

Copolymerelektrolyte und plastisch-kristalline Elektrolyte für Lithium-Ionen-Festkörper- Akkumulatoren

An den Fachbereich II Chemie/Biologie
Der Universität Bremen

Zur Erlangung der Doktorwürde (Dr.rer.nat.)

Eine Dissertation

von

Vanessa van Laack

Gutachter: 1. Prof. Dr. Andreas Hartwig (Fraunhofer IFAM/Universität Bremen)
2. Prof. Dr. Michael Wark (Universität Oldenburg)

Termine: Abgabe 14.08.2023
Disputation: 15.09.2023

Danksagung

Insbesondere danke ich Prof. Dr. Andreas Hartwig, der mir die Promotion ermöglichte und mich durch seinen fachlichen Rat und seinen Zuspruch in meiner Forschungsarbeit bestärkte und unterstützte.

Prof. Dr. Michael Wark gebührt Dank für die Unterstützung meiner Promotion durch die Vernetzung mit seiner Arbeitsgruppe und seine Bereitschaft zum Zweitgutachter meiner Dissertation.

Ich bedanke mich bei Dr. Katharina Koschek für die wissenschaftliche Zusammenarbeit in ihrer Forschungsabteilung und für ihre geduldige Betreuung sowie engagierte Förderung während meiner Promotionszeit. Dr. Ing. Frederieke Langer danke ich für die kooperative Zusammenarbeit und für die Korrekturlesung meiner Dissertation. Dr. Laura Boskamp möchte ich für die fachliche Unterstützung und für die Korrekturen meiner Dissertation danken. Dr. Patrick Bottke und Julia Möller von der Universität Oldenburg möchte ich danken für die gemeinsame Erforschung der plastisch-kristallinen Elektrolyte mittels ^7Li -Festkörper-NMR.

Ein großes Dankeschön an meinen IFAM-Kolleginnen Iris Gottschalk und Kerstin Flothmeier für die Durchführung von DSC, TGA und Rheologie-Experimenten. Zaneta Wawrzynczak für die Unterstützung im Syntheselabor und an der Glovebox. Hans Hannes Doeblen für die Mitarbeit bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der plastisch-kristallinen Elektrolyte im Rahmen seines Forschungspraktikums. Meinen Doktoranden-Buddies Thorben Haubold und Niklas Neumann für den wissenschaftlichen bis philosophischen Austausch und die gute Zeit. Dr. Ing. Michael Gockeln für die tolle Zusammenarbeit und seine Hilfe an den Gloveboxen und Analysegeräten. Großes Dankeschön an das gesamte Fraunhofer IFAM in Bremen mit all seinen freundlichen Mitarbeitenden, die ich ins Herz geschlossen habe. Insbesondere zu nennen: die Forschungsabteilungen „Polymere Werkstoffe und Bauweisen“, „Klebstoffe und Polymerchemie“ und „Elektrische Energiespeicher“. Meine Mitbewohnerinnen in dieser Zeit: Yvonne Tholen und Lea Hartkens für eure Unterstützung und die vielen unglaublich schönen Momente.

Still standing: Ihr schenkt mir Kraft und Liebe und ohne euch gäb's mich so nicht:

Charity Collin und Nigel Joel Sheppard und meine Eltern.

Publikationen im Rahmen der Promotion

Publikation 1 V. van Laack, F. Langer, A. Hartwig, K. Koschek; "*Succinonitrile-polymer composite electrolytes for Li-ion solid state batteries - The influence of polymer additive on thermo-mechanical and electrochemical properties*", ACS Omega 2023 8 (10), 9058-9066

Angaben zum Eigenanteil:

Experimentelles (Konzept und Design) *Experimental concept and design*: ca. 90 %

Erfassung/Beschaffung experimenteller Daten *Aquisition of (experimental) data*: ca. 80 %

Datenanalyse und Interpretation *Data analysis and interpretation*: ca. 90 %

Erstellung von Abbildungen und Tabellen *Preparation of Figures and Tables*: 100 %

Ausarbeitung des Manuskripts *Drafting of the manuscript*: ca. 90 %

Für folgende Publikationen wurden von mir erarbeitete Ergebnisse veröffentlicht:

Publikation Z1 C. Coeler, V. van Laack, F. Langer, A. Potthoff, S. Höhn, S. Reuber, K. Koschek, M. Wolter; "*Infiltrated and isostatic laminated NCM and LTO electrodes with plastic crystal electrolyte based on succinonitrile for lithium-ion solid state batteries*", Batteries 2021 7 (1), 11

Angaben zum Eigenanteil (Erstautor ist Herr Coeler):

Experimentelles (Konzept und Design) *Experimental concept and design*: ca. 5 %

Erfassung/Beschaffung experimenteller Daten *Aquisition of (experimental) data*: ca. 5 %

Datenanalyse und Interpretation *Data analysis and interpretation*: ca. 10 %

Erstellung von Abbildungen und Tabellen *Preparation of Figures and Tables*: ca. 2 % (Es wurden Messdaten und Origin-Arbeitsdokumente zur Verfügung gestellt)

Ausarbeitung des Manuskripts *Drafting of the manuscript*: ca. 25 %

Publikation Z2 J. Möller, V. van Laack, K. Koschek, P. Bottke, M. Wark; "*Solid-State NMR Revealing Impact of Polymer Additives on Li-Ion Motions in Plastic-Crystalline Succinonitrile Electrolytes*", The Journal of Physical Chemistry C 2023 127 (3), 1454-1472

Angaben zum Eigenanteil (Erstautorin ist Frau Möller):

Experimentelles (Konzept und Design) *Experimental concept and design*: ca. 5 %

Erfassung/Beschaffung experimenteller Daten *Aquisition of (experimental) data*: ca. 5 %

Datenanalyse und Interpretation *Data analysis and interpretation*: ca. 5 %

Erstellung von Abbildungen und Tabellen *Preparation of Figures and Tables*: ca. 2 % (Es wurden Messdaten und Origin Arbeitsdokumente zur Verfügung gestellt)

Ausarbeitung des Manuskripts *Drafting of the manuscript*: ca. 10 %

Die in den Publikationen Z1 und Z2 veröffentlichten Ergebnisse sind nicht Gegenstand der vorliegenden Dissertationsschrift mit Ausnahme von Abbildung 43 (Kapitel 4.2.1). Diese wurde in abgewandelter Form in *Möller et al.* veröffentlicht.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	3
2.1 Lithium-Ionen-Akkumulatoren: Aufbau und Funktionsweise	3
2.2 Festkörperelektrolyte für Lithium-Ionen-Akkus	10
2.2.1 Polymerelektrolyte	13
2.2.2 Succinonitril	23
3. Teil I: Synthese und Charakterisierung von Copolymerelektrolyten	29
3.1 Motivation und Konzept (Teil I)	29
3.2 Ergebnisse und Diskussion (Teil I)	31
3.2.1 Reaktionsbestätigung und Strukturaufklärung	31
3.2.2 Thermo-mechanische Charakterisierung	40
3.2.3 Elektrochemische Charakterisierung	52
3.3 Zusammenfassung (Teil I)	60
3.4 Ausblick (Teil I)	64
4. Teil II: Einfluss von Thermoplasten auf das Eigenschaftsprofil eines Succinonitril-basierten Elektrolyten	66
4.1 Motivation und Konzept (Teil II)	66
4.2 Ergebnisse und Diskussion (Teil II)	68
4.2.1 Strukturaufklärung	70
4.2.2 Thermo-mechanische Charakterisierung	81
4.2.3 Elektrochemische Charakterisierung	103
4.3 Zusammenfassung (Teil II)	108
4.4 Ausblick (Teil II)	111
5. Vergleich der Elektrolytsysteme	112
6. Experimentelles	114
6.1 Materialien	114

