im Bereich von 3,6 bis 13,6 mmol/L/bar. Der in dieser Dissertation für diese IL ermittelte Wert von 6,18 mmol/L/bar stimmt hierbei im Rahmen des Fehlers sehr gut mit den Daten von Evans *et al.* (6,1 mmol/L/bar) überein [112].

Für [Pyr13][TFSI] wurde eine etwa 17 % geringere Sauerstofflöslichkeit im Vergleich zu [Pyr14][TFSI] ermittelt. Dies kann durch eine geringere Wechselwechselwirkung zwischen dem

unpolaren molekularem Sauerstoff und der kürzeren, ebenfalls unpolaren Alkylseitenkette von [Pyr13][TFSI] erklärt werden [120].

Sowohl die  $O_2$ -Löslichkeit in [Pyr13][TFSI] als auch in [Pyr14][TFSI] liegt somit im Bereich von anderen in Me/ $O_2$ -Batterien üblichen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Triglyme ( $H^{cp}(O_2) = (5,6 \pm 0,3)$  mmol/L/bar) [107]. Daher kann für beide ILs von einer generellen Eignung als Lösungsmittel in Me/ $O_2$ -Zellen ausgegangen werden.

#### 4.1.1.2 Diffusionskoeffizient von molekularem Sauerstoff

In Abbildung 29 ist der gemessene Druckabfall einer Sauerstoffgasphase über [Pyr13][TFSI] sowie der Verlauf der Fitfunktion nach Gleichung 29 dargestellt. Der daraus erhaltene  $O_2$ -Diffusionskoeffizient in [Pyr13][TFSI] bei 25 °C beträgt  $D(O_2) = (7,061 \pm 0,005) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Für [Pyr14][TFSI] wurde von Huang *et al.* ein Wert von  $D(O_2) = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  ermittelt [111], welcher in etwa 22 % geringer ist als der hier bestimmte Werte für [Pyr13][TFSI]. Dies ist in Einklang mit dem in Kapitel 2.5.2.1 beschriebenen, entgegenschließenden Verhalten der Löslichkeit  $H^{cp}(O_2)$  und des Diffusionskoeffizienten  $D(O_2)$ . Die oben diskutierte geringere Wechselwirkung zwischen unpolarem  $O_2$  und der kürzeren unpolaren Alkylkette in [Pyr13][TFSI] resultiert zwar in einer geringeren  $O_2$ -Löslichkeit, aber gleichzeitig in einer größeren Mobilität von  $O_2$  im Vergleich zu [Pyr14][TFSI].

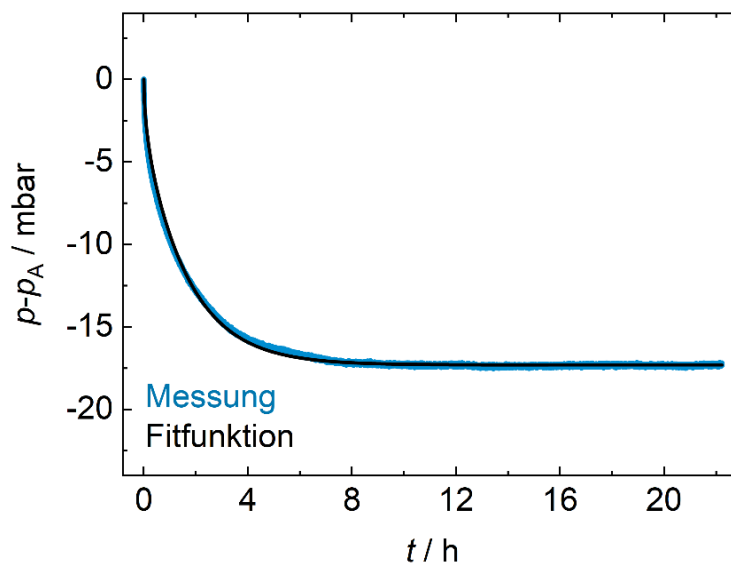


Abbildung 29: Gemessener  $O_2$ -Druckabfall  $p - p_A$  einer Sauerstoffatmosphäre über [Pyr13][TFSI] gegen die Zeit  $t$  bei 25 °C (blau). Die Fitfunktion nach Schürmann *et al.* [106] ist in schwarz dargestellt.

#### 4.1.1.3 Wasserlöslichkeit in [Pyr13][TFSI]

Die Wasserlöslichkeit in [Pyr13][TFSI] wurde mittels Karl-Fischer-Titration zu  $w_{\max}(H_2O) = (15,120 \pm 36)$  ppmw bei 25 °C bestimmt. Mit Gleichung 35 kann dieser Wert in eine molare Konzentration von  $c_{\max}(H_2O) = (1,217 \pm 0,003)$  mol/L umgerechnet werden.

Freire *et al.* haben in ihrer Publikation von 2007 eine maximale Konzentration von  $c_{\max}(\text{H}_2\text{O}) = 1,094 \text{ mol/L}$  für Wasser in [Pyr13][TFSI] ermittelt [73]. Der im Rahmen dieser Arbeit mittels coulometrischer Karl-Fischer-Titration bestimmte Wert ist etwa 10 % kleiner als der gravimetrisch bestimmte Literaturwert, was wahrscheinlich auf die größere Genauigkeit der Karl-Fischer-Titration zurückzuführen ist. Nichtsdestoweniger liegen beide Werte in der gleichen Größenordnung. Dies bestätigt deutlich, dass auch von dem hier untersuchten [Pyr13][TFSI], einer sogenannten „hydrophoben“ ionischen Flüssigkeit, signifikante Mengen Wasser aufgenommen werden können (vgl. auch Kapitel 2.3.6.2). Daher ist für elektrochemische Experimente mit dieser IL ein Arbeiten unter Schutzgas zwingend notwendig, um eine Wasseraufnahme aus der Luft zu verhindern.

#### 4.1.2 Elektrochemische Eigenschaften

##### 4.1.2.1 Ionische Leitfähigkeiten

Bevor die Bestimmung der Leitfähigkeiten durchgeführt werden konnte, musste  $Z(T)$  der Zwei-Elektroden-Messzelle bestimmt werden. Hierzu wurde ein KCl-Leitfähigkeitsstandard mit bekannten temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeiten verwendet (siehe auch Tabelle 9 und Kapitel 3.5.3.1). Die so erhaltenen Datenpunkte im Bereich von 20 °C bis 50 °C wurden mit einer linearen Funktion angefitet. Die ermittelte Ausgleichsfunktion für die temperaturabhängige Zellkonstante  $Z(T)$  lautet:

$$Z(T) = 0,04044 \text{ K/cm} \cdot T + 5,6555/\text{cm} \quad (39)$$

mit der Temperatur  $T$  in Kelvin.

Mithilfe von  $Z(T)$  konnten aus den mehrmals gemessenen Widerständen von [Pyr13][TFSI] die spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  sowie deren Standardabweichungen bestimmt werden. Zum Vergleich mit den Literaturwerten und zur Kontrolle der Zuverlässigkeit der Methode wurden auch die Leitfähigkeiten von [Im12][TFSI] und [Pyr14][TFSI] bestimmt.

Die im Bereich von 15 °C bis 70 °C errechneten Leitfähigkeiten dieser drei Spezies sind in Abbildung 30 dargestellt. Qualitativ führt eine Erhöhung der Temperatur für alle ILs zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit. Dieses Verhalten entspricht der Erwartung, da bei steigender Temperatur die Viskosität sinkt und so die Leitfähigkeit steigt.

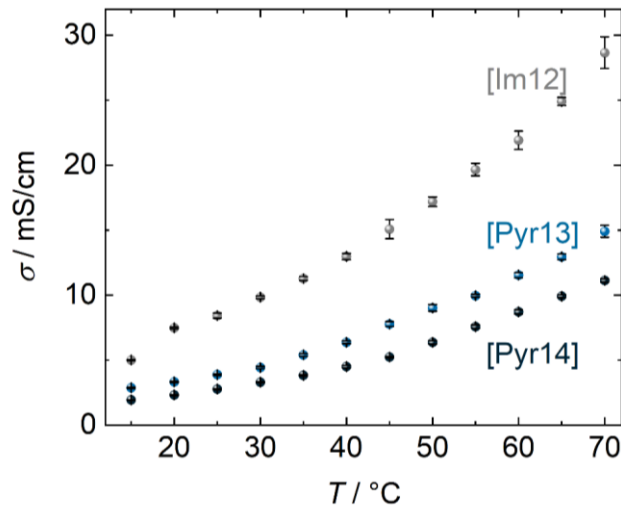


Abbildung 30: Gemessene Leitfähigkeiten  $\sigma$  von [TFSI]-basierten ILs mit verschiedenen Kationen ([Im12][TFSI] (grau), [Pyr13][TFSI] (hellblau) und [Pyr14][TFSI] (dunkelblau)) in Abhängigkeit der Temperatur  $T$ . Die Standardabweichungen zum Mittelwert sind als Fehlerbalken dargestellt.

In Tabelle 11 sind die Werte und ihre Fehler bei 25 °C gegenübergestellt. Hierbei wird zunächst deutlich, dass die hier gemessene Leitfähigkeit von [Im12][TFSI] mit dem Literaturwert übereinstimmt.

Von MacFarlane *et al.* wurden in 1999 die ionischen Leitfähigkeiten von Pyrrolidinium-ILs verglichen und ein entgegenschwäufiger Trend zu den hier bestimmten Werten beobachtet [42]. [Pyr13][TFSI] zeigte dabei eine geringe ionische Leitfähigkeit im Vergleich zu [Pyr14][TFSI]. Dieses Verhalten ist kontraintuitiv, da bei kürzeren Seitenketten die Viskosität sinken und die Leitfähigkeit steigen müsste. Aufgrund des Alters der Literaturquelle und der zu dem Zeitpunkt geringeren Reinheit der ILs, ist der intrinsische Widerspruch und die zu geringen Werte der dort veröffentlichten Werte wahrscheinlich auf signifikante Verunreinigungen der gemessenen ILs zurückzuführen.

In den hier durchgeführten Messungen wurde für [Pyr13][TFSI] hingegen in der Tat eine höhere ionische Leitfähigkeit von 3,90 mS/cm bei 25 °C im Vergleich zu [Pyr14][TFSI] beobachtet. Beide Werte konnten einer relativen Messungenauigkeit von ca. 1,5 % bzw. 1,3 % bestimmt werden.

Tabelle 11: Gemessene spezifische Leitfähigkeiten bei 25 °C, die absoluten und relativen Messungenauigkeiten sowie die Literaturwerte für [Im12][TFSI], [Pyr13][TFSI] und [Pyr14][TFSI].

| Ionische Flüssigkeit | $\sigma$ (25 °C) / mS/cm | $\Delta\sigma/\sigma$ | $\sigma(\text{Lit.})$ / mS/cm |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| [Im12][TFSI]         | $8,40 \pm 0,20$          | 2,39 %                | 8,4 [41]                      |
| [Pyr13][TFSI]        | $3,90 \pm 0,06$          | 1,53 %                | 1,4 [42]                      |
| [Pyr14][TFSI]        | $2,78 \pm 0,04$          | 1,32 %                | 2,2 [42]                      |

Die Leitfähigkeit des hier untersuchten [Pyr13][TFSI] ist also etwa 40 % größer als die der etablierten IL [Pyr14][TFSI]. Diese höhere Leitfähigkeit von [Pyr13][TFSI] erlaubt folglich einerseits 40 % größere Stromdichten in IL-basierten Me/O<sub>2</sub>-Batterien. Andererseits können

durch die Verwendung von [Pyr13][TFSI] Messprobleme aufgrund des Elektrolytwiderstands (wie z.B. der  $iR$ -Drop, vgl. Abschnitt 3.5.1) um diesen Faktor verringert werden. Dies macht [Pyr13][TFSI] in Bezug auf die ionische Leitfähigkeit zu der besseren Alternative in Me/O<sub>2</sub>-Zellen verglichen mit [Pyr14][TFSI].

#### 4.1.2.2 Aktivierungsenergie des Ladungstransports

Aus den gemessenen Leitfähigkeiten kann die Aktivierungsenergie des Ladungstransports  $E_a$  über eine arrheniusartige Auftragung nach Gleichung 7 bestimmt werden. Diese Auftragung ist in Abbildung 31 dargestellt.

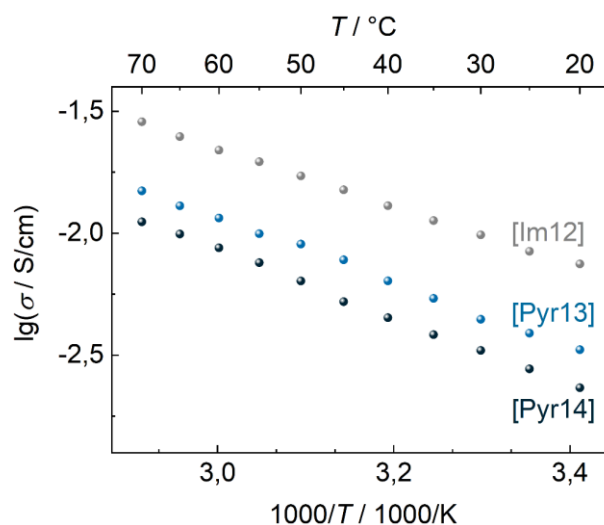


Abbildung 31: Arrheniusartige Auftragung der logarithmierten Leitfähigkeit  $\lg(\sigma)$  gegen die inverse Temperatur  $1/T$  für drei [TFSI]-basierte ionische Flüssigkeiten mit verschiedenen Kationen ([Im12][TFSI] (grau), [Pyr13][TFSI] (hellblau) und [Pyr14][TFSI] (dunkelblau)).

Aus der arrheniusartigen Auftragung wurden mittels linearem Fit  $E_a$  aus der Steigung bestimmt. Dabei ergab sich für alle drei Fits ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der linearen Anpassung von  $> 99,7 \%$  ohne signifikante Abweichung von den Datenpunkten. Daher wurde auf eine Auswertung nach Vogel-Fulcher-Tammann verzichtet, sondern ein rein-arrheniusartiges Verhalten ohne VFT-Korrektur durchgeführt. Die so errechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Aus der arrheniusartigen Auftragung (Abbildung 31) berechnete Aktivierungsenergien  $E_a$  des Ladungstransports sowie die absoluten und relativen Fehler der ermittelten Aktivierungsenergien.

| Ionische Flüssigkeit | $E_a / \text{kJ/mol}$ | $\Delta E_a / E_a$ |
|----------------------|-----------------------|--------------------|
| [Im12][TFSI]         | $22,6 \pm 0,2$        | 0,88 %             |
| [Pyr13][TFSI]        | $25,5 \pm 0,4$        | 1,57 %             |
| [Pyr14][TFSI]        | $26,7 \pm 0,4$        | 1,50 %             |

Aufgrund einer geringeren Aktivierungsenergie des Ladungstransports können bei gleicher Temperatur höhere Leitfähigkeiten erreicht werden. In diesem Modell muss  $E_a$  überschritten werden, damit ein IL-Ion andere IL-Ionen passieren kann, die entgegengesetzt geladen sind. Im

konkreten Vergleich zwischen [Pyr13][TFSI] und [Pyr14][TFSI] ist es daher für die Ionen in ersterer IL energetisch einfacher, sich durch den Verbund zu bewegen, was in Übereinstimmung mit den größeren gemessenen ionischen Leitfähigkeiten von [Pyr13][TFSI] ist.

#### 4.1.2.3 Bildung von Kation-Anion-Assoziaten

Bei bekannten molaren Leitfähigkeiten und Viskositäten eines Lösungsmittels ist es möglich die Datenpunkte in einer Walden'schen Auftragung darzustellen (vgl. Kapitel 2.3.4.1). Um einen Vergleich – trotz unterschiedlicher Ionenradien – zu ermöglichen, wird nach Gleichung 6 die Viskosität in der Auftragung um einen Korrekturfaktor nach MacFarlane *et al.* erweitert [46]. Aus dieser Quelle wurden für das [Pyr13]-Kation ein Radius von 3,55 Å, für [Pyr14] ein Radius von 3,76 Å und für das [TFSI]-Anion ein Radius von 3,72 Å entnommen.

Die Umrechnung der ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  in molare Leitfähigkeiten  $\Lambda$  erfolgt hierbei nach:

$$\Lambda = \sigma \cdot M \cdot \rho \quad (40)$$

mit der molaren Masse  $M$  und der Dichte  $\rho$  der jeweiligen IL (vgl. Tabelle 2 für die verwendeten Werte).

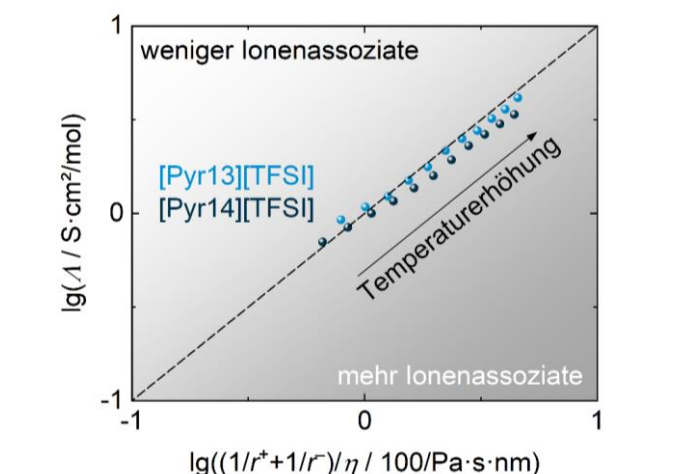


Abbildung 32: Auftragung der logarithmierten molaren Leitfähigkeit  $\lg(\Lambda)$  gegen die logarithmierte und auf die Ionenradien normierte inverse Viskosität  $\lg((1/r^+ + 1/r^-)/\eta)$  (angepasste Walden'sche Auftragung) für die beiden untersuchten Pyrrolidinium-TFSI-ILs. Die Datenpunkte, die bei höheren Temperaturen aufgenommen wurden, befinden sich weiter oben rechts in der Auftragung. Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf einer wässrigen 0,01 M KCl-Lösung als Referenzlinie dar.

Die auf diese Weise erhaltenen spezifischen Leitfähigkeiten sind in Abbildung 32 gegen die korrigierte Viskosität aufgetragen (angepasste Walden'sche Auftragung). Allgemein finden sich in dieser Auftragung weiter oben links Elektrolyte, die weniger Kation-Anion-Assoziate ausbilden, während sich weiter unten rechts mehr Assoziate finden. Diese Assoziate tragen nicht zur Leitfähigkeit bei, da sie effektiv neutral geladen sind, erhöhen aber weiterhin die Viskosität und sind daher elektrochemisch unerwünscht.

Qualitativ ist das Assoziationsverhalten beider ILs ähnlich zu dem von gering konzentrierten wässrigen Elektrolyten (gestrichelte Linie für eine 0,01 M KCl-Lösung). [Pyr13][TFSI] zeigt im Vergleich zu [Pyr14][TFSI] allerdings eine etwas geringere Assoziation. Dieses Verhalten von [Pyr13][TFSI] ist wünschenswert für die Verwendung als Elektrolyt, da sich in diesem Fall weniger Kation-Anion-Assoziate ausbilden.

Für verschiedene Temperaturen wird auch bei den hier untersuchten ILs die typische Steigung von  $m < 1$  für ILs deutlich [12]. Dies bedeutet, dass beide ILs bei höheren Temperaturen mehr zu Kation-Anion-Assoziaten neigen als bei niedrigeren Temperaturen. Für [Pyr13][TFSI] ist die Steigung mit  $m = (0,87 \pm 0,02)$  allerdings größer als für [Pyr14][TFSI] mit  $m = (0,84 \pm 0,02)$ . Insofern ist dieses unerwünschte temperaturabhängige Verhalten bei [Pyr13][TFSI] weniger stark ausgeprägt als bei [Pyr14][TFSI]. Auch dieses Ergebnis unterstützt die Verwendung von [Pyr13][TFSI] anstelle des etablierten [Pyr14][TFSI] für elektrochemische Experimente.

#### 4.1.3 Elektrochemisches Stabilitätsfenster

Abbildung 33 zeigt das mittels linearer Voltammetrie bestimmte elektrochemische Stabilitätsfenster  $EW$  von [Pyr13][TFSI] an einer Glaskohlenstoffelektrode. Wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, kann aus den exponentiellen Anstiegen der Stromdichte das oxidative bzw. reduktive Grenzpotential ( $E_{\text{Ox}}$  und  $E_{\text{Red}}$ ) bestimmt werden. Diese wurden zu  $E_{\text{Ox}} = 2,4 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  bzw.  $E_{\text{Red}} = -3,4 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  ermittelt. Aus der Differenz resultiert schließlich ein  $EW$  von  $5,8 \text{ V}$  für [Pyr13][TFSI]. Im Vergleich dazu wurde für [Pyr14][TFSI] ein etwas kleineres  $EW$  von  $5,5 \text{ V}$  publiziert [42]. Somit sind alle in [Pyr14][TFSI] als Lösungsmittel möglichen Redoxreaktionen auch ohne Stabilitätsprobleme in [Pyr13][TFSI] durchführbar, ohne die IL elektrochemisch zu zersetzen.

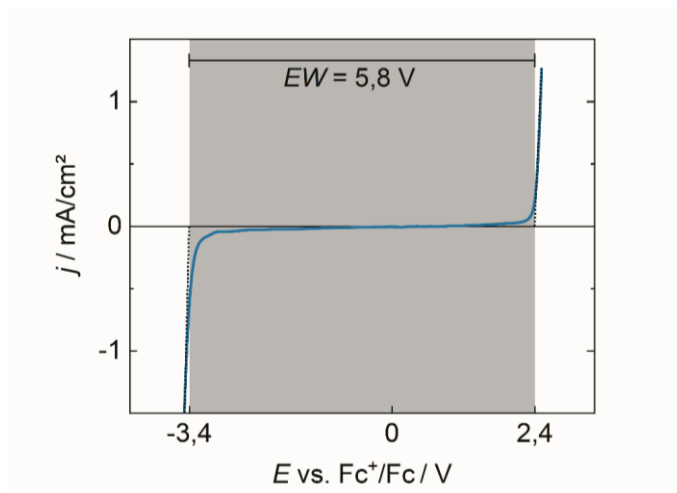


Abbildung 33: Stromdichte  $j$  in Abhängigkeit des angelegten Potentials  $E$  von reinem [Pyr13][TFSI] an einer Glaskohlenstoffelektrode. Der exponentielle Anstieg des Stroms wurde mit einer linearen Ausgleichsgeraden angepasst (gepunktete schwarze Linie). Der Schnittpunkt dieser Ausgleichsgerade mit der Geraden bei  $j = 0 \text{ mA/cm}^2$  entspricht hier der anodischen und kathodischen Stabilitätsgrenze und rahmt das Stabilitätsfenster  $EW$  ein (grau hinterlegter Bereich). Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode eine auf Ferrocen kalibrierte Aktivkohle-quasi-Referenzelektrode verwendet.

#### 4.1.4 Hintergrund-Cyclovoltammogramm von [Pyr13][TFSI]

Da viele Messungen in dieser Arbeit mittels Cyclovoltammetrie durchgeführt wurden, ist es essentiell, dass die untersuchte IL in dem untersuchten Spannungsbereich von sich aus keine eigenen Stromsignale, also Redoxreaktionen, zeigt.

Findet trotz angelegten Potentials kein Ladungsdurchtritt von der Elektrode in die IL statt, wie es für einen idealen, elektrochemisch inerten Elektrolyten gewünscht ist, so fungieren WE und CE als Kondensatorplatten. Liegt eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden an, kommt es zu einer Aufladung des Kondensators und so zu einer Akkumulierung von IL-Kationen an der negativen Elektrode und IL-Anionen an der positiv polarisierten Elektrode (vgl. hierzu Kapitel 2.4). Dies äußert sich in geringen Hintergrundströmen bei der Aufnahme eines CV-Zyklus. Diese Hintergrundströme über einen Zyklus, im Folgenden auch Hintergrund-CV genannt, sind nicht auf Redoxreaktionen zurückzuführen und können daher generell von Messungen mit zusätzlichen gelösten Spezies subtrahiert werden, sodass im CV Redoxsignale der zusätzlichen Spezies abgebildet werden. Da größere Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  zu größeren Stromdichten führen (vgl. Kapitel 3.5.4), ist es notwendig das Hintergrund-CV für alle zu untersuchenden  $v$  aufzunehmen.

Abbildung 34 zeigt ein exemplarisches Hintergrund-CV von reinem [Pyr13][TFSI] bei  $v = 20$  mV/s. Im untersuchten Potentialbereich zeigt die IL hierbei nur kapazitive Hintergrundströme ohne zusätzliche Redoxsignale, dies gilt auch für alle anderen hier untersuchten Vorschubgeschwindigkeiten  $10 \text{ mV/s} < v < 500 \text{ mV/s}$ . Das bedeutet, dass sich [Pyr13][TFSI] für die Messung von Cyclovoltammogrammen in diesem Potentialbereich eignet.

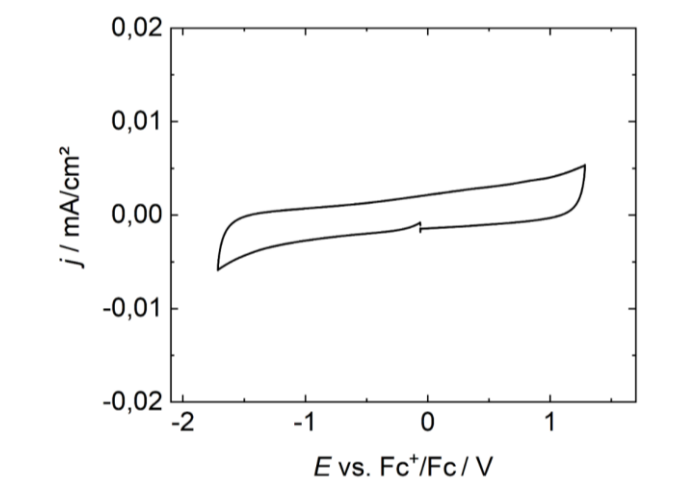
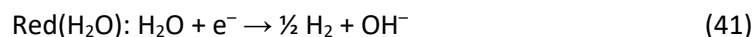


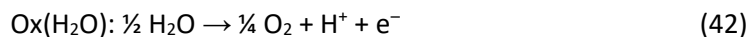
Abbildung 34: Hintergrund-CV von [Pyr13][TFSI] an einer Glaskohlenstoffelektrode. Die Messung wurde bei 25 °C und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt und in Reduktionsrichtung gestartet.

Wird [Pyr13][TFSI] zusätzlich mit Wasser gesättigt, verändert sich die Form des CVs deutlich (Abbildung 35). Die nun zusätzlich beobachteten Redoxsignale lassen sich auf die Zersetzung von Wasser zurückführen. Das Reduktionssignal  $\text{Red}(\text{H}_2\text{O})$  der Elektrolyse von Wasser an der Glaskohlenstoffelektrode basiert dabei auf der folgenden Reaktion:



Dieses Reduktionssignal hat das Maximum der Stromdichte bei einem Potential von  $E_{\text{Red}} = 0,476 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ .

Das Oxidationssignal  $\text{Ox}(\text{H}_2\text{O})$  kann mit der folgenden Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Hierfür wurde ein Potential von  $E_{\text{Ox}} = -1,072 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  bestimmt.

Das zusätzliche, kleinere Oxidationssignal bei etwa  $-0,8 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  ist wahrscheinlich auf die Oxidation von  $\text{OH}^-$ , welches elektrochemisch in Gleichung 41 gebildet wurde, zum Hydroxylradikal  $\text{OH}^\bullet$  zurückzuführen [120]:



Aus der Potentialdifferenz zwischen  $\text{Red}(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{Ox}(\text{H}_2\text{O})$  ergibt sich ein  $EW$  von  $1,548 \text{ V}$  für gelöstes Wasser in [Pyr13][TFSI].

Das ermittelte  $EW$  für Wasser in [Pyr13][TFSI] ist etwas größer als für Wasser in reinem Wasser ( $1,229 \text{ V}$ ; vgl. Kapitel 2.3.5). Dies kann auf in der Literatur beschriebene Überspannungen an der Glaskohlenstoffelektrode zurückgeführt werden; diese wurden auch für andere Lösungsmittel an einer solchen Elektrode beobachtet [172].

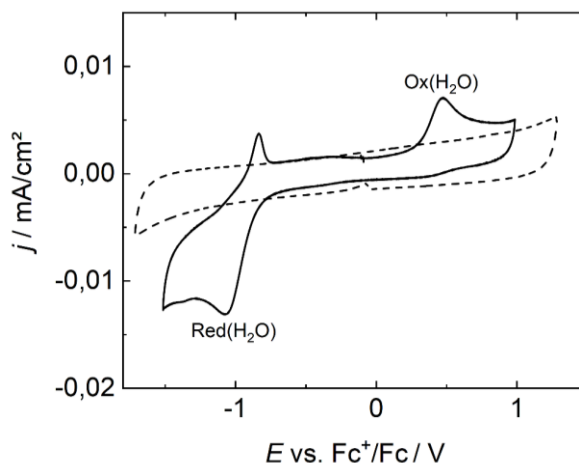


Abbildung 35: Hintergrund-CV von [Pyr13][TFSI] ohne Wasser ( $w < 10 \text{ ppmw}$ , gestrichelte Linie) und mit  $15.120 \text{ ppmw}$  Wasser (durchgezogene Kurve) an einer Glaskohlenstoffelektrode. Beide Messungen wurden bei  $25^\circ\text{C}$  und  $v = 20 \text{ mV/s}$  durchgeführt und in Reduktionsrichtung gestartet.

#### 4.1.5 Zusammenfassung von Kapitel 4.1

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich [Pyr13][TFSI] grundsätzlich als Lösungsmittel für elektrochemische Anwendungen eignet sowie konkret für Systeme mit gelöstem Sauerstoff, wie in Me/O<sub>2</sub>-Zellen.

Es wurde die ionische Leitfähigkeit, die Aktivierungsenergie des Ladungstransports, die Bildung von Kation-Anion-Assoziaten und das elektrochemische Stabilitätsfenster von [Pyr13][TFSI] bestimmt. Im Vergleich zum weit verbreiteten [Pyr14][TFSI] ergab sich aufgrund der kürzeren Alkylseitenkette des [Pyr13]-Kations eine verbesserte Leistungsfähigkeit für eine Anwendung in elektrochemischen Systemen.

Weiterhin wurde die Löslichkeit sowie der Diffusionskoeffizient von O<sub>2</sub> in [Pyr13][TFSI] ermittelt. Dabei ist die O<sub>2</sub>-Löslichkeit in [Pyr13][TFSI] etwa 17 % geringer als in [Pyr14][TFSI], allerdings ist der O<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizient um etwa 29 % größer. Die hier bestimmten Werte für [Pyr13][TFSI] liegen in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte von anderen molekularen organischen Lösungsmitteln, die bisher hauptsächlich in Me/O<sub>2</sub>-Zellen Anwendung finden.

