



Bianca Wirnsberger

Polymernetzwerke mit Lithiumionen- Leitfähigkeit

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer
Diplom-Ingenieurin

der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Dipl.-Chem. Univ. Ass. Dr. rer.nat. Frank Wiesbrock
Institut für Chemische Technologie von Materialien

Technische Universität Graz

September 2011

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Der Charakter offenbart sich
nicht an großen Taten;

An Kleinigkeiten zeigt sich
die Natur des Menschen.

(Jean-Jaques Rousseau)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung.....	4
3	Bisheriger Kenntnisstand	6
3.1	Aufbau eines Lithiumionen-leitenden Akkumulator-Systems.....	6
3.2	Polymer-Separatoren-Membranen.....	8
3.3	Festphasen- Gel-Elektrolyte	9
3.4	Lithiumionen-leitende Polymere.....	11
3.4.1	Copolymere mit Poly(ethylenglykol).....	11
3.4.2	Copolymere von PVAc, PVdF/HFP, PMMA sowie PANi	12
3.4.3	Anorganische Polymere.....	14
3.4.4	Funktionalisierte Polymere.....	16
3.5	2-Oxazoline und deren Herstellung.....	18
3.6	Kationisch ringöffnende Polymerisation (CROP).....	19
3.7	Hydrogele	21
3.8	Sulfonierungsmöglichkeiten am Aromaten.....	24
3.8.1	Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Katalyse.....	24
3.8.2	Sulfonierung mit Oleum	25
3.8.3	Sulfonierung mit Chlorosulfonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln.....	25
4	Ergebnisse und Diskussion	26
4.1	Sulfonierung des Poly(2-Phenyl-2-oxazolin)	26
4.1.1	Sulfonierung mit HSO ₃ Cl	27
4.1.2	Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure	30
4.2	Gel-Elektrolyte	30

4.2.1	Gel-Elektrolyt aus Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)	31
4.2.2	Gel-Elektrolyte aus Etox:Phenox = 100:50 mit variablen Vernetzungsgraden und 10 wt.-% LiClO ₄ als Elektrolyt (wässriges System)	31
4.2.3	Gel-Elektrolyte aus Etox:Phenox = 100:50 mit Vernetzungsgrad 150:6 und 5 bzw. 20 wt.-% LiClO ₄ als Elektrolyt (wässriges System)	36
4.2.4	Gel-Elektrolyte aus Etox:Phenox = 100:50 mit Vernetzungsgrad 150:6 und 5 bzw. 20 wt.-% LiClO ₄ als Elektrolyt (Propylencarbonat-basierendes System)	40
4.3	Vergleichende Übersicht über die Gel-Elektrolyte	42
5	Zusammenfassung	44
6	Abstract	45
7	Danksagung	46
8	Experimentalteil	47
8.1	Geräte	47
8.2	Verwendete Chemikalien	48
8.3	Herstellung der Gel-Elektrolyte	48
8.4	Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin	49
8.5	Sulfonierungen am aromatischen System	49
9	Literaturverzeichnis	51

1 Einleitung

Energie, der Motor und die Quelle der modernen Gesellschaft, stellt einen immer größer werdenden Status in der Weltbevölkerung dar, wobei der Bedarf ständig und stetig ansteigt. Dabei ist zu beachten, dass Energie nicht nur für Haushalte, Industrie und öffentliche Nutzung zur Verfügung stehen muss, sondern den immer größer werdenden Sektor der mobilen Geräte decken soll. Dabei wird gerade die neue Generation der Mobiltelefonie eingeläutet. Smartphones, die immer wichtiger werdenden Wegbegleiter unserer Zeit, erleben derzeit einen regelrechten Boom in der Entwicklung. Die Darstellung der Verkaufszahlen der letzten Jahre (Abbildung 1) beschreibt den Absatz in Deutschland, wobei in den anderen EU-Ländern kaum ein Unterschied dazu besteht.



Abbildung 1. Darstellung der Verkaufszahlen von Smartphones in den letzten Jahren.^[1]

Energie für mobile Anwendungen wird über Akkumulator-Systeme zur Verfügung gestellt. Dazu wird der größte Teil durch Systeme mit Lithiumionen-Akkumulatoren betrieben. Die Akkusysteme stehen unter immer größeren Herausforderungen, was die Leistungseffizienz und die Sicherheit betrifft. Dazu müssen die Akkus sehr klein sein, dürfen nicht zu heiß werden, sollen nur eine geringe Veränderung der Effizienz bei Temperaturänderungen erfahren und vieles mehr.

Da der Lithiumionen-Akku auch Bestandteile aus organischen Polymeren aufweist, beschäftigt sich diese Arbeit mit dem Thema Lithiumionen-leitende Polymere. Diese

können in einer Lithiumionen Batterie als Separatoren oder in Form von Elektrolyten verwendet werden. Als Separatoren werden Polymernetzwerke mit definierter Porosität verwendet. Als Elektrolyte können Flüssig-Elektrolyte, sowie Festphasen-, oder Gel-Elektrolyte verwendet werden, wobei diese Arbeit speziell auf Gelelektrolyten eingeht.

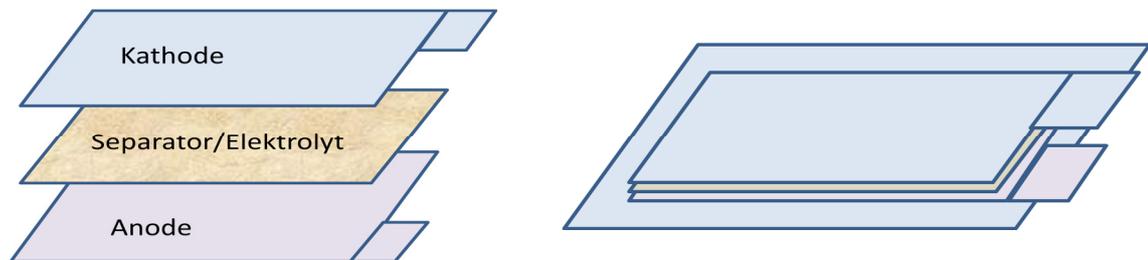


Abbildung 2. Links: Schematische Darstellung des Aufbaus des Lithiumionen-Akkus. Rechts: Darstellung nach dem Laminierschritt.

Der Separator hat die Aufgabe, den Lithiumionen-Transport zu ermöglichen und zeitgleich die Elektroden elektrisch voneinander zu trennen (Abbildung 2). Ein Separator soll eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, welche durch Erzeugung von 3D Netzwerken erhalten wird.^[2]

Entsprechend der Anforderung der 3D-Strukturherstellung, kommen Poly(2-oxazolin)e in Frage. Dihydrooxazole sind in ihrer Eigenschaft sehr vielfältig, da die Reste in 2-Position nach Belieben variiert werden können und dabei auch noch Funktionalisierungen möglich sind. Die chemischen Eigenschaften der 2-Oxazoline können durch Funktionalisierung von hydrophil bis hydrophob, temperaturlabil bis temperaturstabil reichen. Die Polymerisation der 2-Oxazoline erfolgt über eine kationisch ringöffnende Polymerisation (CROP), beispielsweise in der Mikrowelle. Diese Methode ermöglicht eine schnelle Reaktion mit hohem (meist ~100%) Umsatz und sehr enger Molekulargewichtsverteilung.^[3]

Poly(2-Oxazoline) können durch verschiedene Methoden miteinander vernetzt werden, wodurch es möglich ist, dreidimensionale Gebilde darzustellen, welche in ihrer Eigenschaft vielfältig genutzt werden können und auch in dieser Arbeit ihre Anwendung finden.^[4]

Aufgrund von 3D-Strukturen ist es möglich, Poly(2-Oxazoline) und deren Copolymere (Abbildung 3) auf verschiedene Weisen zu verwenden. Durch die Poren der Struktur können verschiedene Lösemittel beziehungsweise Elektrolytlösungen gebunden, komplexiert und später freigesetzt werden, sodass der Ionenfluss gewährleistet ist.

Das Komplexieren der Ionen in der Struktur ist dafür verantwortlich, dass nicht zu viele Ionen wandern, sodass keine Überladung stattfindet. Weiters wird durch enge Poren die Bildung von Lithium-Whiskern unterbunden.

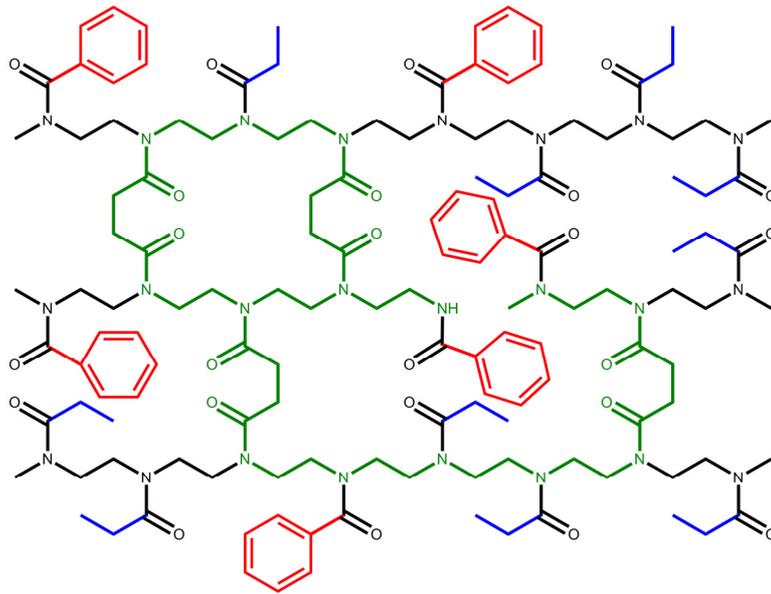


Abbildung 3. Darstellung der 3D-Struktur des Poly(2-Ethyl-2-oxazolin-co-2-phenyl-2-oxazolin) nach Vernetzung mit 1,3-Phenylen-bis-2-oxazolin. Blau: hydrophiler Teil; rot: hydrophober Teil; grün: Vernetzung.

2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollte unter finanzieller Unterstützung des Polymer Competence Center Leoben (PCCL) in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Graz (TU Graz) ein Lithiumionen-leitendes Polymer synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei sollten Gele auf 2-Oxazolinbasis hergestellt werden, welche durch Zusatz von Li-Salz als Gel-Elektrolyt einsetzbar sind. Dazu wurde auch die Anforderung gestellt, an die Polymere funktionelle Gruppen anzuhängen. In diesem Fall konnte man sich auf funktionelle Sulfonsäuregruppen beschränken.

Bisher wurden hauptsächlich Polymere wie zum Beispiel Polyacrylnitril, Polyolefin, Polyester, Polyimid, Polyetherimid, Polysulfon, Polyamid und Polyether als Gel-Elektrolyte bzw. Separatoren verwendet.^[2] Da bisher die bestmögliche Lithiumionen-Leitfähigkeit mit Polyacrylnitril und Phthalaten als Weichmacher in der Anwendung ionenleitfähiger Materialien erreicht wurde, wurde eine Alternativlösung mit geringerer Toxizität gesucht.^[5] Polyacrylnitril ist temperaturlabil, dadurch gekennzeichnet, dass es bei hohen Temperaturen Blausäure (Cyanowasserstoff) bilden kann. Diese ist stark toxisch, weshalb von einem hohen Sicherheitsrisiko ausgegangen werden muss. Die Leistungsfähigkeit der Systeme soll weiter gesteigert werden, da eine Ionenleitfähigkeit von mindestens $1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreicht werden muss, um dem industriellen Standard zu genügen.^[3]

Durch weitere Erhöhung der Leistung der Lithiumionen-Systeme sollten auch weitere Möglichkeiten gesucht werden, um die Elektrolyte von Flüssig-Elektrolyten durch Festphasen bzw. Gel-Polymer-Elektrolyte (GPE) zu ersetzen.^[6]

Für diese GPE's sollten Materialien zum Einsatz kommen, in denen der Elektrolyt gebunden ist und sich dennoch als Flüssigkeit verhält. Dazu wurden geeignete Materialien gesucht, was in diesem Fall das Interesse auf die Anwendung von Polymeren aus 2-Oxazolinen und deren Netzwerke auf sich zieht. Die Herstellung dieser Produkte erfolgt aus nicht-toxischen Ausgangsmaterialien.^[7]

Polymernetzwerke mit dreidimensionaler Vernetzung besitzen ausgezeichnete physikochemische Eigenschaften, insbesondere in Hinblick auf die mechanische Festigkeit, Adhäsion und ihre Fähigkeit Gele zu bilden. Daraus geht die Motivation dieser Arbeit hervor, Netzwerke aus Poly(2-Oxazolin)en zu synthetisieren, in welchen

Lithiumsalz-Lösungen quellen. Dadurch kann sich die Lithiumionen-Lösung im Netzwerk verteilen und dieses so als Gel-Elektrolyt verwendet werden.

Dazu müssen Poly(2-oxazolin)e vernetzt werden, um eine 3D-Struktur zu erhalten. Die in-situ Vernetzung funktioniert über Bis-Oxazoline zeitgleich mit der Polymerisation in einem Schritt. Die Herausforderung dieser Arbeit war es, die Gele so zu gestalten, dass eine genaue Geometrie geschaffen wird. Dies bedeutet, dass die Polymere formbar sein müssen, denn nur, wenn die Geometrie genau definiert und auch reproduzierbar herstellbar ist, kann die Ionenleitfähigkeit in einer für Impedanz-Spektroskopie geeigneten Messzelle bestimmt werden. Dazu können diese Polymere ohne Lösungsmittel in Form polymerisiert werden. Die Ionenleitfähigkeit berechnet sich gemäß der Formel $S \cdot (h/A)$ und ergibt in Siemens pro cm.

Damit diese Eigenschaften wie zum Beispiel Ionenleitfähigkeit, Säurestabilität und Redoxstabilität erhöht werden können, wurden Versuche unternommen, bei welchen die Edukte mit funktionalen Gruppen versehen werden. Dazu wurden Sulfongruppen ausgesucht, welche mittels elektrophiler aromatischer Substitution angehängt werden. Die Sulfongruppen sollen die Polymerstruktur derart beeinflussen, dass eine Erhöhung der Beweglichkeit bewirkt wird.

Die Messung der Ionenleitfähigkeit erfolgte mittels Hochfrequenz-Impedanz-Spektroskopie und vermittelte einen Überblick über die Eigenschaften als Fest bzw. Gelphasen-Elektrolyte. Weiters sollten die Gel-Elektrolyte eine hohe mechanische Stabilität aufweisen, welche mittels Druckversuch gemessen werden konnte. Anforderungen der Polymer-Membranen in der Industrie sind dem Kapitel 3.2 zu entnehmen.

3 Bisheriger Kenntnisstand

3.1 Aufbau eines Lithiumionen-leitenden Akkumulator-Systems

Ein Lithiumionen-Akku besteht, wie auch alle anderen wiederaufladbaren Batteriesysteme, aus einer Einheit, bei der durch Entladung Ionen oder Elektronen (abhängig von der Art des Akkumulatorsystems) von der positiven Elektrode (Anode) zur negativen Elektrode (Kathode) fließen (Abbildung 4). Dabei ist dieser Vorgang reversibel und kann in der sogenannten Ladephase den umgekehrten Weg folgen. Dazu ist es wichtig, dass die Leitung der Ionen jederzeit gewährleistet ist, jedoch die Elektroden voneinander getrennt und elektrisch abgeschirmt sind, was die Aufgabe des Separators beschreibt.

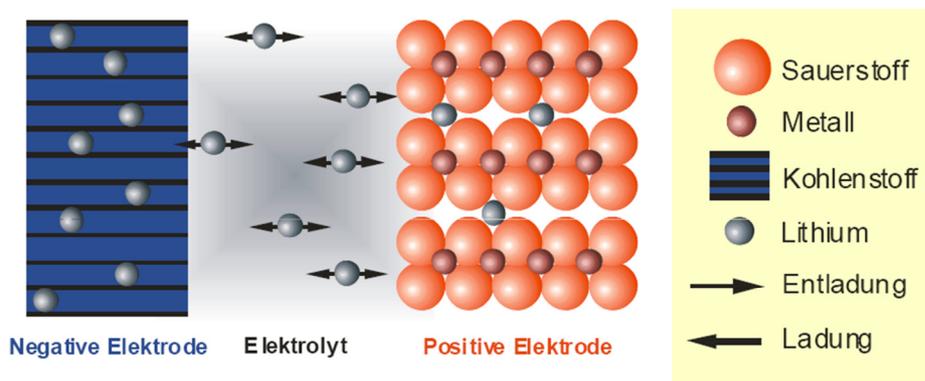
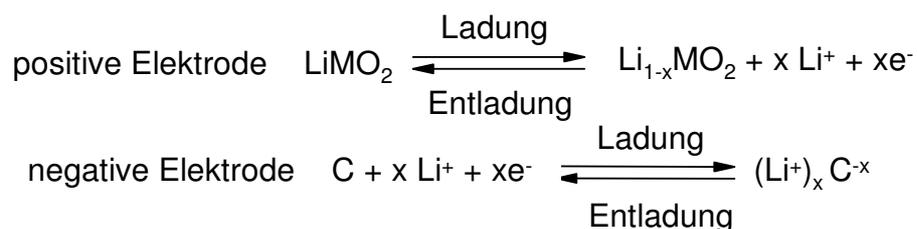


Abbildung 4. Darstellung des Lade/Entladevorgangs eines Ionen-Akku-Systems.^[8]

Der einfache, schematische Aufbau einer Lithiumionenzelle (Abbildung 2) zeigt, dass sich zwischen den Elektroden der Separator befindet, welcher die Aufgabe hat, Ionen zu transportieren. Elektrolyte können in Systemen als Flüssig- oder Festphasen-Elektrolyte vorliegen. Die Ionen-Akku-Systeme können in Geometrie und Anforderungsprofil variiert werden. Eine Darstellung einer Lithium-Mangan Knopfzelle (Abbildung 5) soll den weitaus komplexeren Aufbau eines Lithiumionen Akkus veranschaulichen.^[8] Die Lade- und Entladegleichungen lauten:^[9]



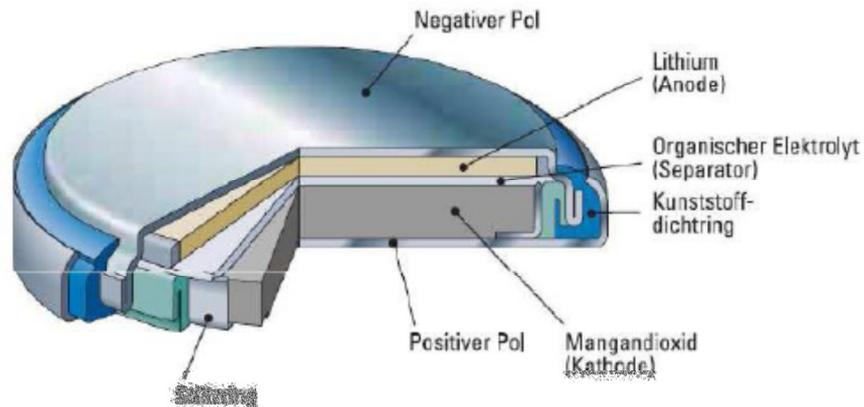


Abbildung 5. Li- Mn-Knopfbatterie.^[8]

So können auch viele weitere Formen dieser Akkusysteme gebaut und auf ihre Anwendung genau konstruiert werden. Zum Beispiel werden sehr große leistungsstarke Akkusysteme für Autos und LKWs benötigt. Kleinere leichtere Akkusysteme finden ihre Anwendung in Haushaltsgeräten, welche als Ersatz für Einwegbatterien dienen. Die Form des gerollten Lithiumionen-Akkus (Abbildung 6) dient dazu die Effizienz zu steigern, da man mehrere Akkus auf kleinerem Platz kombiniert. Die negative Elektrode (Kathode) besteht aus Graphit und die positive Elektrode (Anode) meist aus Lithium-Metalloxid. Der Elektrolyt ist gelartig in einem Polymer eingebettet. Der Separator besteht aus einem porösen Polymer-Netzwerk, meist aus Polyethylen oder Polypropylen.