6.2	Jeffamin-PEMA-Copolymere	115
6.2.1	Syntheseschritt 1: Pfropf-PEMA	115
6.2.2	Syntheseschritt 2: Teilvernetzung der Pfropf-PEMA	117
6.2.3	Gewinnung von Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten	119
6.3	Plastisch-kristalline Elektrolyte	121
6.3.1	Herstellung von plastisch-kristallinen Elektrolyten	121
6.3.2	Probenpräparation für die elektrochemische Charakterisierung	122
6.4	Charakterisierungsmethoden	123
6.4.1	Strukturaufklärung	123
6.4.2	Nasschemische Charakterisierungen	125
6.4.3	Thermo-mechanische Charakterisierungen	127
6.4.4	Elektrochemische Charakterisierungen	132
7.	Literatur	137
8.	Bildverzeichnis	144
9.	Anhang	145
9.1	Jeffamin-PEMA-Copolymere	145
9.2	Plastisch-kristalline Elektrolyte	147

Abkürzungsverzeichnis

Akku	Akkumulator
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
C=O	Carbonylgruppe
C≡N	Nitrilgruppe
C-N	Amidgruppe
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
E_{ox}	Oxidative Stabilitätsgrenze (elektrochemisch)
E_{stabil}	Elektrochemisches Stabilitätsfenster
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
IR	Infrarot
LCO	Lithiumkobaltoxid
LFP	Lithiumeisenphosphat
Li-Akku	Lithium-Ionen-Akkumulator
LiTFSI	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid
LiX	Lithiumsalz
LSV	Linear Sweep Voltametrie
MAH	Maleinsäureanhydrid (-Gruppe)
NMC	Nickel-Mangan-Kobalt-Oxide
O	Sauerstoff/Ethergruppe
PAN	Polyacrylnitril
PEC	Poly(ethylenecarbonat)
PEMA	Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PKE	Plastisch-kristalliner Elektrolyt
PKE+Polymer	Plastisch-kristalliner Elektrolyt mit Polymeradditiv
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
SN	Succinonitril
T_{G}	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermo-gravimetrische Analyse

1. Einleitung

Um Zukunftstechnologien weiterzuentwickeln, braucht es effiziente und nachhaltige Energie-Speichersysteme [1–5]. Die Grundidee, Energie zu speichern um sie später zum Antrieb unterschiedlichster Geräte zu nutzen, gibt es seit Jahrhunderten. Daher existieren bereits zahlreiche Speichersysteme aus verschiedensten Materialien mit unterschiedlichen Funktions- und Bauweisen [1,4,6]. Elektrochemische Speichersysteme wie Batterien und Akkumulatoren sind dabei wohl die bekanntesten Energiequellen für verschiedene alltägliche Elektrogeräte.

Wieder aufladbare Speichersysteme, sogenannte Akkumulatoren (Akkus), finden sich in mobilen elektrischen Kleingeräten, wie dem Smartphone, dem Laptop oder in elektrischen Zahnbürsten bis hin zum Kraftfahrzeug oder Zug. Insbesondere im Mobilitätssektor werden und sollen Akkus zunehmend als Antriebs-Energiequelle eingesetzt werden.[4,6] Die Ansprüche an die nächste Akku-



Abbildung 1: Fotografie elektrischer Kleingeräte mit Li-Akku

Generation sind daher sehr vielfältig. Für den Mobilitätsbereich finden sich insbesondere Herausforderungen im Bereich der Energiedichte, der mechanischen Stabilität und Flexibilität, sowie der Ladezeiten und Betriebssicherheit. Aber auch ökonomische Aspekte sind wichtige Kriterien um beispielsweise E-Autos konkurrenzfähig zu gestalten.[1,7,8] Moderne Akkus basieren auf der Lithium-Ionen-Technologie (Li-Akkus), in der Lithium als Kernelement die Materialauswahl und das resultierende Eigenschaftsprofil definiert.[9]

Li-Akkus bieten bereits mit dem heutigen Stand der Technik hohe Energiedichten von bis zu 260 Wh/kg und können für Geräte mit Betriebsspannungen von bis zu ~3,7 V eingesetzt werden.[4,9] Neben einer anwendungsrelevanten, elektrochemischen Performance, stehen sicherheitstechnische und ökologische Herausforderungen im Fokus heutiger Li-Akkus. Ökologische Ziele können dabei beispielsweise durch ein nachhaltigeres Materialdesign erreicht werden (biobasierte/-inspirierte Materialien, Recyclingfähigkeit).[10] Optimierte Materialien ermöglichen ferner den Zugang zu weiterentwickelten Fertigungs- und

Baukonzepten, was sowohl die Materialeffizienz erhöhen kann als auch ökonomische Vorteile mit sich bringt.

Die vorliegende Forschungsarbeit setzt bei der Ionen-leitenden Komponente des Li-Akkus an, dem Elektrolyten. Dieser beeinflusst beispielsweise die ionische Leitfähigkeit aber auch wichtige Eigenschaften des Li-Akkus wie die Ladezeit, die Kapazität und die Lebensdauer. Außerdem ist die Auswahl der Fertigungsrouten und Bauweise abhängig von dem mechanischen Eigenschaftsprofil des Elektrolyten.^[5,11–14] Besonders mit Blick auf das Anspruchsprofil an die nächste Generation Li-Akkus, den Festkörper-Li-Akkus, standen organische Festkörperelektrolyte im Fokus dieser Arbeit.

Am Beispiel von zwei unterschiedlichen organischen Elektrolytsystemen sollten verschiedene Einflussfaktoren auf das resultierende Eigenschaftsprofil untersucht werden. Dabei wurden - theoretisch als auch experimentell - Hypothesen bezüglich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen verfolgt.

Das erste entwickelte und untersuchte Elektrolytsystem ist ein Polymerelektrolyt, bestehend aus einer Copolymer-Matrix und einem darin dissoziierten Lithiumsalz (LiX-Salz). Einflüsse der molekularen Struktur des Polymers, wie z.B. der Vernetzungsgrad, auf thermo-mechanische und elektrochemische Eigenschaften wurden untersucht.

Das zweite untersuchte Elektrolytsystem ist ein sogenannter plastisch-kristalliner-Elektrolyt (PKE), bestehend aus dem plastischen Kristall Succinonitril, einem LiX-Salz und einem Polymeradditiv. Bei diesem Elektrolytsystem wurde der Einfluss des Polymeradditivs auf die thermo-mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften des PKE untersucht.