Jedoch verfügt [Pyr13][TFSI], wie andere ILs und organische Lösungsmittel, über eine signifikante Wasserlöslichkeit und erfordert daher zwingend das Arbeiten unter Schutzgas für wassersensitive elektrochemische Experimente. Um in zukünftigen elektrochemischen Experimenten Wassersignale (von Verunreinigungen etc.) identifizieren zu können, wurden im Rahmen dieses Kapitels auch die Potentiallagen von Wasser in [Pyr13][TFSI] bestimmt.

Bevor die potentielle Nutzung von [Pyr13][TFSI] für Me/O<sub>2</sub>-Zellen weiter evaluiert werden kann, bedarf es einer stabilen Referenzelektrode. Diese ist zwingend notwendig um zuverlässig und reproduzierbar die Potentiale von Me/O<sub>2</sub>-Redoxreaktionen aufzuklären. Daher wird im nächsten Kapitel eine Aktivkohle-basierte quasi-Referenzelektrode für die Verwendung in [Pyr13][TFSI] betrachtet.

## 4.2 Definition der Referenzpotentiale

Aufgrund des Mangels an thermodynamisch-korrekten Referenzelektroden in ILs (vgl. Kapitel 2.7.2) wurde zu Beginn dieser Arbeit die Verwendung einer internen Referenzverbindung wie Ferrocen in Erwägung gezogen.

Dabei wird die interne Referenzverbindung zusätzlich in dem zu untersuchenden Elektrolyten gelöst. In CVs führt die eingebrachte Referenz zu zusätzlichen Stromsignalen bei ihren jeweiligen Redoxpotentialen. Diese potentialstabilen Referenzsignale erlauben es aufgrund ihrer konstanten Potentiallage anderen Stromsignale im CV relativ zu diesem Referenzpotential anzugeben.

Damit eine Substanz als Referenzverbindung genutzt werden kann, muss die Referenzspezies in dem untersuchten Potentialbereich mindestens einen Redoxübergang zeigen, in diesem Potentialbereich stabil sein und darf nicht mit anderen gelösten Spezies reagieren; in dieser Arbeit betrifft dies Silbersalze und molekularen Sauerstoff sowie ihre oxidierten/reduzierten Varianten.

Um die allgemeine Verwendbarkeit von Ferrocen als Referenzverbindung in [Pyr13][TFSI] zu prüfen, wurden 5 mmol/L Ferrocen in [Pyr13][TFSI] gelöst. Während die reine IL farblos war, zeigte die IL mit Ferrocen eine für die Substanz typische Gelbfärbung von  $\text{Fc}^0$  (Abbildung 36a und b). Wurden nun 5 mmol/L  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$  hinzugegeben, färbte sich die Lösung unmittelbar dunkelblau (Abbildung 36c).

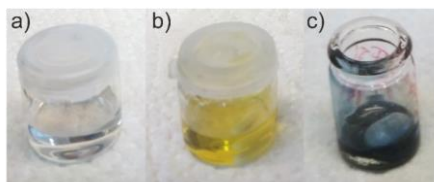


Abbildung 36: Fotos von a) reinem [Pyr13][TFSI], b) [Pyr13][TFSI] mit 5 mM Ferrocen und c) [Pyr13][TFSI] mit 5 mM Ferrocen und 5 mM  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$ .

Diese Farbe kann auf die Bildung von  $\text{Fc}^+$  zurückgeführt werden [173]. Zusätzlich fielen metallisch glänzende Flocken aus, da die Silberionen chemisch mit dem gelösten Ferrocen reagieren und ihre Oxidationsstufen tauschen:



Festzuhalten bleibt, dass Ferrocen als interne Referenz in Gegenwart von Silberionen nicht geeignet ist. Dies macht die Verwendung einer quasi-Referenzelektrode mangels Alternativen unumgänglich.

### 4.2.1 Aktivkohle-basiertes quasi-Referenzelektroden-Material

Die Verwendung eines Platin- und Silberdrahts als quasi-Referenzelektrode (Pt-qRE bzw. Ag-qRE) wurde in dieser Arbeit ausgeschlossen, da diese häufig eine mangelhafte Potentialstabilität

bei elektrochemischen Experimenten in ILs aufweisen (vgl. hierzu Kapitel 2.7.2.3). Aufgrund der Sensibilität und Genauigkeit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Experimente schied die Verwendung einer Metalldraht-quasi-Referenzelektroden daher aus.

Eine Alternative dazu bietet für ILs das Konzept einer qRE auf Basis von Aktivkohle, die von Weingarth *et al.* im Jahr 2012 beschrieben wurde [160]. Dieses basiert auf der großen Oberfläche der Aktivkohle, welche in äußerst geringen Potentialschwankungen resultiert (für Hintergründe vgl. Kapitel 2.7.2.3). Die Aktivkohle-basierte quasi-Referenzelektrode (AC-qRE) wurde nach Wissen des Autors dieser Arbeit in der IL-Community bis heute nicht angewandt.

In Abbildung 37 sind CV-Zeitreihen von Ferrocen als interne Referenz in [Pyr13][TFSI] mit verschiedenen quasi-Referenzelektroden (qRE) gegenübergestellt: eine mit einer Platindraht-quasi-Referenzelektrode (Pt-qRE) und eine mit der Aktivkohle-qRE (AC-qRE). Zeitreihe bedeutet in diesem Fall, dass mehrere CV-Zyklen nacheinander aufgenommen wurden. Für die Pt-qRE ist eine Verschiebung des Ferrocensignals über die gemessene Zeit von 60 h zu erkennen, wobei der Sprung zwischen dem ersten und zweiten dargestellten Zyklus der größte ist.

Da das elektrochemische Redoxpotential von Ferrocen in organischen Lösungsmitteln und ILs über die Zeit äußerst konstant ist [155], ist die Verschiebung der Potentiallage von Ferrocen auf die Verschiebung des Pt-Referenzpotentials zurückzuführen. Dies bestätigt die bereits angesprochene mangelnde Potentialstabilität bei der Verwendung von Metalldrähten als qREs in IL-basierten Systemen.

Für AC-qRE hingegen kann über die gemessenen 60 h keine deutliche Potentialverschiebung beobachtet werden. Infolgedessen kann davon ausgegangen werden, dass sich das Referenzpotential der AC-qRE kaum ändert und diese qRE in [Pyr13][TFSI] verwendet werden kann.

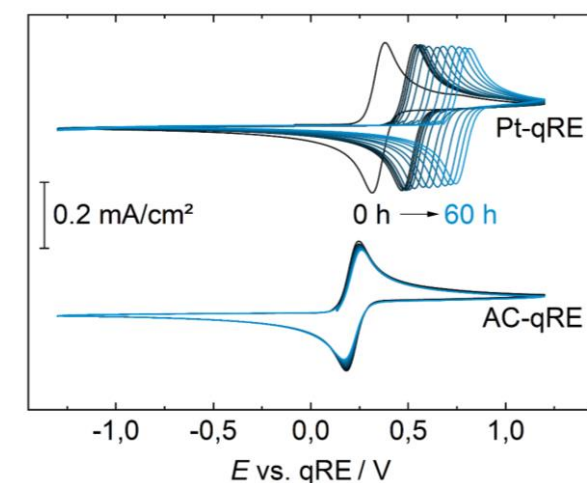


Abbildung 37: CV-Zeitreihen von 10 mM Ferrocen in [Pyr13][TFSI] an einer Glaskohlenstoffelektrode mit unterschiedlichen quasi-Referenzelektroden. Die obere Reihe zeigt hierbei das Redoxsignal von Ferrocen bei Verwendung eines Platindrahts als quasi-Referenzelektrode (Pt-qRE), während für die untere Reihe das Aktivkohle-basierte quasi-Referenzelektrodenmaterial verwendet wurde (AC-qRE). Hierbei wurde über 60 h jede Stunde ein CV aufgenommen, gezeigt ist aus Gründen der Übersichtlichkeit allerdings jede fünfte Stunde. Dieser Zeitverlauf ist farblich von  $t = 0$  h in schwarz bis  $t = 60$  h in hellblau dargestellt.

Über die Auftragung der Mittelpunktpotentiale  $E_{\text{mid}}$  der gemessenen Redoxsignale gegen die Zeit, ist es möglich die Potentialveränderung einer qRE über die Zeit zu quantifizieren (Abbildung 38).

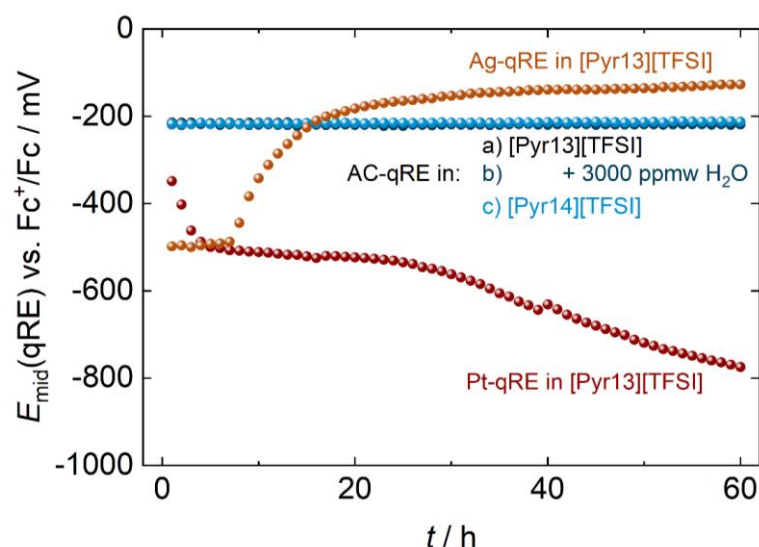


Abbildung 38: Langzeitstabilitätsuntersuchung von verschiedenen quasi-Referenzelektroden-Konzepten in verschiedenen ILs. Dargestellt sind die Mittelpunktpotentiale  $E_{\text{mid}}$  von Ferrocen an einer Glaskohlenstoffelektrode gegen die Zeit  $t$ . Die verschiedenen Farben entsprechen dabei verschiedenen verwendeten quasi-Referenzelektrodenmaterialien in [Pyr13][TFSI] (orange: Silberdraht, rot: Platindraht, schwarz: Aktivkohle-basiertes Material). Darüber hinaus sind die Daten des Aktivkohle-basierten Materials in [Pyr13][TFSI] mit 3000 ppmw Wasser (dunkelblau) und in [Pyr14][TFSI] (hellblau) dargestellt.

Über einen Zeitraum von 60 h ist das Potential der Pt-qRE stetig gefallen (rote Datenpunkte), besonders allerdings in den ersten fünf Stunden. Eine Silberdraht-qRE (orange Datenpunkte) zeigt ebenso Potentialsprünge in [Pyr13][TFSI], wobei hier das Potential in den ersten Stunden vergleichsweise konstant ist und erst nach 10 h einen Sprung zu positiveren Potentialen zeigt. Diese Potentialänderungen bei der Verwendung von Metaldraht-qRE waren allerdings nicht reproduzierbar und sind daher auch nicht vorhersagbar. Für die AC-qRE ist das gemessene Potential sowohl in [Pyr13][TFSI], in [Pyr13][TFSI] mit 3000 ppmw Wasser und in [Pyr14][TFSI] über die komplette Messzeit von 60 h deutlich konstanter (schwarze, dunkelblaue und hellblaue Datenpunkte).

Die Quantifizierung der Stabilität der verschiedenen qREs ist in Tabelle 13 dargestellt. Dazu wurden die gemessenen Potentiale über 60 h gemittelt ( $\overline{E_{\text{mid}}}$ ) sowie die maximale Streuung zwischen dem geringsten und größten Potentialwert ( $\Delta E_{\text{mid}}$ ) errechnet. Während das Potential der Metaldraht-qREs in [Pyr13][TFSI] in 60 h über jeweils etwa 400 mV streut, ist das Potential der AC-qRE in diesem Zeitraum annähernd konstant und streut nur um 2,8 mV vom Mittelwert ( $-215,2 \text{ mV vs. Fc}^+/\text{Fc}$ ). Diese Streuung von 2,8 mV folgt dabei keinem Trend, sondern scheint zeitunabhängig um den Mittelwert zu schwanken. Dieser Mittelwert liegt auch bei der gezielten Zugabe von Wasser zu der IL innerhalb der Streuung der Datenpunkte, das Gleiche gilt für den Wechsel zu [Pyr14][TFSI].

Tabelle 13: Gemittelte Mittelpunktpotentiale  $\overline{E}_{\text{mid}}$  und maximale Streuung  $\Delta E_{\text{mid}}$  der in Abbildung 38 dargestellten Daten für verschiedene qRE-Materialien. Aufgrund der großen Streuung der Pt- und Ag-qRE wurde die Angabe von  $\overline{E}_{\text{mid}}$  als nicht sinnvoll erachtet.

| qRE-Material | Ionische Flüssigkeit                          | $\overline{E}_{\text{mid}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ / mV | $\Delta E_{\text{mid}}$ über 60 h / mV |
|--------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Pt           | [Pyr13][TFSI]                                 | n. a.                                                        | 425,9                                  |
| Ag           | [Pyr13][TFSI]                                 | n. a.                                                        | 372,7                                  |
| AC           | [Pyr13][TFSI]                                 | -215,2                                                       | 2,8                                    |
| AC           | [Pyr13][TFSI] +<br>3000 ppmw H <sub>2</sub> O | -218,9                                                       | 4,6                                    |
| AC           | [Pyr14][TFSI]                                 | -214,2                                                       | 6,6                                    |

#### 4.2.2 Zusammenfassung von Kapitel 4.2

Zusammengefasst ist die Potentialstabilität der Aktivkohle-basierten qRE in den hier verwendeten ILs den in der Literatur häufig verwendeten Pt- und Ag-Draht-qREs deutlich überlegen. Die Streuung der Potentiale der AC-qRE von einigen Millivolt liegt im Bereich des Fehlers von kommerziellen, wässrigen, thermodynamisch-korrekten Referenzelektroden [174]. Diese für qREs exzellente Potentialstabilität des AC-qRE entspricht dem Verhalten, über welches in der ursprünglichen Publikation von Weingarth *et al.* berichtet wurde [160].

Da im Rahmen dieser Dissertation auch der Einfluss von verschiedenen Wassergehalten auf die Silber- bzw. Sauerstoffelektrochemie untersucht werden soll, ist auch unter diesen Bedingungen ein konstantes Referenzpotential zwingend notwendig. Nur so können mögliche auftretende Potentialveränderungen an den Ag- und O<sub>2</sub>-Signalen auch eindeutig auf den Effekt von Wasser zurückgeführt werden. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass unter Verwendung einer AC-qRE auch bei einem Wassergehalt von 3000 ppmw in der IL das Referenzpotential über 60 h (im Rahmen der statistischen Schwankung) nicht beeinflusst wurde.

Das in [Pyr13][TFSI] und [Pyr14][TFSI] bestimmte Referenzpotential stimmt ebenfalls in den Fehlergrenzen von einigen Millivolt miteinander überein. Somit könnte AC-qRE als quasi-Referenzelektrodenmaterial einen lösungsmittelübergreifenden Vergleich von Redoxpotentialen ermöglichen. Dafür wären jedoch weitere Forschungsbemühungen notwendig, um das Referenzpotential des Aktivkohle-basierten Referenzmaterials in weiteren ILs und organischen Lösungsmitteln zu bestimmen.

Da das Aktivkohle-basierte Material einfach herzustellen, zu lagern und zu verwenden ist, spricht auch aus laborpraktischen Gründen nichts gegen eine breite Anwendung in organischen Lösungsmitteln und ILs. Alle weiteren in dieser Arbeit gezeigten CVs in [Pyr13][TFSI] wurden daher ausschließlich mit einer Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektrode gemessen.

### 4.3 Einfluss des Wassergehalts in ionischen Flüssigkeiten auf die gemessenen Stromdichten

Im folgenden Abschnitt wird zunächst der theoretische Einfluss des Wassergehalts auf ein CV betrachtet. Wie in Kapitel 2.3.6.2 beschrieben, verringert in der IL gelöstes Wasser die Viskosität dieser Mischung im Vergleich zu einer reinen IL.

Diese Viskositätsabnahme einer IL bewirkt mit steigendem Wassergehalt auch eine antiproportionale Erhöhung der Leitfähigkeit. Dies resultiert in größeren gemessenen Strömen bei gleichem angelegtem Potential. Aus diesem Grund werden CVs in ILs mit verschiedenen Wassergehalten typischerweise nur qualitativ verglichen, da der absolute Einfluss einer Wassermenge  $w$  auf die gemessenen Ströme unbekannt ist. Ein quantitativer Vergleich der geflossenen Ströme (oder daraus errechneter Größen wie der geflossenen Ladungsmenge) ist so allerdings nicht möglich.

Basierend auf den Vorarbeiten von Andanson *et al.* [69] wurde im Rahmen dieser Dissertation eine mathematische Funktion entwickelt, die diesen Stromfehler aufgrund des Wassergehalts korrigiert und so quantitative Vergleiche von CVs in ILs mit verschiedenen Wassergehalten ermöglicht. Diese Korrekturfunktion wird im Folgenden hergeleitet und beschrieben.

Der in einem elektrochemischen Experiment gemessene Strom  $i$  bzw. die Stromdichte  $j$  ist nach der Cottrell-Gleichung proportional zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten  $D$  [175],

$$j \propto \sqrt{D} \quad (45)$$

welcher wiederum nach Stokes-Einstein proportional zur inversen Viskosität  $\eta$  ist [55]:

$$D \propto 1 / \eta \quad (46)$$

Durch Kombination der Zusammenhänge 45 und 46 folgt

$$j \propto 1 / \sqrt{\eta} \quad (47)$$

bzw.

$$j = x \cdot 1 / \sqrt{\eta} \quad (48)$$

mit einem Proportionalitätsfaktor  $x$ .

Aus Abbildung 6 kann über einen linearen Fit  $p$  die relative Änderung der Viskosität  $\Delta\eta/\eta$  in Abhängigkeit des Wassergehalts  $w$  in ppmw beschrieben werden (Gleichung 49). Diese relative Abnahme der Viskosität ist unabhängig von der untersuchten IL.

$$p = \Delta\eta/\eta = -4,6 \cdot 10^{-5} \cdot w \quad (49)$$

Dieser Ausdruck kann mit den Viskositäten einer reinen IL ohne Wasser  $\eta_{\text{dry}}$  sowie einer IL mit Wasser  $\eta_{\text{wet}}$  umgeformt werden:

$$p = (\eta_{\text{wet}} - \eta_{\text{dry}}) / \eta_{\text{dry}} \quad (50)$$

$$= \eta_{\text{wet}} / \eta_{\text{dry}} - 1 \quad (51)$$

Daraus ergibt sich das Verhältnis der Viskositäten  $\eta_{\text{wet}} / \eta_{\text{dry}}$  als Funktion des Wassergehalts  $w$ :

$$\eta_{\text{wet}} / \eta_{\text{dry}} = -4,6 \cdot 10^{-5} \cdot w + 1 \quad (52)$$

Dieser Ausdruck kann zu

$$\eta_{\text{wet}} = (-4,6 \cdot 10^{-5} \cdot w + 1) \cdot \eta_{\text{dry}} \quad (53)$$

beziehungsweise mit (49) zu

$$\eta_{\text{wet}} = (p + 1) \cdot \eta_{\text{dry}} \quad (54)$$

umgeformt werden.

Für den relativen Fehler der Stromdichte  $\Delta j/j$  gilt

$$\Delta j/j = (j_{\text{uncorr}} - j_{\text{corr}}) / j_{\text{corr}} \quad (55)$$

mit der gemessenen (unkorrigierten) Stromdichte durch eine IL mit Wasser  $j_{\text{uncorr}}$  und der fehlerfreien Stromdichte durch eine reine IL  $j_{\text{corr}}$ .

Dies kann umgestellt werden zu:

$$\Delta j/j = (j_{\text{uncorr}} / j_{\text{corr}}) - 1 \quad (56)$$

Wird nun Gleichung 48 für  $j_{\text{uncorr}}$  und  $j_{\text{corr}}$  eingesetzt, ergibt sich

$$\Delta j/j = ((x / \sqrt{\eta_{\text{wet}}}) / (x / \sqrt{\eta_{\text{dry}}})) - 1 \quad (57)$$

wodurch der Proportionalitätsfaktor  $x$  wegfällt und

$$\Delta j/j = (\sqrt{\eta_{\text{dry}}} / \sqrt{\eta_{\text{wet}}}) - 1 \quad (58)$$

erhalten wird.

Durch Einsetzen von Gleichung 54 in Gleichung 58 ergibt sich:

$$\Delta j/j = \sqrt{\eta_{\text{dry}} / ((p + 1) \cdot \eta_{\text{dry}})} - 1 \quad (59)$$

Dadurch fällt wiederum die Viskosität der trockenen IL  $\eta_{\text{dry}}$  weg und es ergibt sich folgender Ausdruck des relativen Stromfehlers  $\Delta j/j$ :

$$\Delta j/j = \sqrt{p + 1} - 1 \quad (60)$$

Wird schließlich  $\Delta j/j$  durch Gleichung 56 ersetzt, ergibt sich der finale Ausdruck

$$j_{\text{corr}} = \sqrt{p + 1} \cdot j_{\text{uncorr}} \quad (61)$$

bzw. durch Einsetzen von  $p$  aus Gleichung 49

$$j_{\text{corr}} = (\sqrt{-4,6 \cdot 10^{-5} \cdot w + 1}) \cdot j_{\text{uncorr}} \quad (62)$$

welcher die relative Änderung der Stromdichte nur in Abhängigkeit vom Wassergehalt  $w$  in ppmw beschreibt. Falls gewünscht, kann der Wassergehalt in diesem Ausdruck über Gleichung 34 in eine molare Konzentration umgerechnet werden.

In Abbildung 39 sind exemplarisch ein unkorrigiertes CV (schwarz) von Sauerstoff sowie dasselbe CV mit angewendeter Korrekturfunktion (blau) von [Pyr13][TFSI] mit 1600 ppmw Wasser dargestellt. Hierbei ist die größere Stromdichte im unkorrigierten CV aufgrund der – aus dem Wassergehalt resultierenden – Abnahme der Viskosität offensichtlich.

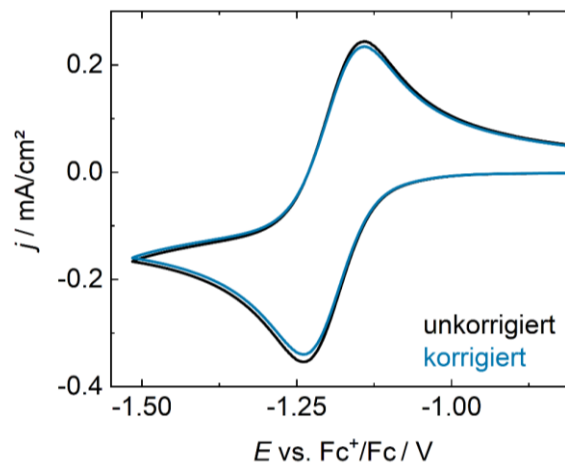


Abbildung 39: Vergleich eines unkorrigierten CVs (schwarz) und des gleichen CVs mit angewendeter Korrekturfunktion (blau). Zuvor wurde [Pyr13][TFSI] mit Sauerstoff gesättigt sowie 1600 ppmw (129 mM) Wasser hinzugegeben. Das CV wurde an einer Glaskohlenstoffelektrode mit  $v = 20 \text{ mV/s}$  bei  $25^\circ\text{C}$  aufgenommen.

Um diesen Einfluss der Korrekturfunktion für einen breiten Wasserbereich zu quantifizieren, ist in Abbildung 40 der relative Fehler der unkorrigierten Stromdichte  $\Delta j/j$  in Abhängigkeit der Wasserkonzentration  $c$  bzw. des Wassergehalts  $w$  aufgetragen. Diese Abbildung erlaubt so eine Einschätzung, wie groß der Fehler der Stromdichte ohne Korrekturfunktion bei einer gegebenen Wasserkonzentration ist.

Kommerzielle, ungetrocknete ILs liegen haben bei Lieferung typischerweise eine Wasserkonzentration in Größenordnung von einigen mmol/L bzw. einigen 10 ppmw, was nach der Abbildung einem  $\Delta j/j < 0,1 \%$  entspricht. Für Wasserkonzentrationen bis 35 mmol/L (bzw. 435 ppmw) beträgt der relative Fehler der Stromdichte weniger als 1 %. Je nach Fragestellung und gewünschter Genauigkeit ist bei elektrochemischen Messungen mit ILs mit Wasser in diesem Konzentrationsbereich die Korrekturfunktion somit nicht zwingend notwendig.

Für  $c > 35$  mmol/L steigt  $\Delta j/j$  ohne Korrekturfunktion in den Prozentbereich. Ist eine ILs aufgrund von Kontakt zur Luftfeuchtigkeit mit Wasser gesättigt (vgl. Kapitel 2.3.6.2 sowie 4.1.1.3), geht der relative Fehler der Stromdichte sogar gegen 100 %. Dieser Fehler gilt auch für Größen, die direkt der Stromdichte errechnet werden, wie etwa die elektrochemisch übertragene Ladungsmenge  $q$ . Die Korrekturfunktion erlaubt demnach erstmals einen quantitativen Vergleich von elektrochemischen Messungen mit verschiedenen Wasserkonzentrationen.

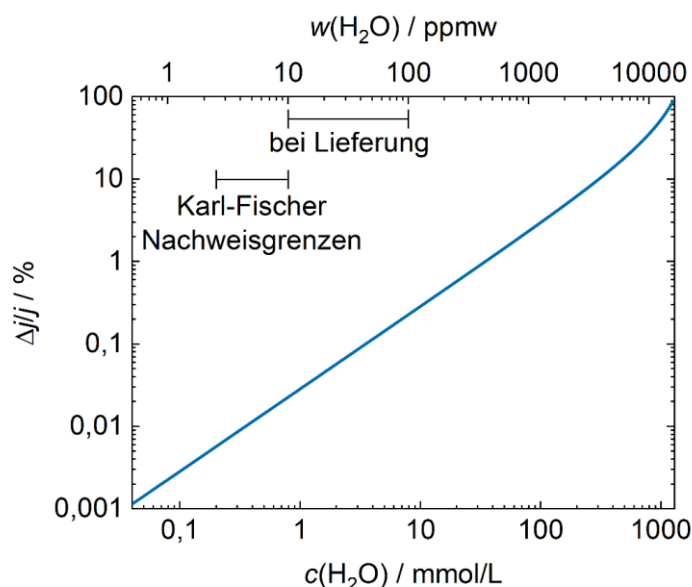


Abbildung 40: Quantifizierung des Einflusses der Korrekturfunktion für den Wassergehalt in einer IL. Dargestellt ist der doppelt-logarithmische Verlauf des relativen Fehlers der unkorrigierten Stromdichte  $\Delta j/j$  in Abhängigkeit der Wasserkonzentration  $c$  bzw. des Wassergehalts  $w$  einer IL.  $\Delta j/j$  wurde hierbei aus der Abweichung der unkorrigierten zur korrigierten Stromdichte errechnet, welche durch die korrigierte Stromdichte dividiert wurde. Zur Einordnung sind in der Abbildung die Bereiche für übliche Nachweisgrenzen von Karl-Fischer-Titratoren und die Restwassergehalte von kommerziell erhältlichen ILs („bei Lieferung“) eingezeichnet.

#### 4.3.1 Zusammenfassung von Kapitel 4.3

In diesem Kapitel wurde eine Korrekturfunktion für die Stromdichte hergeleitet. Allgemein führt ein höherer Wassergehalt in der IL aufgrund einer höheren Leitfähigkeit des Elektrolyten zu höheren Stromdichten in einer elektrochemischen Messung. Aufgrund dessen ist ein quantitativer Vergleich der gemessenen Stromdichten nur zwischen Messungen mit ILs mit demselben Wassergehalt möglich.

Mit Hilfe der hier entwickelten Korrekturfunktion lässt sich der Einfluss des Wassergehalts auf die gemessene Stromdichte herausrechnen. Die Korrekturfunktion ist unabhängig von Stoffeigenschaften der IL (wie der Viskosität o.Ä.) und ist so universell für alle ILs anwendbar. Sie erlaubt bei bekanntem Wassergehalt bzw. bekannter Wasserkonzentration eine direkte Umrechnung der gemessenen Stromdichte in eine – um diese Wasserkonzentration korrigierte – Stromdichte. So können CVs von elektrochemischen Redoxreaktionen, die in ILs mit verschiedenen Wassergehalten gemessen wurden, erstmals auch quantitativ (z.B. über die

geflossene Ladungsmenge) verglichen werden. Dies ermöglicht nun auch tiefergehende Untersuchungen des Einflusses von Wasser auf elektrochemische Reaktionen in ILs.

Diese Korrektur wurde für alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen CVs mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen angewendet um den Einfluss von Wasser auf elektrochemische Redoxreaktionen im Ag/O<sub>2</sub>-Modellsystems zu quantifizieren. Dieses Modellsystem wird in den folgenden Kapiteln betrachtet.

#### 4.4 Einfluss von Wasser aus dem Zellmaterial auf die elektrochemischen Messungen

Wie bereits diskutiert, kann in einer IL gelöstes H<sub>2</sub>O sowohl die physikalisch-chemischen Eigenschaften der IL als auch die elektrochemischen Reaktionen drastisch beeinflussen. Daher wird eine kommerzielle IL gewöhnlich nach der Lieferung getrocknet (vgl. Kapitel 2.3.6.2). Die im Folgenden diskutierten Effekte wurden aufgrund der Ausrichtung dieser Arbeit in ILs untersucht, sind aber in gleichem Maße auch für andere aprotische organische Lösungsmittel gültig.

Die Einzelteile einer elektrochemischen Zelle, die bei der Messung physischen Kontakt zur IL haben, werden üblicherweise ebenfalls getrocknet. Hier hat sich eine Trocknung der Zelleinzelteile unter Vakuum bei erhöhten Temperaturen etabliert. Aufgrund der vergleichsweise hohen Kosten für ILs werden typischerweise Zellen mit einem kleinen Elektrolytvolumen verwendet, um so das benötigte IL-Volumen zu reduzieren. Die Entscheidung bei der Anschaffung einer neuen Zelle wird hierbei häufig nach dem notwendigen Elektrolytvolumen getroffen. Eine Miniaturisierung der Zelle ist folglich wünschenswert, vergrößert allerdings gleichzeitig den Einfluss der Zellwandoberfläche relativ zum Zellvolumen. Daher beeinflussen Kontaminationen an/aus der Oberfläche in kleinen Zellen auch die elektrochemischen Messungen stärker als in Zellen mit großen Innenvolumina.