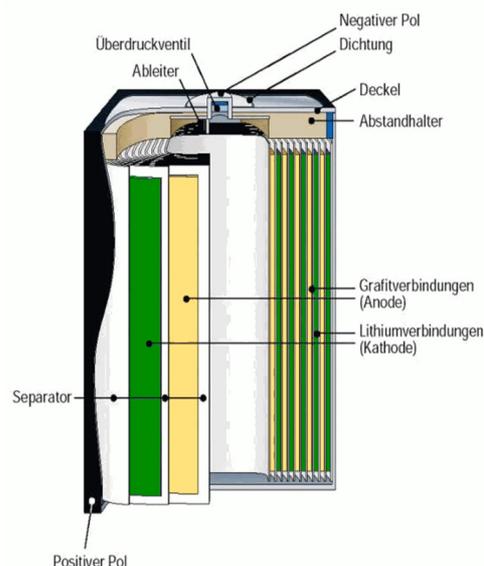


Abbildung 6 Schematischer Aufbau einer Lithiumionen-Batterie.^[10]

3.2 Polymer-Separatoren-Membranen

Die Anforderungen der Polymernetzwerke für die Anwendung als Membran bestehen in hoher Festigkeit, Bruchdehnung, Dichte und einem möglichst temperaturunabhängigen Viskositätsverhalten. In der nachstehenden Auflistung sind die Eigenschaften laut Patent WO2011/009620^[2] erfasst. Der Separator selbst hat einen sehr hohen elektrischen Widerstand, da er isolierend sein muss.

- Reißfestigkeit: mindestens $1 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$, im Idealfall $3\text{-}10 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$.
- Biegefähigkeit: Biegeradius von mindestens 100-50 mm, wobei dieser im Idealfall bei 1 mm liegt.
- Dicke: 5-30 μm , im Idealfall 10-20 μm .
- Porösität: mehr als 50%, bevorzugt 50-97% (Volumen-Polymer/Volumen-Material = Volumen der offenen Poren) und einen Porenradius im Fall von 50% von 75-150 μm .
- Der anwendbare Temperaturbereich liegt zwischen 40 und 200 °C.

Durch die Porengröße kann der Lithiumionen-Durchlass variiert werden, was eine weitere Auswirkung auf die Lithiumionen-Leitfähigkeit hat. Demnach muss die Porenweite genau definiert werden, damit nur Lithiumionen durchwandern können und für "*Lithium-Whisker*" eine Wanderung unmöglich ist. Das bedeutet, dass sich keine Ansammlungen von Lithiumionen bilden dürfen, welche den Ionentransport stören. Das Temperaturverhalten der Polymernetzwerke ist deshalb sehr wichtig, damit die Struktur erhalten bleibt und sich die Porenweiten nicht temperaturbedingt ändern, sodass während einer Inbetriebnahme der Lithiumionen-Fluss gewährleistet ist. Dazu sollen diese Polymernetzwerke ab einer gewissen Temperatur sehr wohl ihre Form verlieren und sozusagen in sich zusammen schmelzen. Dieser Effekt ist von großer Wichtigkeit in Hinblick auf die Sicherheit, damit es bei zu hoher Betriebstemperatur nicht zu Kurzschlüssen kommt.^[11] Die Akkus werden gekühlt und/oder beheizt, damit die Leistungsfähigkeit nicht beeinträchtigt wird, da die Leitfähigkeit in einem bestimmten Temperaturbereich ihr Maximum beziehungsweise ihr Optimum erreicht.

3.3 Festphasen-Gel-Elektrolyte

Die Lithiumionen-Leitfähigkeit der Gel-filled-Polymer-Separators (GFPS) liegt in flüssigen Elektrolyten bei $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, welche im Allgemeinen sehr viel höher ist als die von Festelektrolyt-Akkus.^[6] Dennoch werden die Systeme mit Festphasen-Elektrolyten weiter erforscht. Vor- und Nachteile dieser (Tabelle 1) zeigen deutlich die Argumente, weshalb die Forschung der Festphasen-Elektrolyte derzeit so fokussiert wird. Es ist jedoch zu beachten, dass es Unterschiede in Festphasen und Gelphasen gibt und oft fälschlicherweise von Festphasen-Elektrolyten gesprochen wird, während Gel-Elektrolyte beschrieben werden. Festphasen-Elektrolyte stehen in fester Phase zur Verfügung und haben dementsprechend eine ganz geringe Ionenleitfähigkeit, da die Ionen in fester Matrix stark gebunden sind. Diese sind eher in der Anwendung von Brennstoffzellen zu finden.^[12] Zum Beispiel werden hierbei Membranen aus Polymeren verwendet, welche stark saure funktionelle Gruppen tragen. Dabei werden hauptsächlich PFSA-Ionomere (Perfluorocarbonmembranen mit funktionellen Sulfonsäuregruppen) verwendet, wobei in dieser Gruppe Nafion[®] der Firma DuPont weitverbreitet ist.

Aus diesem Grund wird auf die Festphasen-Elektrolyte nicht näher eingegangen, sondern in erster Linie Gel-Polymer-Elektrolyte (GPE) beschrieben. Dazu können auch Separatoren zählen, in welchen der Elektrolyt quellen kann.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von Gel-Elektrolyten.^[6]

Nachteil Gel-Elektrolyte	Vorteile Gel-Elektrolyte
<ul style="list-style-type: none"> Geringere Ionen-Leitfähigkeit in Bezug auf Flüssig-Elektrolyte 	<ul style="list-style-type: none"> Besseres Temperaturverhalten
	<ul style="list-style-type: none"> Bessere chemische Stabilität
	<ul style="list-style-type: none"> Bessere elektrochemische Stabilität
	<ul style="list-style-type: none"> Bessere mechanische Eigenschaften

Weitere Vorteile der GPE's liegen darin, dass durch das Binden der Flüssig-Elektrolyte im Gel die Stabilität gegenüber Säuren und/oder Basen, sowie die Hydrolyse-Empfindlichkeit verbessert werden kann. GPE's können auch in der potentiometrischen oder amperimetrischen Sensorik eingesetzt werden.^[13]

Die Funktionsweise der Festphasen- sowie der Gel-Elektrolyte kann im Allgemeinen durch Diffusions-Gleichungen beschrieben werden. Dabei kann das Wandern der Ionen im Elektrolyten mittels Fick'scher Gleichung (Formel 1) beschrieben werden.^[5] Deshalb muss in den Elektrolyten der Diffusionskoeffizient möglichst hoch sein, damit der Austausch der Ionen begünstigt und beschleunigt wird. Auch der Kinetik-Prozess muss beachtet werden, welcher durch die Arrhenius Gleichung (Formel 2) beschrieben wird und stark temperaturabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit spiegelt sich auch in den Anwendungen wider.

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{(Formel 1. 1. Fick'sches Gesetz)}$$

J: Teilchenstromdichte ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$); D: Diffusionskoeffizient ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); x: Länge (m); c: Stoffmengenkonzentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{(Formel 2. Arrheniusgleichung)}$$

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante; A: Frequenzfaktor; E_A : Aktivierungsenergie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); R: allgemeine Gaskonstante; T: Temperatur (K).

Gel-Polymer-Elektrolyte können bis zu 95 wt.-% Flüssig-Elektrolyten aufzunehmen.^[14] Weiters können Gel-Elektrolyte als Copolymer durch funktionelle Gruppen eine gute Spannungsstabilität bei 4.5 V aufweisen. Die Aufgabe der Gel-Elektrolyten liegt darin, die Ionen im Gel einzubetten, zu komplexieren und zeitgleich frei beweglich zu halten (Abbildung 7). Durch diese Gelstruktur ist auch eine Abschirmung der Elektroden gegeben.

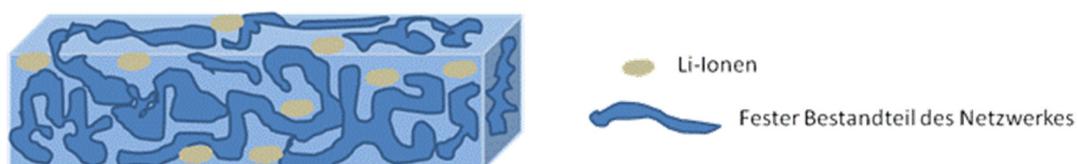


Abbildung 7. Darstellung eines Gels mit Ionenleitsalz.

3.4 Lithiumionen-leitende Polymere

Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Polymeren werden bereits im Alltag genutzt. Aus diesem Grund werden auch in der Ionenleitung Polymere bereits erforscht und zielgerichtet hergestellt. Ein Überblick der Materialien, welche dabei zum Einsatz kommen, wird in den nachstehenden Kapiteln vermittelt.

3.4.1 Copolymere mit Poly(ethylenglykol)

Mittels Zusätzen wie Poly(ethylenglykol)methyletheracrylat (PEGMEA) oder Poly(ethylenglykol)diacrylat (PEGDA) kann die Lithiumionen-Leitfähigkeit durch Copolymerisation auf $1,12 \cdot 10^{-3}$ bis $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ gesteigert werden.^[6] In die Separatoren werden die Copolymere durch eine in-situ Polymerisation eingearbeitet, wodurch sich die Ionen besser verteilen können. Als Beispiel hierfür dient die Copolymerisation (Abbildung 8) von PEGMEA und PEGDA mit AIBN (2,2'-Azobis-isobutyronitril) in Aceton.

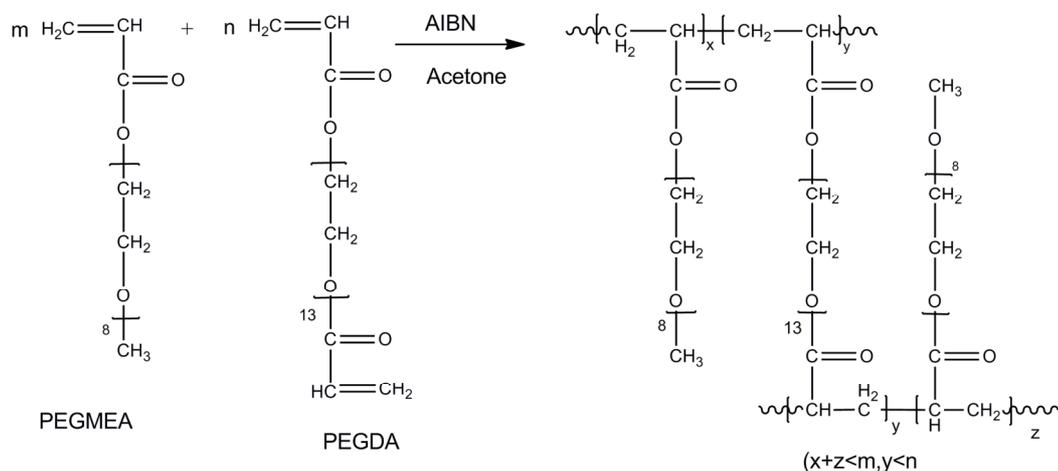


Abbildung 8. Copolymerisation von PEGMEA und PEGDA zu einem PEO-Gel für GFPS.^[6]

Die Polymerisation erfolgt in-situ, wobei die Monomer-Lösungen zusammengefügt werden, ohne dass diese miteinander reagieren. Während des Eintauchens des Polypropylenes PPs (welches als Backbone Material dient) in die Monomer-Lösung, wird der Initiator zugegeben und die Polymerisation initiiert. Nach der Eintauchzeit wird das PP Stück bei 60 °C getrocknet und zeitgleich die Polymerisation beendet.

Weiters werden noch Variationen mit Poly(ethylenglykol) und deren Modifikationen auch als Festphasen-Elektrolyten verwendet.^[15] Dazu wird aus Poly(ethylenglykol)-monomethylester ein Pfropf-Copolymer hergestellt. Durch die Funktionalisierung mit der Acrylsäuregruppe zu einer Estergruppe (Abbildung 9) kann eine deutliche Verbesserung der Lithiumionen-Leitfähigkeit bewiesen werden. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die Filme nur eine geringe Thermostabilität von bis zu 80 °C aufweisen, was darauf beruht, dass die Filme beim Erhitzen zwar keine Formveränderung erfahren, jedoch mehr als die Hälfte des Films in flüssiger Phase vorliegt, was den Einsatz als Festphasen-Elektrolyte massiv erschwert. Die Höhe der Filme konnte von 80 µm bis 300 µm eingestellt und auch getestet werden.

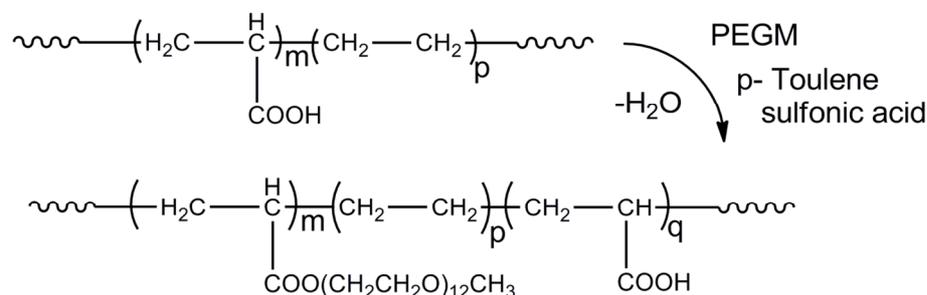


Abbildung 9. Darstellung des PEGM-g-EAA.^[15]

3.4.2 Copolymere von PVAc, PVdF/HFP, PMMA sowie PANI

Durch den Einsatz verschiedener Weichmacher kann die Struktur der Polymerfilme so verändert werden, dass eine gute Lithiumionen-Leitfähigkeit entsteht. Dabei werden die kristallinen Bereiche gestört, wodurch es zu einer Zunahme an amorphen Bereichen in der Struktur kommt. Dazu wurden PVAc und PVdF/HFP (Abbildung 10) mittels Weichmacher (Abbildung 11) als Filme verarbeitet.^[16]

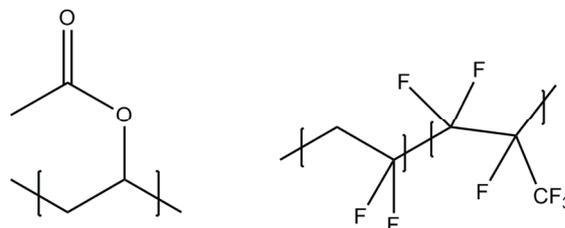


Abbildung 10. Links: Poly(vinylacetat) PVAc; rechts: Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluoropropylen) PVdF/HFP.^[16]

Als Weichmacher werden verschiedene Phthalate und Carbonate eingesetzt. Dabei ist es gelungen, die Mixtur dieser Weichmacher in Kombination mit den Monomeren so zu variieren, dass Polymerfilme mit sehr hoher Lithiumionen-Leitfähigkeit entstehen. Die höchste Lithiumionen-Leitfähigkeit von $5,03 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ konnte durch die Kombination von EC und PC im Verhältnis 1:1 erreicht werden.

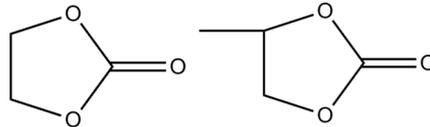


Abbildung 11. Weichmacher: links: Ethylencarbonat EC; rechts: Propylencarbonat PC.^[16]

Durch das Einsetzen der Weichmacher können zudem auch die Porengrößen besser definiert werden, was durch Scanning Elektronen Mikroskopie (SEM) bestätigt wurde. Es wurden Poren mit Durchmessern von 1-10 μm gemessen, welche hohe Leitfähigkeiten ergaben. Weiters wurden an der Oberfläche sogenannte "fine pores" beobachtet, welche für den Ionentransfer verantwortlich gemacht werden können.^[16] Der Ionenradius von Lithiumionen beträgt $59 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ (0,059 nm), der von Elektronen liegt bei 10^{-20} m (10^{-11} nm),^[5] wodurch sich der hohe Durchfluss der Ionen bei Porendurchmessern von 1-10 μm erklärt. Dennoch ist zu beachten, dass die Poren nicht zu groß werden dürfen und keine Colloidbildung erfolgt, welche den Separator verstopfen würde.