2. Stand der Technik

Im ersten Teil (Kapitel 2.1) werden die Grundlagen der elektrochemischen Funktionseinheit eines Li-Akkus und konventionelle Funktionsmaterialien vorgestellt. Es werden Unterschiede zwischen den eingesetzten Materialien erläutert und ihre Korrelation zu wichtigen Kennwerten des Akkus dargelegt. Außerdem werden Vorteile und Herausforderungen der unterschiedlichen Materialkompositionen angesprochen.

Im zweiten Teil (Kapitel 2.2) wird näher auf die Materialien zur Herstellung eines Li-Festkörper-Akkus eingegangen, wobei insbesondere organische Festkörperelektrolyte im Fokus stehen. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymerelektrolyten und dem plastischen Kristall Succinonitril werden in Unterkapiteln vorgestellt und beschrieben.

2.1 Lithium-Ionen-Akkumulatoren: Aufbau und Funktionsweise

Ein Lithium-Ionen-Akkumulator (Li-Akku) besteht aus mehreren einzelnen Funktionseinheiten, den galvanischen Zellen, die elektrisch zusammengeschaltet werden. Die galvanische Zelle ist die zugrundeliegende Funktionseinheit aller bisher bekannten elektrochemischen Speichersysteme. Abhängig des Funktionsprinzips kann zwischen primären, sekundären und tertiären Zellen unterschieden werden.^[15] Primäre Zellen können einmal entladen werden und darauf basierende Speichersysteme werden als Batterie bezeichnet. Sekundäre Zellen können mehrfach entladen und geladen werden. Das daraus resultierende Speichersystem wird als Akkumulator, oder Akku bezeichnet. Tertiäre Zellen sind sogenannte Brennstoffzellen. Das Funktionsprinzip einer galvanischen Zelle basiert auf der reversiblen Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie durch Redoxreaktionen. Durch Ionenfluss entsteht ein geschlossener Stromkreis, was ein definierendes Funktionsmerkmal der galvanischen Zelle darstellt.^[16,17]

Der Aufbau einer galvanischen Zelle besteht aus zwei räumlich getrennten Elektroden und einem dazwischen befindlichen Elektrolytsystem (Abbildung 2). Bei Verwendung eines flüssigen Elektrolytsystems wird zudem ein **Separator** eingesetzt um einen elektrischen Kurzschluss durch Elektrodenkontakt zu vermeiden.^[18] Konventionelle Separatoren bestehen aus einer porösen Polymermembran, basierend auf Polypropylen oder Polyethylen ^[19,20]. Beim Einsatz von Festkörperelektrolyten kann von einem „funktionalisierten Separator“ gesprochen werden, wodurch die Materialaufwand in diesen Systemen – gegenüber flüssigen Elektrolytsystemen – verringert wird.

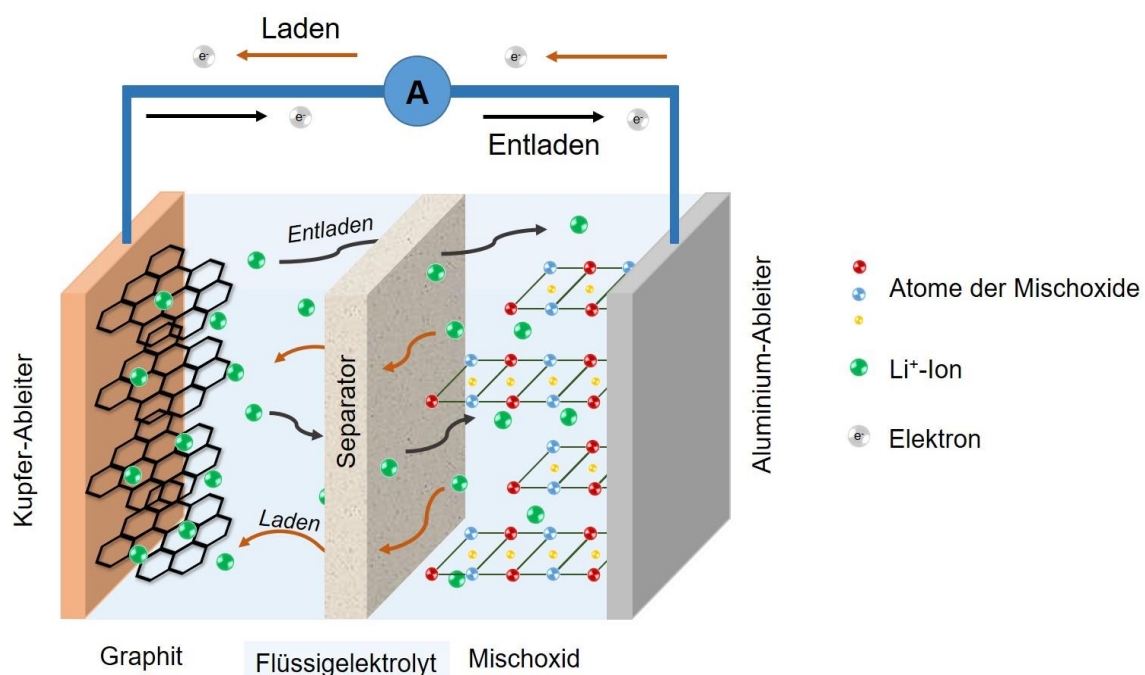


Abbildung 2; Schematische Darstellung einer galvanischen Zelle eines Li-Akkus mit Flüssigelektrolyt, Separator und Elektroden (Graphit-Anode, Mischoxid-Kathode) auf Ableiterfolien (Kupfer oder Aluminium) mit Ionen- bzw. Elektronenfluss beim Lade- und Entladevorgang. [selbst erstellt]

Das **Elektrolytsystem** einer Li-Akkuzelle besteht aus einer Ionen-leitenden Matrix und einem Lithiumsalz (LiX-Salz) als Ladungsträger ^[18,21]. Als Matrix kommen sowohl organische als auch anorganische Materialien mit unterschiedlichsten Eigenschaftsprofilen zum Einsatz ^[11]. In konventionellen Li-Akkus werden beispielsweise organische Lösemittel wie Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC) oder Dimethylcarbonat (DMC) verwendet. Aktuelle Forschungsansätze beschäftigen sich zunehmend mit festen Elektrolytsystemen wie beispielsweise Oxiden, Sulfiden oder Polymeren, welche in Kapitel 2.2 näher beschrieben

werden.^[5,11–13,22] Verwendete LiX-Salze unterscheiden sich in der molekularen Struktur des Gegenions X^- und können wie in Abbildung 3 unterteilt werden.