Die Elektrolytkammer von kommerziellen elektrochemischen Zellen besteht häufig entweder aus Glas oder PEEK (Polyetheretherketon). Im Gegensatz zu Glas kann PEEK nach Grayson *et al.* allerdings zwischen 0,4 und 0,55 Gew.% H<sub>2</sub>O aufnehmen und wieder freisetzen [176]. Während diese Eigenschaft für elektrochemische Experimente mit wässrigen Elektrolyten kaum relevant ist, so kann von PEEK abgegebenes H<sub>2</sub>O in Kontakt zu einem nicht-wässrigen Elektrolyten allerdings die H<sub>2</sub>O-Konzentration in dem Elektrolyten erhöhen. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel der Einfluss des Zellmaterials auf [Pyr13][TFSI] am Beispiel einer Glas- und einer PEEK-Zelle untersucht.

Die beiden Messzellen mit Glas- bzw. PEEK-Korpus wurden für die hier gezeigten Messungen für 48 h bei 60 °C in einem Vakuumtrockenschrank mit Drehschieberpumpe bei einem Druck  $p < 1$  mbar getrocknet und anschließend mit 800 µL reinem, getrockneten [Pyr13][TFSI] ( $w(\text{H}_2\text{O}) < 10$  ppmw) befüllt. Die Messungen wurden unter Schutzgas in der Glovebox durchgeführt, um sicher zu gehen, dass alle beobachteten Effekte nur aufgrund des Zellmaterials und nicht durch ein Leck in der Zelle (und somit bei Kontakt zu Luft) hervorgerufen wurden.

##### 4.4.1 Der initiale CV-Zyklus

Werden zunächst jeweils ein CV von [Pyr13][TFSI] unmittelbar nach dem Zusammenbau beider Zellen verglichen, so ergeben sich die in Abbildung 41 dargestellten Verläufe. Das CV in der Glaszelle zeigt über den untersuchten Potentialbereich nur kapazitive Hintergrundströme ohne das Auftreten von Redoxsignalen. Für die PEEK-Zelle hingegen sind bei ca.  $E = -1,07$  V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc sowie  $E = 0,48$  V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc Signalschultern von kleinen Redoxsignalen sichtbar. Die Potentiallagen dieser Schultern entsprechender in Gleichung 41 bzw. 42 beschriebenen Reduktion bzw. Oxidation von gelöstem H<sub>2</sub>O in [Pyr13][TFSI] (vgl. Kapitel 4.1.4).

Dies deutet darauf hin, dass die getrocknete PEEK-Zelle  $\text{H}_2\text{O}$  in den Elektrolyten freisetzt und dieses auch schon nach einer Kontaktzeit von unter 5 min elektrochemisch nachweisbar ist. Diverse elektrochemische Fragestellungen erfordern allerdings deutlich längere Messzeiten. Daher wird im Folgenden auf den Einfluss der Zeit eingegangen, in der der Elektrolyt in Kontakt zum Zellmaterial steht.

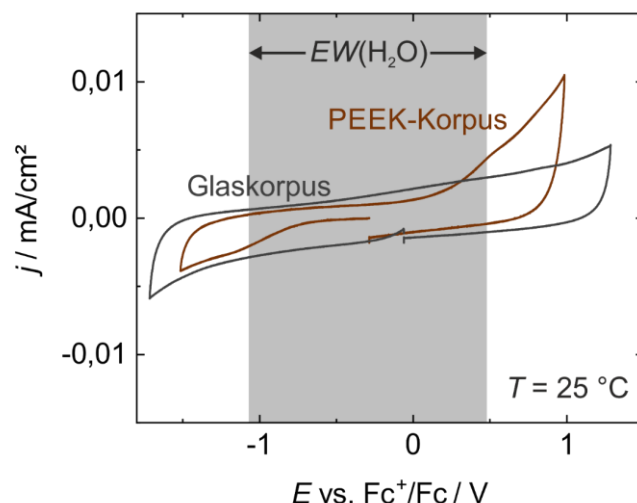


Abbildung 41: Vergleich jeweils eines CVs von [Pyr13][TFSI] an einer GC-Elektrode in einer elektrochemischen Zelle mit Glaskorpus (grau) und in einer Zelle mit PEEK-Korpus (braun). Beide CVs wurden unmittelbar ( $t < 5$  min) nach dem Befüllen der Zellen aufgenommen. Die Messung wurde bei 25 °C mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s aufgenommen und in Reduktionsrichtung gestartet. Der grau unterlegte Bereich repräsentiert das elektrochemische Stabilitätsfenster (EW) von Wasser in [Pyr13][TFSI].

#### 4.4.2 Einfluss der Kontaktzeit mit dem Zellmaterial auf die Wasserfreisetzung

Um den Einfluss der Kontaktzeit der IL mit dem Zellmaterial zu untersuchen, wurden zwei CV-Zeitreihen über 57 h aufgezeichnet, jeweils eine Zeitreihe in der Zelle mit Glaskorpus (Abbildung 42a) und eine in der Zelle mit PEEK-Korpus (Abbildung 42b). Hierfür wurde der erste Zyklus eine Stunde nach dem Befüllen der Zelle gemessen, die weiteren Zyklen dann nach jeder zweiten Stunde (Farbverlauf von grau zu schwarz bzw. braun zu schwarz).

Hier wird der Eindruck aus der eben gezeigten ersten Messung bestätigt. In der Glaszelle ergibt sich über die komplette Messzeit keine signifikante Änderung der CV-Form, anders jedoch in der PEEK-Zelle: Die nach kurzer Zeit sichtbaren Signalschultern bilden über die Zeit deutliche Redoxsignale aus. Auch hier entsprechen deren Potentiallagen den elektrochemischen Stabilitätsgrenzen von  $\text{H}_2\text{O}$  in [Pyr13][TFSI].

Zur Kontrolle, dass es sich in der Tat um freigesetztes  $\text{H}_2\text{O}$  handelt, wurde nach Ablauf der 57 h die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  in beiden ILs mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Das [Pyr13][TFSI] aus der Glaszelle zeigte – wie vor Beginn der Zeitreihe – eine Wasserkonzentration  $c(57\text{h})$  unterhalb der Nachweisgrenze von 0,8 mM (10 ppmw), während für die IL aus der PEEK-Zelle  $c(57\text{h}) = 13,7$  mM (170 ppmw) gemessen wurde. Dies bestätigt, dass die sichtbaren

Redoxsignale der Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  zugeordnet werden können, welches aus dem Zellmaterial in die IL freigesetzt wird.

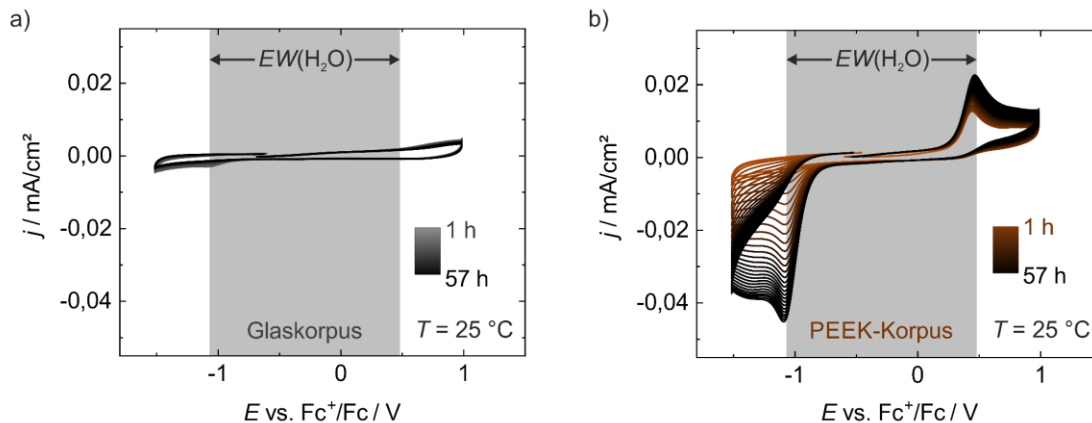


Abbildung 42: Vergleich zweier CV-Zeitserien von  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  in einer elektrochemischen Zelle mit a) Glaskorpus und b) PEEK-Korpus. Beginnend mit einer Stunde nach dem Zusammenbau der Zellen wurde alle zwei Stunden je ein CV gemessen. Die Messung wurde an einer GC-Elektrode bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20\text{ mV/s}$  aufgenommen und in Reduktionsrichtung gestartet. Der grau unterlegte Bereich repräsentiert das elektrochemische Stabilitätsfenster (EW) von Wasser in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$ . Beide Zeitserien sind mit der gleichen Skalierung dargestellt.

Weiterhin wird durch Integration die in Abbildung 42b in jedem CV-Zyklus geflossene Ladungsmenge bestimmt. Nach Abzug der kapazitiven Ladungsmenge, die im Hintergrund-CV einer reinen IL fließt (vgl. Kapitel 4.1.4), ergibt sich die effektive Ladungsmenge  $q_{\text{NR}}$  aufgrund von ungewünschten elektrochemischen Nebenreaktionen mit der Wasserverunreinigung. Die Ladungsmenge  $q_{\text{NR}}$  ist proportional zu der Konzentration  $c$  von  $\text{H}_2\text{O}$  zu diesem Zeitpunkt  $t$  [87]. Aus der oben bestimmten Wasserkonzentration nach 57 h kann so  $c$  für die anderen  $t$  errechnet werden. In Abbildung 43 ist  $q_{\text{NR}}$  sowie  $c(\text{H}_2\text{O})$  in Abhängigkeit von der Kontaktzeit der IL mit dem PEEK-Korpus dargestellt.

Daraus wird deutlich, dass  $q_{\text{NR}}$  über die ersten 5 h näherungsweise konstant ist. In diesem Zeitraum fließen pro CV-Zyklus etwa  $0,01\text{ }\mu\text{Ah}$  durch unerwünschte elektrochemische Nebenreaktionen mit Wasser ab. Dies entspricht einer unerwünschten Wasserkonzentration von etwa  $3,2\text{ mM}$  (bzw.  $40\text{ ppmw}$ ). Zum Vergleich dazu ist die  $\text{O}_2$ -Löslichkeit mit  $5,1\text{ mM}$  in der gleichen Größenordnung (vgl. auch Kapitel 4.1.1.1). Infolgedessen führt die Verwendung der PEEK-Zelle unmittelbar ab dem Befüllen der Zelle zu einer signifikanten Verunreinigung der IL mit Wasser.

Ab einer Kontaktzeit von ca. 10 h steigt die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration pro Messintervall über die gesamte Messzeit stetig an. Durch eine Anpassen der Datenpunkte mit einer Fitfunktion (schwarze Kurve in Abbildung 43) ergibt sich für unendlich große Kontaktzeiten eine Ladungsmenge in der Sättigung von  $q_{\text{NR}}(t \rightarrow \infty) = (0,0502 \pm 0,0004)\text{ }\mu\text{Ah}$ . Dies entspricht einer Wasserkonzentration von  $c(t \rightarrow \infty) = (15,9 \pm 0,1)\text{ mM}$ , bei der die verbleibende Wasserkonzentration im PEEK-Gehäuse in einem Gleichgewicht mit der Konzentration von Wasser in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  steht.

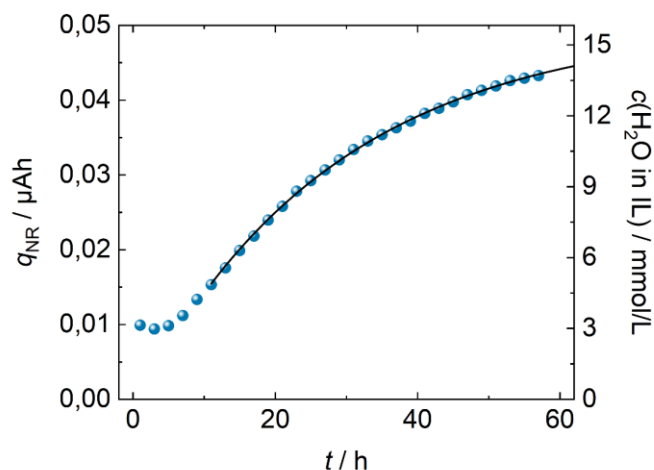


Abbildung 43: Auftragung der in Abbildung 42b pro CV-Zyklus geflossenen Ladungsmenge  $q_{NR}$  der Nebenreaktion mit  $H_2O$  gegen die Zeit  $t$ . Als zusätzlich y-Achse ist die Wasserkonzentration  $c(H_2O)$  in der IL dargestellt. Um den Sättigungswert für  $q_{NR}(t \rightarrow \infty)$  zu bestimmen, wurden die Datenpunkte über eine „ExponentialDecay1“-Fitfunktion (Origin 2018b) angefitet (schwarze Kurve).

Diese Gleichgewichtskonzentration von  $H_2O$  in [Pyr13][TFSI] ist dreimal größer als die  $O_2$ -Löslichkeit in der gleichen IL (vgl. auch Kapitel 4.1.1.1). Dazu sei angemerkt, dass freigesetztes  $H_2O$  führt jedoch nicht nur zu den hier diskutierten Ladungsverlusten führt. Vielmehr können  $H_2O$  oder dessen elektrochemische Dekompositionsprodukte darüber hinaus chemisch mit dem Elektrolyten, anderen gelösten Spezies (z.B.  $O_2^{\bullet-}$ ) oder den Elektroden reagieren (z.B. Li-Elektroden) und so potentiell die gewünschte Zellelektrochemie verhindern (vgl. hierzu Kapitel 2.5.3). Dies verdeutlicht den großen Einfluss, den das Zellmaterial auf die in der Zelle ablaufenden elektrochemischen Reaktionen haben kann.

#### 4.4.3 Einfluss der Temperatur auf die Wasserfreisetzung aus dem Zellmaterial

Während die bisherigen Effekte bei 25 °C untersucht wurden, wird in Abbildung 44 der Einfluss der Temperatur auf CVs in der PEEK-Zelle betrachtet. Dabei wurden CVs von [Pyr13][TFSI] in der PEEK-Zelle bei Temperaturen zwischen 25 °C und 75 °C aufgenommen, in Schritten von 5 °C. Höhere Temperaturen führen dabei ebenfalls zu größeren  $H_2O$ -Signalen im CV.

Bei einer Kontaktzeit  $t < 10$  min zwischen der IL und dem PEEK-Korpus bei 75 °C ergibt sich bereits eine Wasserkonzentration in der IL von  $c(H_2O) = 9,5$  mM. Dies entspricht der Wasserkonzentration nach einer Kontaktzeit von 26 h bei 25 °C. Diese Beobachtung ist wahrscheinlich auf eine höhere Mobilität des im PEEK gelösten Wassers zurückzuführen. Infolgedessen wird die für aprotische Lösungsmittel problematische Wasserfreisetzung aus der PEEK-Zelle bei diesen erhöhten Temperaturen nochmals drastisch beschleunigt und spricht ebenfalls gegen die Verwendung von PEEK-Zellen in aprotischen Systemen.

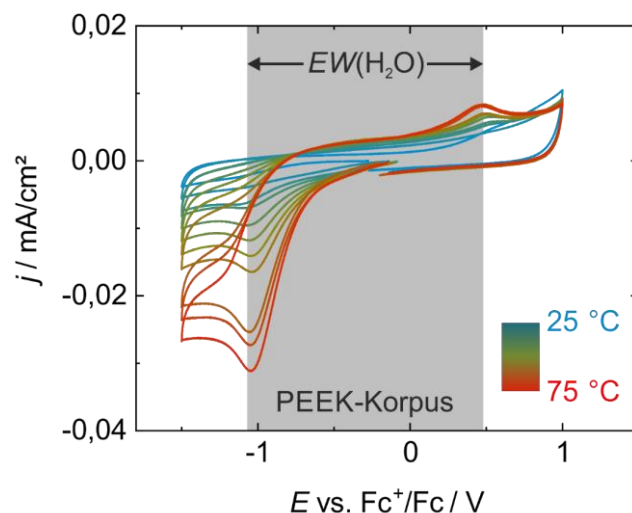


Abbildung 44: Vergleich von CVs von [Pyr13][TFSI] an einer GC-Elektrode in einer elektrochemischen Zelle mit PEEK-Korpus (braun) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die CVs wurden unmittelbar ( $t < 10$  min) nach dem Erreichen der Temperatur. Die Messung wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s aufgenommen und in Reduktionsrichtung gestartet. Der grau unterlegte Bereich repräsentiert das ungefähre elektrochemische Stabilitätsfenster (EW) von Wasser in [Pyr13][TFSI].

#### 4.4.4 Zusammenfassung von Kapitel 4.4

In diesem Kapitel wurden Cyclovoltammogramme von [Pyr13][TFSI] in elektrochemischen Zellen mit Glas- und PEEK-Korpus aufgenommen und der Einfluss des Materials auf das CV untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass Glaszellen auch über einen Zeitraum von 57 h ein ideales Verhalten zeigen und das CV nicht beeinflussen.

Bei Zellen aus PEEK – die gezielt für die Anwendung mit ILs beworben werden – waren hingegen bereits nach Kontaktzeiten von wenigen Minuten Redoxsignale im CV sichtbar, die der Wasseroxidation und -reduktion zugeordnet werden konnten. Über den untersuchten Zeitraum von 57 h wuchsen diese Signale stetig weiter. Hierbei scheint die Zellwand aus PEEK als quasi-unendliches Wasserreservoir, zumindest über die untersuchten 57 h, zu fungieren. Für eine elektrochemische Zelle aus Glas konnte kein derartiger Effekt beobachtet werden.

Ebenfalls untersucht wurde die Freisetzungsrates von Wasser aus PEEK ist bei erhöhten Temperaturen. Dabei wurde aufgrund der schnelleren Wasserfreisetzung bei höheren Temperaturen nach 10 min bei 75 °C dieselbe Wasserkonzentration in [Pyr13][TFSI] erreicht, wie nach 26 h bei 25 °C.

Aus den errechneten Werten wurde für diese Zelle bei 25 °C eine Gleichgewichtskonzentration von Wasser in [Pyr13][TFSI] extrapoliert. Diese ist mit 15,9 mM etwa dreimal so groß wie die maximale Konzentration von  $\text{O}_2$  in der gleichen IL. Aufgrund des großen Einflusses von Wasser auf die gewünschten elektrochemischen Reaktionen in  $\text{Me}/\text{O}_2$ -Zellen (vgl. hierzu Kapitel 2.5.3) wird deutlich, dass Zellen aus PEEK für diese Anwendung nicht geeignet sind.

Dieses Ergebnis gilt zusätzlich über das  $\text{Me}/\text{O}_2$ -System hinaus für alle wassersensitiven elektrochemischen Systeme, in denen gezielt in einem aprotischen Medium gearbeitet wird. Bei

der Auswahl elektrochemischer Zellen für solche nicht-wässrige Elektrolyte (und besonders ILs) wird zumeist nur das Zellvolumen als Auswahlkriterium hervorgehoben, weniger das Zellmaterial. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist für alle wassersensitiven elektrochemischen Systeme von der Verwendung von PEEK in Kontakt zum Elektrolyten abzuraten.

#### 4.5 Die Elektrochemie von Silber in [Pyr13][TFSI] und der Einfluss von Wasser

Für eine potentielle Anwendung von [Pyr13][TFSI] in Me/O<sub>2</sub>-Batterien muss zusätzlich zu den grundlegenden Eigenschaften der IL, die in Kapitel 4.1 bestimmt wurden, auch das konkrete Verhalten der IL in elektrochemischen Experimenten in Gegenwart einer Metallspezies und Sauerstoff untersucht werden.

Um die Eignung von [Pyr13][TFSI] in Me/O<sub>2</sub>-Zellen über einen großen Potentialbereich zu testen, wurde das Ag/O<sub>2</sub>-Modellsystem ausgewählt. Ag zeigt als edleres Element ein positiveres Redoxpotential im Vergleich zu O<sub>2</sub> [87]. Somit kann über die O<sub>2</sub>-Redoxchemie das elektrochemische Verhalten in der unteren Hälfte des EWs der IL sowie über Ag die obere Hälfte des EWs untersucht werden. Das bedeutet, dass durch die Wahl des Ag/O<sub>2</sub>-Systems ein großer Potentialbereich innerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters von [Pyr13][TFSI] abgedeckt werden kann.

In den folgenden Kapiteln wird zunächst die Elektrochemie von Ag (dieses Kapitel) sowie O<sub>2</sub> (Kapitel 4.6) in [Pyr13][TFSI] getrennt voneinander beleuchtet. Schließlich wird das elektrochemische Verhalten des kombinierten Me/O<sub>2</sub>-Systems erläutert (Kapitel 4.7).

Weiterhin ist der Einfluss von Wasser auf die Zellchemie in Me/O<sub>2</sub>-Zellen von großem Interesse, da hinreichend große Mengen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen können. Kleine Mengen Wasser wiederum werden als möglicher Katalysator der Zellelektrochemie diskutiert (für weitere Hintergründe vgl. auch Kapitel 2.5.3). Daher wird in den folgenden Kapiteln auch der Einfluss von verschiedenen Wasserkonzentrationen auf die Silber- und Sauerstoffelektrochemie untersucht sowie das Zellmaterial als mögliche Quelle für Wasserverunreinigungen betrachtet (Kapitel 4.4).

##### 4.5.1 Die Elektrochemie von Ag[TFSI] in [Pyr13][TFSI]

Um die notwendigen Silberionen in der IL zur Verfügung zu stellen, wurde in dieser Arbeit das Ag[TFSI]-Salz gewählt. Dieses hat den entscheidenden Vorteil, dass es über dasselbe Anion wie [Pyr13][TFSI] verfügt und daher keine zusätzlichen Wechselwirkungen und Löslichkeitseffekte aufgrund von Fremdspezies zu erwarten sind. Folglich befinden sich nach dem Lösen des Salzes in der IL nur die drei folgenden Spezies: Silber- und [Pyr13]-Kationen sowie [TFSI]-Anionen.

###### 4.5.1.1 Der initiale CV-Zyklus

Zunächst wurde ein CV von [Pyr13][TFSI] mit 10 mmol/L Ag[TFSI] als Referenz-CV aufgenommen (Abbildung 45). Da vor dem ersten CV-Zyklus Ag<sup>+</sup>-Ionen in der IL vorliegen, wurde das CV in Reduktionsrichtung gestartet. Hierbei ist ein Reduktionssignal (Red<sub>1</sub>) sichtbar sowie in Rückrichtung ein Oxidationssignal (Ox<sub>1</sub>) mit einem gemeinsamen Mittelpunktpotential von  $E_{\text{mid}} = 0,265 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ .

Red<sub>1</sub> entspricht der elektrochemischen Silberabscheidung



und Ox<sub>1</sub> der anschließenden Re-Oxidierung des abgeschiedenen Silbers:



Hierbei unterschieden sich die Signalformen von Reduktion und Oxidation deutlich. Während das Reduktionssignal ein kleineres Maximum mit einem längeren Ausläufer zeigt, ist das Oxidationssignal sehr scharf mit einer deutlichen Abrisskante an der rechten Signalseite.

Der Ausläufer des Reduktionssignals ist auf eine diffusionslimitierte Reduktion für Potentiale negativer als  $\text{Red}_1$  zurückzuführen. Dabei wird Silber abgeschieden, allerdings verarmt dabei der Bereich vor der Elektrode an Silberionen, da diese durch die elektrochemische Deposition dauerhaft dem System entzogen werden. Die Abscheidungsrate (und die dadurch messbare Stromdichte) ist so durch Nachdiffusion von Silberionen zur Elektrodenoberfläche limitiert.

Das Verhalten von  $\text{Ox}_1$  andererseits ist typisch für die Re-Auflösung der bei der Reduktion abgeschiedenen Metallschicht [6]. Das abrupte Einbrechen der Stromdichte auf der rechten Seite des oxidativen Signals tritt dann auf, wenn die komplette Stoffmenge des zuvor abgeschiedenen Silbers wieder nach Gleichung 64 aufgelöst wurde. Ist dies eingetreten, kann schlagartig kein weiterer Strom fließen und es zeigt sich die beobachtete asymmetrische Signalform im CV.

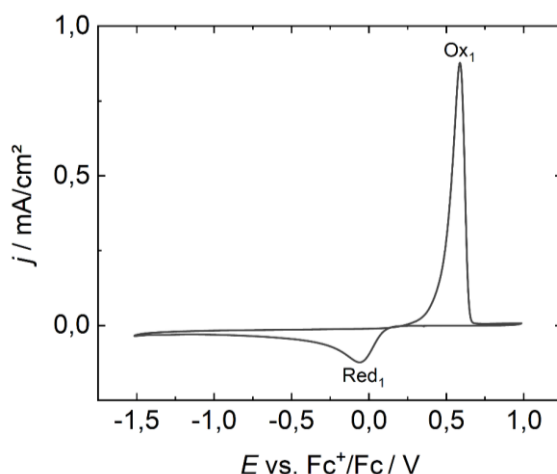


Abbildung 45: Initialer CV-Zyklus von 10 mmol/L  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug  $v = 20 \text{ mV/s}$ , das CV wurde in Reduktionsrichtung gestartet.

Anhand der in beiden Reaktionen geflossenen Ladungen kann ein Rückschluss auf die elektrochemische Reversibilität dieser Reaktion in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  gezogen werden. Für eine reversible Reaktion muss, trotz der unterschiedlichen Signalform von Oxidations- und Reduktionssignal, ein Ladungsverhältnis von idealerweise  $q_{\text{Ox}}/q_{\text{Red}} = 1$  von beiden Reaktionen gelten. Da sowohl die Reduktion als auch die Oxidation 1-Elektronen-Prozesse sind, wird für dieses ideale Ladungsverhältnis jedes abgeschiedene Silberatom auch wieder aufgelöst.

In dem hier gemessenen CV ergeben sich für die elektrochemische Silberabscheidung und -wiederauflösung jeweils Ladungsmengen von  $q_{\text{Ox}} = 0,101 \mu\text{Ah}$  bzw.  $q_{\text{Red}} = 0,103 \mu\text{Ah}$ . Das Ladungsverhältnis beträgt somit  $q_{\text{Ox}}/q_{\text{Red}} = 98,4 \%$ . Im Rahmen des Fehlers aufgrund von Nebenströmen (z.B. verbleibende Silberkeime, siehe weiter unten), handelt es sich hierbei

folglich um eine elektrochemisch reversible Silberabscheidung/-auflösung. In Abbildung 46 ist zur Verifizierung ein XP-Spektrum der Schicht dargestellt. Die dabei gemessenen Peaklagen, die Asymmetrie der XPS-Signale zwischen linker und rechter Signalbasis sowie die Anwesenheit und Position der Satelliten (Sat.) bestätigen dabei die Abscheidung von elementarem Silber während Red<sub>1</sub>.

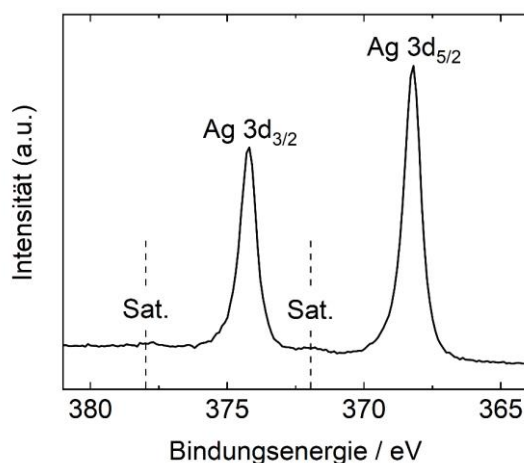


Abbildung 46: XP-Spektrum (Ag3d-Detailspektrum) von elektrochemisch abgeschiedenen Silber aus einer 10 mM Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösung ( $w(\text{H}_2\text{O}) < 10$  ppmw). Zusätzlich eingezeichnet sind die Lagen der Satelliten (Sat.).

Der Potentialabstand im CV in Abbildung 45 zwischen den Maxima  $E_{\text{Ox1}}$  und  $E_{\text{Red1}}$  (auch Peak-to-Peak-Abstand genannt) beträgt  $E_{\text{p-p}} = 0,648$  V. Für ein ideales, kinetisch ungehemmtes Redoxpaar mit 1-Elektronen-Übergang beträgt dieser Abstand  $E_{\text{p-p,ideal}} = (2,22 \cdot RT/F)$  bzw. 0,057 V bei 25 °C. Die hier deutlich größere Überspannung ist wahrscheinlich auf die notwendige Überwindung der Energiebarriere bei der Bildung von Ag-Keimen zurückzuführen.

Hierfür spricht auch das Verhalten des zweiten Zyklus im CV: Während das Oxidationsverhalten nicht beeinflusst wird, verschiebt sich das Reduktionssignal um etwa 250 mV zu positiveren Potentialen (Abbildung 47) und der Peak-to-Peak-Abstand verringert sich so auf ca.  $E_{\text{p-p}} = 0,400$  V. Dies lässt sich dadurch begründen, dass nach dem Durchlaufen des ersten Zyklus, trotz oxidativer Auflösung der Silberschicht, einige Silberkeime auf der Oberfläche der GC-Elektrode verbleiben. Diese sind auch im Rasterelektronenmikroskop als helle Partikel sichtbar (Abbildung 48). So kann auch der oben genannte geringe Unterschied zwischen reduktiver und oxidativer Ladungsmenge erklärt werden. Die verbliebenen Keime fungieren im zweiten Zyklus als Ausgangspunkte für die erneute Silberabscheidung und reduzieren infolgedessen die dafür notwendige Überspannung.

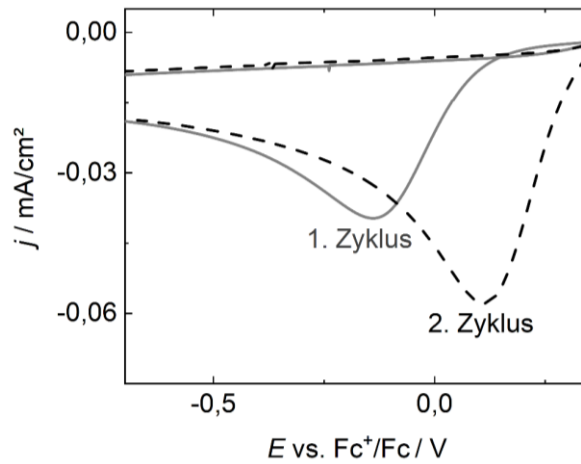


Abbildung 47: Ausschnitt des Reduktionssignals  $\text{Red}_1$  aus einem CV mit zwei Zyklen. Der erste gemessene Zyklus ist über die durchgezogene graue Kurve und der zweite Zyklus über die gestrichelte schwarze Linie dargestellt. Das CV wurde an einer Glaskohlenstoffelektrode in Kontakt zu einer 10 mM  $\text{Ag}[\text{TFSI}]/[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$ -Lösung bei 25 °C und  $\nu = 20 \text{ mV/s}$  aufgenommen.