Weiters wurden in PVdF/HFP-basierenden Polymer-Elektrolytfilmen Nanofasern aus Polyanilin (PANI) eingebettet (Abbildung 12). Es wurde die Leitfähigkeit der Nanofasern gemessen, welche bei $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegt.^[17] Danach konnte PVdF/HFP mit Weichmachern wie PC und EC versetzt, copolymerisiert und anschließend mit isolierenden PANi Fasern versetzt werden. Die Copolymere wurden getrocknet und Lithiumsalz zugegeben. Die Ionenleitfähigkeit wurde nochmals bei verschiedenen Ionenflussraten gemessen, welche nun einen Wert von $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei einem Ionenfluss von $10^{11} \text{ Ionen} \cdot \text{cm}^{-2}$ annahm.

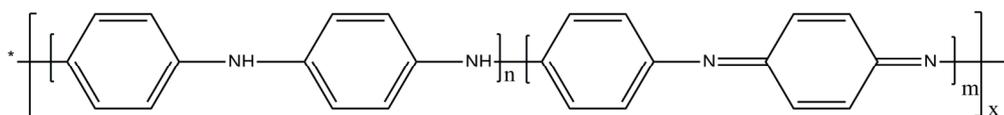


Abbildung 12. Chemische Struktur des PANi's.^[17]

Poly(methylmethacrylat)e wurden in der Gruppe Zhou erforscht.^[18] Man erhielt Lithiumionen-Leitfähigkeiten von über $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, was für den Einsatz als Elektrolyt in der großtechnischen Herstellung Voraussetzung ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Lithiumionen-leitenden Membranen konnte mit Poly(acrylonitril-co-methylmethacrylat) (P(AN-co-MMA)) aufgezeigt werden.^[19] In dieser Arbeit wurden die Copolymere (Abbildung 13) über verschiedene Konzentrations-Zusammensetzungen der Monomere hergestellt und charakterisiert.

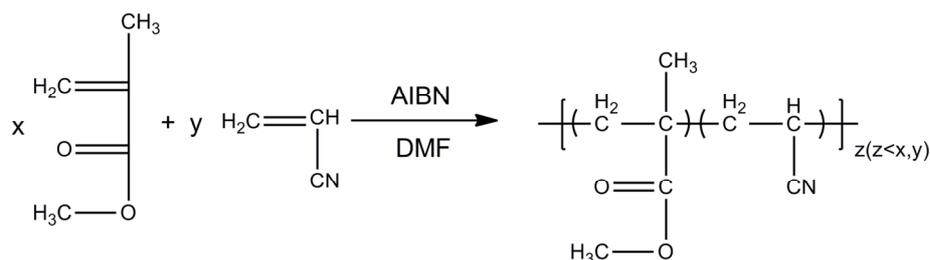


Abbildung 13. Darstellung des Copolymers aus Methylmethacrylat und Acrylonitril zu Poly(acrylonitril-co-methylmethacrylat).^[19]

Durch den Einsatz dieses Copolymers als Festphasen-Elektrolyt konnte die Ionenleitfähigkeit bis auf $2,06 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gesteigert werden. Dies wurde dadurch erklärt, dass durch AN in der Struktur die Fasern länger wurden und durch MMA die Affinität zum Elektrolyten zunahm. Durch das Verhältnis von AN:MMA = 4:1 ergab sich die bestgeeignete Struktur, während eine Erhöhung des Verhältnisses von AN:MMA zu geringerer Ionen-Leitfähigkeit tendiert, da die Poren aufgrund der zu langen Fasern zu groß werden. Durch das Verringern der Konzentration von AN gegenüber der Konzentration von MMA sind die Poren zu klein und durch die hohe Affinität des MMA den Elektrolyt aufzunehmen, sinkt die Ionenleitfähigkeit wieder. Es können auch Poly(acrylonitril-co-methylmethacrylat-co-styrol)e (PAMS's) verwendet werden.^[20] Dadurch kann eine Lithiumionen-Leitfähigkeit von $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht werden.

3.4.3 Anorganische Polymere

Exemplarisch wurden die Ionenleitfähigkeiten vernetzter Siloxan-Polymer-Elektrolyten beschrieben (Abbildung 14). Dazu wurde auch die Viskosität näher betrachtet, wodurch der Ionenfluss und die Diffusion näher bestimmt werden konnten.^[21] Zur

Aufklärung der Ionenleitfähigkeit wurden auch IR- und NMR-spektroskopische Methoden verwendet um das Verhalten des Ionentransfers aufzuklären. Die Ionenleitfähigkeit der anorganischen Polymere erhöhte sich mit steigender Anzahl der repetierenden Einheiten, da lange Ketten aufgrund ihrer höheren Mobilität die Ladungen besser transportieren können.

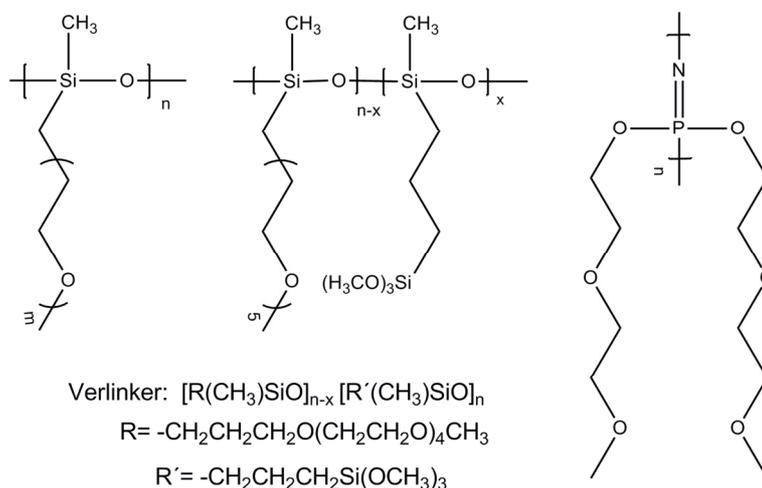


Abbildung 14. Darstellung der Strukturen der Poly(siloxane) und Poly(phosphazene). Links: Poly[(2-methoxyethoxypropyl)methylsiloxan] PSO₅; Mitte: Vernetzbares Copolymer PSO₅-X; Rechts: Poly(bis(2-(methoxyethoxyethoxy))phosphazene) MEEP.^[21] Die Hydroxylierung erfolgte mit einem Pt-Katalysator.

In der Gruppe von Wiemhöfer wurden Experimente mit vernetzten Polysiloxanen durchgeführt. Dabei wurden die Polymere analog derer in Abbildung 14 mit $m = 4$ verwendet. Es konnten Werte von $6,9 \cdot 10^{-7}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen werden.^[22] Weiters wurde der Einfluss von Additiven in sogenannten "Salt-in-Polymer Elektrolyten" erforscht.^[23] Dazu wurde versucht, Nanopartikel wie TiO₂, Al₂O₃, und SiO₂ in die Polymere einzuarbeiten. Die Messungen erfolgten über Hochfrequenz-Impedanzmessung; die Lithiumionen-Leitfähigkeit erreichte Werte (vor der Zugabe der Nanopartikel) von $6,7 \cdot 10^{-9}$ bis $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, welche temperaturabhängig gemessen wurden. Aus diesem Grunde wurden Nanopartikel und zusätzlich Borate als Weichmacher eingesetzt. Letztere fungierten auch als Lewis Säure und ermöglichen dadurch eine Erhöhung der Ionenbeweglichkeit. Durch diese Zusätze konnten Ionenleitfähigkeiten von bis zu $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreicht werden.

3.4.4 Funktionalisierte Polymere

Die wohl bekanntesten funktionalisierten Polymere, welche zum Einsatz als Festphasen-Gelelektrolyt in Brennstoffzellen kommen, sind Perfluorcarbon-Membranen mit funktionellen Sulfonsäuregruppen (PFSA's).^[24] Die Struktur dieser Festphasen-Elektrolyte (Abbildung 15) lässt deutlich die saure funktionelle Gruppe erkennen. Nafion[®] ist ein Vertreter dieser Gruppe und ist in verschiedenen Varianten bereits kommerziell bei der Firma DuPont erhältlich.

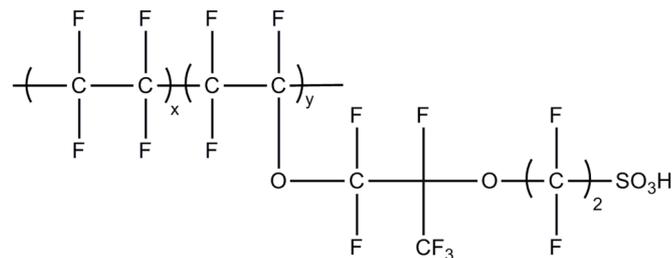


Abbildung 15. Darstellung der Struktur von PFSA.^[24]

Weiters wurden Modifikationen dieser PFSA's verwendet, um noch höhere Leitfähigkeiten erzielen zu können (Abbildung 16). Durch die Vernetzung und Substitution durch Sulfongruppen konnte eine 2–4 mal höhere Ionenleitfähigkeit erreicht werden. Die Eigenschaftsänderungen wurden in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad untersucht.

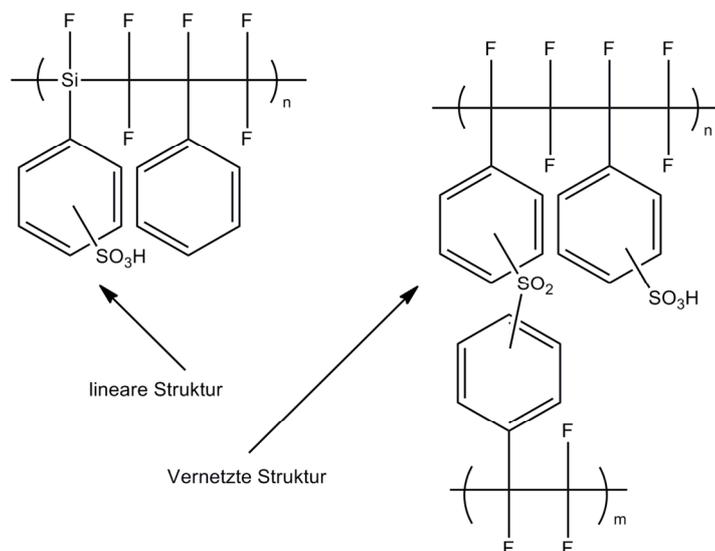


Abbildung 16. Darstellung einer Poly(trifluorostyrol)-basierenden Membran.^[24]

Von Choi wurde die Synthese eines "fluorinated phosphorous-based cross-linking agent" beschrieben.^[25] Durch diesen kann ein Gelpolymer-Elektrolyt hergestellt und analysiert werden (Abbildung 17). Die Ionenleitfähigkeit von diesem Polymer-Elektrolyten mit einer porösen PE Membran betrug in flüssigen Elektrolyten $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, während bei den PE Membranen mit Crosslinker zur Vernetzung ein Wert von nur $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen wurde. Die Ionenleitfähigkeit ist somit im Flüssigelektrolyten am höchsten und nimmt mit steigender Festigkeit ab, da die Beweglichkeit stark eingeschränkt wird.

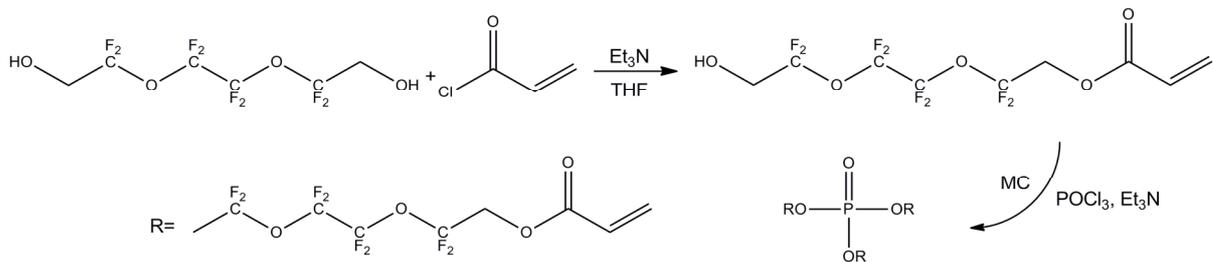


Abbildung 17. Synthese des fluorierten phosphorbasierenden Verlinkers.^[25]

Weitere Verbindungen mit funktionellen Gruppen wurden in der Arbeitsgruppe von Kim verwendet.^[26] Dabei wurden die molaren Volumina sowie die molare Leitfähigkeit untersucht. Verschiedene Gruppen, wie zum Beispiel Sulfongruppen, Cyanogruppen und mehrere verschiedene Aromaten-Systeme, wurden getestet. Sulfonierte Polyketone (Abbildung 18) wurden verwendet, um die Parameter der Ionenleitfähigkeit und die Durchlässigkeit in der Methanol-Brennstoffzelle zu ermitteln. Durch die Sulfonierung konnten die Eigenschaften bezüglich der Ionenleitfähigkeit verbessert werden, was in der Brennstoffzellen-Technik bereits erfolgreich im Nafion[®] genutzt wird.

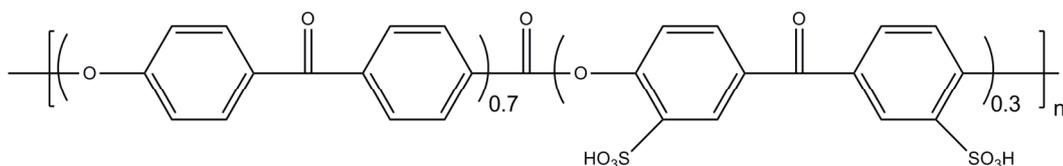


Abbildung 18. Copolyketon mit partiell sulfonierter Einheit.^[26]

3.5 2-Oxazoline und deren Herstellung

2-Oxazoline (4,5-Dihydrooxazole) bestehen aus einem einfach ungesättigten Heteropentazyklus (Abbildung 19). 2-Oxazoline können auf verschiedenem Wege hergestellt werden; die Synthesen unterscheiden sich bereits nach Art des Restes, welcher sich am Kohlenstoff zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoffatom befindet.^[27] Es werden die niedrig substituierten 2-Oxazoline in nur sehr geringen Ausbeuten erhalten. Die Reaktion (Abbildung 19) zeigt den Einsatz von Nitrilen und 2-Aminoethanolen als Edukte. Entsprechend der Reste variieren die bestgeeigneten Katalysatoren (Tabelle 2).

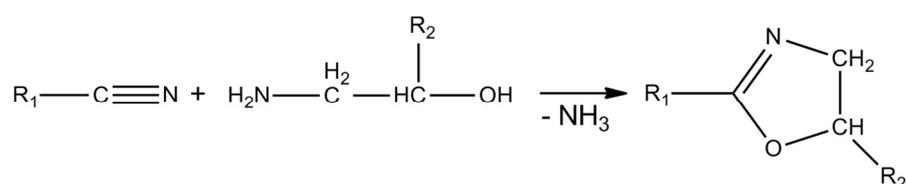


Abbildung 19. 2-Oxazolinsynthese aus Nitrilen.^[27]

Tabelle 2. Auflistung der bestgeeigneten Katalysatoren für verschiedene 2-Oxazoline.^[27]

2-Oxazolin	R ₁	R ₂	Katalysator
2-Phenyl-	C ₆ H ₅	H	Cadmiumacetat-dihydrat
2-(3'-Pyridyl)-	3'-Pyridyl	H	Zinkchlorid
2-Pentyl-	n-C ₅ H ₁₁	H	Zinkacetat-dihydrat
2-Benzyl-	C ₆ H ₅ CH ₂	H	Kupfersulfat

Um langkettige Alkane oder Alkene als Substituenten des 2-Oxazolins zu erhalten, wird die Methode nach Henkel KG verwendet.^[28] Diese ist einsetzbar für Edukte auf Grundlage von Carbonsäuren mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen in der Kette und 2-Aminoethanol. Als Katalysator wird in diesen Fällen M(OR₄) (M = Ti, Zr) verwendet (Abbildung 20).