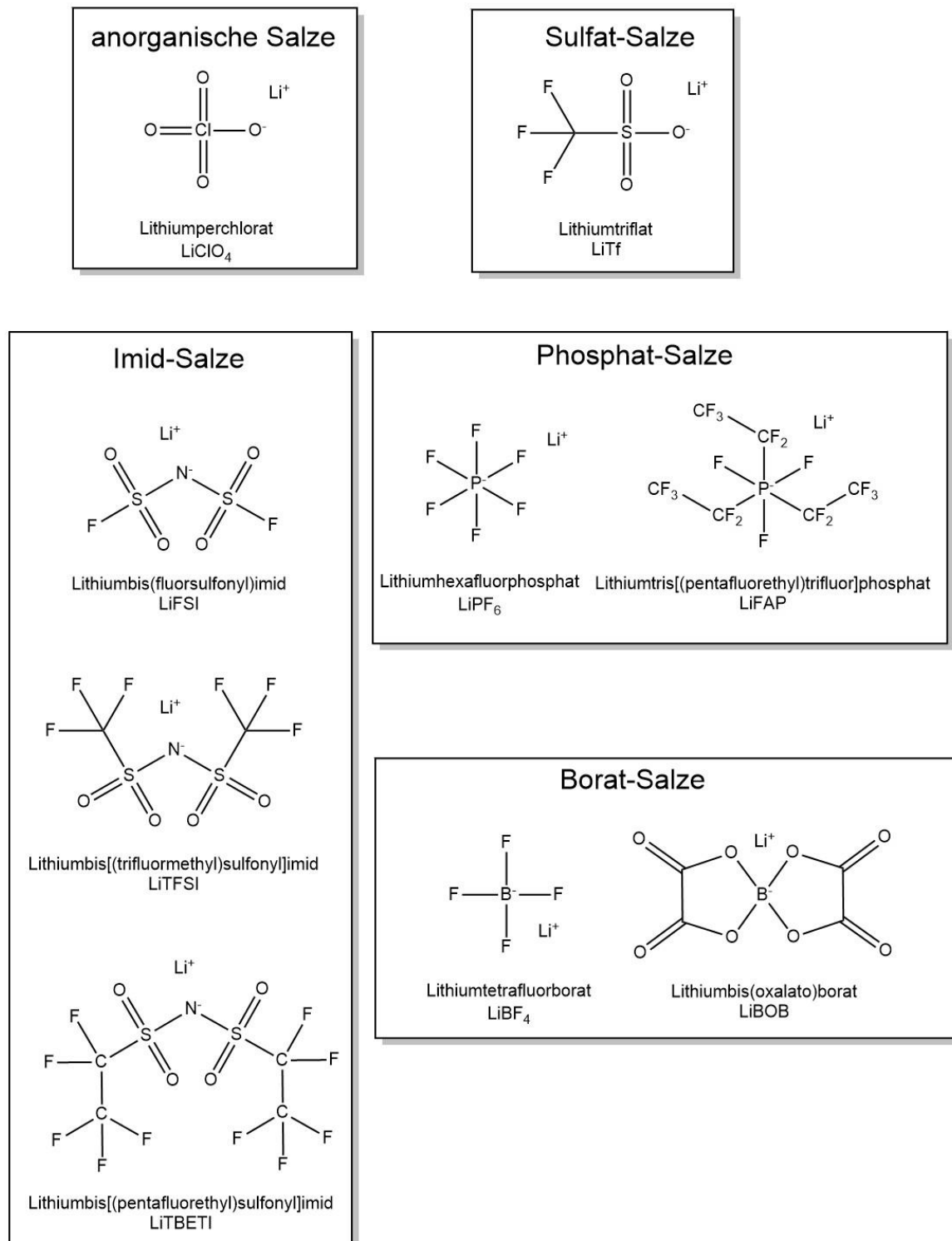


Abbildung 3: Darstellung der molekularen Struktur von prominenten LiX-Salzen mit Unterteilung nach der molekularen Struktur des Gegenions X^- . [selbst erstellt]

Die Natur der Elektrolytmatrix, als auch des gewählten LiX-Salz, definiert wichtige Elektrolyteigenschaften wie die ionische Leitfähigkeit, die elektrochemische sowie

die thermische Stabilität oder die Hydrolyse-Sensitivität. Die ionische Leitfähigkeit korreliert wiederum z.B. mit der resultierenden Ladezeit des Li-Akkus.^[5,11,13,23,24]

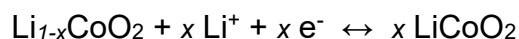
Der funktionsgebende, elektrochemische Energie-Transfer einer galvanischen Zelle entsteht durch Interaktion oder Reaktion der Li⁺-Ionen mit den Aktivmaterialien der **Elektroden** (Anode und Kathode). Abhängig des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus werden Aktivmaterialien in Legierungs-, Umwandlungs- und Interkalationsmaterialien eingeteilt.^[25,26]

Als Aktivmaterialien auf Anodenseite werden Graphite, metallisches Lithium, Lithium-Titanate, Silizium-basierte Materialien, Zinn-basierte Legierungen oder Kohlenstoffverbindungen eingesetzt ^[18,21,23]. Oft verwendete Kathodenmaterialien sind beispielsweise Lithiumkobaltoxid (LCO), Lithiummangan, Lithium- oder Eisenphosphate (LFP) oder Metallmischoxide wie Nickel-Mangan-Kobalt-Oxide (NMC) ^[23,27]. Die Aktivmaterialien werden auf unterschiedliche elektrische Ableiter aufgebracht, welche elektrisch miteinander verbrückt sind (Abbildung 2). Konventionell, wird für Anodenmaterialien eine Kupfer-Ableiterfolie verwendet und für Kathodenmaterialien wird eine Aluminium-Ableiterfolie eingesetzt.

Am Beispiel der Interkalations-Elektroden Graphit (C₆) und LCO werden im Folgenden die ablaufenden Reaktionen beim Entladevorgang beschrieben ^[4]: Im geladenen Zustand der Zelle sind Li⁺-Ionen in die Struktur des Graphits (Anode) und im Elektrolytssystem eingelagert. Wenn ein externer Stromverbraucher angeschlossen wird (Entladen), werden Elektronen an der Anode abgegriffen. Durch die entstehende Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode werden die Li⁺-Ionen beim Entladen aus der Graphitstruktur gezogen und bewegen sich durch die Elektrolytmatrix zur Kathode.



An der Kathode werden Li⁺-Ionen in die Struktur des Mischoxids LCO eingelagert, bis ein Spannungsausgleich erreicht ist.



Beim Ladenvorgang wird der Prozess umgekehrt (Abbildung 2).

Die theoretische **Speicherkapazität** der Aktivmaterialien, also in welchem Maße sie Li⁺-Ionen einlagern können, ist ein wichtiger Materialkennwert einer Zelle bzw. eines Akkus und wird durch folgende Materialeigenschaften definiert:

- Neigung den Valenzzustand zu ändern
- Raumverfügbarkeit in der Struktur zur Einlagerung von Li⁺-Ionen
- Reversibilität der Li⁺-Einlagerung

Im Allgemeinen ist die Speicherkapazität der Kathodenmaterialien geringer als von den Anodenmaterialien, wodurch sie - diesbezüglich - einen limitierenden Faktor darstellen.