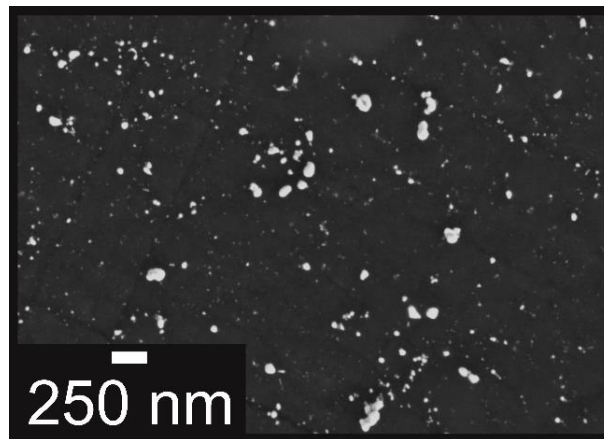


Abbildung 48: REM-Aufnahmen der verbliebenen Silberpartikel (hellere Stellen) nach dem ersten vollständigen CV-Zyklus auf der dunkleren Glaskohlenstoffelektrode. Diese Partikel fungieren als Keime für den zweiten Zyklus.

#### 4.5.1.2 Einfluss der $\text{Ag}^+$ -Konzentration

Wird die  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$ -Konzentration von 10 mmol/L auf 100 mmol/L erhöht, so wird ein um ca. 0,450 V negativeres Reduktionspotential für die Abscheidung deutlich (Abbildung 49 und Tabelle 14). Gleichzeitig verschiebt sich das Oxidationssignal zu negativeren Potentialen, wenngleich die Verschiebung hier mit etwa 0,150 V weniger stark ist als bei der Reduktion. Daher erhöht sich bei einer  $\text{Ag}^+$ -Konzentration von 100 mM der Peak-to-Peak-Abstand auf fast 1 V.

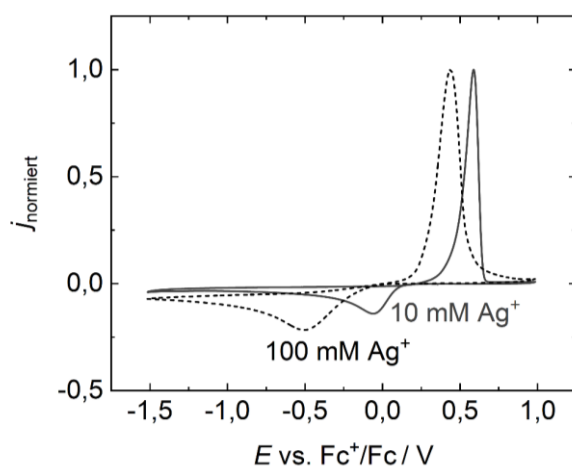


Abbildung 49: Auf die maximale Stromdichte normiertes CV einer 10 mM (graue durchgezogene Linie) sowie einer 100 mM  $\text{Ag}[\text{TFSI}]/[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$ -Lösung (schwarze gestrichelte Linie). Die Messungen wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 20 \text{ mV/s}$  durchgeführt. Die CVs wurden in Reduktionsrichtung gestartet.

Tabelle 14: Einfluss der  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$ -Konzentration in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  auf das Oxidations- und Reduktionspotential

| $c(\text{Ag}[\text{TFSI}]) / \text{mmol/L}$ | $E_{\text{Red1}} / \text{V vs. } \text{Fc}^+/\text{Fc}$ | $E_{\text{Ox1}} / \text{V vs. } \text{Fc}^+/\text{Fc}$ |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 10                                          | -0,059                                                  | 0,589                                                  |
| 100                                         | -0,505                                                  | 0,438                                                  |

Da die Löslichkeit von  $\text{O}_2$  – als später neben  $\text{Ag}^+$  ebenfalls im  $\text{Ag}/\text{O}_2$ -System gelöste Spezies – auf einige mM limitiert ist (vgl. hierzu Kapitel 4.1.1.1), besteht aus Sicht einer Anwendung in einer  $\text{Me}/\text{O}_2$ -Zelle keine Notwendigkeit eine höhere Silberkonzentration als 10 mM zu verwenden. Darüber hinaus ist  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$  im Vergleich zur IL deutlich teuer (ca. 50 €/g vs. 0,94 €/g). Daher wurde im Folgenden für alle elektrochemischen Experimente mit gelöstem  $\text{Ag}^+$  eine 10 mM  $\text{Ag}[\text{TFSI}]/[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$ -Lösung verwendet, sofern nicht anders angegeben.

### 4.5.1.3 Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit

In Abbildung 50 ist der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  auf das CV von Ag[TFSI] in [Pyr13][TFSI] dargestellt. Dabei steigt für steigende  $v$  sowohl  $j$ , als auch  $E_{p-p}$  zwischen Ox<sub>1</sub> und Red<sub>1</sub>. Das größere  $E_{p-p}$  resultiert allerdings nur aus der größeren Stromstärke, da für Elektrolyte mit hinreichend großen elektrischen Widerständen (wie ILs) größerer Strom auch einen größeren Spannungsabfall ( $iR$ -Drop) über den Elektrolyten bewirkt. Dieser  $iR$ -Drop kann nur bedingt durch die Messsoftware kompensiert werden und ist daher hier noch sichtbar (für Hintergründe vgl. Kapitel 3.5.1). Im Folgenden wird nur die Stromdichte betrachtet, nicht aber dieser Effekt, da er nur eine direkte Konsequenz aus der größeren Stromdichte ist.

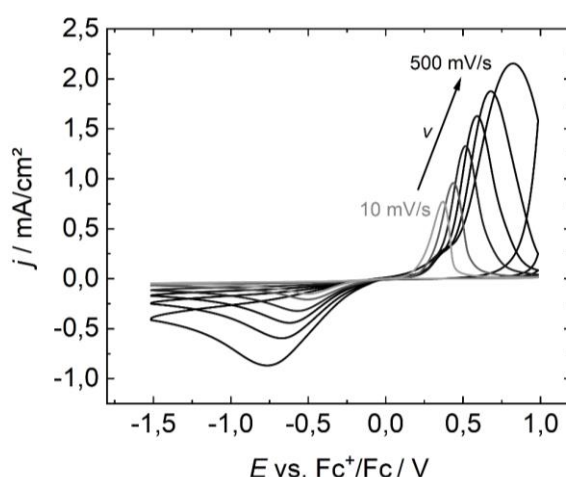


Abbildung 50: CVs von 10 mmol/L Ag[TFSI] in [Pyr13][TFSI] bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C. Alle CVs wurde in Reduktionsrichtung gestartet.

Die Peakstromdichte  $j_p$  steigt nach Randles-Sevcik (Gleichung 38) proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, falls die Reaktion im Bereich der hier eingestellten Vorschubgeschwindigkeiten nicht kinetisch ist (vgl. hierzu auch Kapitel 3.5.4). In Abbildung 51 ist die Auftragung der  $j_p$ -Werte aus Abbildung 50 nach Randles-Sevcik dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die Reduktion Red<sub>1</sub> diesem linearen Verhalten folgt, nicht aber die Oxidation Ox<sub>1</sub>.

Die Silberabscheidung (Reduktion) nach Gleichung 63 ist in dem hier untersuchten Bereich der Vorschubgeschwindigkeiten nicht kinetisch limitiert und zeigt das ideale lineare Verhalten zwischen  $10 \text{ mV/s} \leq v \leq 500 \text{ mV/s}$ .

Die Re-Oxidation der abgeschiedenen Silberschicht weicht allerdings hiervon ab, da für größere  $v$  der Strom unterproportional zunimmt. Auf den ersten Blick könnte dieses Verhalten über eine vermeintliche Limitierung bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten erklärt werden. Allerdings ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, dass die Annahme eines Randles-Sevcik-Verhaltens für diesen Fall nicht gültig ist. Dieses beschreibt nämlich nur die elektrochemische Redoxreaktion eines gelösten (!) Edukts und darf folglich nicht für die Oxidation einer abgeschiedenen Silberschicht angewendet werden.

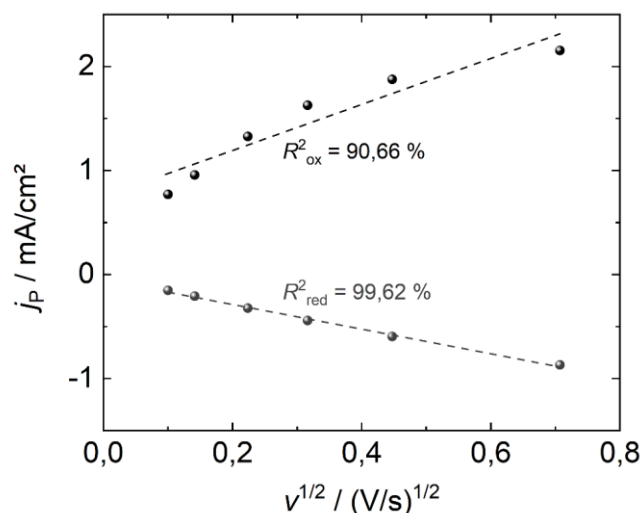


Abbildung 51: Randles-Sevcik-Auftragung der Peakstromdichte  $j_p$  gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $v^{1/2}$ . In schwarz sind die Peakstromdichten der Oxidation, in grau die der Reduktion dargestellt. Diese wurden jeweils mit einem linearen Fit angepasst (gestrichelte Linie) sowie deren  $R^2$ -Werte dargestellt.

Um trotzdem eine mögliche Limitierung ausschließen zu können, bietet es sich auch hier an, zusätzlich die geflossenen Ladungsmengen zu vergleichen. Für alle eingestellten Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  ist das Ladungsverhältnis  $q_{\text{Ox}}/q_{\text{Red}} > 98,1 \%$ . Somit sind die hier bestimmten Ladungsreversibilitäten von  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  geringfügig höher als die von Basile *et al.* berichteten Ladungsreversibilitäten der gleichen Reaktion in  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  ( $q_{\text{Ox}}/q_{\text{Red}} > 94 \%$ , vgl. Kapitel 2.6.1) [133]. Das hier untersuchte  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  eignet sich infolgedessen für die reversible Metallabscheidung und -Auflösung von Ag etwas eher, als  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$ , wenngleich beide Systeme absolut betrachtet gute elektrochemische Ladungsreversibilitäten zeigen.

#### 4.5.1.4 Zusammenfassung von Kapitel 4.5.1

Bei der Abscheidung und Auflösung von Ag aus  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  handelt es sich um eine elektrochemisch reversible Redoxreaktion mit sehr guten Ladungsreversibilitäten  $> 98 \%$  für die hier eingestellten Vorschubgeschwindigkeiten, analog zu den Reaktionen aus  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$ .

Für die Abscheidung der initialen Ag-Keime auf der Glaskohlenstoffelektrode wurde eine erhöhte Überspannung beobachtet, die für den zweiten Zyklus bereits um etwa 0,25 V abfällt. Dies konnte durch eine anfängliche kinetische Barriere für die Bildung der Initialkeime erklärt werden. Nach der Auflösung der Ag-Schicht in der zweiten Hälfte des ersten Zyklus verbleiben Silberkeime auf der Oberfläche, die in den folgenden CV-Zyklen als Ausgangspunkte für die erneute Silberabscheidung fungieren. Diese verbliebenen Keime konnten im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen werden. Aufgrund der verbleibenden Silberpartikel ist auch die Ladungsreversibilität  $\neq 100 \%$  der Zyklen erklärbar.

Zusammenfassend ist  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  für elektrochemische Arbeiten mit edlen Elementen und Verbindungen geeignet, deren Redoxpotentialen in der oberen Hälfte des EWs der IL liegen. Im

folgenden Kapitel wird der Einfluss von Wasser auf die Ag-Elektrochemie in [Pyr13][TFSI] betrachtet.

#### 4.5.2 Einfluss von Wasser auf die elektrochemische Deposition von Silber aus [Pyr13][TFSI]

Wird Wasser zu einer IL hinzugegeben, verteilt es sich nicht zwangsläufig homogen. Dieses Phänomen kann auch den Ladungstransport von gelösten Stoffen zur elektrochemisch aktiven Elektrodenoberfläche beeinflussen werden. Bei hinreichend großen Wasserkonzentrationen bildet sich ein Wassernetzwerk aus, in dem der Transport von Ionen (wie  $\text{Ag}^+$ ) deutlich schneller stattfinden kann (für weitere Hintergründe vgl. Kapitel 2.3.6.2). Daher wird im folgenden Abschnitt gezielt auf den Einfluss von in der IL gelöstem Wasser auf das elektrochemische Redoxverhalten von Silber, dem Keimbildungsmechanismus sowie der morphologischen und chemischen Natur der abgeschiedenen Schicht eingegangen.

##### 4.5.2.1 Einfluss von Wasser auf die Elektrochemie von Silber in [Pyr13][TFSI]

Nach dem Lösen von  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  ist die Lösung – wie die zuvor reine IL – klar. Über einen gewissen Zeitraum, abhängig vom Wassergehalt in der IL, verfärbt sich die IL bräunlich (Abbildung 52). Dies ist auf die in Kapitel 2.6.1 beschriebene Reaktion von  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$  in  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  zurückzuführen, wonach Wasser als Katalysator für die Bildung von Silbernanopartikeln fungiert (vgl. hierzu auch Kapitel). Diese  $\text{Ag}^0$ -Nanopartikel führen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration zu einer allmählichen bräunlichen Verfärbung der IL. Zudem verringert sich durch das Ausfallen der  $\text{Ag}^0$ -Nanopartikel kontinuierlich die Konzentration an elektrochemisch nutzbarem  $\text{Ag}^+$ . Um diesen Effekt so gering wie möglich zu halten, wurden daher alle hier gezeigten CVs unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösung aufgenommen und nur klare  $\text{Ag}[\text{TFSI}]/[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$ -Lösungen für die durchgeführten elektrochemischen Experimente verwendet.

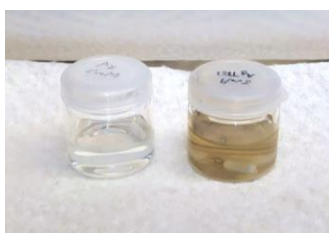


Abbildung 52: Fotos von  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}] + 5 \text{ mM } \text{Ag}[\text{TFSI}]$  mit einem Wassergehalt  $w(\text{H}_2\text{O}) < 10 \text{ ppmw}$ . Die linke Lösung wurde unmittelbar vor dem Foto angesetzt, während die rechte Lösung 24 h zuvor angesetzt wurde.

In Abbildung 53 sind die CVs von  $10 \text{ mmol/L } \text{Ag}[\text{TFSI}]$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  mit sechs unterschiedlichen Wassergehalten zwischen  $< 10 \text{ ppmw}$  und  $2300 \text{ ppmw}$  dargestellt. Die exakten Potentiallagen der CV-Maxima der beiden Reaktionen  $\text{Red}_1$  und  $\text{Ox}_1$  sind in Tabelle 15 gegenübergestellt.

Es ist zunächst zu erkennen, dass die Potentiallage von  $\text{Red}_1$  annähernd konstant bleibt für zunehmende Wassergehalte. Ausschließlich für die Lösung mit dem höchsten Wassergehalt von  $2300 \text{ ppmw}$  zeigt sich eine deutliche Änderung in der Potentiallage zu einem positiveren

Potential. Die Abscheidung von Silber scheint somit elektrochemisch unbeeinflusst für die hier untersuchten Wassergehalte von  $w \leq 800$  ppmw. Die Lage des Oxidationssignals  $Ox_1$  hingegen wandert mit steigendem Wassergehalt stetig zu negativeren Potentialen.

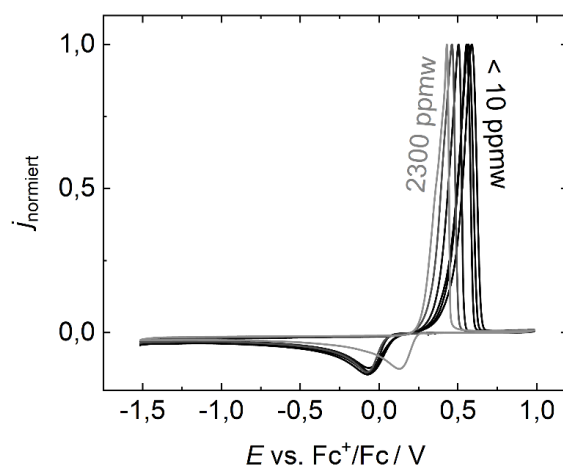


Abbildung 53: Einfluss des Wasserhalts auf die elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Silber aus 10 mM Ag[TFSI] in [Pyr13][TFSI]. Die CVs wurden auf die maximale Stromdichte normiert. Der Wassergehalt ist über Graustufen von einer trockenen Lösung (schwarze Kurve,  $w(H_2O) < 10$  ppmw) zu einer Lösung mit 2300 ppmw Wasser (hellgrau) dargestellt. Die Messungen wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 20$  mV/s durchgeführt. Die CVs wurden in Reduktionsrichtung gestartet.

Tabelle 15: Oxidations- und Reduktionspotentiale von Silber für verschiedene Wassergehalte bzw. Wasserkonzentrationen in 10 mM Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösungen.

| $w(H_2O)$ / ppmw | $c(H_2O)$ / mmol/L | $E_{Red1}$ vs. $Fc^+/Fc$ / V | $E_{Ox1}$ vs. $Fc^+/Fc$ / V |
|------------------|--------------------|------------------------------|-----------------------------|
| < 10             | < 0,8              | -0,063                       | 0,589                       |
| 40               | 3,2                | -0,071                       | 0,565                       |
| 80               | 6,4                | -0,065                       | 0,556                       |
| 400              | 32,2               | -0,060                       | 0,504                       |
| 800              | 64,4               | -0,076                       | 0,462                       |
| 2300             | 185,2              | 0,128                        | 0,430                       |

Werden die oxidativen und reduktiven Ladungsmengen in Tabelle 16 verglichen, so zeigt sich, dass der Wassergehalt kaum Einfluss auf Ladungsreversibilität der Silberabscheidung und -auflösung hat. In allen Fällen bleibt das Ladungsverhältnis über 95 %.

Zudem verhält sich die Ladungsmenge für die  $Ag^+$ -Reduktion analog zum Trend der Potentiallagen für diese Reaktion: Auch hier zeigt sich kein deutlicher Einfluss des Wassergehalts auf die Ladungsmengen  $q_{Red}$  zwischen von 0,104  $\mu Ah$  und 0,109  $\mu Ah$ . Nur die Messung mit dem höchsten Wassergehalt von 2300 ppmw zeigt eine Erhöhung der reduktiven Ladungsmenge auf 0,125  $\mu Ah$ . Bei Wassergehalten zwischen 800 ppmw und 2300 ppmw scheint sich demnach der Abscheidungsmechanismus zu verändern. Dies wird in den folgenden zwei Unterkapiteln tiefergehend untersucht.

Tabelle 16: Geflossene Ladungsmenge für die Silberoxidation ( $q_{\text{Ox}}$ ) und -reduktion ( $q_{\text{Red}}$ ) bei  $v = 20 \text{ mV/s}$  sowie Ladungseffizienz  $q_{\text{Ox}}/q_{\text{Red}}$  für verschiedene Wassergehalte  $w$  bzw. -konzentrationen  $c$  in 10 mM Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösungen.

| $w(\text{H}_2\text{O}) / \text{ppmw}$ | $c(\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol/L}$ | $q_{\text{Red}} / \mu\text{Ah}$ | $q_{\text{Ox}} / \mu\text{Ah}$ | $q_{\text{Ox}} / q_{\text{Red}}$ |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| < 10                                  | < 0,8                                   | 0,103                           | 0,101                          | 97,5 %                           |
| 40                                    | 3,2                                     | 0,105                           | 0,102                          | 97,3 %                           |
| 80                                    | 6,4                                     | 0,109                           | 0,106                          | 97,6 %                           |
| 400                                   | 32,2                                    | 0,109                           | 0,107                          | 98,1 %                           |
| 800                                   | 64,4                                    | 0,105                           | 0,103                          | 98,3 %                           |
| 2300                                  | 185,2                                   | 0,125                           | 0,120                          | 95,9 %                           |

#### 4.5.2.2 Einfluss von Wasser auf den Keimbildungsmechanismus

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf einer planaren Elektrodenoberfläche aus ionischen Flüssigkeiten kann nach der in Kapitel 2.6.1 beschriebenen Theorie von Scharifker und Hills untersucht werden [134]. In diesem Modell wird ein konstantes Potential  $E$  an das elektrochemische System angelegt und die Stromantwort  $i(t)$  als Funktion der Zeit aufgenommen. Dabei bildet sich bei einer Metallabscheidung ein Strommaximum  $i_{\text{max}}$  nach der Zeit  $t_{\text{max}}$ .

Das beschriebene Experiment wurde für [Pyr13][TFSI] mit zwei verschiedenen Wassergehalten durchgeführt, einmal mit einer trockenen IL ( $w < 10 \text{ ppmw}$ ) sowie mit 1000 ppmw (bzw. 80,5 mM) Wasser. Die Auftragung des normierten, quadrierten Stroms gegen die normierte Zeit dieser Messungen ergibt den in Abbildung 54 dargestellten Verlauf.

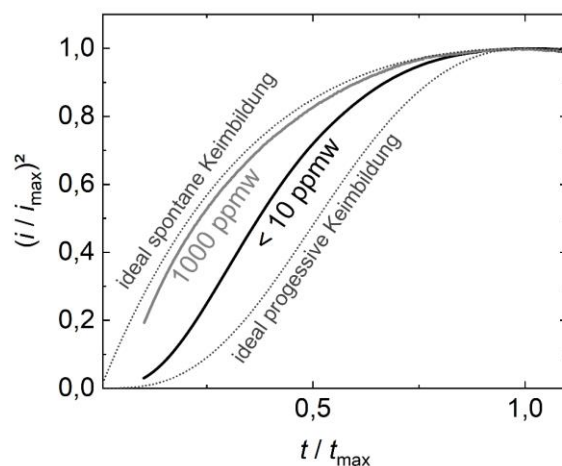


Abbildung 54: Untersuchung des Keimbildungsmechanismus von Silber aus 10 mM Ag[TFSI] in [Pyr13][TFSI] bei zwei Wassergehalten. Dargestellt ist der quadrierte normierte Strom gegen die normierte Zeit einer potentiostatischen elektrochemischen Abscheidung. Die schwarze Kurve entspricht der Messung einer trockenen Lösung ( $w < 10 \text{ ppmw}$ ) und die graue Kurve einem Wassergehalt in der Lösung von 1000 ppmw. Die gestrichelten Linien beschreiben den theoretischen Kurvenverlauf für eine ideal spontane und ideal progressive Keimbildung nach Gleichung 22 bzw. 23. Die Abscheidung wurde an einer Glaskohlenstoffelektrode bei  $25^\circ\text{C}$  und einem Potential von  $E = -0,3 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  durchgeführt.

Bei der Abscheidung aus einer trockenem [Pyr13][TFSI] (schwarze Kurve) ergibt sich eine gemischte Silberkeimbildung aus spontanem und progressivem Wachstum, wobei die Kurve den für progressives Wachstum typischen Wendepunkt zeigt. Wird der Wassergehalt auf 1000 ppmw erhöht (graue Kurve), verschiebt sich der Verlauf deutlich zu ideal spontanem Verhalten (obere gestrichelte Kurve) und ein Wendepunkt ist nicht mehr zu erkennen. Dies spricht für ein verstärkt spontanes Wachstum von Ag bei diesem Wassergehalt.

Die erhaltenen Kurvenverläufe werden durch die in Abbildung 55 gezeigten REM-Aufnahmen der abgeschiedenen Schichten unterstützt. Die aus der trockenen IL abgeschiedene Silberschicht (Abbildung 55b) zeigt eine inhomogene Größenverteilung der Silberkristallite. Im Unterschied dazu zeigt die Silberschicht, welche aus der IL mit 1000 ppmw Wasser abgeschieden wurde, gleichmäßige Silberkristallite (Abbildung 55c). Dies entspricht dem oben postulierten Verhalten, wonach die trockene IL einem eher progressiven Wachstum folgt. Hiernach wachsen Keime unterschiedlicher Generationen, was so zu unterschiedlichen Kristallitgrößen führt. Bei 1000 ppmw hingegen bildet sich direkt zu Beginn die maximale Anzahl an Keimen aus (spontanes Wachstum), die gleichmäßig weiterwachsen und so eine (näherungsweise) gleiche Größe zeigen.

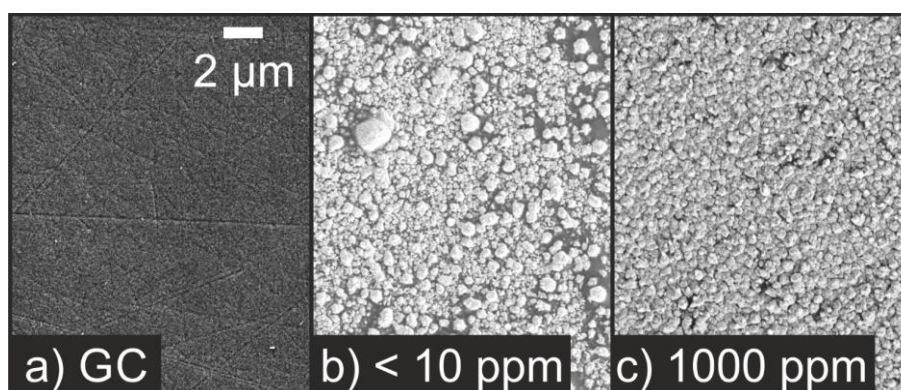


Abbildung 55: REM-Aufnahmen einer polierten Glaskohlenstoffelektrode vor der Silberabscheidung (GC, links), einer darauf elektrochemisch abgeschiedenen Silberschicht aus einer trockenen 10 mM Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösung ((w(H<sub>2</sub>O) < 10 ppmw, mittig) sowie einer Silberschicht aus der gleichen Silber/IL-Lösung mit 1000 ppmw Wasser. Als Abscheidopotential wurde  $E = -0,3 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt.

Zusammenfassend lässt sich der Mechanismus für die Abscheidung von Ag aus [Pyr13][TFSI] durch den Wassergehalt beeinflussen: In einer trockenen IL koordiniert ein Silberkation wie erwartet mit drei [TFSI]-Anionen (vgl. Kapitel 2.6.1, Gleichung 20). Liegt hingegen eine ausreichende Menge Wasser in der IL vor, bildet sich ein Wassernetzwerk aus und Silberionen werden dort teilweise von Wasser koordiniert. Diese Silberionen sind durch die Dipol-Ion-Wechselwirkung ( $\text{Ag}^+/\text{H}_2\text{O}$ ) mobiler (vgl. Kapitel 2.3.6.2) und weniger stabilisiert im Vergleich zu der stärkeren, rein-ionischen Wechselwirkung ( $\text{Ag}^+/\text{[TFSI]}$ ) mit IL-Anionen. Daher wird beim Anlegen eines hinreichend reduktiven Potentials Silber leichter aus einer IL mit Wasser abgeschieden. Dies resultiert in einer geringeren Reduktionsüberspannung sowie einer

größeren Keimbildungsrate. Es bilden sich demnach mehr sofort besetzte Keimstellen beim Anlegen eines äußeren Potentials, was zu einem verstärkt-spontanem Wachstum führt.

#### 4.5.2.3 Einfluss von Wasser auf die chemische Natur der abgeschiedenen Schicht

Um die chemische Natur der abgeschiedenen Kristallite aufklären zu können, wurden diese mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Dabei gilt es auszuschließen, dass sich bei höheren Wasserkonzentrationen – zusätzlich zu einem veränderten Abscheidemechanismus – auch die chemische Natur der abgeschiedenen Schicht ändert. Denkbar wären neben der Abscheidung von reinem Silber auch die Abscheidung von Silberhydroxiden oder -oxiden, falls gelöste Silberionen neben der eigentlichen Reaktion  $\text{Red}_1$  auch mit Fragmenten von Wasser reagieren. Die Fragmente könnten zuvor beispielsweise durch elektrochemische Hydrolyse gebildet werden.

In Abbildung 56 sind die XP-Spektren der beiden Schichten dargestellt, die jeweils aus trockenem [Pyr13][TFSI] ( $w < 10 \text{ ppmw}$ ) sowie aus [Pyr13][TFSI] mit einem Wassergehalt von 1000 ppmw abgeschieden wurden. Beide Messungen zeigen für die hier beobachteten Signale von Ag  $3d_{3/2}$  und  $3d_{5/2}$  eine ausgeprägte Asymmetrie jeweils zwischen linker und rechter Signalbasis, was in Kombination mit den Satelliten ein weiterer Nachweis für metallisches Silber ist.

Folglich haben sich in Anwesenheit von Wasser elektrochemisch keine reaktiven Spezies gebildet, die Silber oxidieren können. Das elektrochemische Reduktionsprodukt ist daher für beide untersuchten Wassergehalte metallisches Silber.

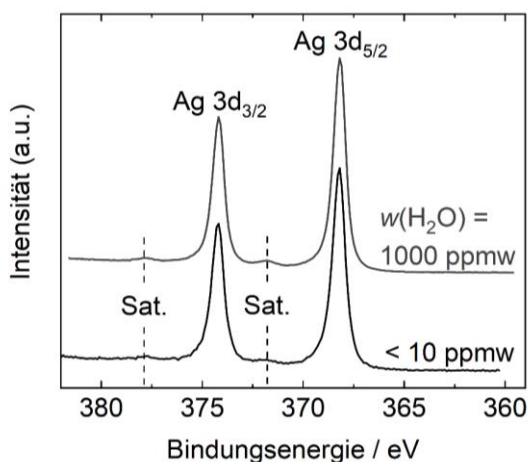


Abbildung 56: XP-Spektren (Ag3d-Detailspektrum) von elektrochemisch abgeschiedenem Silber aus einer trockenen 10 mM Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösung (schwarzes Spektrum,  $w(\text{H}_2\text{O}) < 10 \text{ ppmw}$ ) sowie einer Lösung mit einem Wassergehalt von 1000 ppmw (graue Kurve). Zusätzlich eingezeichnet sind die Lagen der Satelliten.

Weiterhin wurden von beiden abgeschiedenen Schichten Röntgendiffraktogramme gemessen, welche in Abbildung 57 dargestellt sind. Damit können unter anderem Aussagen zu einer möglichen Verspannung der Kristallstruktur der Silberschicht gemacht werden.