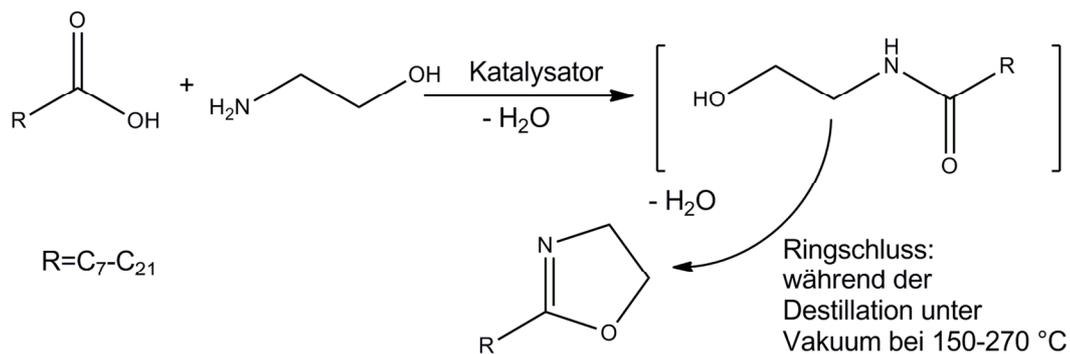


Abbildung 20. Synthese 2-substituierter 2-Oxazoline nach Henkel.^[28]

Eine weitere Methode, 2-Oxazoline darzustellen, beruht auf der 2-Stufen-Synthese ausgehend von Methylsuccinylchlorid und 2-Chloroethylammonium nach Nuyken et al. (Abbildung 21).^[29]

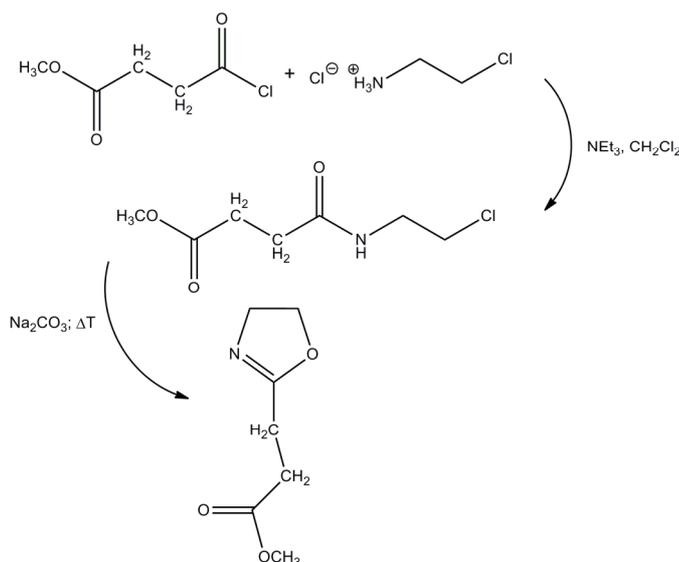


Abbildung 21. Synthese eines 2-Oxazolins mit säurefunktionalisierter kurzer Seitenkette in 2-Position.^[29]

3.6 Kationisch ringöffnende Polymerisation (CROP)

2-Oxazolin Monomere können kationisch ringöffnend polymerisiert werden; als Lösemittel eignen sich beispielsweise Acetonitril oder Chlorbenzol unter Inert-Bedingungen. Exemplarisch wurde ein Copolymer aus 2-Methyl-2-Oxazolin, Methyl-3-(Oxazol-2-yl)Propionat und 2-Nonyl-2-Oxazolin hergestellt. Die Terminierung erfolgte mit Piperidin (Abbildung 22).^[29]

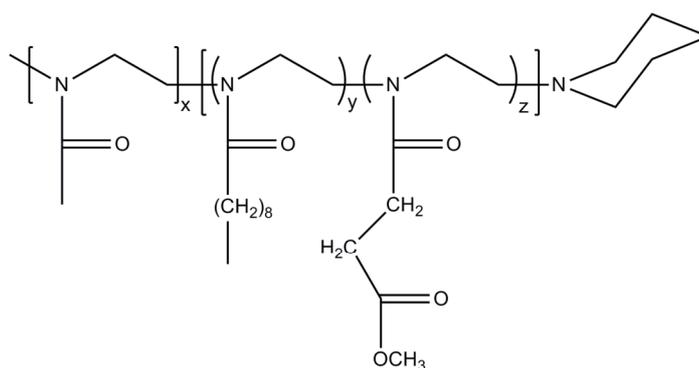


Abbildung 22. Darstellung eines amphiphilen Blockcopoly(2-oxazolin)s.^[29]

Die Polymerisation der 2-Oxazoline erfolgt üblicherweise über eine kationisch ringöffnende Polymerisation (englisch: cationic ring-opening polymerization CROP) (Abbildung 23).^[3,7,30-32] CROP gehört zu der Klasse der lebenden Polymerisationen und kann dadurch wie andere lebende Polymerisationsarten (kontrolliert-radikalische und anionische Polymerisationen) zur Herstellung von Blockcopolymeren genutzt werden.^[30] Weiters kann durch die Anwendung der CROP auch das Molekulargewicht sowie dessen Verteilung sehr genau eingestellt werden.^[31]

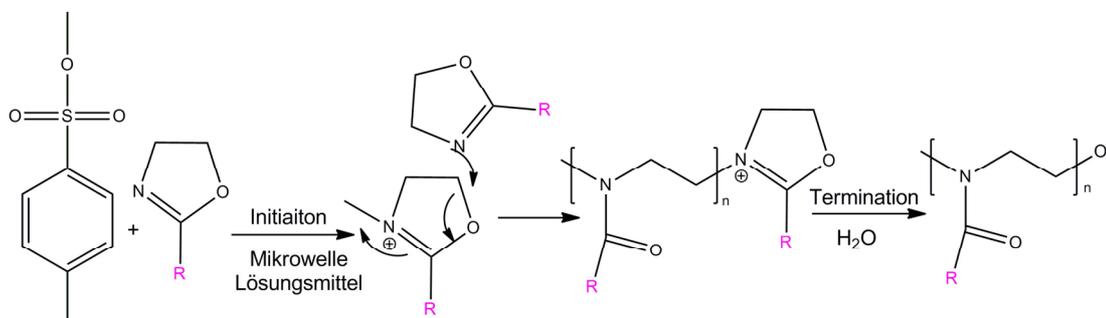


Abbildung 23. Schematische Synthese zur Herstellung aus Poly(2-oxazolin)en mit Hilfe einer kationisch ringöffnenden Polymerisation (CROP).^[31]

Diese Polymerisation eignet sich bestens für die Durchführung in der Mikrowelle, wodurch die Reaktionszeit erheblich gesenkt werden kann.^[3] Zum Vergleich: Bei der Standardherstellung unter Rückflussbedingungen bei 82 °C (Siedepunkt Acetonitril) benötigt die Reaktion 6 Stunden, in der Mikrowelle bei 200 °C kann dasselbe Produkt in einer Minute hergestellt werden. Weiters wird die Reaktionskinetik näher erläutert und der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Reaktionstemperatur beschrieben. In Tabelle 3 ist ein Vergleich zwischen Reaktionszeit,

Umsatz und Temperatur in der Mikrowelle ersichtlich. Die Reaktionskinetik verläuft in allen Fällen gemäß 1. Ordnung und kann mit der Arrheniusgleichung beschrieben werden.

Tabelle 3. Synthese von Poly(2-Methyl-2-oxazolin): Vergleich der Reaktionszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen im Mikrowellenreaktor bis zum vollständigen Umsatz.^[3]

	Temperatur	Zeit
Vollständiger Umsatz der Polymerisation von 2-Methyl-2-Oxazolin	100 °C	60 min
	120 °C	30 min
	180 °C	~1 min

Auch statistische Co-Polymere können auf diese Art in der Mikrowelle in sehr kurzer Zeit hergestellt werden.^[32] Dabei wurden in der Arbeit von Schubert et al. Copolymere aus 2-substituierten 2-Oxazolinen hergestellt, wobei die Reste Methyl, Ethyl, Nonyl und Phenyl verwendet wurden.

3.7 Hydrogele

Gele sind der Definition nach in Flüssigkeiten hoch gequollene, chemisch oder physikalisch vernetzte Polymere.^[33] Dabei ist das Lösemittel so gut in das Hydrogel diffundiert, dass es nicht aus dem Gel ohne beabsichtigte Trocknung entfernt werden kann. Unter Hydrogelen versteht man im allgemeinen Sprachgebrauch Verbindungen, die in der Lage sind, wässrige Lösemittel in sich aufzunehmen und durch Volumsänderung zu speichern. Das sogenannte Quellen erfolgt durch Diffusion der Flüssigkeit in die 3D-Struktur des Geles. Werden andere Flüssigkeiten verwendet, so spricht man von Lyogelen. Gele können noch weiter kategorisiert werden. Dazu gibt es Mikrogele, welche die Struktur des Polymers als kolloidal beschreiben, und Xerogele, wobei die Flüssigkeit durch Gase ersetzt wurde.^[33] Als Spezialfall von Xerogelen kann das Aerogel (Abbildung 24) genannt werden, wobei das Gas in der Struktur Luft ist. Es wird aufgrund der geringen Dichte häufig in der Raumfahrt eingesetzt.

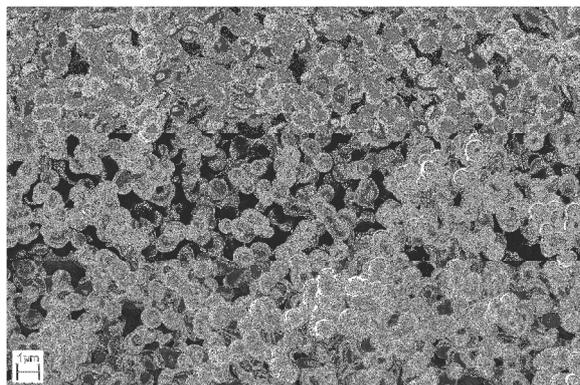


Abbildung 24. Darstellung einer Aerogelstruktur. Die hellen Segmente beschreiben das Polymer und die dunklen Luft.^[34]

Gele können anhand ihrer Quelleigenschaft definiert werden. So weist beispielsweise ein Hydrogel hohes Quellverhalten in Wasser auf, während Amphigele in polaren sowie apolaren Lösemittel quellbar sind und Lipogele ihren maximalen Quellgrad in apolaren Lösemitteln aufweisen. Diese Eigenschaften sind in der Arbeit von Wiesbrock et al. beschrieben.^[4] Die Polymernetzwerke wurden ohne Lösemittel in einer 1-Schritt-Reaktion dargestellt (Abbildung 25).

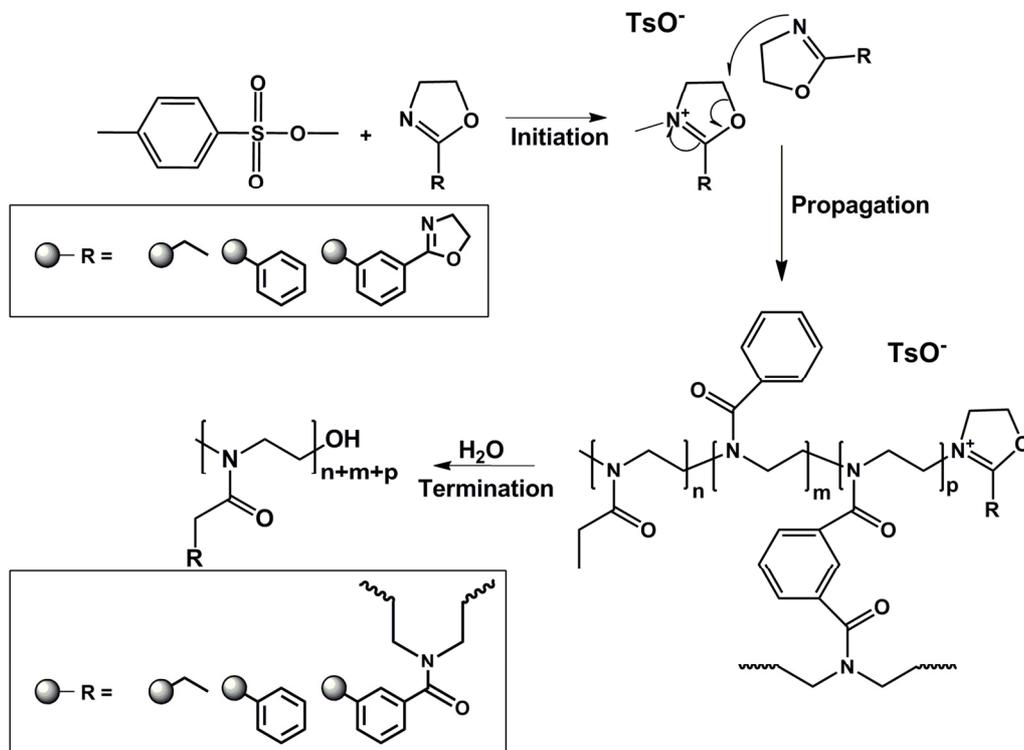


Abbildung 25. Darstellung der Synthese von Hydrogelen auf 2-Oxazolinbasis.^[4]

Die dadurch entstandenen Gele sind je nach Art der Reste hydrophil, lipophil, oder amphiphil. Daraus resultieren die unterschiedlichen Quellgrade in den verschiedenen polaren Lösungsmitteln (Abbildung 26). Hierbei lässt sich erkennen, dass der Quellgrad in apolaren Lösungsmitteln mit dem Anteil an Phenyl-Resten im Gel steigt. Weiters ist zu sehen, dass die Vernetzung eine große Rolle spielt: Je höher der Anteil des Vernetzers (Bis-1,3-Phenyl-2-Oxazolin), desto geringer ist der Quellgrad.

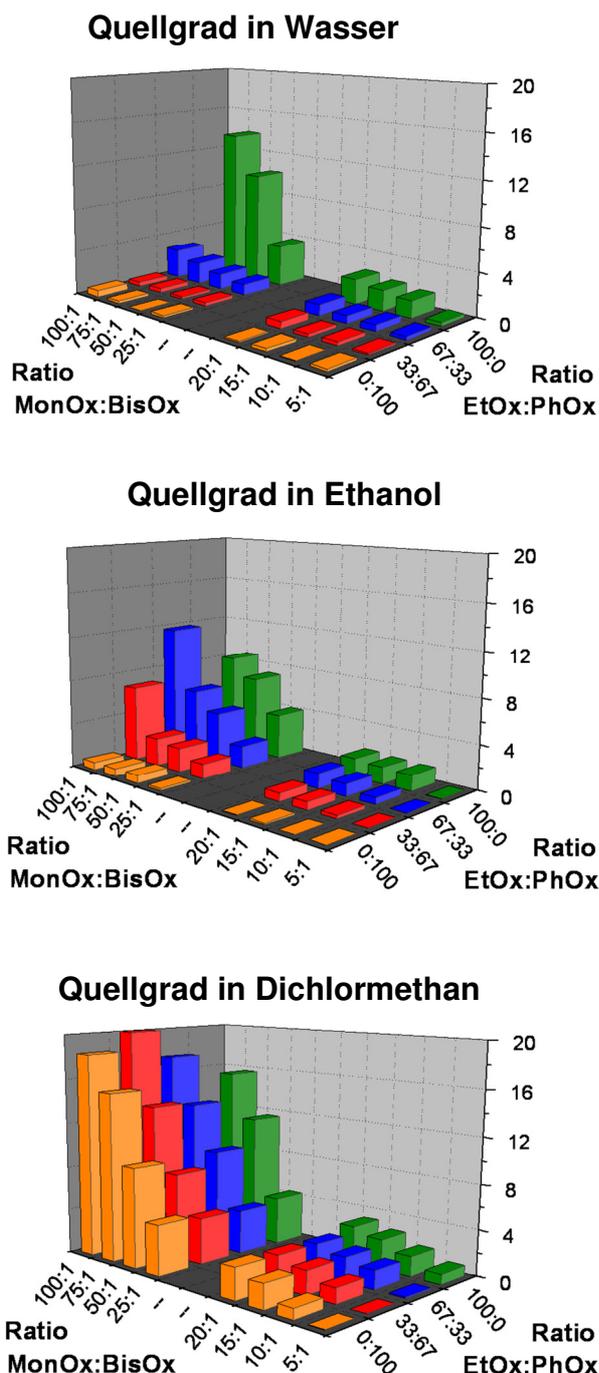


Abbildung 26. Darstellung der Quellgrade 2-oxazolin-basierender Hydrogele in verschiedenen Lösemitteln.^[4]

3.8 Sulfonierungsmöglichkeiten am Aromaten

Wie bereits im Kapitel 3.4.4 beschrieben, werden häufig Sulfongruppen eingesetzt, um die Ionenleitfähigkeit in polymeren Netzwerken zu erhöhen. Deshalb werden in den nachfolgenden Kapiteln die Sulfonierungsmöglichkeiten von aromatischen Systemen beschrieben. Es werden die aromatischen Systeme herangezogen, da in dieser Arbeit Poly(2-oxazoline) hauptsächlich mit den Resten Ethyl und Phenyl verwendet werden. Dadurch bietet es sich an, eine aromatische elektrophile Substitution durchzuführen. Die verschiedenen Methoden sind in den nachstehenden Kapiteln näher erläutert. Die Möglichkeiten der Sulfonierungen sind beschränkt, da die induktiven und mesomeren Effekte die Reaktivität sehr beeinflussen.^[35]

3.8.1 Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Katalyse

Auf sehr einfachen Wege konnte in der Gruppe um X. Thian ein Polymer mit aromatischen Substituenten mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert werden (Abbildung 27).^[36] Dabei wurde die feste Probe mit Schwefelsäure übergossen und für 4 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit destilliertem Wasser ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag konnte gewaschen und anschließend getrocknet werden.

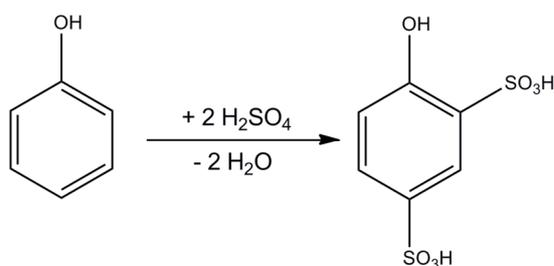


Abbildung 27. Darstellung der Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure.^[36]

Eine Möglichkeit, die Aktivität der Sulfonierung zu erhöhen, besteht darin, Essigsäureanhydrid als katalysierenden Zusatz zu verwenden.^[37] Das aromatische Polymer wurde partiell sulfoniert. In dieser Reaktion wurde als Lösemittel Dichlorethan verwendet. Die Reaktion lief bei 50 °C ab; mit 2-Propanol wurde die Reaktion gestoppt. Auf diese Art konnte das Co-Polymer Polystyrol-block-poly-(ethylen-ran-butyl)-block-polystyrol-Copolymer (SEBS) sulfoniert werden.