Die praktische **Gesamtkapazität** [Ah] einer Zelle oder eines Li-Akkus wird - neben den Aktivmaterialien - durch den Entladestrom, die Betriebsspannung und die Temperatur beeinflusst ^[18]. Über das Produkt aus Kapazität und Spannung (Entladespannung [V]) wird die theoretisch speicherbare Energie [Wh] einer Zelle berechnet. Bezogen auf die Gesamtmasse bzw. das Volumen der Zelle, ergibt sich die **spezifische Energie** (Wh/g) oder volumetrische **Energiedichte** (Wh/L).^[18] Abhängig der Materialkomposition der Li-Akkuzelle werden - mit dem aktuellen Stand der Technik - theoretische Zellkapazitäten von bis zu 3600 mAh/g möglich ^[14,28]. Daraus berechnete spezifische Energien dieser Li-Akkus, aus unterschiedlichsten Materialkombinationen, erreichen 70 – 260 Wh/kg ^[4].

Insbesondere die Erhöhung der Energiedichte von Li-Akkus steht im Fokus zahlreicher Forschungsansätze um konventionell genutzte Antriebssysteme, wie z.B. Verbrennungsmotoren (~1000 Wh/kg) zu substituieren ^[28]. Um dies zu erreichen, ist die Verwendung von Lithiummetall als Anodenmaterial ein vielversprechender Ansatz. Durch das geringe Standardpotential von Lithium ($E = -3,05 \text{ V vs. H}_2\text{-Elektrode}$) entsteht eine hohe Potentialdifferenz zu den Kathodenmaterialien, wodurch die Spannungsdifferenz (Entladestrom) innerhalb der Zelle erhöht wird. Die Verwendung von Lithiummetall bedeutet jedoch auch eine notwendige Weiterentwicklung des Elektrolytsystems.

Konventionelle Flüssigelektrolyte zeigen oft keine ausreichende **elektrochemische Stabilität** (thermodynamisch) im resultierenden Spannungsbereich beim Einsatz von Lithiummetall. Dadurch werden irreversible Abbaureaktionen des flüssigen Elektrolytsystems hervorgerufen. Ein

Funktionsversagen und Sicherheitsrisiken resultieren, was die Lebensdauer des Akkus drastisch herabsetzt. Um die Ursachen für solche Abbaureaktionen nachzuvollziehen, werden elektrochemische Grundprinzipien einer thermodynamisch-stabilen Zelle herangezogen ^[29]. So ist es beispielweise wichtig, dass die elektrochemischen Potentiale der Elektroden innerhalb des thermodynamischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegen (E_{stabil} , Abbildung 4).

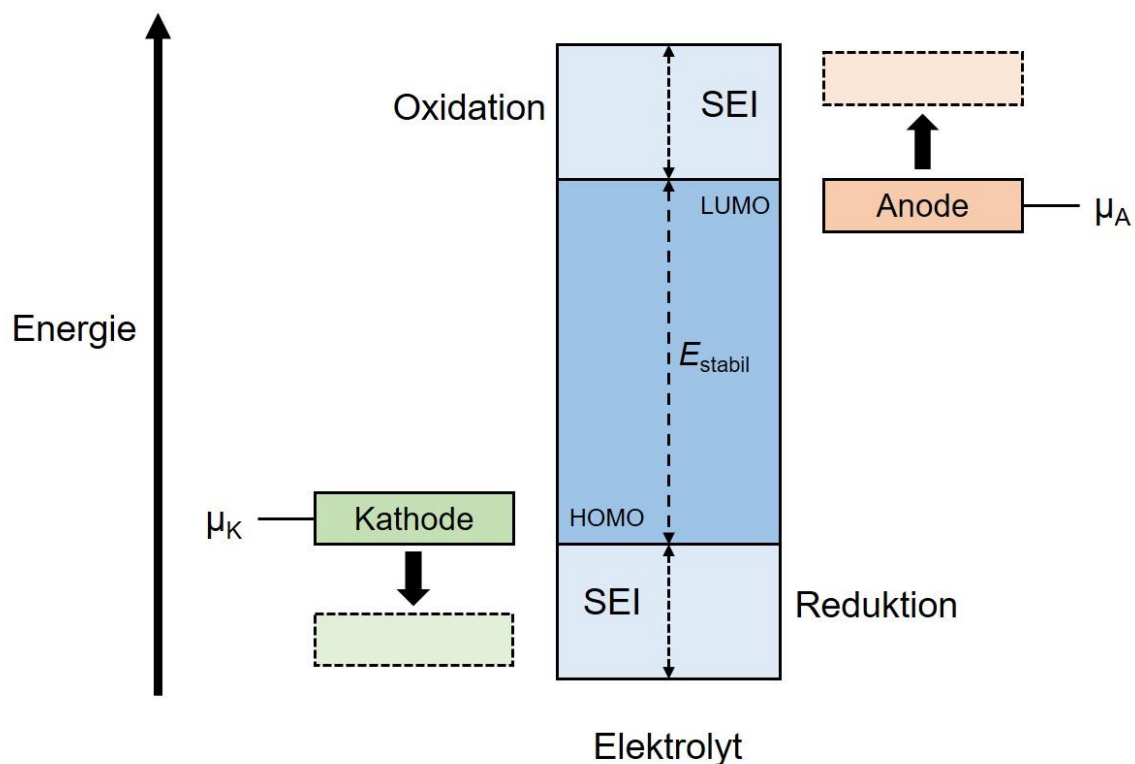


Abbildung 4: Schematische Darstellung der relativen Energien des thermodynamischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten E_{stabil} und der Elektrodenpotentiale (elektrochemisch: μ_K für Kathode, μ_A für Anode) zur Visualisierung des Grundprinzips einer thermodynamisch-stabilen Zelle. Im Betrieb werden die Elektrodenpotentiale angehoben (Anode) oder gesenkt (Kathode), was die Stabilitätsgrenzen des Elektrolyten überschreitet und Abbaureaktionen initiiert werden und sich „solid electrolyte interfaces“ (SEI) auf den Elektroden bilden. Angelehnt an [4,29]

Die Elektrodenpotentiale (μ_A , μ_K , Abbildung 4) sind thermodynamische Zustandsgrößen, welche sich aus der Fermi-Energie der jeweiligen Aktivmaterialien bestimmen lassen ^[25]. Das thermodynamische Stabilitätsfenster des Elektrolyten ergibt sich aus der Energieseparation bzw. Energiedifferenz zwischen dem höchst-besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrig-besetzten Molekülorbital (LUMO) (Abbildung 4). Während des Betriebs wird, durch die angelegte Lade- oder Entladespannung, das Elektrodenpotential angehoben