Hierbei sind die für metallisches Silber typischen Reflexe mit den korrekten Intensitätsverhältnissen sichtbar, unabhängig vom Wassergehalt. Der zusätzlich sichtbare Untergrund in kann auf die amorphe Glaskohlenstoffelektrode unterhalb der abgeschiedenen Silberschicht zurückgeführt werden.

Somit beeinflusst der Wassergehalt zwar den Nukleationsmechanismus und die Kristallitgröße, allerdings nicht die Kristallstruktur der Silberkristallite.

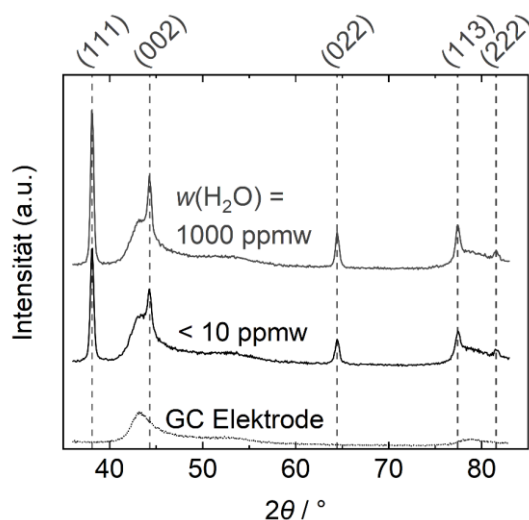


Abbildung 57: Röntgendiffraktogramme unter streifendem Einfall von elektrochemisch abgeschiedenem Silber aus einer trockenen 10 mM Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösung (mittiges, schwarzes Diffraktogramm,  $w(\text{H}_2\text{O}) < 10$  ppmw) sowie einer Lösung mit einem Wassergehalt von 1000 ppmw (oberes, graues Diffraktogramm). Zusätzlich eingezeichnet ist das Diffraktogramm des unbeschichteten Glaskohlenstoffsubstrats (unteres Diffraktogramm, „GC Elektrode“) sowie die Reflexpositionen für die verschiedenen Netzebenen metallischen Silbers nach Suh *et al.* [177].

#### 4.5.2.4 Zusammenfassung von Kapitel 4.5.2

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Wasser auf die Silberelektrochemie in [Pyr13][TFSI] untersucht. Hierbei beeinflussen Wassergehalte von unter 800 ppmw weder die elektrochemische Reversibilität der Abscheidung und Auflösung von Ag noch die Überspannung für die Bildung von Ag-Keimen.

Wird der Wassergehalt allerdings weiter erhöht, kann so unmittelbar Einfluss auf die Keimbildung genommen werden. Durch die Zugabe von 1000 ppmw bzw. 80,5 mM Wasser verschiebt sich der Keimbildungsmechanismus von progressivem Wachstum (heterogene Kristallitgrößen) zu spontanem Wachstum (homogene Kristallitgrößen). Dies wurde über eine veränderte Silber-Koordination in einer IL mit Wasser im Vergleich zu einer trockenen IL erklärt, was direkten Einfluss auf den Mechanismus der Keimbildung hat.

Somit ermöglicht die gezielte Zugabe von Wasser zu einer Ag[TFSI]/[Pyr13][TFSI]-Lösung die Steuerung der Schichtmorphologie, ohne die metallische Natur zu beeinflussen oder Verunreinigungen einzubringen, z.B. in Form von nichtleitenden Hydroxiden oder Oxiden.

## 4.6 Die Elektrochemie von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] und der Einfluss von Wasser

Während in Metall/Sauerstoff-Zellen das jeweilige Metall typischerweise als Metallsalz im Lösungsmittel vorliegt (z.B. Ag[TFSI] im vorherigen Kapitel), wird der Sauerstoff molekular im Elektrolyten gelöst. Dazu wird vor den elektrochemischen Messungen Sauerstoff durch die IL geleitet und diese so damit gesättigt.

In diesem Kapitel werden die grundlegenden elektrochemischen Reaktionen von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] betrachtet, die Aufnahmegeschwindigkeit der Lösung von Sauerstoff in der IL untersucht sowie der Einfluss von Wasser auf die Sauerstoffelektrochemie bestimmt.

### 4.6.1 Die Elektrochemie von gelöstem molekularem Sauerstoff in [Pyr13][TFSI]

#### 4.6.1.1 Der initiale CV-Zyklus

Ist ein Lösungsmittel mit Sauerstoff gesättigt, kann durch Anlegen eines hinreichend reduktiven Potentials molekularer Sauerstoff ( $O_2$ ) zu Superoxid ( $O_2^{\bullet-}$ ) reduziert (hier als  $Red_2$  bezeichnet) werden:



Falls  $O_2^{\bullet-}$  lange genug stabil im Lösungsmittel vorliegt, ohne durch Nebenreaktionen abzureagieren, erfolgt die elektrochemische Rückreaktion ( $Ox_2$ ) zu  $O_2$ :



In Abbildung 58 ist das CV von  $O_2$ -gesättigtem [Pyr13][TFSI] mit den angesprochenen Redoxsignalen  $Red_2$  und  $Ox_2$  dargestellt. Es ergibt sich ein Mittelpunktpotential von  $E_{mid} = -1,187$  V vs.  $Fc^+/Fc$  mit einem Peak-to-Peak-Abstand von  $E_{p-p} = 113$  mV. Die hier in [Pyr13][TFSI] bestimmten Werte unterscheiden sich kaum von den publizierten Werten in [Pyr14][TFSI] (siehe Tabelle 17).

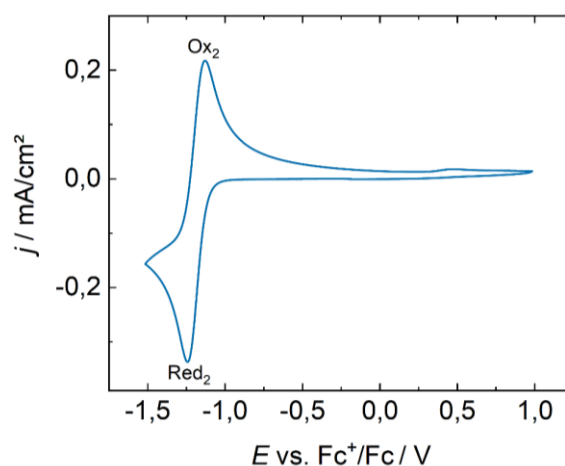


Abbildung 58: CV von [Pyr13][TFSI], welches für 30 min mit Sauerstoff gesättigt wurde. Die Messung wurde an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug  $v = 20$  mV/s, das CV wurde in Reduktionsrichtung gestartet.

Tabelle 17: Vergleich des in dieser Arbeit bestimmten  $O_2/O_2^{\bullet-}$ -Mittelpunktpotentials und des Peak-to-Peak-Abstands in [Pyr13][TFSI] mit den Literaturwerten von [Pyr14][TFSI] aus Katayama *et al.* [115].

| Ionische Flüssigkeit | $E_{\text{mid}} / \text{V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ | $E_{\text{p-p}} / \text{V}$ | Quelle             |
|----------------------|------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| [Pyr13][TFSI]        | -1,187                                         | 0,113                       | Diese Dissertation |
| [Pyr14][TFSI]        | -1,200                                         | 0,130                       | [115]              |

Der in [Pyr13][TFSI] bestimmte Peak-to-Peak-Abstand von 113 mV für das  $O_2/O_2^{\bullet-}$ -Paar liegt näher am theoretischen Wert von 59 mV für ein ideales, kinetisch ungehemmtes Redoxpaar, als der in Kapitel 4.5.1.1 für  $Ag^+/Ag$  bestimmte Abstand von 648 mV. Dies lässt sich über die beiden in Abbildung 59 dargestellten Mechanismen beider Reduktionen an einer negativ polarisierten GC-Kathode erklären:

Da Silber bei der Reduktion metallisch abgeschieden wird (Abbildung 59b), muss die notwendige kinetische Barriere für die Keimbildung zunächst überwunden werden. Erst wenn diese Überspannung erreicht ist, folgt der Elektronenübertrag auf gelöste  $Ag^+$ -Ionen und es bilden sich  $Ag$ -Initialkeime auf der Oberfläche der GC-Elektrode. An diesen Keimen kann nun weiteres Silber mit einer geringeren Überspannung abgeschieden werden (vgl. Kapitel 4.5.1.1). Die kinetische Barriere der Silberdeposition wird infolgedessen von der Keimbildung dominiert.

Die Sauerstoffreduktion folgt hingegen einem anderen Reduktionsmechanismus:  $O_2$  liegt vor der Reduktion gelöst vor, wie auch  $O_2^{\bullet-}$  nach der Reduktion. In diesem Fall findet folglich keine Abscheidung bzw. Keimbildung statt (Abbildung 59a) und der Einfluss der Keimbildung auf die kinetische Barriere entfällt. Die Überspannung wird hier nur über den Elektronenübertrag auf das  $O_2$ -Molekül bestimmt und ist infolgedessen geringer als bei der Silberabscheidung.

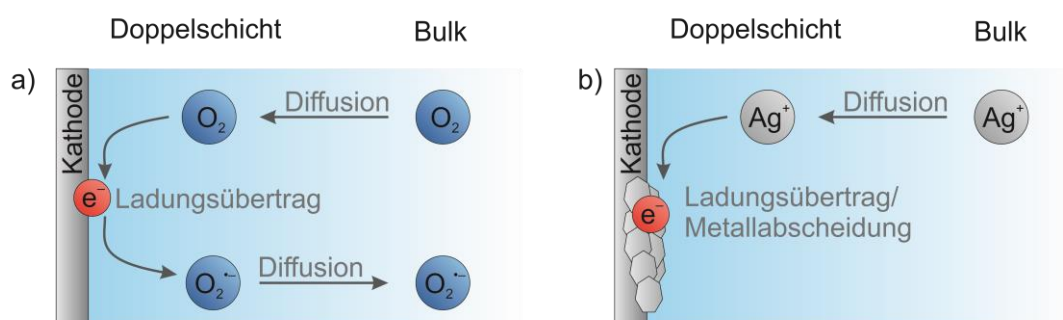


Abbildung 59: Schema der beiden Reduktionsreaktionen von a) Sauerstoff und b) Silber an einer negativ polarisierten Glaskohlenstoff-Kathode. Sauerstoff liegt vor und nach der Reduktion zum Superoxid in gelöster Form vor, während Silber nach der Reduktion als elementares Silber vorliegt. Abbildung adaptiert aus Plieth [178].

#### 4.6.1.2 Die Aufnahmekinetik von molekularem Sauerstoff in [Pyr13][TFSI]

Die  $O_2$ -Löslichkeit in [Pyr13][TFSI] wurde bereits in Kapitel 4.1.1.1 zu  $H^{cp}(O_2) = (5,10 \pm 0,19) \text{ mmol/L}$  bei 25 °C und 1 bar Umgebungsdruck bestimmt. Dieser Wert gilt

allerdings im Gleichgewichtszustand ( $t \rightarrow \infty$ ) im Kontakt der IL zu einer reinen  $O_2$ -Atmosphäre. Für die elektrochemischen Experimente wurde hingegen  $O_2$  durch die IL geleitet und diese so gesättigt.

In diesem Kapitel wird deshalb die Aufnahmekinetik für das hier verwendete Zellsetup betrachtet, um möglichst große  $O_2$ -Konzentrationen bei gleichzeitig laborpraktisch-akzeptablen Wartezeiten zu erreichen. Hierfür wurde über 100 min jede Minute ein CV aufgenommen. In Abbildung 60 sind 16 der 100 aufgezeichneten CVs von  $O_2/O_2^{\bullet-}$  gezeigt, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

Für das erste CV ist noch kein Sauerstoff in der IL gelöst, demnach ist kein Redoxsignal im CV sichtbar (schwarze Kurve). Mit steigender Lösungszeit bildet sich dieses Signal immer stärker aus und verändert sich schließlich kaum noch, umso näher die Sauerstoffkonzentration in der Lösung der Sättigungskonzentration kommt (Farbverlauf zu hellblau).

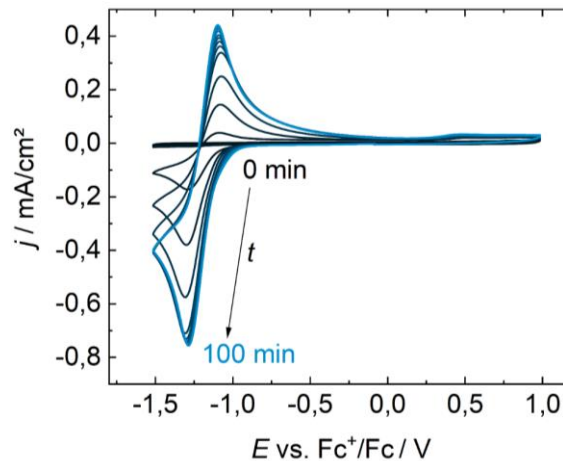


Abbildung 60: CV-Zeitreihe von [Pyr13][TFSI], durch welches Sauerstoff geleitet wird. Über die untersuchten 100 Minuten wurde jede Minute ein CV aufgezeichnet, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nur 16 der 100 aufgenommenen CVs gezeigt sind (schwarz bis blau). Der erste Zyklus (schwarz) wurde unmittelbar nach dem Öffnen der Gasquelle gestartet. Die CVs wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C sowie einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen und in Reduktionsrichtung gestartet.

Die Stromdichte an einem CV-Peak  $j_p$  ist nach Randles-Sevcik (Gleichung 38) proportional zur Konzentration der gelösten Spezies zum Zeitpunkt  $t$  der Aufnahme des CVs. Dies ermöglicht bei bekannter Sättigungskonzentration  $H^{cp}(O_2)$  eine Umrechnung von  $j_p(t)$  in die Konzentration des gelösten Sauerstoffs  $c_{O_2}(t)$ . Wird dieser Wert gegen die Zeit  $t$  seit dem Öffnen der Sauerstoffquelle aufgetragen, ergibt sich so der in Abbildung 61 dargestellte Verlauf.

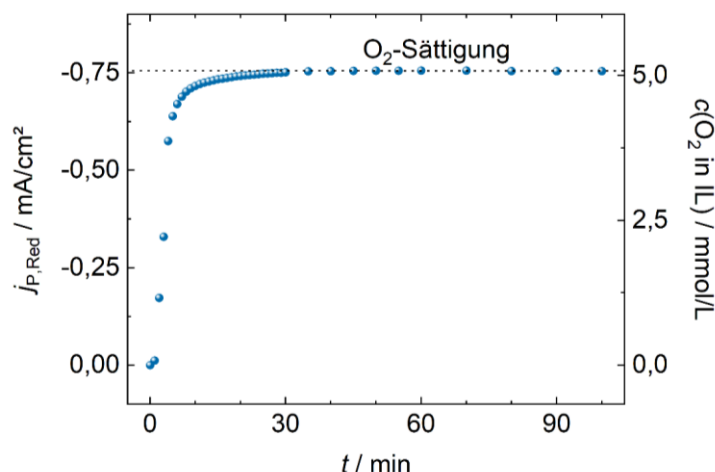


Abbildung 61: Peak-Stromdichten der Sauerstoffreduktion  $j_{P,Red}$  und daraus errechnete  $O_2$ -Konzentrationen in [Pyr13][TFSI]  $c(O_2 \text{ in IL})$  nach verschiedenen Sättigungszeiten  $t$ . Die eingezeichnete gepunktete Hilfslinie gibt dabei die Stromdichte bzw.  $O_2$ -Konzentration in  $O_2$ -gesättigtem [Pyr13][TFSI] an.

In Tabelle 18 sind die Werte von  $j_{P,Red}(t)$  und die daraus errechneten  $c_{O_2}(t)$  nach 5, 15 und 30 Minuten sowie die Werte bei vollständiger Sauerstoffsättigung nach 100 min dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass nach 5 min Sauerstofffluss bereits ca. 85 % der maximalen  $O_2$ -Konzentration erreicht wurde. Nach einer  $O_2$ -Sättigungszeit von 15 min beträgt das Verhältnis ca. 97 % und nach 30 min sind 99,6 % der maximalen Sauerstoffkonzentration erreicht.

Tabelle 18: Auflistung der gemessenen Peak-Stromdichten der Sauerstoffreduktion  $j_{P,Red}$  zum Zeitpunkt  $t$ . Aus den Stromdichten konnte nach Randles-Sevcik (Gleichung 39) die Sauerstoffkonzentration  $c_{O_2}$  in der IL zu diesem Zeitpunkt errechnet werden. In der vierten Spalte ist das Verhältnis aus der Sauerstoffkonzentration zur maximalen Sättigungskonzentration dargestellt.

| $t / \text{min}$ | $j_{P,Red}(t) / \text{mA/cm}^2$ | $c_{O_2}(t) / \text{mmol/L}$ | $c_{O_2}(t) / c_{O_2}(t = 100 \text{ min})$ |
|------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------|
| 0                | 0                               | 0                            | 0,0 %                                       |
| 5                | -0,639                          | 4,32                         | 84,7 %                                      |
| 15               | -0,734                          | 4,96                         | 97,3 %                                      |
| 30               | -0,751                          | 5,08                         | 99,6 %                                      |
| 100              | -0,754                          | 5,10                         | 100 %                                       |

Der relative Restfehler der Konzentration bzw. Stromdichte nach 30 min beträgt somit lediglich 0,4 %. Alle aus der Stromdichte errechneten proportionalen Größen (wie die Ladungsmenge  $q$ ) zeigen infolgedessen auch diesen vernachlässigbar geringen relativen Fehler. Umgerechnet in eine Sauerstoffkonzentration entspricht dieser Fehler einer Konzentrationsungenauigkeit von 0,02 mmol/L und ist demnach kleiner als der Messfehler der Löslichkeitsmessung von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] (vgl. Kapitel 4.1.1.1). Somit wurde eine Lösungszeit von 30 min vor allen elektrochemischen Experimenten mit Sauerstoff eingesetzt und der Restfehler als hinreichend klein erachtet.

#### 4.6.1.3 Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit

Analog zu Silber kann auch hier der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  auf das Cyclovoltammogramm von Sauerstoff untersucht werden. Die gemessenen CVs sind in Abbildung 62 dargestellt.

Qualitativ erhöhen sich, wie erwartet, die gemessenen Stromdichten mit größer werdendem  $v$  und in gleichem Maße steigt die Potentialdifferenz zwischen den Maxima  $E_{\text{Ox}}$  und  $E_{\text{Red}}$ . Dies folgt, wie in Kapitel 4.5.1.3 für das Silbersystem beschrieben, aus einem größeren  $iR$ -Drop bei größeren Strömen. Analog zu den Messungen von Silber handelt es sich dabei um ein Artefakt und wird nicht weiter betrachtet.

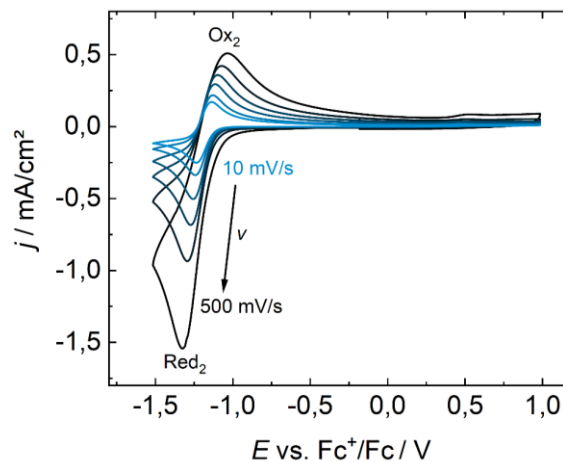


Abbildung 62: CVs von mit Sauerstoff gesättigtem [Pyr13][TFSI] bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C. Alle CVs wurde in Reduktionsrichtung gestartet.

Im Gegensatz zur Silberabscheidung liegt hier sowohl die oxidierte ( $\text{O}_2$ ) als auch die reduzierte Spezies ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) gelöst vor und erlaubt infolgedessen für beide eine Auswertung nach Randles-Sevcik (Gleichung 38). Die dazugehörige Auftragung ist in Abbildung 63 dargestellt. Hiernach ergibt sich sowohl für die Reduktion als auch die Rückoxidation zu Sauerstoff jeweils ein lineares Verhalten mit  $R^2$ -Werten über 99 %. Dies bedeutet, dass gebildetes Superoxid in [Pyr13][TFSI] im Bereich der untersuchten Vorschubgeschwindigkeiten hinreichend lange stabil vorliegt und komplett zurückoxidiert werden kann. Somit ist [Pyr13][TFSI] für die Anwendung in  $\text{Me}/\text{O}_2$ -Zellen geeignet, da elektrochemisch reversible Redoxreaktionen mit Sauerstoff in dieser IL möglich sind.

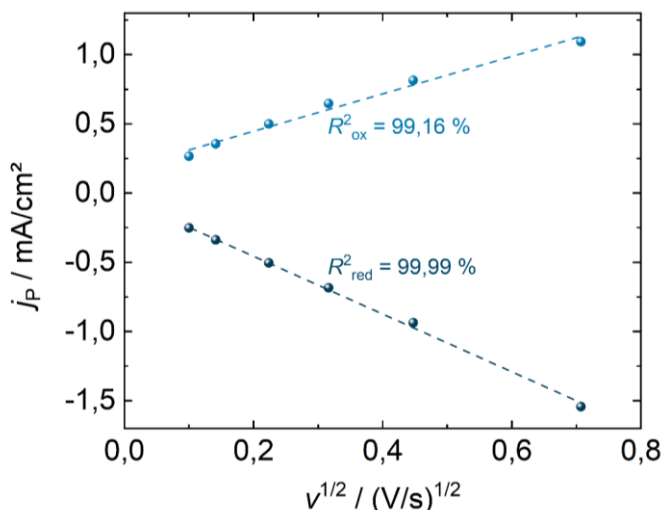


Abbildung 63: Randles-Sevcik-Auftragung der Peakstromdichte  $j_p$  gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $v^{1/2}$ . In hellblau sind die Peakstromdichten der Oxidation, in dunkelblau die der Reduktion dargestellt. Diese wurden jeweils mit einem linearen Fit angepasst (gestrichelte Linie) sowie deren  $R^2$ -Werte dargestellt.

#### 4.6.1.4 Zusammenfassung von Kapitel 4.6.1

Zunächst wurde das Lösungsverhalten von  $\text{O}_2$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  untersucht, um sicher zu gehen, dass eine hinreichend mit Sauerstoff gesättigte Lösung für die elektrochemischen Experimente vorlag. Nach 30 min Sauerstofffluss durch die IL wird 99,6 % der maximalen Sauerstoffkonzentration mit dem hier verwendeten Messaufbau erreicht. Der verbleibende Konzentrationsfehler von 0,4 % ist geringer als der relative Fehler der Löslichkeitsmessung und wurde daher vernachlässigt.

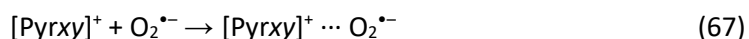
Zudem wurde die elektrochemische Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  sowie die Rückoxidation zu  $\text{O}_2$  untersucht. Hierbei wurde gezeigt, dass Superoxid in dieser IL stabil vorliegt und nicht abreagiert. Folglich ist in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  analog zu  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  eine elektrochemisch reversible Sauerstoffreduktion und -reoxidation möglich. Gleichzeitig erlaubt die geringe Viskosität und die dadurch höhere ionische Leitfähigkeit von  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  die Realisierung höherer Stromdichten und damit höherer Reaktionsraten in  $\text{Me}/\text{O}_2$ -Zellen im Gegensatz zu solchen mit  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$ .

#### 4.6.2 Die Stabilität von Superoxid in verschiedenen Pyrrolidinium-basierten ionischen Flüssigkeiten

Wie in Kapitel 2.5.2 erläutert, ist von allen ILs mit ausreichend hohen ionischen Leitfähigkeiten nur die Gruppe der Pyrrolidinium-basierten ILs chemisch stabil gegen  $O_2^{\bullet-}$ . In anderen Forschungsfeldern verbreiteten Kationengruppen wie Imidazolium oder Pyridinium eignen sich folglich nicht für die Anwendungen in Me/ $O_2$ -Zellen. Die Stabilität von  $O_2^{\bullet-}$  ist allerdings nicht nur für Forschung zu Me/ $O_2$ -Batterien relevant, sondern für diverse Forschungsbereiche in der Chemie, Physik und Biologie [120].

In dieser Arbeit wurde in den Kapiteln 4.1 und 4.4 gezeigt, dass die Verwendung von [Pyr13][TFSI] als Lösungsmittel in Me/ $O_2$ -Zellen Vorteile im Vergleich zu [Pyr14][TFSI] bietet. Diese Vorteile wurden in den genannten Kapiteln auf die kürzere Kationseitenkette zurückgeführt. Im Folgenden soll nun auch der Einfluss dieser veränderten Seitenkettenlänge des IL-Kations auf die Stabilität von  $O_2^{\bullet-}$  in [Pyrxy]-basierten ILs betrachtet werden. Hierbei steht  $x$  und  $y$  für die Anzahl der C-Atome in den Alkylseitenketten der IL-Kations.

Wird in der IL gelöster Sauerstoff nach Gleichung 65 zu  $O_2^{\bullet-}$  reduziert, so bildet sich nach Azaceta *et al.* in einem nachgelagerten Reaktionsschritt aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen ein Assoziat mit dem jeweiligen IL-Kation aus [13]:



Dem gebildeten Assoziat kann eine Assoziationsenthalpie  $\Delta G_a$ , also eine Art Bindungsenergie, zugeordnet werden.  $\Delta G_a$  ist dabei ein Maß für die Stabilität des Superoxids in dem jeweiligen Lösungsmittel: je negativer  $\Delta G_a$  ist, umso stärker ist das Superoxid in der IL stabilisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu von Dr. Amir Natan und Dr. Polina Tereshchuk (Universität Tel Aviv) Assoziationsenthalpien für die energisch günstigsten [Pyrxy]/Superoxid-Assoziat mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet (Tabelle 19). Die Länge der Seitenketten  $x$  und  $y$  wurde hierbei zwischen zwei Methylgruppen ([Pyr11]) und zwei Oktylgruppen ([Pyr88]) variiert, ohne zunächst zu berücksichtigen, ob diese IL bei Raumtemperatur flüssig vorliegt. Aus diesen Gründen Stattdessen steht in der folgenden Betrachtung der qualitative Trend im Vordergrund.

Tabelle 19: Vergleich molarer Assoziationsenthalpien  $\Delta G_a$  sowie daraus errechnete Energien  $E$  für die dargestellten [Pyrxy]/Superoxid-Assoziat. Die Berechnung erfolgte von der Gruppe von Dr. Amir Natan (Universität Tel Aviv) mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE-Funktional) in Q-Chem.

| Assoziat                                  | $\Delta G_a$ / kJ/mol | $E$ / eV |
|-------------------------------------------|-----------------------|----------|
| [Pyr11] <sup>+</sup> ... $O_2^{\bullet-}$ | −326                  | −3,38    |
| [Pyr13] <sup>+</sup> ... $O_2^{\bullet-}$ | −344                  | −3,57    |
| [Pyr14] <sup>+</sup> ... $O_2^{\bullet-}$ | −331                  | −3,43    |
| [Pyr18] <sup>+</sup> ... $O_2^{\bullet-}$ | −335                  | −3,47    |
| [Pyr88] <sup>+</sup> ... $O_2^{\bullet-}$ | −341                  | −3,53    |

Die berechneten Assoziationsenthalpien  $\Delta G_a$  zeigen im Rahmen der Berechnungsgenauigkeit von einigen 10 kJ/mol keinen offensichtlichen Trend. Somit scheint die Wechselwirkung zwischen dem Superoxid und dem IL-Kation von den Seitenketten nicht beeinflusst zu werden.

Dieser ausbleibende Trend trotz veränderlicher Kationenstruktur kann anschaulich über die Struktur dieser Kation- $O_2^{\bullet-}$ -Assoziat erklärt werden (Abbildung 65, die Seitenketten sind in dieser Darstellung nach unten und rechts orientiert, der Pyrrolidinium-Ring nach links): Das rot dargestellte Superoxid-Anion koordiniert zusätzlich zu der ionischen Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken (in dieser Darstellungsperspektive von oben; gestrichelte Linien) mit drei Wasserstoffatomen (weiß). Eine Veränderung der Seitenketten verlängert allerdings nur die Ausdehnung des Kations nach unten bzw. rechts. Von intramolekularen Effekten abgesehen (wie z.B.  $\pm I$ -Effekte, die hier näherungsweise vernachlässigt werden) beeinflusst daher die Kettenlänge die Positionierung und damit die Wechselwirkung zwischen Superoxid und [Pyr]-Kation nicht.

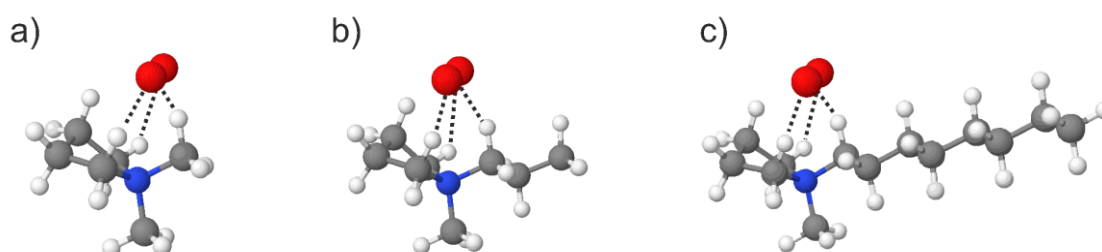


Abbildung 64: Energetisch günstigste Assoziationskonformation eines Superoxid-Radikals (in rot dargestellt) mit einem a) [Pyr11]-, b) [Pyr13]- und c) [Pyr18]-Kation. In dieser Ansicht befinden sich in allen Abbildungen die vier Ring-Kohlenstoffatome (grau mit weißen Wasserstoffatomen) links des quartären Stickstoffatoms (blau). Unterhalb des Stickstoffs ist die konstante Methyl-Seitenkette und rechts davon die variierte zweite Seitenkette mit einer a) Methyl-, b) Propyl- und c) Oktylgruppe dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen die ausgebildeten Wasserstoffbrücken dar. Die Berechnung erfolgte von der Gruppe von Dr. Amir Natan (Universität Tel Aviv) mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE-Funktional) in Q-Chem.