3.8.2 Sulfonierung mit Oleum

Aromaten können mit rauchender Schwefelsäure (Oleum $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) sehr gut sulfoniert werden.^[38] Oleum besteht aus Schwefelsäure, die mit Schwefeltrioxid angereichert wurde, und ist sehr reaktiv (Abbildung 28). Die Arbeiten mit Oleum bringen jedoch ein sehr hohes Sicherheitsrisiko mit sich. M. Feyen beschrieb die Sulfonierung eines magnetischen Polymers mit Oleum in einem Mixer.^[39]

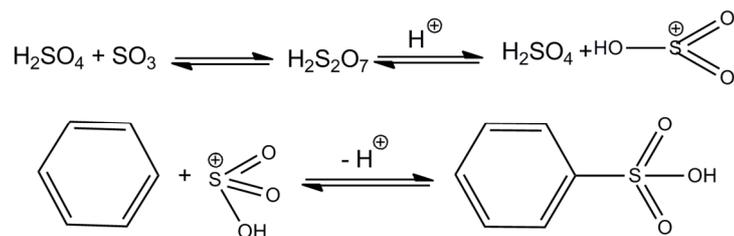


Abbildung 28. Darstellung der Dissoziation von Oleum (oben) und elektrophile aromatische Substitution.^[35]

3.8.3 Sulfonierung mit Chlorosulfonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln

Die Methoden werden gemäß der Reaktivität des Aromaten variiert. Beispielsweise werden Aromaten mit sehr geringer Aktivität mit einem 3-fachen Überschuss Chlorosulfonsäure versetzt und bei hohen Temperaturen umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie auch bei den anderen Sulfonierungsmöglichkeiten. Dabei wird mit Wasser gefällt. Weiters kann eine Sulfonierung auch mit HSO_3Cl in Dichlormethan erfolgen.^[40] Beispielsweise wurde ein Triazol-Polymer hergestellt und mit Chlorosulfonsäure sulfoniert. Dieses Polymer konnte als eigenständiger gelber Film vernetzt werden, der sehr reißfähig und formbar ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

Durch Sulfonierung sollten die Eigenschaften ausgewählter Poly(2-oxazolin)e in Richtung höherer Ionenleitfähigkeit variiert werden. Deshalb wurde versucht, Sulfonsäuregruppen am Aromaten des Poly(2-Phenyl-2-oxazolin)s zu substituieren. Durch diese Funktionalisierung sollte eine Membran mit hoher Lithiumionen-Leitfähigkeit dargestellt werden.

Weiters wurden Gel-Elektrolyte dargestellt, in welche ein Lithiumionen-Leitsalz gequollen werden konnte. Die Gel-Elektrolyte sollten eine Ionenleitfähigkeit von ca. $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweisen. Zudem sollten sie eine hinreichende mechanische Stabilität aufweisen, die den Einbau in Testzellen zulässt.

Die Messungen der Ionenleitfähigkeit erfolgten über Impedanzspektroskopie in einer sogenannten Wheaton Brücke. Die Ergebnisse können aus der Auftragung von Imaginärteil des Widerstandes gegen Realteil des Widerstandes abgelesen werden.

4.1 Sulfonierung des Poly(2-Phenyl-2-oxazolin)

Die Sulfonierung wurde am Polymer und nicht am Monomer durchgeführt, da säurefunktionalisierte 2-Oxazolin-Monomere Schutzgruppenchemie während der Polymerisation erfordern. Zudem kann sich der Oxazolinring während der Sulfonierung säurekatalysiert öffnen (Abbildung 29).

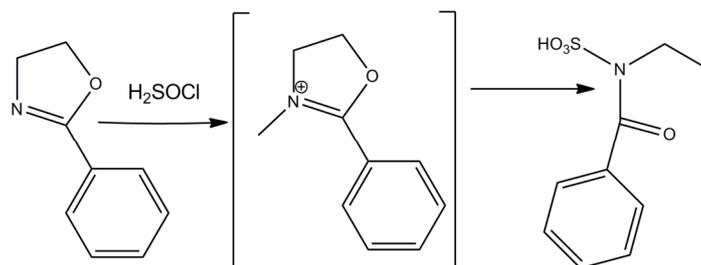


Abbildung 29. Mögliche Funktionsweise der Sulfonierung am 2-Phenyl-2-Oxazolin-Monomer.

4.1.1 Sulfonierung mit HSO_3Cl

Poly(2-Phenyl-2-oxazolin) wurde mittels CROP hergestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abbildungen 30 und 31).

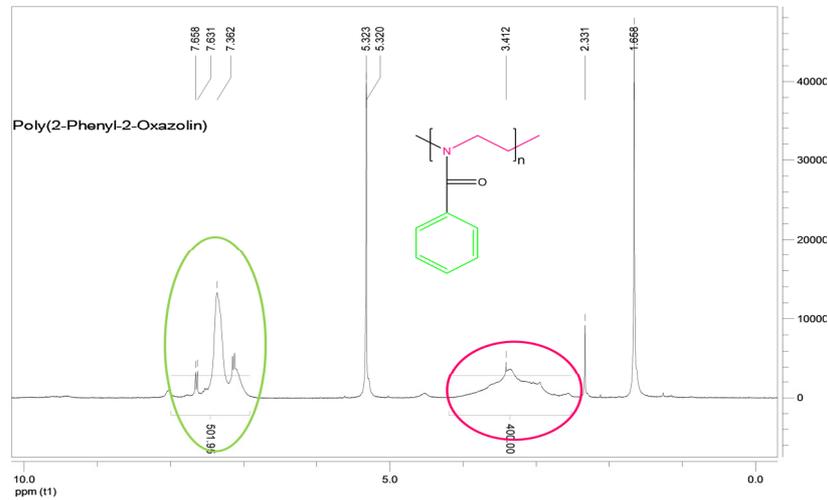


Abbildung 30. ^1H -NMR-Spektrum des Poly(2-Phenyl-2-oxazolin). δ (ppm) = 8,05-7,12 (ϕH_5), 4,12-2,49 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 2,33 (CH_3CONH_2), 1,66 (H_2O).

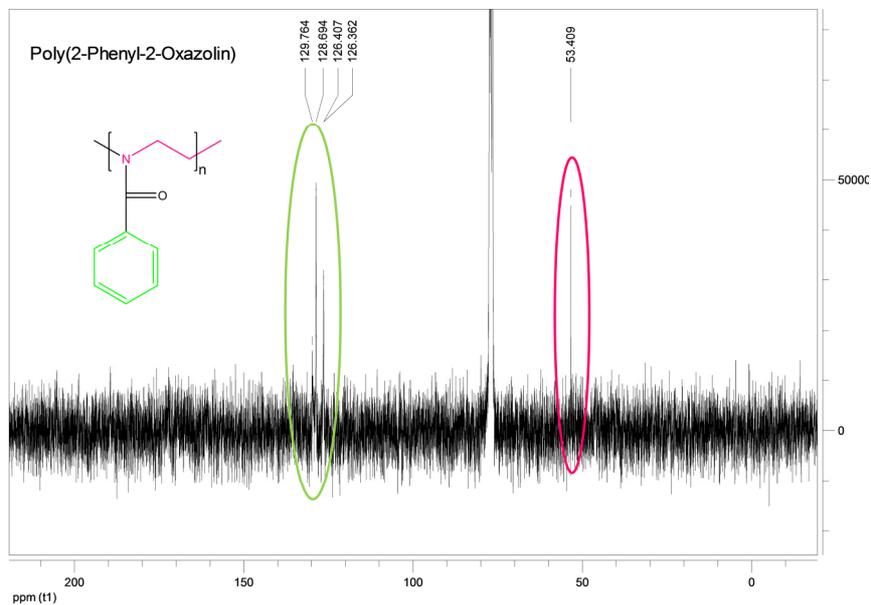


Abbildung 31. ^{13}C -NMR-Spektrum des Poly(2-Phenyl-2-oxazolin). δ (ppm) = 129,7-126,4 (Aromat), 53,4 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$).

Poly(2-Phenyl-2-oxazolin) wurde in Dichlormethan gelöst und mit HSO_3Cl versetzt.^[40] Nach der Aufarbeitung wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktion

durchgeführt, die keinen oder nur vernachlässigbar geringen Umsatz zeigten (Abbildungen 32 und 33). Es kann von der Abnahme des Integrals der H-Atome im aromatischen Bereich darauf geschlossen werden, dass SO_3 -Reste im Umfang von 33% an einem Kohlenstoffatom des Benzolrings substituiert wurden. Im ^{13}C -Spektrum konnte jedoch nur ein geringer Unterschied festgestellt werden im Vergleich zum Edukt Poly(2-Phenyl-2-oxazolin), sodass die Häufigkeit der Substitution (mono, di, tri, etc.) und Geometrie der Substitution (ortho, meta, para, etc.) nicht bestimmt werden konnte.

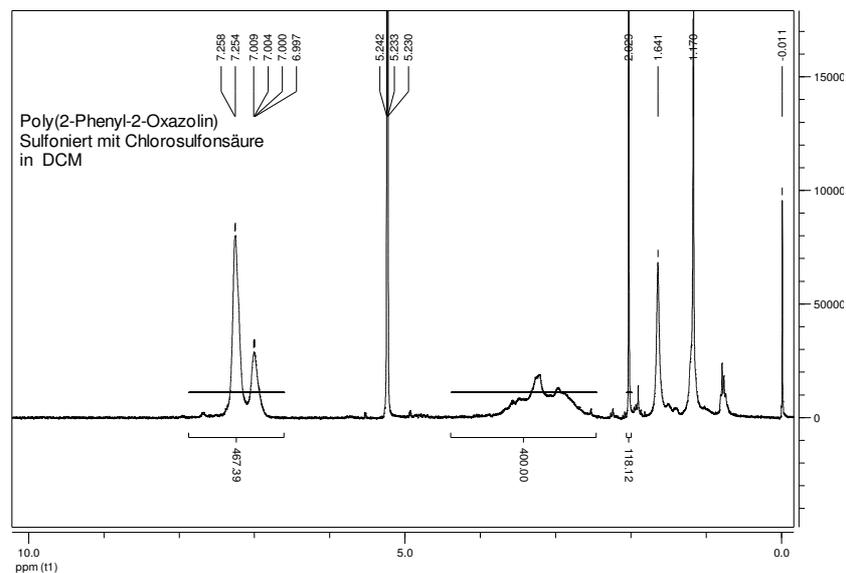


Abbildung 32. ^1H -NMR-Spektrum der mit Chlorosulfonsäure/DCM sulfonylierten Probe.

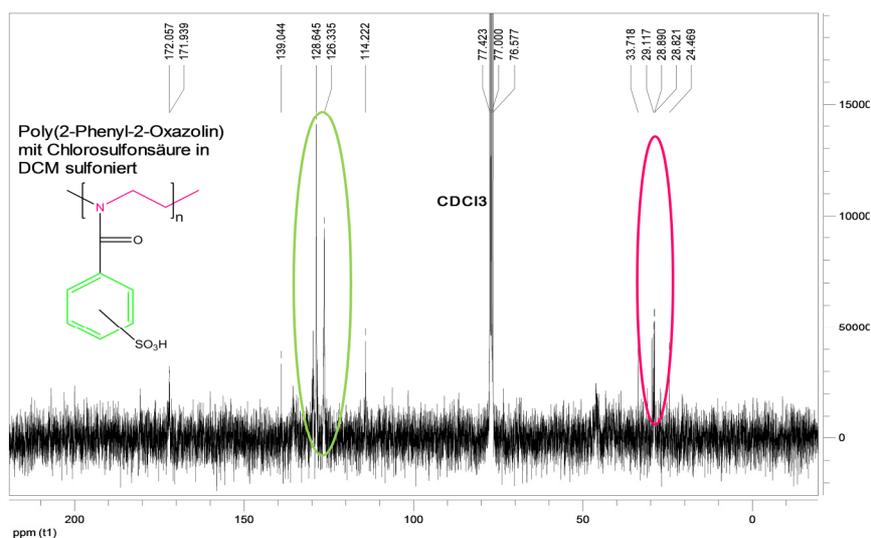


Abbildung 33. ^{13}C -NMR-Spektrum des mit HSO_3Cl /DCM sulfonylierten Poly(2-Phenyl-2-oxazolin)s.

Daher wurde anschließend versucht nach einem alternativen Verfahren zu sulfonieren.^[38] Dabei wurde das Lösemittel Dichlormethan durch Chloroform ersetzt und die Reaktion bei Raumtemperatur und in der Mikrowelle durchgeführt. Auch hier wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abbildungen 34 und 35). Anhand des Integrals des Protonensignals (Abbildung 34) konnte nachgewiesen werden, dass bei Raumtemperatur keine Sulfonierung stattgefunden hat; bei 120 °C wurde ein Sulfonierungsgrad beobachtet, welcher der Reaktion in Dichlormethan sehr ähnlich ist (Abbildung 35).

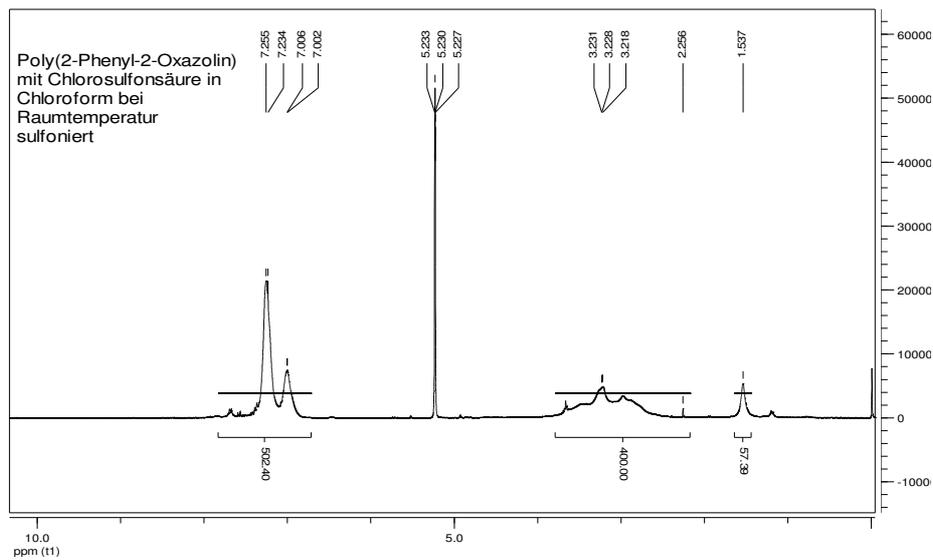


Abbildung 34. ^1H -NMR-Spektrum des bei RT mit Chlorosulfonsäure/Chloroform sulfonierten Poly(2-Phenyl-2-oxazolin)s.

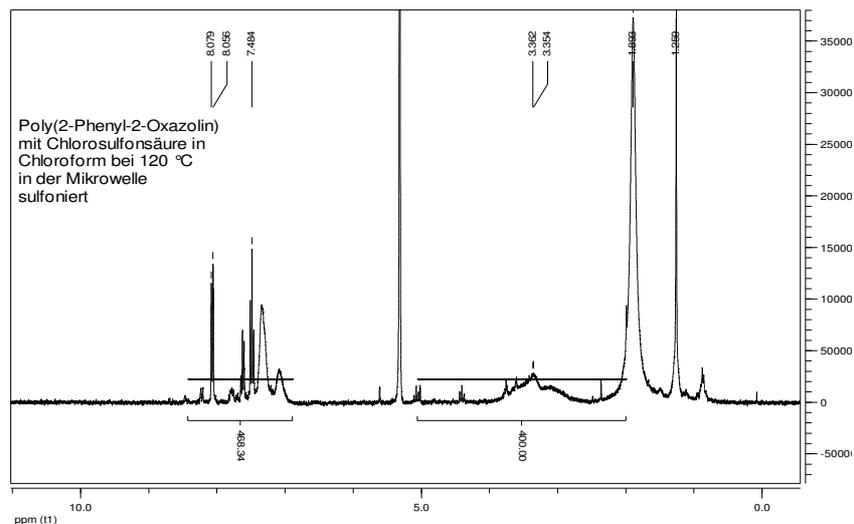


Abbildung 35. ^1H -NMR-Spektrum des im Mikrowellenreaktor mit Chlorosulfonsäure/Chloroform bei 120 °C sulfonierten Poly(2-Phenyl-2-oxazolin)s.

4.1.2 Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure

Da die Ergebnisse der Sulfonierungs-Reaktionen mit Chlorsulfonsäure nicht zufriedenstellend waren, wurde versucht, die Reaktion in konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen.^[36] Dabei wurde das Polymer in konzentrierter H₂SO₄ gelöst und gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt über Ausfällen mit Wasser und die Charakterisierung des Produkts über ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 36).

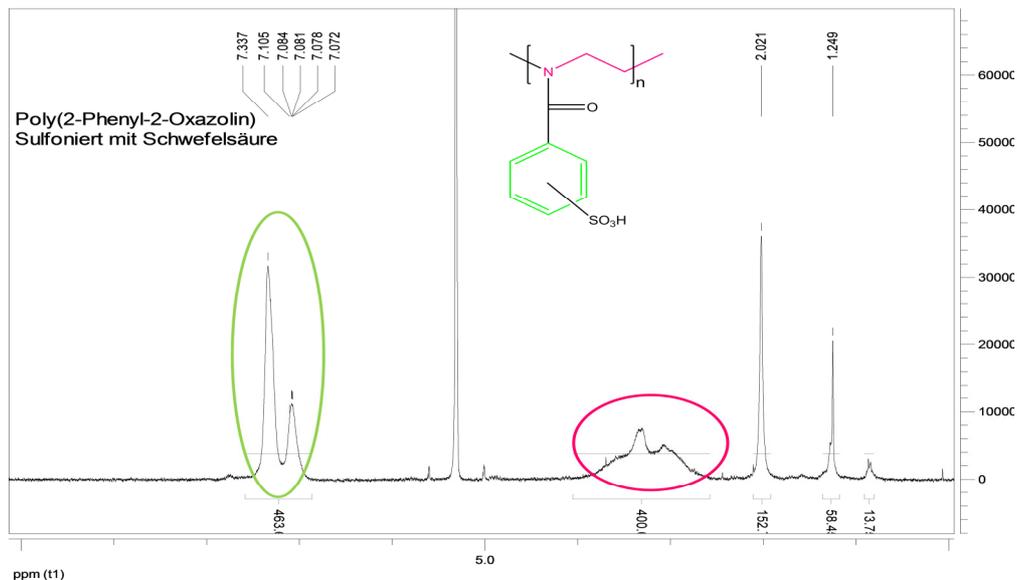


Abbildung 36. ¹H-NMR-Spektrum des mit konzentrierter Schwefelsäure sulfonierten Poly(2-Phenyl-2-oxazolin)s.

Auch hierbei konnte kein hoher Substitutionsgrad erkannt werden, weshalb die Versuche der Sulfonierung des aromatischen Systems nicht weiter verfolgt werden. Stattdessen wurde die Synthese poly(2-oxazolin)-basierender Netzwerke fokussiert.