(Anode, Laden) oder gesenkt (Kathode, Entladen) ^[29]. Dadurch werden die elektrochemischen Stabilitätsgrenzen des Elektrolyten überschritten und reduktive (Anode) oder oxidative (Kathode) Abbaureaktionen werden initiiert. Die resultierenden Abbauprodukte lagern sich auf den Aktivmaterialien ab und bilden „**solid electrolyte interfaces (SEI)**“. Die chemische Zusammensetzung und die morphologische Struktur der SEI ist abhängig von dem Elektrolytsystem, der Art und den Oberflächeneigenschaften des Elektrodenmaterials sowie den gewählten Betriebsparametern (Spannung, Strom, Temperatur, etc.).^[21,22,30,31] In der Literatur werden dazu unterschiedliche Reaktionsmechanismen der SEI-Bildung postuliert ^[26,32]. Beim Einsatz von Lithiummetall kann zudem, durch die Abscheidung von Lithium an der Anodenoberfläche, ein sogenanntes Li-Dendritenwachstum beobachtet werden. Mit fortlaufendem Betrieb wachsen diese Dendriten weiter an, wodurch es folglich zu Kurzschlüssen und Funktionsversagen kommt.^[5] Durch den stetigen Verbrauch von Li⁺-Ionen kann bei diesen Degradationsreaktionen eine fortschreitende Kapazitätsabnahme der Zelle beobachtet werden. Weitere Alterungsmechanismen werden z.B. durch mechanische Prozesse in den Aktivmaterialien hervorgerufen. Durch die Einlagerung von Li⁺-Ionen in die Struktur der Aktivmaterialien können mechanische Spannungen entstehen, die zu Rissbildungen in den Materialpartikeln führen. Außerdem können die wiederholten Volumenänderungen des Aktivmaterials elektrische Leitpfade zwischen einzelnen Partikeln beeinflussen oder entkoppeln. Bei beiden Alterungsmechanismen wird damit die elektrische Anbindung zu dem Ableitermetall unterbrochen, was in einem Funktionsversagen der Zelle (des Li-Akkus) resultiert. ^[15,18]

Um die aktuellen Ansprüchen und Herausforderungen für moderne Akkus zu erfüllen, beschäftigen sich zahlreiche Forschungsarbeiten mit der Optimierung der einzelnen Zellkomponenten ^[14,15,29,33,34].

2.2 Festkörperelektrolyte für Lithium-Ionen-Akkus

In den letzten 30 Jahren gewannen Li-Festkörper-Akkus immer mehr an wissenschaftlichem und kommerziellem Interesse ^[18]. Im Fokus stehen dabei die Erhöhung der Energiedichte und Kapazität, sowie eine Verbesserung der Sicherheit, Lebensdauer und Materialeffizienz des Akkus. Für Li-Akkus bedeutet dies unter anderem den möglichen Einsatz von Lithiummetall-Anodenmaterial.^[5] Durch Lithiummetall wird eine höhere Energiedichte als auch Kapazität erreicht. In manchen Berichten wird eine Steigerung der Energiedichte um 40 % (380 Wh/g) im Vergleich zu konventionellen Li-Akkus (270 Wh/g) dokumentiert ^[35,36].

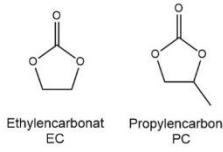
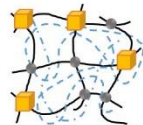
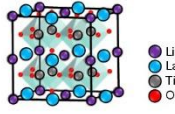
	 Flüssige Elektrolyte	 Polymerelektrolyte	 Anorganische Elektrolyte
Vorteile	Ion. Leitfähigkeit ($\sim 10^{-2}$ S/cm) Penetration in Elektrodenmaterial Materialverfügbarkeit	Anbindung ans Elektrodenmaterial Zugängliche Verarbeitung vielfältiges Molekulardesign Flexibilität	Ion. Leitfähigkeit ($\leq 10^{-2}$ S/cm) Temperaturbeständig Transferzahl Elektrochemische Stabilität
Nachteile	Sicherheitsrisiken Aufwendige Verarbeitung Elektrochemische Stabilität Auslaufgefahr/Emission	Ion. Leitfähigkeit ($\leq 10^{-6}$ S/cm) Mechanische Stabilität Transferzahl Elektrochemische Stabilität	Anbindung ans Elektrodenmaterial Spröde Kosten-/energieaufwendig Toxikologisch bedenklich Hydrolyse-Sensitivität

Abbildung 5: Schematischer Vergleich der unterschiedlichen Elektrolytsysteme (Flüssig, Polymer und anorganisch) für Li-Akkus mit Vor- und Nachteilen; Polymerstruktur angelehnt an [12], Struktur anorganische Elektrolyt angelehnt an [5]

Die Anwendung von Festkörperelektrolyten in Kombination mit der Li-Ionen Technologie ist seit den 70er Jahren dokumentiert. Historisch werden Festkörperelektrolyte bereits seit Beginn des 20ten Jahrhunderts erforscht.^[5,13,37] Grundsätzlich können Festkörperelektrolyte für Li-Akkus sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein. Es findet sich ein breites Spektrum an molekularer und morphologischer Vielfalt mit entsprechenden anwendungsorientierten Vor- und Nachteilen (Abbildung 5). Durch den Einsatz von Festkörperelektrolyten sollen insbesondere Sicherheitsaspekte wie ein Auslaufen oder Entflammbarkeit – wie bei Flüssigelektrolyten – verbessert werden ^[5,11,13,38]. Ferner zeigen einige der untersuchten anorganischen Festkörperelektrolyte ein breites elektrochemisches Stabilitätsfenster und hohe ionische Leitfähigkeiten, die mit flüssigen

Elektrolytsystemen vergleichbar sind. Da Flüssigelektrolyte die Bauweise und Fertigung von Akkus stark limitieren, eröffnen Festkörperelektrolyte hier den Zugang zu weitaus ökonomischeren Fertigungsrouten. Insbesondere Polymerelektrolyte zeigen ein hohes Potential für verschiedenste konventionelle Verarbeitungsmethoden (z.B. Extrusion, Folienziehen). Darüber hinaus können die Materialeffizienz und die Energiedichte durch neue Zelldesigns, wie beispielsweise das „Stacking“ mit bipolaren Ableiterfolien ^[39,40], erhöht werden. Außerdem besteht die Möglichkeit für ein deutlich ökologischeres Elektrolyt-Design, indem weniger toxische Substanzen oder „grüne Elektrolyte“ (z.B. biobasierte Polymerelektrolyte) eingesetzt werden. Mit einer optimierten Materialkomposition können Li-Festkörper-Akkus bereits heute - mit dem aktuellen Stand der Technik - eine Lebensdauer von ~10.000 Zyklen erreichen ^[5,41].

Als anorganische Elektrolyte werden hauptsächlich Oxide mit Perowskit- ($\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$) oder Granatstruktur ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) ^[37] und Sulfide ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) eingesetzt ^[5,13] (Abbildung 6). Darüber hinaus finden sich zahlreiche Forschungsarbeiten zu Oxiden mit LiSICON- ($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$) oder NaSICON-Struktur ($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$), Li-Hydriden ($\text{Li}_2(\text{NH}_2)_2\text{l}$), Li-Nitriden (LiPON) und Glass- oder Glass-Komposit-Elektrolyte ^[13,42,43].