Setzt man die hier berechneten [Pyr]- $O_2^{\bullet-}$ -Assoziationsenthalpien in Relation zu den Bildungsenthalpien von verschiedenen Metalloxiden aus der Me/ $O_2$ -Forschung, so zeigt sich, dass die [Pyr]- $O_2^{\bullet-}$ -Assoziationsenthalpien vergleichsweise stark sind (Abbildung 65). Das bedeutet, dass es auf Grundlage der berechneten Assoziationsenthalpien thermodynamisch nicht möglich ist bestimmte Metalloxide (wie  $NaO_2$ ) aus einer IL-basierten Lösung heraus zu bilden, da die  $\Delta G_a$ -Werte für die Assoziat negativer sind als die Bildungsenthalpie von  $NaO_2$ . Im Fall von  $NaO_2$  ist es daher für das  $O_2^{\bullet-}$ -Ion energetisch günstiger, weiterhin gelöst in der IL vorzuliegen, anstatt gemeinsam mit  $Na^+$ -Ionen zu  $NaO_2$  zu reagieren. Allerdings wurde [Pyr14][TFSI] bereits erfolgreich in Na/ $O_2$ -Batterien getestet und – entgegen dem erwarteten Trend aufgrund der hier berechneten Assoziationsenthalpien – das Entladeprodukt  $NaO_2$  nachgewiesen (siehe Kapitel 2.5.2).

An dieser Stelle wird deutlich, dass die Absolutwerte von  $\Delta G_a$  und  $\Delta G_f$  nur bedingt miteinander verglichen werden können und der Vergleich eher qualitativer Natur ist. Allerdings zeigt sich

auch, dass die Schwankungen der Assoziationsenthalpien für die verschiedenen Kettenlängen vergleichsweise klein sind im Vergleich zu den Energiedifferenzen zwischen den meisten Metalloxiden. Infolgedessen hat die Variation der Seitenkettenlängen nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die vergleichsweise hohe Stabilität von  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in allen betrachteten [Pyr]-basierten ILs.

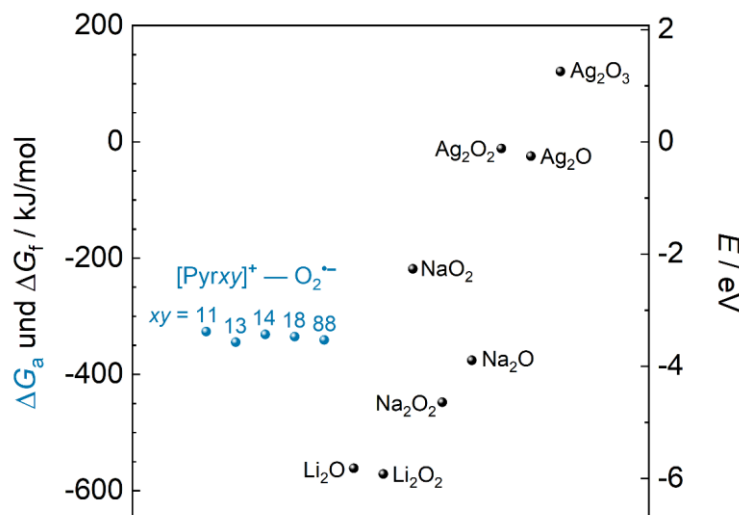


Abbildung 65: Vergleich der mittels DFT berechneten [Pyrxy]/Superoxid-Assoziationsenthalpien ( $\Delta G_a$ , blaue Datenpunkte) mit den Bildungsenthalpien einiger Lithium-, Natrium- und Silberoxide ( $\Delta G_f$ , schwarze Datenpunkte, aus CRC Handbook of Chemistry and Physics [1]). Für die [Pyrxy]-Kationen wurde die Länge der Seitenketten variiert ( $x, y$  = Anzahl Kohlenstoffatome der Alkylseitenketten). Die Berechnung erfolgte von der Gruppe von Dr. Amir Natan (Universität Tel Aviv) mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional (PBE-Funktional) in Q-Chem.

#### 4.6.2.1 Zusammenfassung von Kapitel 4.6.2

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der [Pyr]-Seitenkettenlänge auf die Stabilität des elektrochemisch gebildeten  $\text{O}_2^{\bullet-}$  mittels DFT-Berechnungen untersucht.

Die Berechnungen zeigen auf, dass die Seitenkettenlänge des IL-Kations im Rahmen der Berechnungsgenauigkeit irrelevant ist für die Stabilität von  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Daher ist die Verwendung von [Pyr13][TFSI] statt [Pyr14][TFSI] aus energetischer Sicht ohne Nachteil für die  $\text{O}_2^{\bullet-}$ -Stabilität. Weiterhin bedeutet dies, dass eine Veränderung der Länge der Kationseitenkette die Funktion einer [Pyr]-IL in Me/ $\text{O}_2$ -Zellen nicht entscheidend beeinflusst. Folglich kann [Pyr13][TFSI] statt [Pyr14][TFSI] problemlos in Me/ $\text{O}_2$ -Zellen verwendet werden.

Da auch eine Verlängerung oder Verkürzung der Seitenketten für die beiden genannten ILs energetisch keinen Unterschied macht, handelt es sich bei [Pyr13][TFSI] somit nach allen bisher gewonnen Erkenntnissen um die am besten leitfähige, bei Raumtemperatur flüssige [Pyr]-basierte IL, in der stabiles Superoxid erzeugt werden kann.

#### 4.6.3 Der Einfluss von Wasser auf die elektrochemischen Reaktionen von Sauerstoff in [Pyr13][TFSI]

Wie in Kapitel 2.5.3 erläutert, kann Wasser die in der einer aprotischen Me/O<sub>2</sub>-Zelle ablaufenden elektrochemischen Prozesse grundlegend verändern. Beispielweise kann Wasser mit elektrochemisch gebildetem O<sub>2</sub><sup>•-</sup> abreagieren. Dadurch verringert sich aufgrund unerwünschter Nebenreaktionen die O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Stabilität bzw. -konzentration und damit die Ladungseffizienz  $q_{\text{Ox}}/q_{\text{Red}}$  eine Me/O<sub>2</sub>-Zelle. In dem folgenden Kapitel wird daher der Einfluss von Wasser auf die O<sub>2</sub>-Elektrochemie in [Pyr13][TFSI] untersucht.

Im folgenden Kapitel wird daher der Einfluss von Wasser auf die O<sub>2</sub>-Elektrochemie in [Pyr13][TFSI] betrachtet.

##### 4.6.3.1 Lösen von Sauerstoff in feuchtem [Pyr13][TFSI]

Um den Einfluss von Wasser auf die elektrochemischen Redoxreaktionen von Sauerstoff zu untersuchen, wurden zunächst definierte Mengen Wasser zu [Pyr13][TFSI] hinzugegeben, um so den Wassergehalt einzustellen – analog zu den in Kapitel 4.5.2 beschriebenen Experimenten mit Silber. Anschließend wurde die Zelle für die Durchführung der elektrochemischen Messungen aus der Glovebox in den Glovebag transferiert (vgl. die Einleitung von Kapitel 3). Dort wurde die angefeuchtete IL in einem anschließenden Schritt mit Sauerstoff gesättigt. Während des Sättigungsprozesses zeigte sich, dass der trockene Sauerstoffstrom der ionischen Flüssigkeit Wasser entzieht. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurde während des Sättigungsprozesses eine CV-Zeitreihe aufgenommen (Abbildung 66).

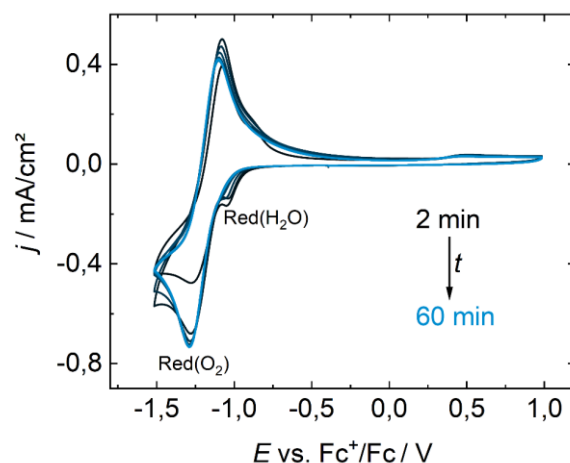


Abbildung 66: CV-Zeitreihe von [Pyr13][TFSI] mit einer Wasserausgangskonzentration von 2700 ppmw, durch welches gleichzeitig Sauerstoff geleitet wird. Über die untersuchten 60 Minuten wurde jede Minute ein CV aufgezeichnet, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nur 11 der 60 aufgenommen CVs gezeigt sind (schwarz bis blau). Der erste Zyklus (schwarz) wurde 2 min nach dem Öffnen der Gasquelle gestartet. Die CVs wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C sowie einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen und in Reduktionsrichtung gestartet.

Zu Beginn der Messzeit ist bei ca. -1 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc das charakteristische Reduktionssignal von Wasser (Red(H<sub>2</sub>O)) in der rechten Basis des Sauerstoffreduktionssignals sichtbar (schwarze CV-

Kurve; vgl. hierzu auch 4.1.4). Nach etwa 15 min ist das Signal  $\text{Red}(\text{H}_2\text{O})$  im CV nicht mehr sichtbar und die CV-Form entwickelt sich über die aufgezeichneten 60 min zu der von  $\text{O}_2$  in trockenem [Pyr13][TFSI] (blaues CV; vgl. Kapitel 4.6.1.1).

Anschließend wurde durch Integration des  $\text{Red}(\text{H}_2\text{O})$ -Peaks, welcher auf die Nebenreaktion mit Wasser zurückzuführen ist, die Ladungsmenge dieser Nebenreaktion  $q_{\text{NR}}$  für jeden Zyklus bestimmt. Diese ist in Abbildung 67 gegen die Zeit nach dem Öffnen des trockenen Gasstroms aufgetragen.

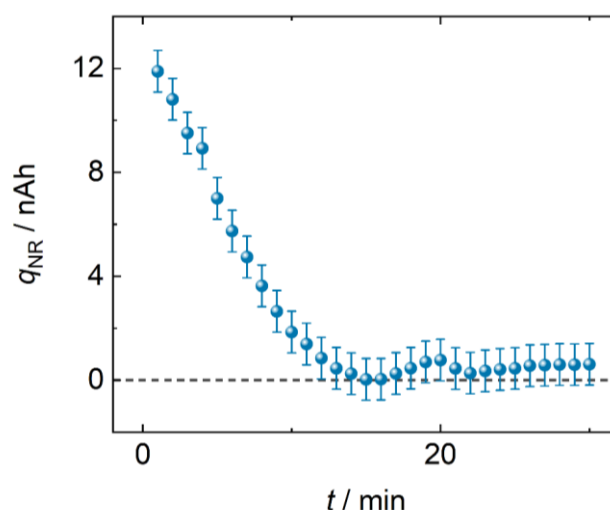


Abbildung 67: Auftragung der geflossenen Ladungsmenge  $q_{\text{NR}}$  der elektrochemischen Nebenreaktion mit Wasser des  $\text{Red}(\text{H}_2\text{O})$ -Signals in Abbildung 66 gegen die Zeit  $t$ . Die Fehlerbalken entsprechen dem abgeschätzten Fehler von  $q_{\text{NR}}$  aufgrund der Integrationsungenauigkeit durch den Überlapp der CV-Signale  $\text{Red}(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{Red}(\text{O}_2)$  in Abbildung 66.

Die erhaltene Ladungsmenge  $q_{\text{NR}}$  des Wassersignals nach zwei Minuten entspricht etwa 14 % der Ladungsmenge des Sauerstoffsignals  $\text{Red}(\text{O}_2)$ . Dieser relativ hohe Anteil der Nebenreaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  sinkt über die folgenden 15 min aufgrund des Trocknens der IL durch den trockenen  $\text{O}_2$ -Gasstrom immer weiter ab. Ab einer Flusszeit von ca. 15 min wurde [Pyr13][TFSI] so sämtliches Wasser entzogen und es ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein Ladungsverlust  $q_{\text{NR}}$  durch Wasser mehr nachweisbar.

Der Entzug des Wassers konnte durch Karl-Fischer-Messungen der IL vor und nach dem Lösen von trockenem Sauerstoff bestätigt werden: Durch den Spülungsprozess mittels Sauerstoff wurde der Wassergehalt in der IL von 2700 ppmw nach 15 min  $\text{O}_2$ -Fluss bereits unter die Nachweisgrenze von 10 ppmw erniedrigt.

Für die hier angestrebten Untersuchungen war dieser Effekt unerwünscht, da hier der Einfluss verschiedener Wassergehalte auf die Sauerstoffelektrochemie untersucht werden sollte. Ein präzises Einstellen des Wassergehalts vor einem CV bei gleichzeitiger Sättigung mit Sauerstoff war so nicht möglich.

Andererseits bietet sich dieses Vorgehen für eine schnelle und kontaminationsfreie Methode zur Trocknung von ILs an. Während die Trocknung unter erhöhter Temperatur und/oder Vakuum mehr als 24 h dauert, müssen für die Trocknung über Molekularsieb je nach

Ausgangswassergehalt sogar mehrere Tage bis zu Wochen eingeplant werden (vgl. hierzu Abschnitt 2.3.6.2). Derselbe Trocknungseffekt wurde hier in 15 min erreicht. Folglich könnte die Trocknung unter Gasfluss eine Alternative darstellen, die nach Kenntnis des Autors dieser Arbeit bisher nicht in der IL-Community angewendet wird.

### 4.6.3.2 Die Redoxchemie von feuchtem Sauerstoff in [Pyr13][TFSI]

Aufgrund der im letzten Kapitel erläuterten Phänomene konnte die Einstellung eines gezielten Wassergehalts in der IL apparativ nicht umgesetzt werden, sodass im Rahmen dieser Arbeit auf einen binären Vergleich zurückgegriffen wurde.

Hierzu wurde der Sauerstoffstrom mit Wasser gesättigt, indem dieser zuvor durch eine Waschflasche mit vollentsalztem Wasser geleitet wurde. Bei einer konstanten Flussrate nimmt der Gasstrom immer die gleiche Menge Wasser auf, welche mit dem Sauerstoff in die elektrochemische Zelle transportiert wird und sich teilweise in der IL löst. So konnte das elektrochemische Experiment durchgeführt werden, in dessen Anschluss der Wassergehalt in der IL per Karl-Fischer-Titration ermittelt wurde. Dies erlaubt somit den Vergleich einer sauerstoffgesättigten IL ohne Wasser mit einer sauerstoffgesättigten IL mit fixem Wassergehalt.

Die in Abschnitt 4.6.1.1 gezeigten CVs von trockenem  $O_2$  in trockener [Pyr13][TFSI] zeigen eine reversible elektrochemische Reduktion von  $O_2$  zu  $O_2^{\bullet-}$ . Diese Reaktion ist elektrochemisch reversibel und erlaubt eine komplette oxidative Rückgewinnung des zuvor reduzierten Sauerstoffs. Da dieser Prozess rein elektrochemisch ist, wird er auch als E-Prozess bezeichnet. Folgt an die erste elektrochemische Reduktion allerdings eine chemische Reaktion, in der das gebildete  $O_2^{\bullet-}$  (z.B. mit Wasser) chemisch abreagiert, wird dies zur Unterscheidung als EC-Prozess bezeichnet. Dieses abreagierte  $O_2^{\bullet-}$  steht dann folglich nicht mehr für eine elektrochemische Rückreaktion zu  $O_2$  zur Verfügung, was sich im CV in einem Ausbleiben des Rücksignals äußert. Diese beiden Prozesse wurden jeweils für stabiles  $O_2^{\bullet-}$  (E-Prozess) und für die Abreaktion mit Wasser (EC-Prozess) simuliert. Die erhaltenen simulierten CVs sind in Abbildung 68 dargestellt. Bei den beiden beschriebenen Prozessen handelt es sich um die beiden Extremfälle, je nach Wasserkonzentration kann die Rückreaktion auch teilweise stattfinden.

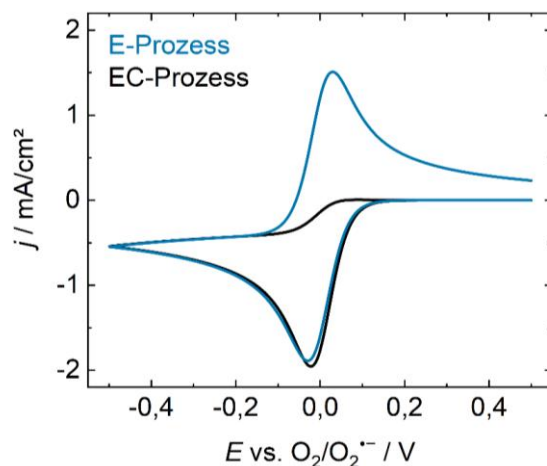


Abbildung 68: Simulierte CVs einer idealen elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff zu Superoxid und zurück (E-Prozess, blau) sowie einer irreversiblen chemischen Abreaktion des elektrochemisch gebildeten Superoxids (EC-Prozess, schwarz).

Das Verhalten von  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  nach Gleichung 18 und 19 abzureagieren wurde in vielen molekularen organischen Lösungsmitteln und ILs beobachtet (vgl. Kapitel 2.5.3). In Abbildung 69 ist das zugehörige CV für das hier untersuchte [Pyr13][TFSI] mit 1800 ppmw (145 mmol/L) als dunkelblaue, durchgezogene Kurve dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Referenz-CV von Sauerstoff in einer wasserfreien IL dargestellt (hellblaue, gestrichelte Kurve).

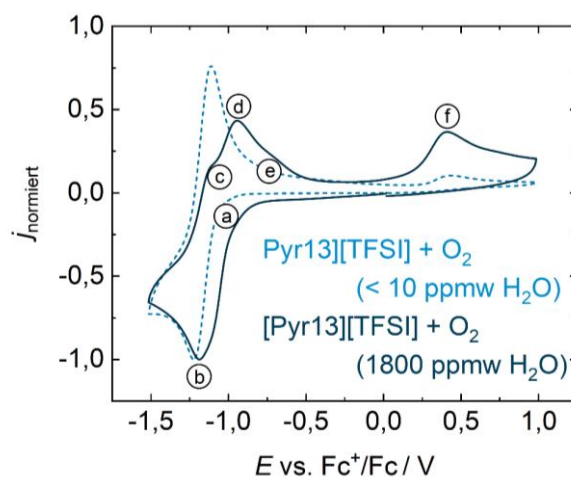


Abbildung 69: Auf die reduktive Peak-Stromdichte normierte CVs von [Pyr13][TFSI], welches zuvor über 30 min mit Sauerstoff gesättigt wurde. Im Fall des hellblauen, gestrichelten CVs wurde getrockneter Sauerstoff verwendet, während für das dunkelblaue, durchgezogene CV der  $\text{O}_2$ -Strom zuvor durch vollentsalztes Wasser geleitet wurde. Die Wassergehalte wurden nach dem CV zu < 10 ppmw bzw. 1800 ppmw bestimmt. Die Messungen wurden bei 25 °C an einer Glaskohlenstoffelektrode mit  $v = 20 \text{ mV/s}$  aufgenommen und in Reduktionsrichtung gestartet. Für die Erläuterungen der markierten Signale a-f siehe Text.

Für die feuchte IL können vier Oxidationssignale (c,d,e,f) und zwei Reduktionssignale (a,b) beobachtet werden: Signale a und f entsprechen der ungewünschten elektrochemischen Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  nach Reaktionsgleichungen 41 und 42, Signal d der ungewünschten Bildung von  $\text{OH}^\bullet$  (Gleichung 43) und Signal b bzw. c der gewünschten elektrochemischen Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$  bzw. der Rückoxidation (Gleichungen 65 und 66). Das verbliebene Signal e kann hier nicht final zugeordnet werden, entspricht aber aufgrund des Ausbleibens im Referenz-CV wahrscheinlich auch der elektrochemischen Oxidation einer in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}$  chemisch oder elektrochemisch gebildeten Spezies.

Die Signale a und b, also die reduktive Hydrolyse und die Reduktion zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , überlappen im CV zu einem breiten, gemeinsamen Reduktionssignal. Hierbei laufen beide elektrochemischen Reduktionen parallel ab, da die Potentiale mit jeweils  $E_{\text{Red,a}} = -1,076$  vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  bzw.  $E_{\text{Red,b}} = -1,188$  V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  nur 112 mV auseinander liegen.

Jedes in Signal b elektrochemisch aus  $\text{O}_2$  gebildete Mol  $\text{O}_2^{\bullet-}$  steht dabei statistisch gesehen ca. 28 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber, da die maximale  $\text{O}_2$ -Konzentration in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  mit 5,1 mmol/L deutlich kleiner ist als die Wasserkonzentration von 145 mmol/L in dieser Messung. Daher wäre eine vollständige Abreaktion von  $\text{O}_2^{\bullet-}$  zu erwarten, was sich im Ausbleiben des Oxidationsignals c äußern würde, wie in Abbildung 68 simuliert.

In der Tat ist im gemessenen CV das Signal c nur als Schulter des größeren Signals d sichtbar. Dies deutet darauf hin, dass auch in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  die Stabilität des elektrochemisch gebildeten Superoxids nur in Abwesenheit von Wasser gewährleistet ist. Hier verhält sich  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  folglich analog zu dem in  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  beobachteten Verhalten.

### 4.6.3.3 Zusammenfassung von Kapitel 4.6.3

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Wasser auf die Reduktion von  $\text{O}_2$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  betrachtet. Dazu wurde  $\text{H}_2\text{O}$  im Vergleich zur  $\text{O}_2$  im Überschuss hinzugegeben. Wird nun elektrochemisch  $\text{O}_2^{\bullet-}$  gebildet, reagiert dieses chemisch mit  $\text{H}_2\text{O}$  ab und kann so nicht elektrochemisch zu  $\text{O}_2$  rückoxidiert werden. Dieses Verhalten deckt sich mit Beobachtungen in  $[\text{Pyr14}][\text{TFSI}]$  und anderen ILs oder auch molekularen aprotischen Lösungsmitteln. Möglichst wasserfreies  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  ist somit essentiell für die Stabilität des elektrochemisch gebildeten  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich ein trockener  $\text{O}_2$ -Gasstrom gut eignet, um den Wassergehalt in der IL in ca. 15 min von 2300 ppmw auf < 10 ppmw zu reduzieren. Dies verringert die Trocknungszeit im Vergleich zu üblichen Methoden, die allesamt mehr als 24 h in Anspruch nehmen, deutlich und kann so für ILs eine Alternative zu den etablierten Methoden darstellen.

## 4.7 Die Elektrochemie des kombinierten Silber/Sauerstoff-Systems in [Pyr13][TFSI]

### 4.7.1 Reagieren Silber und Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] miteinander oder unbeeinflusst voneinander?

In den Kapiteln 4.5 und 4.6 wurden die elektrochemischen Redoxreaktionen von Silber und Sauerstoff in [Pyr13][TFSI] – die sowohl die obere als auch untere Hälfte des Stabilitätsfensters der IL abdecken – getrennt betrachtet. Nun stellt sich die Frage, ob das kombinierte Ag/O<sub>2</sub>-System auch über eine gemeinsame Elektrochemie verfügt, die analog zu der elektrochemischen Bildung von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Li/O<sub>2</sub>-Zellen bzw. NaO<sub>2</sub> in Na/O<sub>2</sub>-Zellen verläuft: Ist eine Ag<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Abscheidung aus [Pyr13][TFSI] möglich?

Aus dem qualitativen Vergleich der in Abbildung 45 und Abbildung 58 dargestellten CVs von Ag und O<sub>2</sub> folgt, dass in [Pyr13][TFSI] das Ag<sup>+</sup>/Ag-Redoxpaar bei positiven Mittelpunktpotentialen relativ zum O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Paar liegt. Für die genannten Beispiele mit Lithium und Natrium gilt hingegen, dass deren Me<sup>+</sup>/Me-Redoxpaare bei negativeren Potentialen relativ zu O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> liegen [13]. Somit ergibt sich folgender qualitativer Trend in [Pyr13][TFSI], welcher identisch zu dem in [Pyr14][TFSI] ist:

$$E_{\text{mid}}(\text{Li}^+/\text{Li}) < E_{\text{mid}}(\text{Na}^+/\text{Na}) < E_{\text{mid}}(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) < E_{\text{mid}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) \quad (68)$$

Für die Bildung von Metalloxiden ist zwingend erforderlich, dass das Metallpotential negativer liegt als das Sauerstoffpotential. Dies ist aufgrund des oben dargestellten Trends in Li/O<sub>2</sub> bzw. Na/O<sub>2</sub>-Zellen der Fall. Ein Potential, das ausreicht um Sauerstoff zu reduzieren, ist nicht reduktiv genug, um metallisches Lithium bzw. Natrium abzuscheiden. Folglich liegen bei diesem Potential Metall-Kationen sowie Superoxid-Anionen vor, die bei hinreichend großen Konzentrationen gemeinsam nach Gleichung 15 zu einem Metalloxid ausfallen können.

Im Ag/O<sub>2</sub>-System hingegen ist dieser Trend umgekehrt. Daraus folgt thermodynamisch, dass zunächst Silber metallisch abgeschieden wird, bevor Sauerstoff reduziert wird. In Abbildung 70 ist das CV dieses kombinierten Ag/O<sub>2</sub>-Systems gezeigt (schwarze Kurve). Zum Vergleich sind die separaten Ag- und O<sub>2</sub>-CVs mit eingezeichnet (Ag: grau gepunktetes CV; O<sub>2</sub>: blau gestricheltes CV).

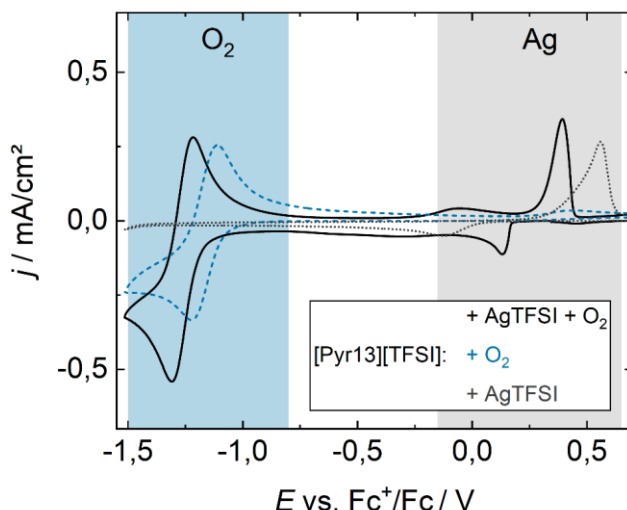


Abbildung 70: Vergleich des CVs von [Pyr13][TFSI] mit 5 mM gelöstem Ag[TFSI] und 5 mM gelöstem O<sub>2</sub> (schwarze Kurve). Zum Vergleich sind die getrennten CVs von Ag[TFSI] in der IL (graue gepunktete Kurve) sowie von O<sub>2</sub> in der IL (blaue gestrichelte Kurve) dargestellt. Die blau und grau schattierten Bereiche geben die Potentialbereiche an, in denen die O<sub>2</sub>- bzw. Ag-Redoxreaktionen stattfinden. Alle CVs wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode bei 25 °C mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt und in Reduktionsrichtung gestartet.

Dabei wird deutlich, dass in der Tat in den jeweiligen (farblich unterlegten) Bereichen die Silberabscheidung und -auflösung sowie die Sauerstoffreduktion und -reoxidation stattfinden. Diese scheinen im kombinierten CV unabhängig voneinander nach folgendem Mechanismus elektrochemisch zu reagieren: Zu Beginn liegen in der Lösung sowohl Ag<sup>+</sup>-Ionen als auch gelöstes O<sub>2</sub> nebeneinander vor. Wird nun das Potential an der WE abgesenkt (Reduktion), wird bei etwa  $E_{\text{Red}} = 0,131 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  zunächst Ag auf der GC-Elektrodenoberfläche abgeschieden. Dies führt zu einer Verarmung an Ag<sup>+</sup> nahe der Oberfläche. O<sub>2</sub> wird bei diesem Potential noch nicht reduziert. Bei einem weiteren Absenken des Potentials von  $E_{\text{Red}} = -1,309 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  wird schließlich das Reduktionspotential von O<sub>2</sub> erreicht und auf der abgeschiedenen Ag-Schicht O<sub>2</sub> zu O<sub>2</sub><sup>•-</sup> reduziert.

Diese Potentialdifferenz zwischen diesen Reduktionspotentialen  $\Delta E_{\text{Red}}$  ist im kombinierten CV mit 1,44 V etwas größer als die der getrennten Systeme ( $\Delta E_{\text{Red}} = 1,35 \text{ V}$ ). Dies ist auf eine größere Überspannung bei der Reduktion von O<sub>2</sub> auf einer Ag-Schicht im Vergleich zur unbeschichteten GC-Elektrode zurückzuführen und wurde bereits in wässrigen Elektrolyten beobachtet [179].

Wird für die Rückreaktionen nun wieder das Potential erhöht, wird zunächst elektrochemisch gebildetes O<sub>2</sub><sup>•-</sup> komplett zu O<sub>2</sub> reoxidiert. Währenddessen fungiert die Ag-Schicht weiterhin nur als neue Elektrodenoberfläche. Ist das Potential mit ca. 0,3 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc wieder oxidativ genug um Ag zu oxidieren wird auch die Ag-Schicht wieder aufgelöst und geht als Ag<sup>+</sup> zurück in Lösung.

Zur Verifizierung des diskutierten Mechanismus wurden XPS-Messungen an der abgeschiedenen Schicht durchgeführt (Abbildung 71): Genau wie bei der Silberabscheidung aus [Pyr13][TFSI] ohne Sauerstoff (vgl. Kapitel 4.5.2.3) handelt es sich hier um elementares Silber aufgrund der gemessenen Bindungsenergien für Ag 3d<sub>3/2</sub> und 3d<sub>5/2</sub>, der Signalasymmetrien und des Auftretens von Satelliten.

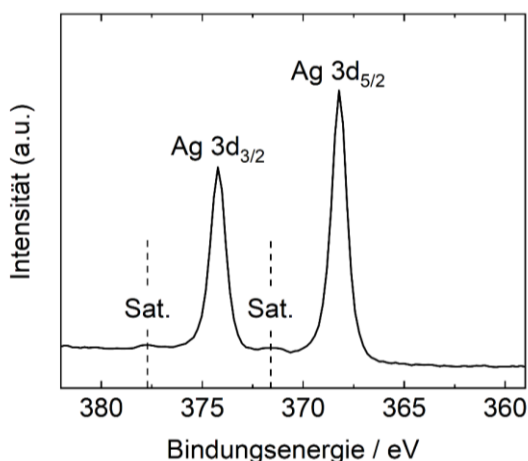


Abbildung 71: XP-Spektrum (Ag 3d-Detailspektrum) einer elektrochemisch bei  $E = -1,3$  V vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  auf Glaskohlenstoff abgeschiedenen Schicht aus einer Lösung mit 5 mM  $\text{Ag}[\text{TFSI}]$  und 5 mM  $\text{O}_2$  in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$ . Zusätzlich sind die Lagen der Satelliten eingezeichnet (gestrichelte Linie).