4.2 Gel-Elektrolyte

Die Herstellung der Gelelektrolyte erfolgte nach dem Prinzip der Hydrogel-Herstellung nach Wiesbrock et al.^[4] Dabei wurden verschiedenen Variationen der Monomer-Verhältnisse ausprobiert (Variation 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Phenyl-2-oxazolin und 1,3-Phenylen-bis-2-oxazolin). Die Polymerisationen fanden in einem Glasvial mit definierter Geometrie unter Autoklavbedingungen statt. Die Geometrie entspricht derjenigen,

welche für den Einbau in die Messzelle, mit der die Impedanzmessungen erfolgen, erforderlich ist, sodass polymere Netzwerke mit einem Durchmesser von max 12 mm dargestellt wurden. Die Gelelektrolyte konnten mittels SEM auf ihre Porenstruktur untersucht werden. Eine Aufklärung mittels Elementaranalyse bestätigte zudem den Lithiumgehalt. Die Messungen der Bruchdehnung erfolgten mittels Kompressionsmodul, um Erkenntnisse über die Festigkeit und die Formbarkeit der Elektrolyte zu gewinnen. Dabei wurden die Proben in gequollenem Zustand geprüft, um deren mechanische Festigkeit in Bezug auf deren Anwendbarkeit zu überprüfen.

4.2.1 Gel-Elektrolyt aus Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)

Aus 2-Ethyl-2-oxazolin und 1,3-Phenylen-bis-2-oxazolin im Verhältnis 150:15 (100:10) sowie 150:7,5 (100:5) wurden Netzwerke hergestellt. Die Polymerisation mit in-situ Vernetzung erfolgte bei 140 °C unter Autoklavbedingungen. Aufgrund von Lufteinschlüssen waren die Geloberflächen nicht glatt (Abbildung 37), sodass deren Ionenleitfähigkeit mittels Impedanzmessungen nicht bestimmt werden konnte. Dies beruht darauf, dass die Prüflinge in der Zelle zwischen den Elektroden eingespannt werden und ein vollständiger Kontakt der Oberflächen gewährleistet werden muss.



Abbildung 37. Prüflinge aus EtOx:PhenOx (150:50) (links) und EtOx:PhenOx (150:0) (rechts).

4.2.2 Gel-Elektrolyte aus Etox:Phenox = 100:50 mit variablen Vernetzungsgraden und 10 wt.-% LiClO₄ als Elektrolyt (wässriges System)

Weiters wurde die Auswirkung des Vernetzungsgrades in der Gel-Elektrolytherstellung in Hydrogelen mit einem Verhältnis von 2-Ethyl- zu 2-Phenyl-2-Oxazolin = 100:50 untersucht. Die Vernetzungsgrade konnten durch die Änderung des Verhältnisses von

MonOx:BisOx eingestellt werden. Auf diese Weise war es möglich, 2 verschiedene Gele mit Vernetzungsgraden von 150:1,5 sowie 150:2 herzustellen. Dabei wurden direkt in ein 4 mL Schraubvial die Komponenten EtOx:PhenOx (100:50), MeTos (PD = 100) und BPO (150:1,5 sowie 150:2) eingewogen. Die Gele wurden vermessen ($h = 5$ mm), gewogen ($m = 0,65$ g) und in einer 10 wt.-% Lösung von LiClO_4 in Wasser während 17 Stunden gequollen. Aufgrund der hohen Quellgrade wurde hierbei jedoch eine zu stark ausgeprägte Volumenexpansion beobachtet.

Weiters wurde ein Hydrogel mit höherem Vernetzungsgrad und entsprechend geringerem Quellgrad synthetisiert. Es wurde entsprechend der Zusammensetzung EtOx:PhenOx = 100:50 und MonOx:BisOx = 150:6 unter Autoklavbedingungen bei 140 °C hergestellt und aus dem Glasvial befreit. Die Quellung der Hydrogele mit diesem Vernetzungsgrad konnte gemäß Vortests als für die avisierte Anwendung geeignet beschrieben werden. Die Durchmesser betragen 12 mm und die Höhen 5 mm. Die Massen lagen bei 0,65 g, was relevant für die Berechnung zur Herstellung des Elektrolyten ist.

Anschließend wurden die Gele in die Messzelle, welche zur Impedanzmessung dient, eingebaut. Die Messungen erfolgten unter unterschiedlichen Bedingungen. Eines der Gele wurde in der Messzelle direkt mit Elektrolyt versetzt und gequollen. Das andere Gel wurde zuerst im Elektrolyten gequollen und danach in die Zelle eingebaut und vermessen. Diese unterschiedlichen Probenvorbereitungen sollten auf eventuelle Änderungen des Quellvorgangs schließen lassen. Der Elektrolyt, welcher in der Messzelle gequollen wurde, wurde als EiZ (Elektrolyt in Zelle) gekennzeichnet und der Elektrolyt, welcher zuvor gequollen wurde, mit EfQ (Elektrolyt frei gequollen). Es wurde je 1 mL einer 10 wt.-% LiClO_4 -Lösung in Wasser hergestellt und in das Gel gequollen.

Impedanzmessungen

Die Lithiumionen-Leitfähigkeiten wurden mittels Impedanzmessung bestimmt; zur Berechnung wurde im linearen Bereich zum x-Achsenschnittpunkt extrapoliert (Abbildungen 38 und 39; Tabelle 4). Die Messungen erfolgten durch Anlegung verschiedener Frequenzen im Bereich von 1 kHz bis 1 MHz. Der Loop beschreibt die Ionenleitfähigkeit und schneidet die x- Achse nicht, weshalb extrapoliert werden musste.^[41]

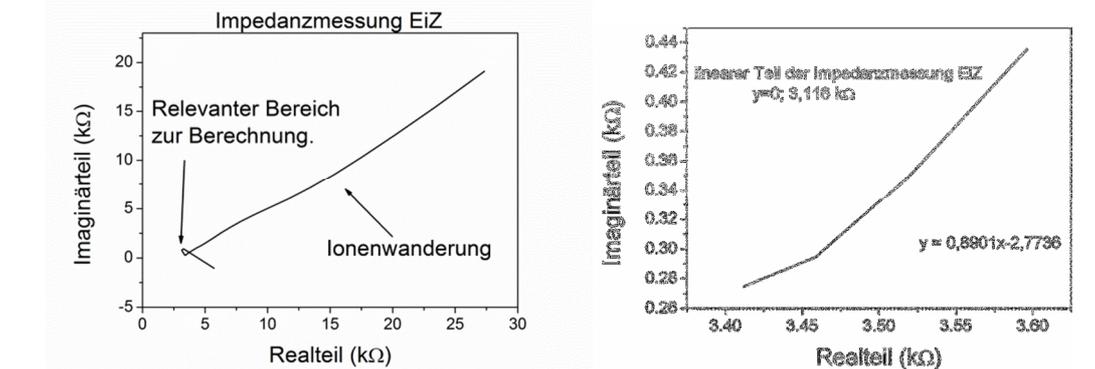


Abbildung 38. Darstellung der Impedanzmessung von EiZ (links); linearer Teil der Impedanzmessung zur Extrapolation (rechts).

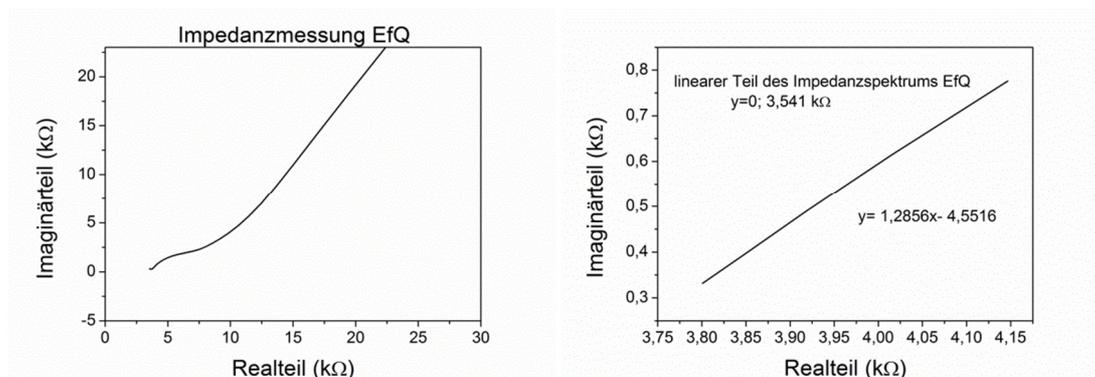


Abbildung 39. Darstellung der Impedanzmessung von EfQ (links); linearer Teil der Impedanzmessung zur Extrapolation (rechts).

Tabelle 4. Ergebnisse der Impedanzmessungen und daraus berechnete Ionenleitfähigkeiten.

Probe	Widerstand [kΩ]	Ionenleitfähigkeit S·cm ⁻¹
EiZ	3,11	1,42·10 ⁻⁴
EfQ	3,54	1,25·10 ⁻⁴

Die Proben unterscheiden sich nur darin, dass EiZ in der Zelle selbst und EfQ bereits vor dem Einbau in die Zelle gequollen wurde. Die unterschiedlichen Quellarten wurden gewählt, um die Volumensänderung während des Quellvorganges zu unterbinden. Jedoch konnten auch in dem frei gequollenen Elektrolyten die Geometriedaten annähernd gleich gehalten werden, da das gequollene Polymer zusammenpressbar wurde. Die hervorragenden Lithiumionen-Leitfähigkeiten können auf die Struktur der

Hydrogele zurückgeführt werden: Durch die Poren der Gele können die Ionen ausgezeichnet wandern.

Mechanische Charakterisierung

Elastizitätsmodul und Druckmodul konnten mittels Druckversuch bestimmt werden (Abbildung 40). Dabei wurden als Ergebnisse 23,46 MPa (EiZ) und 24,97 MPa (EfQ) für den Elastizitätsmodul berechnet. Die Bruchfestigkeit konnte nicht direkt bestimmt werden, da die Proben bei einem Druck von 1500 N noch nicht ganz gebrochen waren. Das heißt, es konnten Risse innerhalb der Prüflinge erkannt werden, jedoch hielt die Probe aufgrund der Gelstruktur zusammen, weshalb es unmöglich war diese zu brechen. Aus diesem Grund konnte in den Diagrammen kein Bruch in der Kurve festgestellt werden.

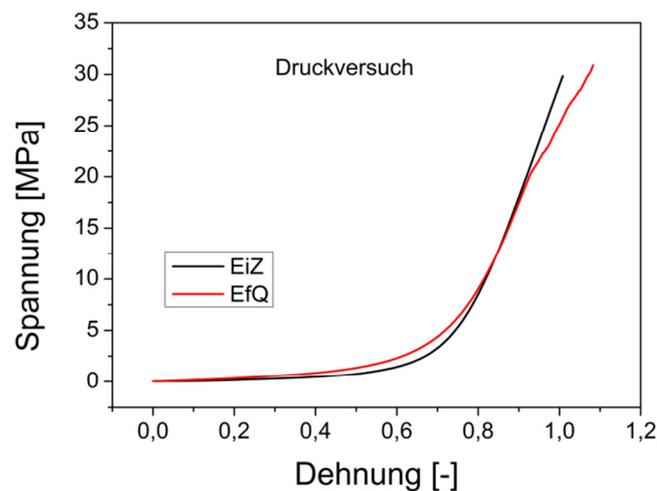


Abbildung 40. Spannung-Dehnungs-Kurve des EiZ und EfQ.

Scanning Elektronen Mikroskopie

Weiters wurden EiZ und EfQ mittels Scanning Elektronen Mikroskopie charakterisiert. Es war jeweils eine feine Porenstruktur zu erkennen (Abbildung 41), welche auch für die Sicherheit eine große Rolle spielt: Die Durchmesser der Kanäle wurden zu 0,2-1,3 μm vermessen. Diese Werte sind im optimalen Bereich, da Ionenwanderung stattfinden kann, die Kanäle aber klein genug sind, um die Bildung von Li-Whiskern zu vermeiden. Diese Porengrößen werden auch in der Arbeit von M. Park et al. beschrieben.^[5]

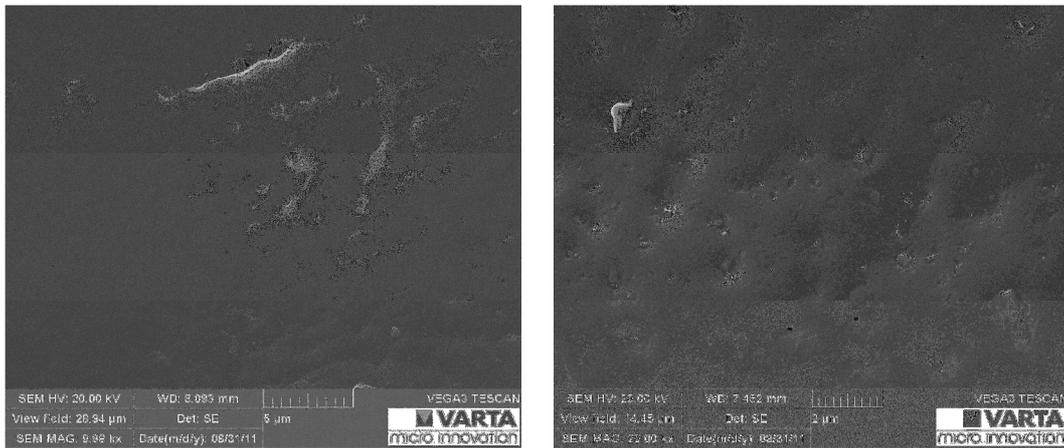


Abbildung 41. SEM Aufnahmen der Prüflinge EiZ Vergrößerung 1:10 000 links und EfQ 1:20 000 rechts.

Elementaranalyse

Vor Durchführung der Elementaranalysen wurden die gequollenen Proben sorgfältig getrocknet, sodass der Berechnung der theoretischen Werte ein Gemisch aus 0,65 g Polymer und 0,065 g LiClO_4 zu Grunde gelegt wurde (Tabelle 5). Die theoretischen und experimentellen Werte stimmen in guter Näherung überein, wodurch die vollständige Quellung von 0,65 g des polymeren Netzwerks in 1 mL Wasser / 0,065 g LiClO_4 nochmalig untermauert wird. Zudem beweisen diese Analysendaten, dass die Proben reproduzierbar herstellbar sind und die Art der Quellung keine Auswirkung hat.

Tabelle 5. Ergebnisse der Elementaranalyse der Proben EiZ und EfQ.

Element [%]	Theoretisch	EiZ	EfQ
H	6,96	7,51	7,34
C	60,14	62,34	61,96
N	11,11	11,13	11,08
O	18,17		
Li	0,59		
Cl	3,03		
O+Li+Cl	21,79	19,02	19,62
Gesamt	100	100	100

4.2.3 Gel-Elektrolyte aus Etox:Phenox = 100:50 mit Vernetzungsgrad 150:6 und 5 bzw. 20 wt.-% LiClO₄ als Elektrolyt (wässriges System)

Da ein Unterschied in der Ionenleitfähigkeit durch die Änderung der LiClO₄-Konzentration bei gleichbleibenden Volumina des Quellmediums erwartet wurde, wurde eben diese Konzentration variiert, nämlich von 10 wt.-% auf 5 wt.-% gesenkt bzw. auf 20 wt.-% gesteigert. Dazu wurden die Hydrogele nach demselben Prinzip wie bereits beschrieben hergestellt, vermessen und gewogen. Die Hydrogele wurden mit den Titeln E5w für das Gel mit einer Konzentration von 5 wt.-% LiClO₄ und E20w für das Gel mit der Konzentration von 20 wt.-% versehen. Die geometrischen Daten wichen von den zuvor gemessenen nicht ab: Man erhielt wiederum eine Masse von 0,65 g, eine Höhe von 5,5 mm und einen Durchmesser von 12 mm. Nachdem die Prüflinge für 17 Stunden in je 1 mL der entsprechenden wässrigen LiClO₄-Lösung gequollen wurden, konnten auch hiervon impedanzspektroskopische Analysen zur Aufklärung der Lithiumionen-Leitfähigkeit aufgenommen werden. Weiters wurden wie bei den Proben zuvor analytische Messdaten über die mechanische Festigkeit, die Größe der Poren in der Gelstruktur gesammelt sowie die Zusammensetzung mittels Elementaranalyse bestimmt.

Impedanzmessungen

Die Lithiumionen-Leitfähigkeiten wurden mittels Impedanzmessung bestimmt; zur Berechnung wurde im linearen Bereich zum x-Achsenschnittpunkt extrapoliert (Abbildungen 42 und 43; Tabelle 6). Die Messungen erfolgten durch Anlegung verschiedener Frequenzen im Bereich von 1 kHz bis 1 MHz. Der Loop beschreibt die Ionenleitfähigkeit und schneidet die x-Achse nicht, weshalb extrapoliert werden musste.^[41]

Tabelle 6. Ergebnisse der Impedanzmessungen und daraus berechnete Ionenleitfähigkeiten.

Probe	Widerstand [kΩ]	Ionenleitfähigkeit S·cm ⁻¹
E5w	7,35	6,61·10 ⁻⁵
E20w	0,33	1,46·10 ⁻³

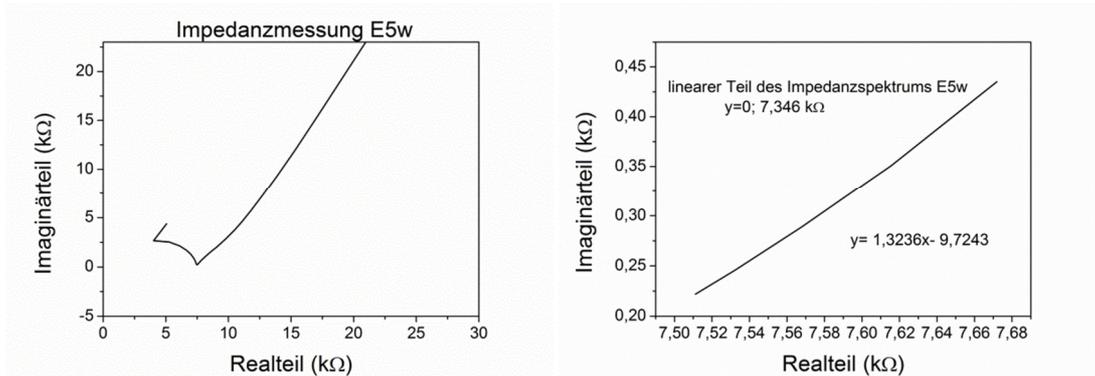


Abbildung 42. Darstellung der Impedanzmessung von E5w (links); linearer Teil der Impedanzmessung zur Extrapolation (rechts).