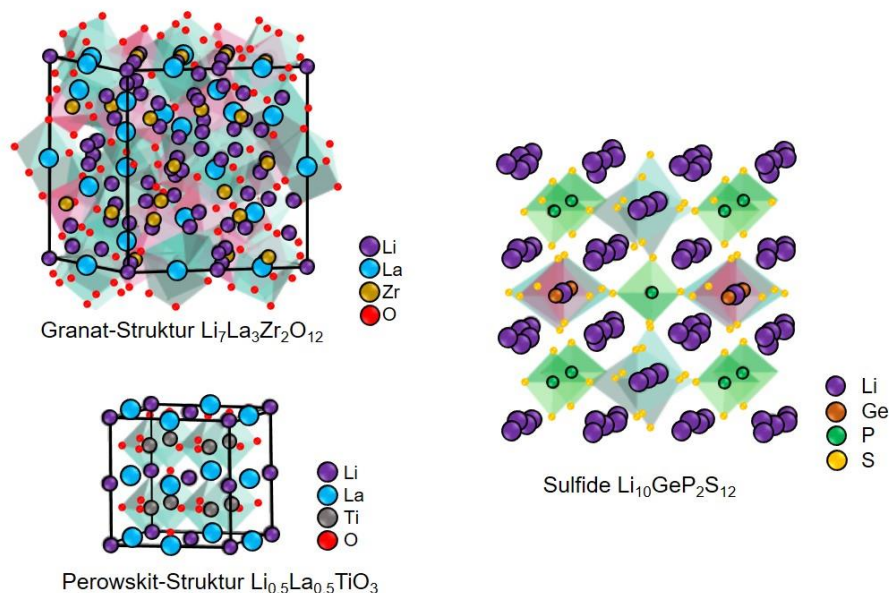


Abbildung 6: Beispiele von Kristallstrukturen anorganischer Festkörperelektrolyte; Oxide: Granat ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) und Perowskit ($\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$) und Sulfid: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Strukturbilder angelehnt an [5].

Viele anorganische Elektrolyte können als sogenannte „Single Ion Conductors“ eingeordnet werden. Dies bedeutet, dass – im Gegensatz zu Flüssigelektrolyten –

hauptsächlich das Li^+ -Ion migriert und das Gegenion X^- immobil ist. Diese Elektrolytsysteme besitzen daher oft eine neutrale Transferzahl ($T_+ \sim 1$). Die Transferzahl T_+ eines Elektrolytsystems wird ausgedrückt als Verhältnis von transportierten Li^+ -Ionen zu X^- -Ionen. In einem idealen System ist $T_+ \sim 1$, wodurch Konzentrationsgradienten vermieden werden.^[21,22,44–46] Dadurch wird die Zelle im Betrieb weniger stark polarisiert, woraus sich eine längere Lebensdauer ergeben kann.^[42,47]

Der Transport von Li^+ -Ionen durch anorganische Elektrolytmatrixen erfolgt u.a. durch Ionensprünge zwischen Gitterplätzen und „Fehlstellen“ im Kristallgitter. Fehlstellen in der Kristallstruktur können durch Schottky- oder Frenkel-Defekte oder durch Fremdstoffe (Verunreinigungen) entstehen. Ein weiterer postulierter Transportweg für Li^+ -Ionen in anorganischen Elektrolytmatrixen stellen

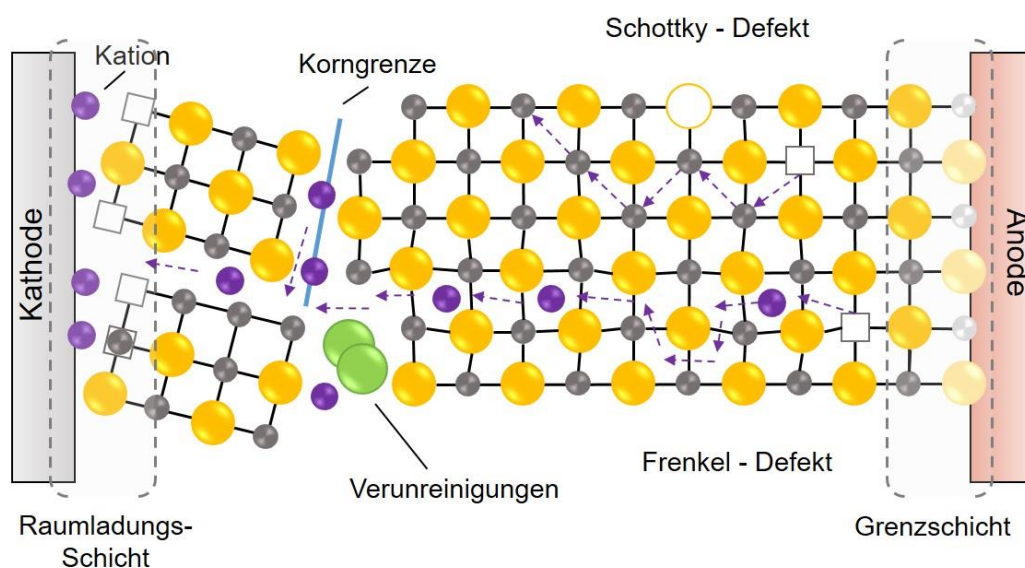


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer galvanischen Zelle mit Kathode, Anode und dazwischen befindlichem anorganischem Elektrolyten zur Visualisierung möglicher Ionen-Migrationspfade. Bild angelehnt an [5].

Korngrenzen dar (Abbildung 7). Definierende Faktoren für den Ionentransport sind dabei die Topologie des Kristallsystems und Koordinierungen innerhalb des Kristallsystems und zu Li^+ -Ionen.^[5] Darüber hinaus können dreidimensionale Überstrukturen (z.B. Tunnelstrukturen) auftreten, wodurch auch Diffusionsmechanismen resultieren können^[5,48].

Anorganische Festkörperelektrolyte überzeugen mit hohen ionischen Leitfähigkeiten von $\sigma \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ bei RT^[43], einem breiten elektrochemischen

Stabilitätsfenster von > 5 V vs. Li/Li⁺ und hoher mechanischer (> 1 MPa für Oxide) als auch thermischer Stabilität (> 100 °C) [5,37].

Insbesondere die Feuchtigkeitssensitivität (Oxide) und ihre kosten- und energieintensive Herstellung sind Herausforderungen für anorganische Festkörperelektrolyte. Zudem sind viele der konventionell eingesetzten anorganischen Elektrolyte toxikologisch bedenklich. Des Weiteren ist die Anbindung zum Aktivmaterial (Anode, Kathode) und dessen Penetration mit Elektrolyt problematisch. Dadurch kann nicht die gesamte Oberfläche des zur Verfügung stehenden Aktivmaterials für den Energietransfer genutzt werden, woraus sich eine geringe Kapazität ergibt. Durch die hohe Sprödigkeit der anorganischen Festkörperelektrolyte können Risse bei Volumenänderungen bei Li⁺-Bewegungen durch die Matrix. Durch diese Risse entstehen elektrische Leitpfade, die zum Zellversagen durch Kurzschluss führen können. [5,13,37,43]