Dies unterstützt die Theorie, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\text{Ag}^+$  und  $\text{O}_2$  elektrochemisch zunächst kein  $\text{O}_2^{\bullet-}$  gebildet wird. Stattdessen wird  $\text{Ag}^+$  aufgrund seines edleren (positiveren) Reduktionspotentials in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  bevorzugt zu Ag reduziert. Bei hinreichend negativen Potentialen wird auch  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$  reduziert, wobei dieses aufgrund seiner hohen Stabilität in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  selbst in Gegenwart von  $\text{Ag}^+$  weiterhin gelöst in der IL vorliegt und nicht chemisch als  $\text{Ag}_x\text{O}_y$  ausfällt (vgl. Kapitel 4.6.2).

#### 4.7.2 Zusammenfassung von Kapitel 4.7

In diesem Kapitel wurden die in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  bisher getrennt betrachteten Ag- und  $\text{O}_2$ -Systeme kombiniert. Dabei konnte gezeigt werden, dass aufgrund des positiveren Redoxpotentials von  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  im Vergleich zu  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$  thermodynamisch keine Bildung einer  $\text{Ag}_x\text{O}_y$ -Spezies aus dieser IL möglich ist. Damit eine solches Metalloxid elektrochemisch gebildet werden kann, muss das Reduktionspotential von  $\text{Me}^+/\text{Me}$  bei niedrigeren Potentialen liegen als das  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ -Redoxpaar, wie im Fall von Alkalimetall/Sauerstoff-Zellen.

Stattdessen findet die Reduktion zu metallischem Ag zunächst bei positiveren Potentialen statt und auf der dann abgeschiedenen Ag-Schicht erfolgt anschließend bei negativeren Potentialen die Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Diese von der Sauerstoffreduktion thermodynamisch getrennte Silberabscheidung konnte zusätzlich zu den elektrochemischen Daten über XPS-Messungen belegt werden. In den XPS-Daten wurde kein oxidiertes Silber nachgewiesen, was für die Bildung von Silberoxiden gesprochen hätte. Folglich ist es möglich in  $[\text{Pyr13}][\text{TFSI}]$  stabiles  $\text{O}_2^{\bullet-}$  zu bilden (auch in Gegenwart von  $\text{Ag}^+$ ), ohne dass diese miteinander zu chemisch zu einem Metalloxid ausfallen.

Dies unterscheidet die Silberoxidation in ILs grundlegend von der in wässrigen Lösungen, in der die Bildung von  $\text{Ag}_x\text{O}_y$ -Spezies beobachtet wurde (vgl. Kapitel 2.6.2). In wässrigen Lösungen fungiert  $\text{H}_2\text{O}$  (bzw.  $\text{OH}^-$ ) als Lösungsmittel und Reaktionspartner gleichermaßen, da Wasser bei den notwendigen Potentialen elektrochemisch zersetzt wird. ILs fungieren hingegen in dieser

Arbeit aufgrund des großen  $EW$ s ausschließlich als Lösungsmittel und machen somit die Zugabe von  $H_2O$  bzw.  $O_2$  als Sauerstoffquelle für die Bildung von  $Ag_xO_y$  notwendig. Allerdings fallen diese Spezies bzw. deren Reduktionsprodukte aufgrund ihrer attraktiven Wechselwirkung mit der IL (bzw. stark negativen Assoziationsenthalpien, vgl. Kapitel 4.6.2) nicht mit Silberionen zu einem Silberoxid aus, sondern liegen thermodynamisch bevorzugt gelöst in der IL vor. Dies unterscheidet das in dieser Arbeit untersuchte elektrochemische Verhalten von Silber- und Sauerstoffspezies in ILs grundlegend von ihrem Verhalten in wässrigen Lösungen.

## 5 FAZIT UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ionische Flüssigkeit 1-Methyl-1-Propyl-Pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (kurz [Pyr13][TFSI]) auf die Eignung als Lösungsmittel in Me/O<sub>2</sub>-Zellen untersucht. Dazu wurden einerseits physikalisch-chemische Eigenschaften dieser IL bestimmt und diese IL in einer Ag/O<sub>2</sub>-Zelle als Me/O<sub>2</sub>-Modellsystem untersucht. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Bestandteile von elektrochemischen Zellen tiefergehend untersucht, die zum Erhalt von qualitativ hochwertigen elektrochemischen Daten in ILs notwendig sind: das Referenzelektroden- sowie das Zellmaterial. Im Folgenden sind die erhaltenen Ergebnisse und deren Konsequenz für die Fragestellungen dieser Arbeit zusammengefasst.

### 5.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von [Pyr13][TFSI]

Die Standard-IL in der Forschung zu IL-basierten Me/O<sub>2</sub>-Batterien stellt derzeit [Pyr14][TFSI] dar. Der Grundgedanke dieser Arbeit war, dass die Reduktion der Seitenkettenlänge des IL-Kations zu einer Abnahme der Viskosität und infolgedessen zu einer Zunahme der ionischen Leitfähigkeit führt. Somit sollten mit einer solchen IL auch höhere Stromdichten und folglich verbesserte Reaktionsraten möglich sein.

In dieser Arbeit wurde [Pyr13][TFSI] – ein Derivat von [Pyr14][TFSI] mit einer kürzeren Alkylseitenkette am Kation – als mögliche Alternative in Erwägung gezogen. Diese hier untersuchte IL war die einzige bei Raumtemperatur flüssige [Pyr1x][TFSI]-Spezies für  $1 \leq x \leq 3$ . Um eine gleichzeitige Verschlechterung anderer für Me/O<sub>2</sub>-Zellen relevanter Parameter auszuschließen, wurden für [Pyr13][TFSI] zunächst allgemeine physikalisch-chemische bzw. elektrochemische Eigenschaften bestimmt. Diese sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Darstellung der in dieser Arbeit bestimmten elektrochemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von [Pyr13][TFSI] bei 25 °C.

| Bestimmte Größe                           | Symbol           | Bestimmter Wert                   | Einheit            |
|-------------------------------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Ionische Leitfähigkeit                    | $\sigma$         | $3,90 \pm 0,06$                   | mS/cm              |
| Aktivierungsenergie des Ladungstransports | $E_a$            | $25,5 \pm 0,4$                    | kJ/mol             |
| Elektrochemisches Stabilitätsfenster      | $EW$             | 5,8                               | V                  |
| Sauerstofflöslichkeit                     | $H^{cp}(O_2)$    | $5,10 \pm 0,19$                   | mmol/L/bar         |
| Sauerstoff-Diffusionskoeffizient          | $D(O_2)$         | $(7,061 \pm 0,005) \cdot 10^{-6}$ | cm <sup>2</sup> /s |
| Wasserlöslichkeit                         | $w_{\max}(H_2O)$ | $15.120 \pm 36$                   | ppmw               |
|                                           | $c_{\max}(H_2O)$ | $1,217 \pm 0,003$                 | mol/L              |

Dabei zeigte sich, dass die ionische Leitfähigkeit von [Pyr13][TFSI] – in Einklang mit der Theorie – etwa 40 % höher ist als die von [Pyr14][TFSI]. Darüber sind auch die Aktivierungsenergie des Ladungstransports und das elektrochemische Stabilitätsfenster von [Pyr13][TFSI] vorteilhafter für elektrochemische Me/O<sub>2</sub>-Experimente.

Der  $O_2$ -Diffusionskoeffizient sowie die  $O_2$ -Löslichkeit zeigen in [Pyr13][TFSI] wie erwartet ein entgegengesetztes Verhalten aufgrund der kürzeren Seitenkettenlänge, wie es für andere ILs bereits berichtet wurde. So ist der bestimmte  $O_2$ -Diffusionskoeffizient aufgrund einer geringeren attraktiven Wechselwirkung zwischen IL-Kation und  $O_2$  etwa 29 % höher als in [Pyr14][TFSI]. Die  $O_2$ -Löslichkeit hingegen ist aufgrund dieser geringeren attraktiven Wechselwirkung in dieser IL etwa 17 % geringer als in [Pyr14][TFSI]. Allerdings liegen für beide ILs die Werte der  $O_2$ -Löslichkeit weiterhin in der gleichen Größenordnung wie die Werte in anderen verbreiteten organischen Lösungsmitteln. Insofern sprechen diese untersuchten Größen für die vorteilhafte Anwendung von [Pyr13][TFSI] in Me/ $O_2$ -Experimenten.

Um [Pyr13][TFSI] über die allgemeinen Eigenschaften hinaus für die Eignung in Me/ $O_2$ -Zellen zu testen, wurde diese IL im Modellsystem Ag/ $O_2$  untersucht. Dieses Modellsystem eignet sich aufgrund der Unterschiede in den Mittelpunktspotentialen von Ag und  $O_2$  um einerseits elektrochemische Reaktionen in der oberen Hälfte (Ag) und der unteren Hälfte ( $O_2$ ) des elektrochemischen Stabilitätsfensters von [Pyr13][TFSI] zu untersuchen.

## 5.2 Die Eignung von [Pyr13][TFSI] im Ag/ $O_2$ -Modellsystem

Im Ag/ $O_2$ -Modellsystem wurden zunächst die Halbzellreaktionen von Ag und  $O_2$  in [Pyr13][TFSI] getrennt betrachtet sowie der Einfluss von Wasser auf diese Reaktionen untersucht. Die Zugabe von Wasser zu einer IL verringert allerdings gleichzeitig die Viskosität und führt somit zu erhöhten gemessenen Stromdichten. Um trotzdem einen quantitativen Vergleich von elektrochemischen Messungen bei verschiedenen Wassergehalten zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine für alle ILs gültige mathematische Korrekturfunktion entwickelt. Diese Funktion beinhaltet einen Korrekturterm in den der Wassergehalt der IL eingeht und der die aufgezeichnete Stromdichte um die veränderte Viskosität korrigiert.

Aus dem reinen Ag-System konnte metallisches Ag auf der Arbeitselektrode abgeschieden und mit einer Ladungsreversibilität von über 98 % wieder aufgelöst werden. Die Abweichung von den idealen 100 % wurde dabei auf das Verbleiben von Silberkeimen auf der Elektrodenoberfläche zurückgeführt, die bei einer erneuten Abscheidung als Wachstumszentren fungieren. Durch die Zugabe von 80,5 mM/L Wasser konnte der Wachstumsmechanismus der Ag-Keime von progressivem zu spontanem Wachstum verändert werden, was gleichzeitig zu einer homogenen Kristallitgrößenverteilung bei gleicher Depositionszeit führt. Dies konnte auch per REM nachgewiesen werden. Infolgedessen erlaubt die Variation von Wasser zu [Pyr13][TFSI] die Kontrolle der Homogenität der Kristallitgrößen.

Für das reine  $O_2$ -System konnte gezeigt werden, dass nach einer  $O_2$ -Lösungsdauer von 30 min 99,6 % der  $O_2$ -Löslichkeit in [Pyr13][TFSI] erreicht wurde. Dieses gelöste  $O_2$  konnte elektrochemisch zu stabilem  $O_2^{\cdot-}$  reduziert und anschließend mit einer sehr guten Reversibilität von 99 % zu  $O_2$  reoxidiert werden. Elektrochemisch gebildetes  $O_2^{\cdot-}$  assoziiert dabei aufgrund der entgegengesetzten Ladung mit den [Pyr]-Kationen. Mittels DFT-Simulation wurde der Einfluss der [Pyr]-Seitenkettenlängen auf die Assoziationsenthalpie und damit die Stabilität des elektrochemisch gebildeten  $O_2^{\cdot-}$  untersucht. Für die betrachteten Kationen [Pyr11] bis [Pyr88] wurde mit Enthalpien zwischen  $-326$  kJ/mol bis  $-344$  kJ/mol kein signifikanter Einfluss der Seitenkettenlängen beobachtet. Diese Werte der Assoziationsenthalpien liegen in der

Größenordnung der Bildungsenthalpien von verschiedenen Natriumoxiden und verdeutlichen somit die Stabilität von  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in trockenem [Pyr13][TFSI]. Die Zugabe von 145 mM/L Wasser führte hingegen zur chemischen Abreaktion von  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , sodass diese Spezies nicht elektrochemisch reoxidiert werden konnte. Dieses Verhalten wurde auch bereits in anderen ILs und organischen Lösungsmitteln beobachtet. Für die Anwendung in Me/ $\text{O}_2$ -Batterien, deren korrekte Zellelektrochemie zwingend auf stabiles  $\text{O}_2^{\bullet-}$  angewiesen ist, ist somit die Verwendung von trockenem [Pyr13][TFSI] notwendig.

Bei der Untersuchung des kombinierten Ag/ $\text{O}_2$ -Systems wurde beobachtet, dass die elektrochemischen Redoxreaktionen der Ag- und  $\text{O}_2$ -Spezies unabhängig voneinander ablaufen. Dies erklärt sich aufgrund der positiveren Mittelpunktpotentialen von  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  im Vergleich zu  $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{O}_2$ . Infolgedessen wurde – analog zum reinen Ag-System – zunächst metallisches Ag auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden. Auf dieser abgeschiedenen Schicht wird dann bei negativeren angelegten Potentialen  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2^{\bullet-}$  elektrochemisch reduziert.

$\text{Ag}^+$  kann bei den hier untersuchten Konzentrationen gelöst neben  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in [Pyr13][TFSI] vorliegen, ohne dass diese gemeinsam zu einem Silberoxid ausfallen. Dies verdeutlicht die oben beschriebene hohe Stabilität von elektrochemisch gebildetem  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in trockenem [Pyr13][TFSI].

Zusammengefasst sind die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse vielversprechend für eine mögliche Anwendung von [Pyr13][TFSI] in Me/ $\text{O}_2$ -Batterien. Hier bietet es sich zukünftig an, die an dem hier ausgewählten Modellsystem durchgeführten Untersuchungen von [Pyr13][TFSI] auf reale Me/ $\text{O}_2$ -Systeme, wie die Alkalimetall/Sauerstoff-Systeme (Na und Li) oder z.B. aprotische Zn/ $\text{O}_2$ -Batterien auszuweiten und damit auf den hier erhaltenen grundlegenden Ergebnissen weiter aufzubauen.

### **5.3 Die Wahl einer stabilen Referenzelektrode sowie des geeigneten Zellmaterials für die Arbeit in trockenen ionischen Flüssigkeiten**

Exemplarisch am hier untersuchten [Pyr13][TFSI] wurde das Konzept einer Aktivkohle-basierten quasi-Referenzelektrode (AC-qRE) wieder aufgegriffen. Dieses Material wurde nach der erstmaligen Publikation 2012 nicht erneut in ILs untersucht. Metalldraht-quasi-Referenzen (Me-qRE) sind in ILs weit verbreitet, aufgrund ihrer einfachen Handhabung im Vergleich zu thermodynamisch korrekten Referenzelektroden. Allerdings zeigen diese bereits in Kurzzeitmessungen kein konstantes Referenzpotential. Hier konnte gezeigt werden, dass das Konzept der AC-qRE über die untersuchten 60 h in trockenem [Pyr13][TFSI] eine Potentialschwankung von unter 3 mV zeigt. Gleichzeitig ist das Material einfach zu handhaben und verursacht keine elektrochemisch nachweisbaren Verunreinigungen in elektrochemischen Messungen. Somit vereint das hier untersuchte Konzept der AC-qRE die Vorteile von Me-qRE mit der Potentialstabilität von thermodynamisch korrekten RE. Nach den Erfahrungen mit dem Material im Rahmen dieser Dissertation ist es für den Autor überraschend, dass dieses Konzept bisher von der IL-Community nicht aufgegriffen wurde.

In Kontakt zur Umgebungsluft nehmen auch die sogenannten hydrophoben ILs – zu denen auch die in dieser Arbeit verglichenen [Pyr13][TFSI] und [Pyr14][TFSI] gehören – signifikante Mengen Wasser auf. Um zu verhindern, dass dieses Wasser die elektrochemischen Messungen beeinflusst, ist die experimentelle Arbeit mit ILs unter trockener Schutzatmosphäre zwingend

notwendig. Zur Trocknung von ILs wurden in der Community bislang zwei Routen eingesetzt: Einerseits die Trocknung unter Vakuum sowie die Trocknung über Molekularsieb. Diese dauern je nach Wassergehalt von mehreren Tagen bis zu Wochen. In dieser Arbeit wurde mit der Trocknung mittels trockenem Gasstrom eine dritte Route vorgestellt. Dabei wurde ein trockenes Gas – hier  $O_2$  infolge der Fokussierung auf das Me/ $O_2$ -System – durch die IL geleitet. Aufgrund des sehr geringen Dampfdrucks von ILs, wird hierbei Wasser entzogen, ohne das Volumen der IL zu verringern. Zentraler Vorteil dieser Methode ist, dass die Reduktion des Wassergehalts von 2700 ppmw auf < 10 ppmw in 15 min erreicht wurde und infolgedessen deutlich schneller ist, als die etablierten Methoden. In der Zukunft bietet sich die Ausweitung auf weitere Gase (z.B. Inertgase) an.

Weiterhin wurde in dieser Dissertation der Einfluss des Zellmaterials auf den Wassergehalt der IL untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass auch ein routinemäßig getrocknetes Zellgehäuse aus Polyetheretherketon (PEEK) bereits nach Kontaktzeiten unter 5 min elektrochemisch nachweisbares Wasser in die IL freisetzt. Bei längeren Kontaktzeiten bzw. erhöhten Temperaturen erhöhte sich der Einfluss des Zellmaterials weiter. So betrug die Konzentration von Wasser in der IL nach 26 h bei 25 °C bzw. nach weniger als 10 min bei 75 °C bereits 9,5 mmol/L. Diese Konzentration ist bei einer Anwendung einer solchen PEEK-Zelle Me/ $O_2$ -Batterien bereits hinreichend groß, um die gewünschte Zellchemie zu verhindern. Für elektrochemische Zellen mit Glaskorpus konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Allerdings ist diese Beobachtung nicht nur für Me/ $O_2$ -Zellen, sondern für alle aprotischen elektrochemischen Systeme relevant. Hier bietet es sich zukünftig an, diese Untersuchung auf auch z.B. auf Festelektrolytsysteme auszuweiten. In diesen unterscheidet sich der Stofftransport im Vergleich zu Flüssigsystemen grundlegend aufgrund der nicht vorhandenen Konvektion. Nichtsdestoweniger sind auch diese Systeme empfindlich für Dekompositionsreaktionen mit Wasser. Folglich könnte die Prävention des hier beobachteten Effekts der Wasserfreisetzung aus PEEK auch für Feststoffbatterien relevant sein, um deren Langzeitstabilität zu erhöhen.



## 6 DANKSAGUNG

Im Rahmen dieser Doktorarbeit gilt mein Dank:

- *Prof. Dr. Jürgen Janek* für die Möglichkeit in seiner Gruppe zu promovieren. Seine Betreuung und die exzellenten fachlichen sowie menschlichen Bedingungen in seiner Gruppe waren die ausschlaggebenden Gründe für mich, nach meiner Bachelor- und Masterarbeit Gießen auch zur Promotion treu zu bleiben.
- *Dr. Marcus Rohnke* und *Dr. Daniel Schröder* für die tagtägliche Betreuung und ausgezeichnete fachliche Unterstützung. Sie hatten immer eine offene Tür für Fragen, Diskussionen, Korrekturen und Anregungen, was aufgrund des sich ergänzenden Erfahrungsschatzes der beiden in vielen Momenten sehr hilfreich war - herzlichen Dank!
- *Prof. Dr. Bernd Smarsly* für die Übernahme des Zweitgutachtens und die unbürokratische Hilfe bei studienbezogenen Fragen während meines Studiums der Materialwissenschaften.
- *Dr. Bjoern Luerßen* für die kompetente Hilfe zu allen fachlichen und verwaltungstechnischen Fragen, die über die Jahre einer Antwort bedurften.
- *Dr. Daniel Stock* und *Katharina Swientek* für die gewissenhaften und scharfen Augen beim Korrekturlesen dieser Arbeit.
- *Dr. Kaija Schäpe*, *Adrian Schürmann*, *Felix Walther*, *Dr. Daniel Stock* und *Kathrin Michel*, die immer als erste Instanz über Erfolg und Misserfolg bei den Experimenten informiert wurden und bei der Behebung großer und kleiner Baustellen zentral mitgeholfen haben.
- *Prof. Dr. Volker Presser* und seiner Forschungsgruppe im INM Saarbrücken, besonders *Dr. Benjamin Krüner* und *Dr. Nicolas Jäckel*, für die Möglichkeit bei meinem Besuch dort das Aktivkohle-basierte Referenzelektrodenmaterial herzustellen und die Unterstützung dabei. Die Oberfläche dieses Materials wurde von *Kevin Turke* aus der Gruppe von *Prof. Bernd Smarsly*, JLU Gießen, bestimmt, wofür ich mich bedanken möchte. Gleiches gilt für *Harald Weigand*, *Harry Heidt* und die Mitarbeiter der Feinmechanikwerkstatt der JLU Gießen für die Hilfe bei der Anpassung meiner Elektroden an dieses neue Material sowie die notwendigen Reparaturen im Laufe meiner Doktorarbeit.
- *Dr. Amir Natan* und *Dr. Polina Tereshchuk* von der Universität Tel Aviv für die Berechnung der [Pyr]/Superoxid-Assoziationsenthalpien mittels DFT.
- der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) für die Finanzierung der ersten 2,5 Jahre meiner Promotion im Rahmen des SPP 1708 sowie allen Mitgliedern des SPPs für die

fachlichen und privaten Gespräche bei gemeinsamen Konferenzbesuchen und Fortbildungen.

- meinen Kollegen und Freunden in der AG Janek für die tolle gemeinsame Zeit und die vielen kleinen Gefallen im Laboralltag, besonders (alphabetisch): *Dr. Benjamin Bergner, Dr. Christian Dietrich, Jonas Hofmann, Patrick Hofmann, Christine Kern, Dr. Nastaran Krawczyk, Dr. Daniel Langsdorf, Raika Oppermann, Fabian Simon und Manuel Weiß*
- meiner *Familie* und besonders meinen *Eltern* für die bedingungslose Unterstützung in meinem Studium und meiner Promotion.
- *Lisa* für die Liebe, den Spaß und den Rückhalt. Dadurch wurden die zähen Momente weniger zäh und die schönen umso besser.

## 7 QUELLEN

- [1] D.R. Lide (Hrsg.), *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 84. Edition, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [2] iolitec GmbH, *TDS: 1-Propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, 2019, iolitec.de, zuletzt abgerufen am 24.04.19.
- [3] iolitec GmbH, *TDS: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, 2019, iolitec.de, zuletzt abgerufen am 24.04.19.
- [4] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Review on Li-air batteries — Opportunities, limitations and perspective*, Journal of Power Sources 196 (2011), S. 886–893, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.031.
- [5] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, *Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte*, Journal of Power Sources 146 (2005), S. 766–769, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.082.
- [6] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, *Electrodeposition from ionic liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [7] D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz, *Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids*, J. Phys. Chem. A 110 (2006), S. 7303–7306, DOI: 10.1021/jp060896f.
- [8] A. Balducci, *Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries*, Topics in current chemistry (Cham) 375 (2017), S. 20, DOI: 10.1007/s41061-017-0109-8.
- [9] G.A. Elia, J. Hassoun, W.-J. Kwak, Y.-K. Sun, B. Scrosati, F. Mueller, D. Bresser, S. Passerini, P. Oberhumer, N. Tsiouvaras, J. Reiter, *An advanced lithium-air battery exploiting an ionic liquid-based electrolyte*, Nano letters 14 (2014), S. 6572–6577, DOI: 10.1021/nl5031985.
- [10] D. Bresser, E. Paillard, S. Passerini, *Ionic Liquid-based Electrolytes for Li Metal/Air Batteries: A Review of Materials and the New 'LABOHR' Flow Cell Concept*, Journal of Electrochemical Science and Technology 5 (2014), S. 37–44, DOI: 10.5229/JECST.2014.5.2.37.
- [11] M. Piana, J. Wandt, S. Meini, I. Buchberger, N. Tsiouvaras, H.A. Gasteiger, *Stability of a Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid in Li-O<sub>2</sub> Cells*, J. Electrochem. Soc. 161 (2014), A1992-A2001, DOI: 10.1149/2.1131412jes.
- [12] S.A. Mohd Noor, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Properties of sodium-based ionic liquid electrolytes for sodium secondary battery applications*, Electrochimica Acta 114 (2013), S. 766–771, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.115.
- [13] E. Azaceta, L. Lutz, A. Grimaud, J.M. Vicent-Luna, S. Hamad, L. Yate, G. Cabanero, H.-J. Grande, J.A. Anta, J.-M. Tarascon, R. Tena-Zaera, *Electrochemical reduction of oxygen in*

- aprotic ionic liquids containing metal cations: A case study on the Na-O<sub>2</sub> system*, ChemSusChem (2017), DOI: 10.1002/cssc.201601464.
- [14] E. Peled, D. Golodnitsky, R. Hadar, H. Mazor, M. Goor, L. Burstein, *Challenges and obstacles in the development of sodium–air batteries*, Journal of Power Sources 244 (2013), S. 771–776, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.177.
- [15] C. Pozo-Gonzalo, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Highly reversible oxygen to superoxide redox reaction in a sodium-containing ionic liquid*, Electrochemistry Communications 74 (2017), S. 14–18, DOI: 10.1016/j.elecom.2016.11.010.
- [16] E. Azaceta, R. Tena-Zaera, R. Marcilla, S. Fantini, J. Echeberria, J.A. Pomposo, H. Grande, D. Mecerreyes, *Electrochemical deposition of ZnO in a room temperature ionic liquid*, Electrochemistry Communications 11 (2009), S. 2184–2186, DOI: 10.1016/j.elecom.2009.09.026.
- [17] E. Azaceta, R. Marcilla, D. Mecerreyes, M. Ungureanu, A. Dev, T. Voss, S. Fantini, H.-J. Grande, G. Cabañero, R. Tena-Zaera, *Electrochemical reduction of O<sub>2</sub> in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid containing Zn<sup>2+</sup> cations*, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011), S. 13433, DOI: 10.1039/c1cp20718k.
- [18] S. Monaco, A.M. Arangio, F. Soavi, M. Mastragostino, E. Paillard, S. Passerini, *An electrochemical study of oxygen reduction in pyrrolidinium-based ionic liquids for lithium/oxygen batteries*, Electrochimica Acta 83 (2012), S. 94–104, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.001.
- [19] R. Alcalde, G. García, M. Atilhan, S. Aparicio, *Systematic Study on the Viscosity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction*, Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015), S. 10918–10924, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02713.
- [20] Y. Zhang, C. Pozo-Gonzalo, *Variations and Applications of the Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids*, Chem. Commun. (2018), DOI: 10.1039/C8CC00595H.
- [21] I.M. AlNashef, M.L. Leonard, M.C. Kittle, M.A. Matthews, J.W. Weidner, *Electrochemical Generation of Superoxide in Room-Temperature Ionic Liquids*, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001), D16, DOI: 10.1149/1.1406997.
- [22] D. Zhang, T. Okajima, F. Matsumoto, T. Ohsaka, *Electroreduction of Dioxygen in 1-n-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Room-Temperature Ionic Liquids*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004), D31, DOI: 10.1149/1.1649748.
- [23] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, *Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review*, Chemphyschem 5 (2004), S. 1106–1120, DOI: 10.1002/cphc.200301017.
- [24] P. Walden, *Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze*, Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg 8 (1914), S. 405–422,

- [25] J.S. Wilkes, *A short history of ionic liquids — from molten salts to neoteric solvents*, Green Chem. 4 (2002), S. 73–80, DOI: 10.1039/b110838g.
- [26] F.H. Hurley, T.P. Wier, *Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts*, J. Electrochem. Soc. 98 (1951), S. 203, DOI: 10.1149/1.2778132.
- [27] F.H. Hurley, T.P. Wier, *The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature*, J. Electrochem. Soc. 98 (1951), S. 207, DOI: 10.1149/1.2778133.
- [28] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992), S. 965, DOI: 10.1039/c39920000965.
- [29] J. Fuller, R.T. Carlin, H.C. de Long, D. Haworth, *Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994), S. 299, DOI: 10.1039/c39940000299.
- [30] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, 2. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [31] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*, Inorg. Chem. 35 (1996), S. 1168–1178, DOI: 10.1021/ic951325x.
- [32] T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*, Chem. Rev. 99 (1999), S. 2071–2084, DOI: 10.1021/cr980032t.
- [33] K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, *Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces*, Phys Chem Chem Phys 16 (2014), S. 21903–21929, DOI: 10.1039/c4cp01476f.
- [34] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperança, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*, Nature 439 (2006), S. 831–834, DOI: 10.1038/nature04451.
- [35] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant*, Chem. Commun. (2001), S. 2244–2245, DOI: 10.1039/b106935g.
- [36] S.A.S. Amiril, E.A. Rahim, S. Syahrullail, *A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications*, Journal of Cleaner Production 168 (2017), S. 1571–1589, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.03.197.
- [37] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, J.M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E.I. Izgorodina, *Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry*, Acc. Chem. Res. 40 (2007), S. 1165–1173, DOI: 10.1021/ar7000952.
- [38] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Ionic liquids as electrolytes*, Electrochimica Acta 51 (2006), S. 5567–5580, DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [39] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1999), S. 2133–2140, DOI: 10.1039/a902818h.