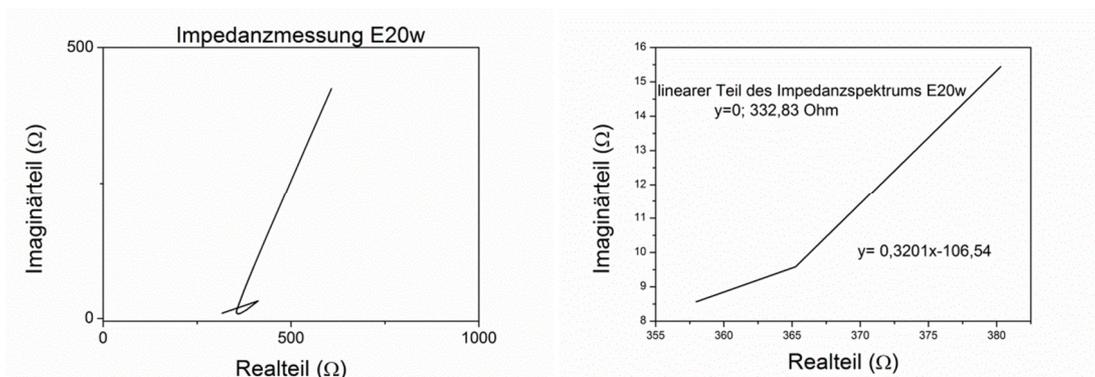


Abbildung 43. Darstellung der Impedanzmessung von E20w (links); linearer Teil der Impedanzmessung zur Extrapolation (rechts).

Durch die Messungen der Ionenleitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie konnte die Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration gezeigt werden. So sinkt die Ionenleitfähigkeit durch Halbierung der Konzentration des LiClO_4 drastisch auf $6,61 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Leitfähigkeit erreicht bei einer Konzentration von 20 wt.-% LiClO_4 einen sehr hohen Wert von $1,46 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Aus diesem Grund kann darauf geschlossen werden, dass der Elektrolyt in hoher Konzentration in das Gel diffundierte. Es wurde jedoch von einer weiteren Erhöhung der Elektrolytkonzentration abgesehen, da nur maximal 1 mL an Flüssigkeit in die Prüflinge quellbar ist und es durch weiteres Erhöhen zu Löslichkeitsproblemen in Wasser gekommen wäre. Die maximale Löslichkeit des LiClO_4 in Wasser liegt bei $106,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Mechanische Charakterisierung

Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul konnten mittels Druckversuch bestimmt werden (Abbildung 45). Dabei konnten Werte von 19,33 MPa (E5w) sowie 33,28 MPa (E20w) für den Elastizitätsmodul erhalten werden. In diesen Fällen ist auch die Bruchfestigkeit bestimmbar und ergibt 4,53 MPa für E5w und 3,67 MPa für E20w. Dabei ist zu erkennen, dass der E-Modul der Probe mit 20 wt.-% Elektrolyt sehr viel höher ist als jener der Probe mit nur 5 wt.-% ist.

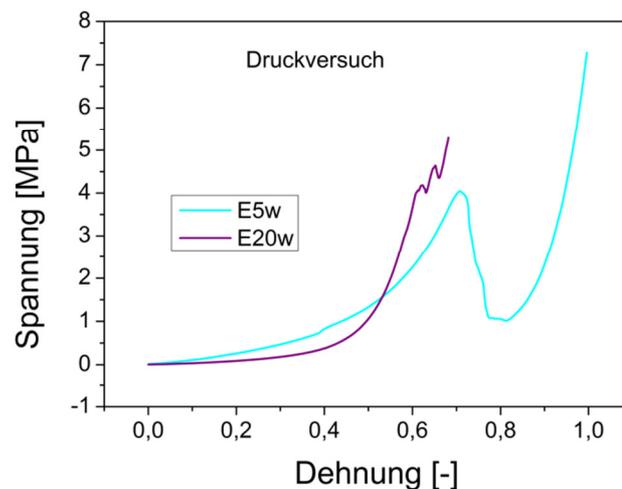


Abbildung 45. Darstellung der Spannung-Dehnungs-Kurve des E5w und E20w.

Im Unterschied zu den Kurven der Prüflinge mit 10 wt.-% Elektrolyt konnten hier sehr wohl Brüche festgestellt werden, weswegen auch eine Bruchfestigkeit berechnet werden konnte. Dabei konnten die Werte der Kurven herangezogen werden, wo ein starker Abfall mit einem anschließenden Wiederanstieg der Steigung zu erkennen ist.

Scanning Elektronen Mikroskopie

Weiters wurden E5w und E20w mittels Scanning Elektronen Mikroskopie charakterisiert. Es war jeweils eine feine Porenstruktur zu erkennen (Abbildung 46): Die Durchmesser der Porengrößen konnten zu 0,3-1,5 μm bestimmt werden. Wie auch in den anderen Proben sind diese Werte im Erwartungsbereich für industriell nutzbare Gel-Elektrolyte. In diesen Aufnahmen kann die Quellung von E5w genau erkannt werden. Da die Konzentration des Elektrolyten hier am geringsten war, konnte im Verhältnis mehr

Wasser aufgenommen werden. Bei der Probe mit der höchsten Elektrolytkonzentration ist erkennbar, dass die Poren/Kanäle sehr tief in die Struktur führen, was auf eine gute homogene Verteilung des Lithium-Salzes schließen lässt.

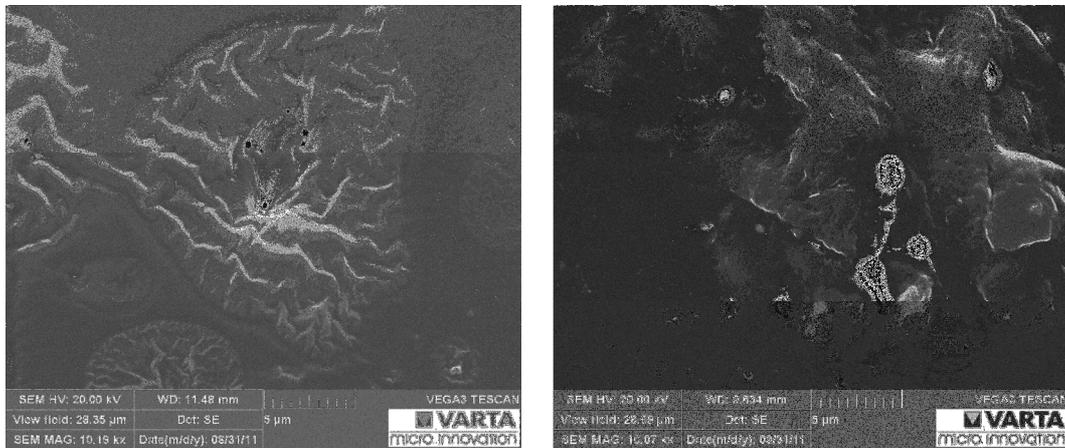


Abbildung 46. SEM Aufnahmen von E5w (links) und E20w (rechts).

Elementaranalyse

Vor Durchführung der Elementaranalysen wurden die gequollenen Proben sorgfältig getrocknet, sodass der Berechnung der theoretischen Werte Gemische aus 0,65 g Polymer und 0,13 g bzw. 0,033 g LiClO_4 zu Grunde gelegt wurden (Tabelle 7).

Tabelle 7. Ergebnisse der Elementaranalysen der Proben E5w und E20w.

Element [%]	E5w theor.	E5w	E20w theor.	E20w
H	7,30	7,45	6,38	7,08
C	63,00	63,59	55,13	58,30
N	11,64	11,56	10,18	10,42
O	16,17		21,67	
Li	0,31		1,09	
Cl	1,59		5,55	
O+Li+Cl	18,07	17,40	28,31	24,20
Gesamt	100,01	100,00	100,00	100,00

Die theoretischen und experimentellen Werte stimmen in guter Näherung überein, wodurch die vollständige Quellung von 0,65 g des polymeren Netzwerks in 1 mL Wasser mit 0,13 bzw. 0,033 g LiClO_4 nochmalig untermauert wird. Weiters kann gewährleistet

werden, dass das Lithiumsalz vollständig in die Probe diffundiert, solange das Löslichkeitsprodukt des Salzes nicht überschritten wird und eine Menge an Lösemittel eingesetzt wird, die keine Volumsänderung hervorruft. Durch diese Ergebnisse kann eindeutig gezeigt werden, dass die Quellung des Elektrolyten sehr gut erfolgt. Dadurch kann gewährleistet werden, dass die Gele homogen, rasch und reproduzierbar herstellbar sind.

4.2.4 Gel-Elektrolyte aus Etox:Phenox = 100:50 mit Vernetzungsgrad 150:6 und 5 bzw. 20 wt.-% LiClO₄ als Elektrolyt (Propylencarbonat-basierendes System)

Da in der herkömmlichen Anwendung von Ionen-Akkus die Elektrolyte nur in nicht-wässriger Form verwendet werden, wurden die 2-Oxazolin-basierenden Gel-Elektrolyte ebenfalls in nicht-wässrigen Lösemitteln angewandt. Die Wahl des Lösemittels ist auf das häufig eingesetzte Propylencarbonat gefallen.^[16] Die Gele wurden nach demselben Prinzip wie zuvor hergestellt und vermessen. Die Kenndaten lagen erneut bei 5 mm Höhe, 12 mm Durchmesser sowie einer Masse von 0,65 g. Das Lithiumionen-Leitsalz wurde in Propylencarbonat gelöst und in das Gel gequollen. Intendiert wurden Messungen bei einem Gehalt von 5 wt.-% sowie bei 20 wt.-%. Hierbei wurde der sehr langsamen Quellung in 20 wt.-% LiClO₄/PC dadurch Rechnung getragen, dass die Quellung nach Aufnahme von 50% des Quellmediums beendet wurde. In Analogie zu den Kapiteln zuvor wurden die Proben als E5P sowie E10P bezeichnet.

Impedanzmessungen

Die Lithiumionen-Leitfähigkeiten wurden mittels Impedanzmessung bestimmt; zur Berechnung wurde im linearen Bereich zum x-Achsenschnittpunkt extrapoliert (Abbildungen 47 und 48; Tabelle 8). Die Messungen erfolgten durch Anlegung verschiedener Frequenzen im Bereich von 1 kHz bis 1 MHz. Der Loop beschreibt die Ionenleitfähigkeit und schneidet die x-Achse nicht, weshalb extrapoliert werden musste.^[41]

Tabelle 8. Ergebnisse der Lithiumionen-Leitfähigkeit der Proben E5P und E10P.

Probe	Widerstand [$k\Omega$]	Ionenleitfähigkeit $S \cdot cm^{-1}$
E5P	2,49	$1,78 \cdot 10^{-4}$
E10P	2,58	$1,72 \cdot 10^{-4}$

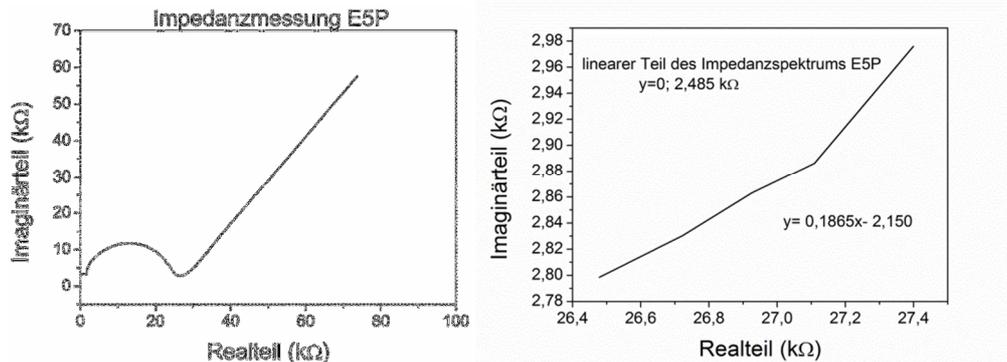


Abbildung 47. Darstellung der Impedanzmessung von E5P (links); linearer Teil der Impedanzmessung zur Extrapolation (rechts).

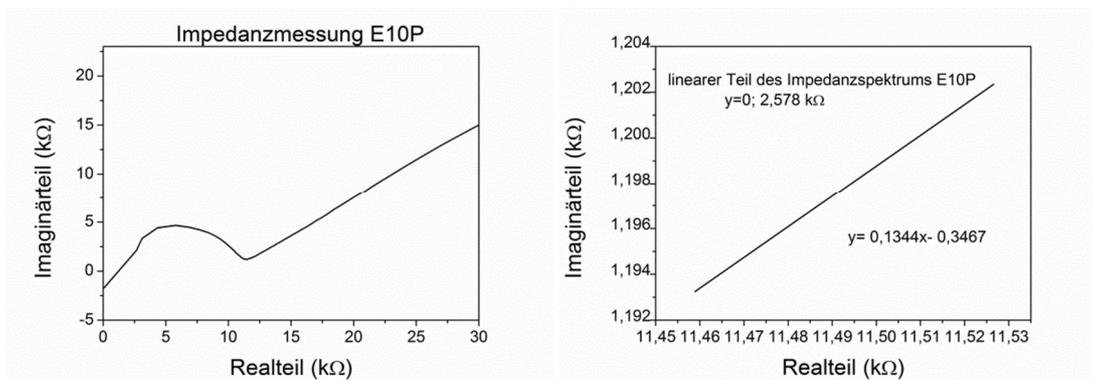


Abbildung 48. Darstellung der Impedanzmessung von E10P (links); linearer Teil der Impedanzmessung zur Extrapolation (rechts).

Ein Ergebnis von $1,78 \cdot 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ insbesondere bei einer Elektrolytkonzentration von „nur“ 5 wt.-% ist gegenüber dem Ergebnis mit wässrigem Elektrolyten hervorragend.

4.3 Vergleichende Übersicht über die Gel-Elektrolyte

Die Ionenleitfähigkeit, welche mittels Impedanz-Spektroskopie ermittelt wurde, wird zusammenfassend in Tabelle 9 und Abbildung 49 dargestellt.

Tabelle 9. Auflistung der Lithiumionen-Leitfähigkeiten.

Probenname	Leitfähigkeit [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
EiZ	$1,42\cdot 10^{-4}$
EfQ	$1,25\cdot 10^{-4}$
E5w	$6,62\cdot 10^{-5}$
E20w	$1,46\cdot 10^{-3}$
E5P	$1,78\cdot 10^{-4}$
E10P	$1,72\cdot 10^{-4}$

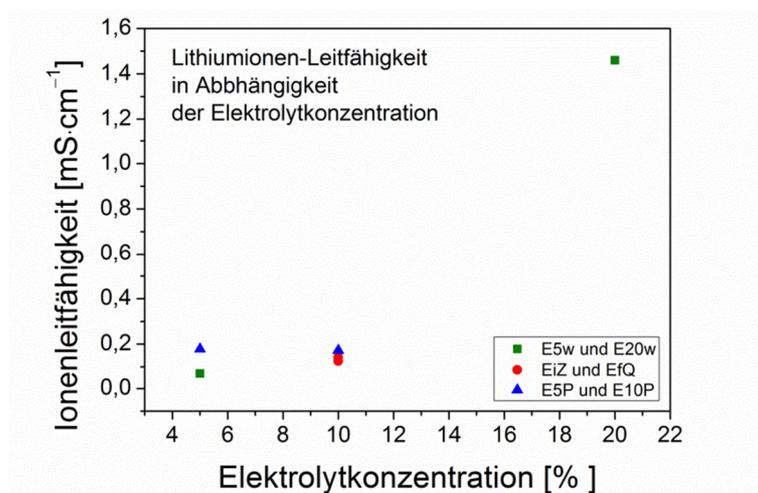


Abbildung 49. Grafische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Ionenleitfähigkeit und Zusammensetzung der Gel-Elektrolyte.

Dabei ist die starke Zunahme der Ionenleitfähigkeit bei einer Elektrolytkonzentration von 20 wt.-% deutlich zu erkennen. Wie schon besprochen, konnte die Konzentration jedoch nicht weiter erhöht werden, da das Löslichkeitsprodukt des Li-Salzes in Wasser erreicht wurde.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Kompressionsmodul überprüft. Weiters wurden auch die geometrischen Abmessungen und die Masse ermittelt (Tabelle 10).

Tabelle 10. Auflistung der mechanischen Eigenschaften.

Probenname	A [cm²]	h [cm]	E [MPa]	K [MPa]	m [g]
EiZ	1,13	0,5	23,46	k.A	0,68
EfQ	1,13	0,5	24,97	k.A	0,64
E5w	1,13	0,55	19,33	4,53	0,61
E20w	1,13	0,55	33,28	3,67	0,65

Wie in dieser Tabelle zu erkennen ist, unterscheiden sich die geometrischen Abmessungen sowie die Massen der individuellen Polymernetzwerke nur unwesentlich voneinander. Die Werte des Elastizitätsmoduls hingegen können klar definiert werden; hier ist eine positive Korrelation mit dem Elektrolytgehalt zu erkennen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Probe mit 5 wt.-% (E5w) das höchste Quellverhalten beobachtet werden kann, da das Lösemittel Wasser aufgrund des geringen Elektrolytgehaltes weniger kompetitiv in die Poren diffundieren konnte. Weiters muss bemerkt werden, dass bei den Proben mit 10 wt.-% Elektrolyt kein Bruch in der Dehn-Spannungskurve auftrat. Dementsprechend weist eine Elektrolytkonzentration von 10 wt.-% geeignete mechanische Eigenschaften auf.