- [40] J.K. Shah, E.J. Maginn, in: K.R. Seddon, R.D. Rogers (Eds.), *Ionic liquids further uncoiled: Critical expert overviews*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2014, S. 149–192,
- [41] A.B. McEwen, *Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications*, J. Electrochem. Soc. 146 (1999), S. 1687, DOI: 10.1149/1.1391827.
- [42] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases*, J Phys Chem B 103 (1999), S. 4164–4170, DOI: 10.1021/jp984145s.
- [43] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H.J. Gores, *Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot*, J. Chem. Eng. Data 55 (2010), S. 1784–1788, DOI: 10.1021/je900878j.
- [44] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties*, Phys Chem Chem Phys 12 (2010), S. 1649–1658, DOI: 10.1039/b921462n.
- [45] I. Bandrés, D.F. Montaña, I. Gascón, P. Cea, C. Lafuente, *Study of the conductivity behavior of pyridinium-based ionic liquids*, Electrochimica Acta 55 (2010), S. 2252–2257, DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.073.
- [46] D.R. MacFarlane, M. Forsyth, E.I. Izgorodina, A.P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *On the concept of ionicity in ionic liquids*, Phys Chem Chem Phys 11 (2009), S. 4962–4967, DOI: 10.1039/b900201d.
- [47] H. Zhao, Z.-C. Liang, F. Li, *An improved model for the conductivity of room-temperature ionic liquids based on hole theory*, Journal of molecular liquids 149 (2009), S. 55–59, DOI: 10.1016/j.molliq.2009.08.002.
- [48] Y. Fu, X. Cui, Y. Zhang, T. Feng, J. He, X. Zhang, X. Bai, Q. Cheng, *Measurement and Correlation of the Electrical Conductivity of the Ionic Liquid [BMIM][TFSI] in Binary Organic Solvents*, J. Chem. Eng. Data 63 (2018), S. 1180–1189, DOI: 10.1021/acs.jced.7b00646.
- [49] J. Vila, P. Ginés, J.M. Pico, C. Franjo, E. Jiménez, L.M. Varela, O. Cabeza, *Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids*, Fluid Phase Equilibria 242 (2006), S. 141–146, DOI: 10.1016/j.fluid.2006.01.022.
- [50] A.P. Abbott, *Application of hole theory to the viscosity of ionic and molecular liquids*, Chemphyschem 5 (2004), S. 1242–1246, DOI: 10.1002/cphc.200400190.
- [51] M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, C. Le Floch, D. Lemordant, *Alkylammonium-based protic ionic liquids. II. Ionic transport and heat-transfer properties: fragility and ionicity rule*, J Phys Chem B 112 (2008), S. 9412–9416, DOI: 10.1021/jp803489n.
- [52] A.M. O'Mahony, D.S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, *Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids*, J. Chem. Eng. Data 53 (2008), S. 2884–2891, DOI: 10.1021/je800678e.

- [53] C.A. Angell, D.R. MacFarlane, M. OGUNI, *The Kauzmann Paradox, Metastable Liquids, and Ideal Glasses: A Summary*, Annals of the New York Academy of Sciences 484 (1986), S. 241–247, DOI: 10.1111/j.1749-6632.1986.tb49574.x.
- [54] C. Alba-Simionesco, J. Fan, C.A. Angell, *Thermodynamic aspects of the glass transition phenomenon. II. Molecular liquids with variable interactions*, The Journal of chemical physics 110 (1999), S. 5262–5272, DOI: 10.1063/1.478800.
- [55] A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [56] D. Aurbach, *Nonaqueous electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [57] L. Coustan, K. Zaghib, D. Bélanger, *New insight in the electrochemical behaviour of stainless steel electrode in water-in-salt electrolyte*, Journal of Power Sources 399 (2018), S. 299–303, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.114.
- [58] Y. Zhang, R. Ye, D. Henkensmeier, R. Hempelmann, R. Chen, *“Water-in-ionic liquid” solutions towards wide electrochemical stability windows for aqueous rechargeable batteries*, Electrochimica Acta 263 (2018), S. 47–52, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.01.050.
- [59] M.C. Kroon, W. Buijs, C.J. Peters, G.-J. Witkamp, *Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing*, Green Chem 8 (2006), S. 241–245, DOI: 10.1039/B512724F.
- [60] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications*, Electrochimica Acta 49 (2004), S. 3603–3611, DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.030.
- [61] C. Villagrán, M. Deetlefs, W.R. Pitner, C. Hardacre, *Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography*, Anal. Chem. 76 (2004), S. 2118–2123, DOI: 10.1021/ac035157z.
- [62] T. Nakajima, M. Mori, V. Gupta, Y. Ohzawa, H. Iwata, *Effect of fluoride additives on the corrosion of aluminum for lithium ion batteries*, Solid State Sciences 4 (2002), S. 1385–1394, DOI: 10.1016/S1293-2558(02)00026-2.
- [63] E. Krämer, T. Schedlbauer, B. Hoffmann, L. Terborg, S. Nowak, H.J. Gores, S. Passerini, M. Winter, *Mechanism of Anodic Dissolution of the Aluminum Current Collector in 1 M LiTFSI EC:DEC 3:7 in Rechargeable Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc. 160 (2013), A356–A360, DOI: 10.1149/2.081302jes.
- [64] M.J. Earle, C.M. Gordon, N.V. Plechkova, K.R. Seddon, T. Welton, *Decolorization of ionic liquids for spectroscopy*, Anal. Chem. 79 (2007), S. 758–764, DOI: 10.1021/ac061481t.
- [65] P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications*, Chemical Physics Letters 415 (2005), S. 131–136, DOI: 10.1016/j.cplett.2005.08.128.
- [66] K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*, Pure and Applied Chemistry 72 (2000), DOI: 10.1351/pac200072122275.

- [67] J. Jacquemin, P. Husson, A.A.H. Padua, V. Majer, *Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids*, Green Chem 8 (2006), S. 172–180, DOI: 10.1039/b513231b.
- [68] J.A. Widegren, A. Laesecke, J.W. Magee, *The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids*, Chem. Commun. (2005), S. 1610–1612, DOI: 10.1039/b417348a.
- [69] J.-M. Andanson, X. Meng, M. Traïkia, P. Husson, *Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids*, The Journal of Chemical Thermodynamics 94 (2016), S. 169–176, DOI: 10.1016/j.jct.2015.11.008.
- [70] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001), S. 5192–5200, DOI: 10.1039/b106900d.
- [71] K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta, A. Shimizu, *Properties of water confined in ionic liquids*, Scientific reports 5 (2015), S. 10619, DOI: 10.1038/srep10619.
- [72] K.A. Kurnia, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, *Comprehensive Study on the Impact of the Cation Alkyl Side Chain Length on the Solubility of Water in Ionic Liquids*, Journal of molecular liquids 210 (2015), S. 264–271, DOI: 10.1016/j.molliq.2015.03.040.
- [73] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, *Mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids*, J Phys Chem B 111 (2007), S. 13082–13089, DOI: 10.1021/jp076271e.
- [74] R.G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963), S. 3533–3539, DOI: 10.1021/ja00905a001.
- [75] E.I. Izgorodina, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Towards a Better Understanding of 'Delocalized Charge' in Ionic Liquid Anions*, Aust. J. Chem. 60 (2007), S. 15, DOI: 10.1071/CH06304.
- [76] A. Sharma, P.K. Ghorai, *Effect of water on structure and dynamics of BMIMPF<sub>6</sub> ionic liquid: An all-atom molecular dynamics simulation investigation*, The Journal of chemical physics 144 (2016), S. 114505, DOI: 10.1063/1.4944083.
- [77] J.E.S.J. Reid, A.J. Walker, S. Shimizu, *Residual water in ionic liquids: clustered or dissociated?*, Phys Chem Chem Phys 17 (2015), S. 14710–14718, DOI: 10.1039/C5CP01854D.
- [78] U. Schröder, J.D. Wadhawan, R.G. Compton, F. Marken, P.A.Z. Suarez, C.S. Consorti, R.F. de Souza, J. Dupont, *Water-induced accelerated ion diffusion*, New J. Chem. 24 (2000), S. 1009–1015, DOI: 10.1039/b007172m.
- [79] K. Motobayashi, M. Osawa, *Potential-dependent condensation of Water at the Interface between ionic liquid [BMIM][TfSA] and an Au electrode*, Electrochemistry Communications 65 (2016), S. 14–17, DOI: 10.1016/j.elecom.2016.01.018.

- [80] N. Dubouis, A. Serva, E. Salager, M. Deschamps, M. Salanne, A. Grimaud, *The Fate of Water at the Electrochemical Interfaces: Electrochemical Behavior of Free Water Versus Coordinating Water*, The journal of physical chemistry letters 9 (2018), S. 6683–6688, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b03066.
- [81] N. Krawczyk, *Effect of nanostructured silica filler material on ionic liquid-based lithium electrolytes: Systematic characterization of liquid and gellified electrolytes*. Dissertation, 2014.
- [82] B.K. Sweeny, D.G. Peters, *Cyclic voltammetric study of the catalytic behavior of nickel(II) salen electrogenerated at a glassy carbon electrode in an ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, BMIM+BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)*, Electrochemistry Communications 3 (2001), S. 712–715, DOI: 10.1016/S1388-2481(01)00249-1.
- [83] M. Maase, *Erstes technisches Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten*, Chemie in unserer Zeit 38 (2004), S. 434–435, DOI: 10.1002/ciuz.200490093.
- [84] K.R. Seddon, *Ionic liquids: a taste of the future*, Nat Mater 2 (2003), S. 363–365, DOI: 10.1038/nmat907.
- [85] A.A.J. Torriero (Hrsg.), *Electrochemistry in ionic liquids*, Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2015.
- [86] J. Qin, Q. Lan, N. Liu, F. Men, X. Wang, Z. Song, H. Zhan, *A Metal-free Battery with Pure Ionic Liquid Electrolyte*, iScience 15 (2019), S. 16–27, DOI: 10.1016/j.isci.2019.04.010.
- [87] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Edition, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [88] V. Hoffmann, G. Pulletikurthi, T. Carstens, A. Lahiri, A. Borodin, M. Schammer, B. Horstmann, A. Latz, F. Endres, *Influence of a silver salt on the nanostructure of a Au(111)/ionic liquid interface: an atomic force microscopy study and theoretical concepts*, Physical chemistry chemical physics PCCP 20 (2018), S. 4760–4771, DOI: 10.1039/c7cp08243f.
- [89] Y. Li, J. Lu, *Metal–Air Batteries: Will They Be the Future Electrochemical Energy Storage Device of Choice?*, ACS Energy Lett. 2 (2017), S. 1370–1377, DOI: 10.1021/acsenergylett.7b00119.
- [90] K. Zaghib, A. Mauger, H. Groult, J.B. Goodenough, C.M. Julien, *Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries*, Materials (Basel, Switzerland) 6 (2013), S. 1028–1049, DOI: 10.3390/ma6031028.
- [91] K.M. Abraham, *A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996), S. 1, DOI: 10.1149/1.1836378.
- [92] V.S. Bryantsev, V. Giordani, W. Walker, M. Blanco, S. Zecevic, K. Sasaki, J. Uddin, D. Addison, G.V. Chase, *Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries: nucleophilic substitution by the superoxide anion radical (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>)*, The journal of physical chemistry. A 115 (2011), S. 12399–12409, DOI: 10.1021/jp2073914.

- [93] Z. Peng, S.A. Freunberger, Y. Chen, P.G. Bruce, *A reversible and higher-rate Li-O<sub>2</sub> battery*, Science (New York, N.Y.) 337 (2012), S. 563–566, DOI: 10.1126/science.1223985.
- [94] S.A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J.M. Griffin, L.J. Hardwick, F. Bardé, P. Novák, P.G. Bruce, *Reactions in the rechargeable lithium-O<sub>2</sub> battery with alkyl carbonate electrolytes*, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011), S. 8040–8047, DOI: 10.1021/ja2021747.
- [95] H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *An improved high-performance lithium-air battery*, Nature chemistry 4 (2012), S. 579–585, DOI: 10.1038/nchem.1376.
- [96] K.U. Schwenke, S. Meini, X. Wu, H.A. Gasteiger, M. Piana, *Stability of superoxide radicals in glyme solvents for non-aqueous Li-O<sub>2</sub> battery electrolytes*, Phys Chem Chem Phys 15 (2013), S. 11830–11839, DOI: 10.1039/C3CP51531A.
- [97] E. Peled, D. Golodnitsky, H. Mazon, M. Goor, S. Avshalomov, *Parameter analysis of a practical lithium- and sodium-air electric vehicle battery*, Journal of Power Sources 196 (2011), S. 6835–6840, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.104.
- [98] P. Hartmann, C.L. Bender, J. Sann, A.K. Durr, M. Jansen, J. Janek, P. Adelhelm, *A comprehensive study on the cell chemistry of the sodium superoxide (NaO<sub>2</sub>) battery*, Physical chemistry chemical physics PCCP 15 (2013), S. 11661–11672, DOI: 10.1039/c3cp50930c.
- [99] P. Adelhelm, P. Hartmann, C.L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, J. Janek, *From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries*, Beilstein journal of nanotechnology 6 (2015), S. 1016–1055, DOI: 10.3762/bjnano.6.105.
- [100] C. Xia, R. Black, R. Fernandes, B. Adams, L.F. Nazar, *The critical role of phase-transfer catalysis in aprotic sodium oxygen batteries*, Nature chemistry 7 (2015), S. 496–501, DOI: 10.1038/nchem.2260.
- [101] P. Hartmann, C.L. Bender, M. Vračar, A.K. Durr, A. Garsuch, J. Janek, P. Adelhelm, *A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO<sub>2</sub>) battery*, Nat Mater 12 (2012), S. 228–232, DOI: 10.1038/nmat3486.
- [102] C.L. Bender, P. Hartmann, M. Vračar, P. Adelhelm, J. Janek, *On the Thermodynamics, the Role of the Carbon Cathode, and the Cycle Life of the Sodium Superoxide (NaO<sub>2</sub>) Battery*, Adv. Energy Mater. 4 (2014), DOI: 10.1002/aenm.201301863.
- [103] D. Schröder, C.L. Bender, R. Pinedo, W. Bartuli, M.G. Schwab, Ž. Tomović, J. Janek, *How to Control the Discharge Product in Sodium-Oxygen Batteries*, Energy Technol. 7 (2017), S. 16590, DOI: 10.1002/ente.201600539.
- [104] C.L. Bender, D. Schröder, R. Pinedo, P. Adelhelm, J. Janek, *Ein- oder Zwei-Elektronen-Transfer?*, Angew. Chem. 128 (2016), S. 4716–4726, DOI: 10.1002/ange.201510856.
- [105] B.J. Bergner, C. Hofmann, A. Schürmann, D. Schröder, K. Peppler, P.R. Schreiner, J. Janek, *Understanding the fundamentals of redox mediators in Li-O<sub>2</sub> batteries: a case study on nitroxides*, Physical chemistry chemical physics PCCP 17 (2015), S. 31769–31779, DOI: 10.1039/c5cp04505c.

- [106] A. Schürmann, R. Haas, M. Murat, N. Kuritz, M. Balaish, Y. Ein-Eli, J. Janek, A. Natan, D. Schröder, *Diffusivity and Solubility of Oxygen in Solvents for Metal/Oxygen Batteries: A Combined Theoretical and Experimental Study*, J. Electrochem. Soc. 165 (2018), A3095-A3099, DOI: 10.1149/2.0601813jes.
- [107] P. Hartmann, D. Grübl, H. Sommer, J. Janek, W.G. Bessler, P. Adelhelm, *Pressure Dynamics in Metal–Oxygen (Metal–Air) Batteries*, J. Phys. Chem. C 118 (2014), S. 1461–1471, DOI: 10.1021/jp4099478.
- [108] A.M.A. Dias, M. Freire, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, *Solubility of oxygen in liquid perfluorocarbons*, Fluid Phase Equilibria 222-223 (2004), S. 325–330, DOI: 10.1016/j.fluid.2004.06.037.
- [109] S. Solomon (Hrsg.), *Climate change 2007 - The physical science basis: Contribution to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1. Edition, UNEP, New York, 2007.
- [110] M.C. Buzzeo, O.V. Klymenko, J.D. Wadhawan, C. Hardacre, K.R. Seddon, R.G. Compton, *Voltammetry of Oxygen in the Room-Temperature Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide and Hexyltriethylammonium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide*, J. Phys. Chem. A 107 (2003), S. 8872–8878, DOI: 10.1021/jp0304834.
- [111] X.-J. Huang, E.I. Rogers, C. Hardacre, R.G. Compton, *The reduction of oxygen in various room temperature ionic liquids in the temperature range 293–318 K: exploring the applicability of the Stokes-Einstein relationship in room temperature ionic liquids*, The journal of physical chemistry. B 113 (2009), S. 8953–8959, DOI: 10.1021/jp903148w.
- [112] R.G. Evans, O.V. Klymenko, S.A. Saddoughi, C. Hardacre, R.G. Compton, *Electroreduction of Oxygen in a Series of Room Temperature Ionic Liquids Composed of Group 15-Centered Cations and Anions*, J. Phys. Chem. B 108 (2004), S. 7878–7886, DOI: 10.1021/jp031309i.
- [113] Y. Katayama, K. Sekiguchi, M. Yamagata, T. Miura, *Electrochemical Behavior of Oxygen/Superoxide Ion Couple in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Room-Temperature Molten Salt*, Anal. Chem. 152 (2005), E247, DOI: 10.1149/1.1946530.
- [114] S.K. Das, S. Xu, L.A. Archer, *Carbon dioxide assist for non-aqueous sodium–oxygen batteries*, Electrochemistry Communications 27 (2013), S. 59–62, DOI: 10.1016/j.elecom.2012.10.036.
- [115] Y. Katayama, H. Onodera, M. Yamagata, T. Miura, *Electrochemical Reduction of Oxygen in Some Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt Systems*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004), A59, DOI: 10.1149/1.1626669.
- [116] S. Das, J. Højberg, K.B. Knudsen, R. Younesi, P. Johansson, P. Norby, T. Vegge, *Instability of Ionic Liquid-Based Electrolytes in Li–O<sub>2</sub> Batteries*, J. Phys. Chem. C 119 (2015), S. 18084–18090, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04950.

- [117] T. Liu, Y. Danten, J. Grondin, R. Vilar, *Solvation of AgTFSI in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid investigated by vibrational spectroscopy and DFT calculations*, J. Raman Spectrosc. 47 (2016), S. 449–456, DOI: 10.1002/jrs.4835.
- [118] N.A. Galiote, S. Jeong, W.G. Morais, S. Passerini, F. Huguenin, *The Role of Ionic Liquid in Oxygen Reduction Reaction for Lithium-air Batteries*, Electrochimica Acta (2017), DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.137.
- [119] K.U. Schwenke, J. Herranz, H.A. Gasteiger, M. Piana, *Reactivity of the Ionic Liquid Pyr14TFSI with Superoxide Radicals Generated from KO<sub>2</sub> or by Contact of O<sub>2</sub> with Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>*, Journal of the Electrochemical Society 162 (2015), A905–A914, DOI: 10.1149/2.0241506jes.
- [120] M. Hayyan, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, *Superoxide Ion*, Chem. Rev. 116 (2016), S. 3029–3085, DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00407.
- [121] G. Vanhoutte, S.D. Hojniak, F. Bardé, K. Binnemans, J. Fransaer, *Fluorine-functionalized ionic liquids with high oxygen solubility*, RSC Adv 8 (2018), S. 4525–4530, DOI: 10.1039/C7RA13403G.
- [122] C. Pozo-Gonzalo, P.C. Howlett, J.L. Hodgson, L.A. Madsen, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Insights into the reversible oxygen reduction reaction in a series of phosphonium-based ionic liquids*, Physical chemistry chemical physics PCCP 16 (2014), S. 25062–25070, DOI: 10.1039/c4cp04101a.
- [123] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding voltammetry*, World Scientific, New Jersey, 2009.
- [124] C.P. Andrieux, P. Hapiot, J.M. Saveant, *Mechanism of superoxide ion disproportionation in aprotic solvents*, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), S. 3768–3775, DOI: 10.1021/ja00246a040.
- [125] J. Staszak-Jirkovský, R. Subbaraman, D. Strmcnik, K.L. Harrison, C.E. Diesendruck, R. Assary, O. Frank, L. Kobr, G.K.H. Wiberg, B. Genorio, J.G. Connell, P.P. Lopes, V.R. Stamenkovic, L. Curtiss, J.S. Moore, K.R. Zavadil, N.M. Markovic, *Water as a Promoter and Catalyst for Dioxygen Electrochemistry in Aqueous and Organic Media*, ACS Catal. 5 (2015), S. 6600–6607, DOI: 10.1021/acscatal.5b01779.
- [126] X.-H. Xu, C.L. Hussey, *The Electrochemistry of Gold at Glassy Carbon in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt*, J. Electrochem. Soc. 139 (1992), S. 3103, DOI: 10.1149/1.2069039.
- [127] F. Endres, W. Freyland, *Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy Investigation of HOPG and Silver Electrodeposition on HOPG from the Acid Room-Temperature Molten Salt Aluminum Chloride-1-Methyl-3-butyl-imidazolium Chloride*, J Phys Chem B 102 (1998), S. 10229–10233, DOI: 10.1021/jp9824048.
- [128] C.A. Zell, F. Endres, W. Freyland, *Electrochemical in situ STM study of phase formation during Ag and Al electrodeposition on Au(111) from a room temperature molten salt*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999), S. 697–704, DOI: 10.1039/a808941h.

- [129] Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, T. Kishi, *Electrochemical Behavior of Silver in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Molten Salt*, J. Electrochem. Soc. 148 (2001), C102, DOI: 10.1149/1.1341243.
- [130] S.A. Meiss, M. Rohnke, L. Kienle, S. Zein El Abedin, F. Endres, J. Janek, *Employing plasmas as gaseous electrodes at the free surface of ionic liquids: deposition of nanocrystalline silver particles*, Chemphyschem 8 (2007), S. 50–53, DOI: 10.1002/cphc.200600582.
- [131] A. Ispas, M. Pölleth, K.H.T. Ba, A. Bund, J. Janek, *Electrochemical deposition of silver from 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate*, Electrochimica Acta 56 (2011), S. 10332–10339, DOI: 10.1016/j.electacta.2011.04.060.
- [132] Abedin, S. Zein El, M. Pölleth, S.A. Meiss, J. Janek, F. Endres, *Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials*, Green Chem. 9 (2007), S. 549, DOI: 10.1039/b614520e.
- [133] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, S.K. Bhargava, *An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids*, Electrochimica Acta 56 (2011), S. 2895–2905, DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.083.
- [134] B. Scharifker, G. Hills, *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*, Electrochimica Acta 28 (1983), S. 879–889, DOI: 10.1016/0013-4686(83)85163-9.
- [135] M. Fanfoni, M. Tomellini, *The Johnson-Mehl- Avrami-Kohnogorov model: A brief review*, Nouv Cim D 20 (1998), S. 1171–1182, DOI: 10.1007/BF03185527.
- [136] B.J. Hwang, R. Santhanam, Y.L. Lin, *Nucleation and growth mechanism of electroformation of polypyrrole on a heat-treated gold/highly oriented pyrolytic graphite*, Electrochimica Acta 46 (2001), S. 2843–2853, DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00495-9.
- [137] B.R. Scharifker, J. Mostany, in: M. Fujihira, M. Stratmann, P.R. Unwin, E.J. Calvo, A.J. Bard, E. Gileadi, S. Licht, H.J. Schäfer, G.S. Wilson, F. Scholz, D.D. Macdonald (Eds.), *Encyclopedia of electrochemistry*, Wiley, Weinheim, 2002–2007, S. 63,
- [138] P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, *Electrochemical deposition of silver in room-temperature ionic liquids and its surface-enhanced Raman scattering effect*, Langmuir 20 (2004), S. 10260–10267, DOI: 10.1021/la048480l.
- [139] J.A. McMillan, *Higher Oxidation States of Silver*, Chem. Rev. 62 (1962), S. 65–80, DOI: 10.1021/cr60215a004.
- [140] F. Jirsa, *Studie über höhere Silberoxyde I*, Z. anorg. allg. Chem. 148 (1925), S. 130–140, DOI: 10.1002/zaac.19251480115.
- [141] F. Jirsa, *Studien über höhere Silberoxyde II*, Z. anorg. allg. Chem. 158 (1926), S. 33–60, DOI: 10.1002/zaac.19261580105.
- [142] J. Ambrose, R.G. Barradas, *The electrochemical formation of Ag<sub>2</sub>O in KOH electrolyte*, Electrochimica Acta 19 (1974), S. 781–786, DOI: 10.1016/0013-4686(74)80023-X.

- [143] M. Jansen, P. Fischer, *Eine neue Darstellungsmethode für monoklines Silber(I,III)oxid (AgO), Einkristallzüchtung und Röntgenstrukturanalyse*, Journal of the Less Common Metals 137 (1988), S. 123–131, DOI: 10.1016/0022-5088(88)90080-X.
- [144] B. Standke, M. Jansen, *Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, das erste Silber(II,III)-oxid*, Angew. Chem. 98 (1986), S. 78–79, DOI: 10.1002/ange.19860980107.
- [145] B. Standke, M. Jansen, *Darstellung und Kristallstruktur von Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, Journal of Solid State Chemistry 67 (1987), S. 278–284, DOI: 10.1016/0022-4596(87)90364-1.
- [146] B. Standke, M. Jansen, *Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ein neues binäres Silberoxid*, Angew. Chem. 97 (1985), S. 114–115, DOI: 10.1002/ange.19850970208.
- [147] B. Standke, M. Jansen, *Darstellung und Kristallstruktur von Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Z. anorg. allg. Chem. 535 (1986), S. 39–46, DOI: 10.1002/zaac.19865350406.
- [148] David Tudela, *Silver(II) Oxide or Silver(I,III) Oxide?*, Journal of Chemical Education 85 (2008), S. 863, DOI: 10.1021/ed085p863.
- [149] P. Fischer, M. Jansen, S.M. Zahurak, in: D.W. Murphy, L.V. Interrante (Eds.), *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 1995, S. 50–55,
- [150] B.E. Breyfogle, *Electrodeposition of Silver(II) Oxide Films*, J. Electrochem. Soc. 143 (1996), S. 2741, DOI: 10.1149/1.1837101.
- [151] Y. Ida, S. Watase, T. Shinagawa, M. Watanabe, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, M. Izaki, *Direct Electrodeposition of 1.46 eV Bandgap Silver(I) Oxide Semiconductor Films by Electrogenenerated Acid*, Chem. Mater. 20 (2008), S. 1254–1256, DOI: 10.1021/cm702865r.
- [152] J.P. Allen, D.O. Scanlon, G.W. Watson, *Electronic structures of silver oxides*, Phys. Rev. B 84 (2011), S. 253, DOI: 10.1103/PhysRevB.84.115141.
- [153] G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz, *Handbook of reference electrodes*, Springer, Berlin, New York, 2013.
- [154] K. Izutsu, *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, 2. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [155] G. Gritzner, J. Kuta, *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents (Recommendations 1983)*, Pure and Applied Chemistry 56 (1984), S. 461–466, DOI: 10.1351/pac198456040461.
- [156] K. Izutsu, M. Ito, E. Sarai, *Silver-silver cryptate(2,2) ion electrode as a reference electrode in nonaqueous solvents*, Anal. Sci. 1 (1985), S. 341–344, DOI: 10.2116/analsci.1.341.
- [157] A.A.J. Torriero, J. Sunarso, P.C. Howlett, *Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids*, Electrochimica Acta 82 (2012), S. 60–68, DOI: 10.1016/j.electacta.2012.01.115.
- [158] G.A. Snook, A.S. Best, A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Evaluation of a Ag/Ag<sup>+</sup> reference electrode for use in room temperature ionic liquids*, Electrochemistry Communications 8 (2006), S. 1405–1411, DOI: 10.1016/j.elecom.2006.07.004.

- [159] P.W. Ruch, D. Cericola, M. Hahn, R. Kötz, A. Wokaun, *On the use of activated carbon as a quasi-reference electrode in non-aqueous electrolyte solutions*, Journal of Electroanalytical Chemistry 636 (2009), S. 128–131, DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.09.007.
- [160] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, A. Wokaun, R. Kötz, *PTFE bound activated carbon—A quasi-reference electrode for ionic liquids*, Electrochemistry Communications 18 (2012), S. 116–118, DOI: 10.1016/j.elecom.2012.02.040.
- [161] J. Lee, N. Jäckel, D. Kim, M. Widmaier, S. Sathyamoorthi, P. Srimuk, C. Kim, S. Fleischmann, M. Zeiger, V. Presser, *Porous carbon as a quasi-reference electrode in aqueous electrolytes*, Electrochimica Acta 222 (2016), S. 1800–1805, DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.148.
- [162] B.J. Bergner, A. Schürmann, K. Peppler, A. Garsuch, J. Janek, *TEMPO: a mobile catalyst for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries*, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014), S. 15054–15064, DOI: 10.1021/ja508400m.
- [163] P. Bruttel, R. Schlink, *Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration*, 2003.
- [164] J.-M. Savéant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: An electrochemical approach to electron transfer chemistry*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2006.
- [165] M.P.S. Mousavi, A.J. Dittmer, B.E. Wilson, J. Hu, A. Stein, P. Bühlmann, *Unbiased Quantification of the Electrochemical Stability Limits of Electrolytes and Ionic Liquids*, J. Electrochem. Soc. 162 (2015), A2250-A2258, DOI: 10.1149/2.0271512jes.
- [166] A. Nazet, S. Sokolov, T. Sonnleitner, T. Makino, M. Kanakubo, R. Buchner, *Densities, Viscosities, and Conductivities of the Imidazolium Ionic Liquids [Emim][Ac], [Emim][FAP], [Bmim][BETI], [Bmim][FSI], [Hmim][TFSI], and [Omim][TFSI]*, J. Chem. Eng. Data 60 (2015), S. 2400–2411, DOI: 10.1021/acs.jced.5b00285.
- [167] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2007.
- [168] F.S. Gittleston, D.K. Ward, R.E. Jones, R.A. Zarkesh, T. Sheth, M.E. Foster, *Correlating Structure and Transport Behavior in Li<sup>+</sup> and O<sub>2</sub> Containing Pyrrolidinium Ionic Liquids*, Physical chemistry chemical physics PCCP (2019), DOI: 10.1039/C9CP02355K.
- [169] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Winter, S. Passerini, *Melting Behavior of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures*, J. Phys. Chem. C 114 (2010), S. 12364–12369, DOI: 10.1021/jp103746k.
- [170] iolitec GmbH, *TDS: 1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, 2019, iolitec.de, zuletzt abgerufen am 17.07.19.
- [171] H. Yoon, H. Zhu, A. Hervault, M. Armand, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Physicochemical properties of N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide for sodium metal battery applications*, Physical chemistry chemical physics PCCP 16 (2014), S. 12350–12355, DOI: 10.1039/c4cp00365a.

- 
- [172] J.D. Benck, B.A. Pinaud, Y. Gorlin, T.F. Jaramillo, *Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte*, PloS one 9 (2014), e107942, DOI: 10.1371/journal.pone.0107942.
- [173] C.E. Housecroft, *Inorganic chemistry*, 4. Edition, Pearson, Harlow, New York, 2012.
- [174] C. Haider, *Electrodes in Potentiometry: Metrohm Monograph*, partners.metrohm.com, zuletzt abgerufen am 05.08.19.
- [175] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2. Edition, Wiley, New York, 2001.
- [176] M.A. Grayson, C.J. Wolf, *The solubility and diffusion of water in poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK)*, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 25 (1987), S. 31–41, DOI: 10.1002/polb.1987.090250103.
- [177] I.-K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, *High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction*, J Mater Sci 23 (1988), S. 757–760, DOI: 10.1007/BF01174717.
- [178] W. Plieth, *Electrochemistry for materials science*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [179] Y. Yang, Y. Zhou, *Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution*, Journal of Electroanalytical Chemistry 397 (1995), S. 271–278, DOI: 10.1016/0022-0728(95)04178-7.