5 Zusammenfassung

Energie für mobile Anwendungen wird über Akkumulator-Systeme zur Verfügung gestellt. Dazu wird der größte Teil durch Systeme mit Lithiumionen-Akkumulatoren betrieben. Die Akkusysteme stehen unter immer größeren Herausforderungen, was die Leistungseffizienz und die Sicherheit betrifft. Dazu müssen die Akkus insbesondere sehr klein sein, dürfen nicht zu heiß werden und sollen nur eine geringe Veränderung der Effizienz bei Temperaturänderungen erfahren.

Die Leitung der Ionen muss jederzeit gewährleistet werden; allerdings müssen simultan die Elektroden voneinander getrennt und elektrisch abgeschirmt werden. Diese Funktion wird vom sogenannten Separator vermittelt. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden neue polymerbasierte Separatorsysteme synthetisiert und charakterisiert.

Hierzu wurden zwei Ansätze verfolgt, namentlich die Sulfonierung linearer Polymere mit aromatischen Funktionalitäten sowie die Synthese neuartiger quervernetzter Copolymere. Die Sulfonierung der nicht-aktivierten Aromaten konnte unter der Annahme einer Monosubstitution an lediglich einem Kohlenstoffatom auch nach Optimierung der Prozessparameter zu maximal 33% durchgeführt werden. Dies entspricht unter Berücksichtigung aller aromatischen Protonen einem Substitutionsgrad von lediglich 7%, sodass dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde.

Zur Synthese der quervernetzten Polymernetzwerke wurde das Monomerenverhältnis optimiert. Geeignete Kandidaten konnten in der gewünschten Geometrie reproduzierbar hergestellt werden und wurden nach der Synthese in Lösungen eines Lithiumsalzes in Wasser bzw. Propylencarbonat gequollen. Hierbei konnte elementaranalytisch eine gute Übereinstimmung von intendierten und experimentell bestätigten Lithiumionen-Gehalten nachgewiesen werden. Es konnten maximale Werte der Lithiumionen-Leitfähigkeit im Bereich von 1 mS/cm erreicht werden, was dem derzeitigen oberen Industrie-Standard entspricht. Die gequollenen Polymernetzwerke wiesen zudem hohe mechanische Stabilitäten auf.

6 Abstract

Energy for mobile devices is being delivered by rechargeable energy storage systems, of which lithium ion-based secondary cells are an important sub-group. Requirements in terms of efficiency and operational safety are continuously increasing. State-of-the-art secondary cells have to be particularly small, they must not develop high surface temperatures, and their power delivery should be quasi-independent of the operation temperature.

Migration of electrons and ions must be maintained all time, while the electrodes simultaneously must be reciprocally separated. For this purpose, novel polymer based separator systems were synthesized and analyzed in this master thesis.

Two synthetic strategies were considered, the sulfonation of linear polymers on the one hand and the synthesis of novel crosslinked polymer networks on the other. Even under optimized parameters, the sulfonation of non-activated aromatic sub-units yielded substitution degrees of only 33% assuming mono-substitution of one aromatic proton; if all aromatic protons were considered, the degree of substitution was as low as 7%, and synthetic efforts were not continued.

The ratio of monomers for the synthesis of crosslinked polymer networks was optimized and specimen of targeted geometries could be synthesized. These were swollen in solutions of a lithium salt in water or propylene carbonate, the completed swelling of which was confirmed by elemental analyses. Lithium ion conductivity reached maximum values of 1 mS/cm, meeting current industrial standard top values. In addition, the swollen polymer networks exhibited good mechanical stability.

7 Danksagung

Diese Diplomarbeit konnte mit finanzieller Unterstützung des Polymer Competence Center Leoben GmbH an der Technischen Universität Graz am Institut für Chemische Technologie von Materialien durchgeführt werden. Die fachkundige Betreuung von Dipl.-Chem. Univ.-Ass. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock war ausschlaggebend für die tollen Ergebnisse. Daher gilt ihm mein besonderer Dank für die kompetente und zielorientierte Betreuung des Projektes.

Weiters ist zu erwähnen, dass die fachlich kompetente Beratung durch Dr. Stefan Koller und Dr. Martin Schmuck, sowie das zur Verfügungstellen der Ausrüstung und des know-hows zu Lithiumionen-Batteriesystemen ebenfalls zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. DI Christoph Stangl möchte ich für die Messungen der Impedanzspektroskopie sowie der SEM-Aufnahmen und die geduldigen Erklärungen danken.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe DI Elisabeth Rossegger, DI Verena Schenk, DI Clemens Ebner, DI Thomas Bodner, MSci Andrew Kelly, Dr. Laszlo Olah, Dr. Volkan Kumbaraci und DI Lisa Ellmaier möchte ich sehr herzlich für die Unterstützung und die stets gute Laune in der Gruppe danken. Die Zeit konnte durch euch sehr angenehm gestaltet werden. Ich möchte mich auch für die oft hilfreichen Ratschläge und die freundliche Aufnahme bei allen Institutsmitgliedern bedanken. Herrn Laszlo Olah gilt mein besonderer Dank für die mechanische Charakterisierung der Gel-Elektrolyte.

Mein besonderer Dank gilt meinem Sohn Hannes Wirnsberger für seine aufmunternde Art, die mich ständig an die wichtigen Dinge des Lebens erinnert.

Meiner Familie möchte ich besonders für das Vertrauen in mich danken, insbesondere meiner Oma, die mich immer liebevoll samt Kind beherbergt und mir mit ihrer Erfahrung in vielen Lebenslagen beigestanden ist. Meiner Schwester Nicole Wirnsberger, die die beste Patin für meinen Sohn ist, möchte ich für die vielen Babysitter-Stunden danken. Meinen Eltern möchte ich für die finanzielle Rückendeckung und die moralische Unterstützung während meines Studiums danken.

Ein großes Dankeschön möchte ich an meinen Freund Clemens richten, der durch seine besonnene Art mein Leben verschönert und mir in allen Lebenslagen hilfreich zur Seite steht.

8 Experimentalteil

8.1 Geräte

Impedanzspektroskopie. Die Impedanzmessungen der Proben wurden mit dem Multipotentiosat Galvanostat EIS VMP3 Multichannel Workstation gemessen. Dabei wurden die Gelelektrolyte in die Messzelle zwischen 2 Stahl-Elektroden eingebaut. Die Messungen erfolgten mittels Hochfrequenz von 1 kHz bis 1 MHz.

Elementaranalyse. Die Elementarzusammensetzungen wurden mit dem EL III Elementaranalysator der Firma Vario vermessen. Als Trägergas wurde Helium verwendet und als Detektor wurde ein Wärme-Leitfähigkeits-Detektor verwendet. Die Elemente H, N und C konnten dadurch bestimmt werden.

Kompressionsmodul. Das Kompressionsmodul, wurde an der Zugprüfmaschine AGS-X von Shimadzu gemessen. Dabei wurden kleine Rechtecke aus den Elektrolyten geschnitten und im gequollenen Zustand gemessen.

Scanning-Elektronen-Mikroskopie SEM. Die SEM Bilder der Poren konnten mit dem EasyProbe REM Gerät der Firma TESCAN VEGA aufgenommen werden. Die Probenbilder konnten von 5.000-facher Vergrößerung bis zu 20.000-facher Vergrößerung sichtbar gemacht werden.

NMR-Spektroskopie. Mit dem Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer wurden die NMR-Spektren aufgenommen. Hier konnten ^1H - sowie ^{13}C - Spektren aufgenommen werden. Die Proben wurden in deuteriertem Dichlormethan gelöst.

Mikrowellenreaktor. Für die Synthesen in der Mikrowelle wurde der Reaktor Biotage Initiator 8 verwendet. In diesem Reaktor können Reaktionen im geschlossenen Gefäß erhitzt werden.

8.2 Verwendete Chemikalien

Schwefelsäure, Dichlormethan, Chloroform, Chlorsulfonsäure, Lithiumperchlorat und Propylencarbonat wurden bei den Firmen Sigma-Aldrich und Roth bestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Pheny-2-oxazolin und 4-Toluolsulfonsäuremethylester (Methyltosylat) wurden von Sigma-Aldrich und Roth erworben und vor der Anwendung durch Destillation gereinigt. Das bis-funktionalisierte Oxazolin (2-Phenyl-1,3-bis-2-Oxazolin) wurde von der Firma Evonik als Probenmuster zur Verfügung gestellt.

8.3 Herstellung der Gel-Elektrolyte

Die Gelelektrolyte wurden wie folgt hergestellt. 0,65 g EtOx (6,5 mmol, 1 eq), 0,475 g PhenOx (3,3 mmol, 0,5 eq), 0,084 g BPO (0,39 mmol, 0,06 eq) und 18,85 mg MeOTs (0,102 mmol, 0,0156 eq) wurden in ein Schraubvial (4 mL, d = 12 mm mit Septum im Schraubverschluss) unter Schutzgas eingewogen. Dieses Vial wurde verschlossen und die Reaktion wurde bei 140 °C durchgeführt. Dabei war es wichtig, dass die Starttemperatur höchstens 100 °C beträgt und der Heizvorgang bis zur Reaktionstemperatur mindestens 15 min beträgt. Dies ist relevant für die Form der Gelelektrolyte, damit es zu keinen Lufteinschlüssen durch zu schnelles Vernetzen kommt. Die Reaktionsdauer betrug 0,75 Stunden. Die so erhaltenen Prüflinge wurden vermessen und gewogen. Durch die Ermittlung des Gewichts konnte die benötigte Elektrolytmenge berechnet werden: Der Elektrolyt wurde nach der Berechnung exakt gewogen und in 1 mL dest. Wasser bzw. Propylencarbonat gelöst. Diese Lösung wurde auf die Prüflinge gebracht und diese ca. 17 Stunden gequollen.

Es wurden auch Gele in anderen Mixturen hergestellt, die aber keine auswertbaren Ergebnisse brachten. Dabei wurden nur sehr wenig vernetzte Proben so stark gequollen, dass sie die Fläche des Gefäßes, indem sie gequollen wurden, vollständig ausnutzten und somit die Geometrieanforderungen für die Messzelle nicht mehr erfüllen konnten. Bei den Proben, die nur aus EtOx und BPO bestehen, war die Polymerisation so schnell, dass Lufteinschlüsse die Struktur störten und keine Homogenität mehr zu erkennen war.

8.4 Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin

Es wurden 2,2 g Phenylloxazolin als Richtwert für die Berechnung herangezogen, welche 15 mmol entsprechen und 1 eq ausgehend für die Polymerisation darstellen. Damit eine Kettenlänge von 100 erreicht werden kann, sollen 0,01 eq Methyltosylat zugegeben werden, was einer Einwaage von 27,8 mg (0,15 mmol) entspricht. Damit die Polymerisation in optimierter Menge an Lösungsmittel ablaufen kann, wurde auf eine 4 molare Lösung berechnet, entsprechend 1,15 mL Acetonitril als Lösemittel. Die Komponenten wurden unter Schutzgas in ein Mikrowellenvial gewogen und im Mikrowellenreaktor für 1,5 Stunden bei 140 °C polymerisiert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abziehen des Lösemittels. Ein weiterer Trockenschritt erfolgte durch Heizen unter Vakuum. Dabei wurde die Probe bei 90 °C im Ölbad bei einem Unterdruck von 0,1 mbar für 10 Stunden getrocknet.

8.5 Sulfonierungen am aromatischen System

Sulfonierung mit Chlorosulfonsäure in Dichlormethan. Es wurden 2,00 g Poly(2-Phenyl-2-oxazolin) in 100 mL Dichlormethan gelöst und in einem Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter gerührt. Die Chlorosulfonsäure (4,8 mL in 50 mL Dichlormethan) wurde über den Tropftrichter langsam während 1,5 Stunden der Reaktion zugeführt. Nach vollendeter Zugabe wird die Reaktion für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Rückstand wurde dekantiert, mit Wasser überspült und mittels Vakuumfiltration separiert. Der flockige, gewaschene Rückstand wurde 3 Tage bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,7 g.

Sulfonierung mit Chlorosulfonsäure in Chloroform. Die Vorschrift der Sulfonierung mit Chlorosulfonsäure in Chloroform wurde dem Organikum entnommen.^[38] Es wurde 1,00 g Polymer (6,78 mmol, 1 eq) und 0,4 mL HSO₃Cl (0,2 mmol, 3 eq) in 1,8 mL Chloroform gelöst, in ein Vial überführt und verschlossen. Es wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt; anschließend wurde das feste Produkt in ein Eisbad gekippt. Die Phasen wurden mit Chloroform getrennt, und das Produkt im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das in Chloroform lösliche Produkt wurde anschließend getrocknet. Ausbeute : 0,84 g.

Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Reaktionsbedingungen dieser Variation der Sulfonierung sind der Arbeit von X. Tian nachempfunden.^[36] Dazu wurden 1,5 g PolyPhenOx direkt mit 50 mL konzentrierter Schwefelsäure in einem 1 L Rundkolben gelöst. Das Gemisch rührte bei 40 °C 4 Stunden. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde 1 L dest. Wasser beigemischt und gerührt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und so lange gewaschen, bis das Filtrat neutral war. Das Produkt wurde unter Vakuum bei 50 °C getrocknet. Ausbeute: 0,1 g.

9 Literaturverzeichnis

- [1] http://www.technical.de/pc_mobile/news/2025734/smartphones_erobern_den_massenmarkt_und_verbreiten_das_mobile_internet (**11.09.2011**)
- [2] WO2011/009620 (**2011**), Lithium-Ion-Battery, invs.: J. Kaiser, A. Gutsch, C.-R. Hohenthanner, T. Schaffer.
- [3] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5025-5034.
- [4] A. Kelly, A. Hecke, B. Wirnsberger, F. Stelzer, F. Wiesbrock, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, in press.
- [5] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7904-7929.
- [6] H. Li, X.T. Ma, J.L. Shi, Z. K. Yao, B.K. Zhu, L. P. Zhu, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 2641-2647.
- [7] R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, H. Huang, M. Leenen, H.M Thijs., S.F. van Nispen, M. van der Loop, C.-A. Fustin, A.M. Jonas, J.-F. Gohy, U.S. Schubert, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4719-4725.
- [8] S. Koller, M. Schmuck, *Lehrveranstaltungsskriptum zu Batteries and Supercapacitors SS 2010*, CHE.548 TU Graz.
- [9] X. Huang, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 649-662.
- [10] www.batterie-info.de (Varta) (05.09.2011).
- [11] J.Tübke, Sicherheitskonzepte für Lithium-Ionen-Batterien *Energy 2.0-Kompendium 2009*.
- [12] E. Wallenhöfer, M. Perchtaler, V. Hacker, *Lehrveranstaltungsskriptum zu Lab course renewable resources WS2009/2010*.
- [13] EP 1 560 019 A1 **2005**, Polymer-Elektrolyt, Halbzelle für elektrochemische Messungen sowie deren Verwendung, invs.: P. Ehrismann, W. Haller.
- [14] B. Oh, K. Amine, *Solid State Ionics*, **2004**, *175*, 785-788.
- [15] N. Oyama, Y. Fujimoto, O. Hatozaki, K. Nakano, K. Maruyama, S. Yamaguchi, K., *J. Power Sources* **2009**, *89*, 315-323.
- [16] M. Ulaganathan, S. Rajedran, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 83-88.
- [17] A. Kumar, M. Deka, S. Banerjee, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 609-615.
- [18] Y.F. Zhou, S. Xie, C.H. Chen, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 7492-7497.
- [19] M.M. Rao, J.S. Liu, W.S. Li, Y. Liang, D.Y. Zhou, *J. Membr. Sci.* **2008**, *322*, 314-319.
- [20] D-W. Kim, B. Oh, J-H. Park, Y-K. Sun, *Solid State Ionics* **2000**, *138*, 41-49.
- [21] M. Kunze, A. Schulz, H.D. Wiemhöfer, H. Eckert, M. Schönhoff, *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1771-1793.
- [22] Y. Karatas, N. Kaskhedikar, M. Burjanadze, H-D. Wiemhöfer, *Makromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 419-425.
- [23] Y.Karatas, N. Kaskhedikar, M. Burjandadze, H.D. Wiemhöfer, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 15479-15484.
- [24] B.P. Tripathi, V.K. Shahi, *Progr. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 945-979.

- [25] J-A. Choi, Y. Kang, H. Shim, D. Wook Kim, E. Cha, D-W. Kim, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6177-6181.
- [26] Y-S. Kim, D-S. Kim, M-D. Guiver, B-S. Pivovar, *J. Membr. Sci.* **2011**, *374*, 49-58.
- [27] H. Witte, W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 996-1009.
- [28] EP094854 (**1990**), Henkel Kommanditgesellschaft für Aktien, invs.: J. Falbe, W. Fristad, H. Krause, P. Neumannn.
- [29] M.T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3228-3234.
- [30] J.M. Kranenburg, H.M.L. Thijs, C.A. Tweedie, S. Hoeppe, F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, K.J. Van Vliet, U.S. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 222-229.
- [31] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C.H. Abeln, U.S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1895-1899.
- [32] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M. Leenen, S.F.G.M. van Nispen, M. van der Loop, C.H. Abeln, A.M.J. van der Berg, U.S. Schubert, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7957-7966.
- [33] H.G. Elias, *Makromoleküle physikalische Strukturen und Eigenschaften* **2001**, Band 2.
- [34] http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-4744/7841_read-11944/7841_page-2/ (**06.09.2011**)
- [35] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie* **1976**.
- [36] X. Tian, L.L Zhang, P. Bai, X.S. Zhao, *Catalysis Today* **2011**, *166*, 53-59.
- [37] G.M.O. Barra, L.B. Jacques, R. L. Oréface, J.R.G. Carneiro, *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2017-2023.
- [38] K. Schwetlick et al., *Organikum* **1975**.
- [39] M. Feyen, C. Weidenthaler, F. Schüth, A.H. Lu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2955-2961.
- [40] D.M. Tigelaar, A.E. Palker, R.He, D.A.Scheiman, T.Petek, R. Savinell, M. Yoonessi, *J. Membr. Sci.* **2011**, *369*, 455-465.
- [41] W.A. Schatzwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries* **2003**.