2.2.1 Polymerelektrolyte

Das Grundprinzip von Polymerelektrolyten für Li-Akkus basiert auf der Dissoziation und Komplexbildung von Lithiumsalzen (LiX-Salz) durch polare Gruppen des Polymers [45]. *Wright et al.* postulierten bereits in den frühen 70er Jahren die Komplexbildung von PEO mit unterschiedlichen Alkali Kationen und eine Mobilität der Ionen in dieser Matrix. Polymerelektrolyte, bestehend aus PEO und unterschiedlichsten LiX-Salzen, werden bereits heute in modernen Li-Akkus eingesetzt [49–51]. Aus den aktuellen Ansprüchen an die neue Generation Li-Akkus, lassen sich folgende Anforderungsprofile für Polymerelektrolyte ableiten (Tabelle 1). [5,11–13,22,24]

Tabelle 1: Anforderungsprofil an heutige Polymerelektrolyte für Li-Festkörper-Akkus

Elektrolyteigenschaft	Anspruch
Ion. Leitfähigkeit	$\geq 10^{-4}$ S/cm @ RT
Transferzahl	Neutral ($T_+ \sim 1$)
Elektrochem. Stabilitätsfenster	≥ 4 V vs. Li ⁺ /Li
Thermische Stabilität	> 150 °C
Mechanische Stabilität	≥ 30 MPa

Als potentielle Polymermatrix finden sich in der Literatur - neben PEO - auch andere Polymergruppen/-klassen wie z.B. Polycarbonate, Polynitrile oder Polysiloxane. Die polaren Funktionalitäten der Polymere, wie z.B. Sauerstoff (-O-), Nitril (-CN) oder Carbonyl (-C=O), können in der Hauptkette und in Seitenketten der Polymerstruktur vertreten sein. Auch die Kombination von mehreren unterschiedlichen Funktionalitäten kann z.B. durch Copolymer-Designs umgesetzt werden.^[11,12,22,36]

Ionen-Transportmechanismen in Polymerelektrolyten

In der Literatur finden sich bisher zwei postulierte Migrationsmechanismen für Li^+ -Ionen durch Polymermatrizen ^[5,11–13,22,24,50]. Ein beschriebener Mechanismus korreliert die Li^+ -Mobilität und Migration mit der Kettenbeweglichkeit des Polymers (Abbildung 8). Bei diesem Diffusionsmechanismus, koordinieren die Li^+ -Ionen an die funktionellen Gruppen des Polymers. Die Migration einzelne Li^+ -Ionen, oder auch Ionen-Cluster (Li^+ , X^-), entsteht durch Kettenbewegung des Polymers und Re-Koordinierung des Li^+ -Ions zu polaren Gruppen. Dabei kann sowohl nur ein/e Polymerkette/-abschnitt (Intrachenaar) als auch mehrere Polymerketten (interchenaar) beteiligt sein (Abbildung 8).

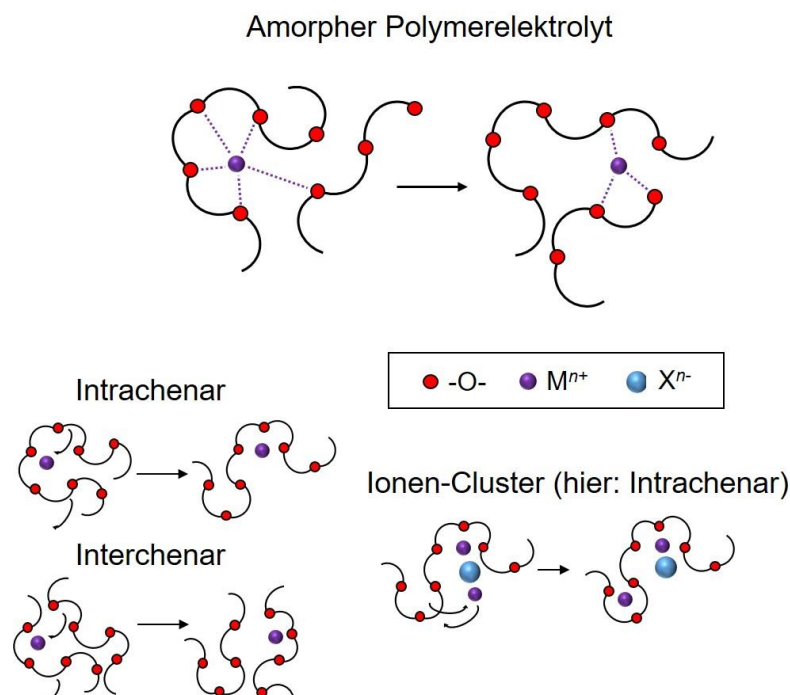


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Li^+ -Transport-/Migrationsmechanismen in einem amorphen Polymerelektrolyten z.B. PEO-LiX. Koordinierung von Li^+ Ionen (M^{n+}) zu Sauerstoffatomen des PEO (O). Intrachenaar: Li^+ -Ionen koordinieren zu Sauerstoffen einer PEO-Kette; Interchenaar: Li^+ -Ionen koordinieren zu Sauerstoffatomen mehrerer PEO-Ketten; Ionen Cluster: Li^+ -Ionen koordinieren zu Sauerstoffatomen des PEO und zu dem entsprechenden Gegenion (X^{n-}). Bilder angelehnt an oben: [5], unten: [22]

Bei diesem Mechanismus ist die resultierende ionische Leitfähigkeit abhängig von der Kettenbeweglichkeit des Polymers. Daher wird unter anderem angenommen, dass amorphe Polymere höhere ionische Leitfähigkeiten aufweisen als kristalline Polymere. Allgemein führt das Einbinden von LiX oder auch die Komplexbildung von LiX mit Polymersegmenten zu Änderungen in der morphologischen Polymerstruktur. So wird beispielsweise der Abstand zwischen den Polymerketten vergrößert und sogenannte „freie Volumina“ können entstehen. Außerdem wird durch die Zugabe von LiX-Salzen zumeist eine Abnahme des T_G des Polymers beobachtet. In Polymer-LiX-Komplexen werden die Kettenbewegungen an die Reorganisation der „Liganden“ (Polymersegmente) um das Li^+ gekoppelt. Ein niedriger T_G des Polymerelektrolyten wird daher als vorteilhaft für die Kettenbewegung/-dynamik und die damit korrelierte ionische Leitfähigkeit bewertet. Eine besonders stark ausgeprägte Komplexstruktur kann jedoch auch eine Erhöhung des T_G und eine mögliche Abnahme der ionischen Leitfähigkeit zur Folge haben.^[11] Allgemein führt eine Erhöhung der LiX-Konzentration zu einer Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit. Ab einer LiX-Konzentration (50-60 Gew.%) liegt ein Polymer-in-Salz-Elektrolyt (Abbildung 10) vor und andere Li^+ -Migrationsmechanismen treten in Kraft. Das Anbringen flexibler Seitenketten unterschiedlichster Funktionalitäten bietet eine weitere Möglichkeit die Polymerstruktur anwendungsorientiert zu modifizieren. Zusätzliche polare Funktionalitäten fördern dabei die LiX-Dissoziation und durch Seitenketten wird zudem das freie Volumen zwischen den Polymerketten vergrößert. Beides kann die Ionenmobilität begünstigen.^[5,12,22] Eine Korrelation der Li^+ -Ionenmigration mit der Polymer-Suprastruktur findet sich in dem von *MacGlashan et al.* postulierten Mechanismus (Abbildung 9).

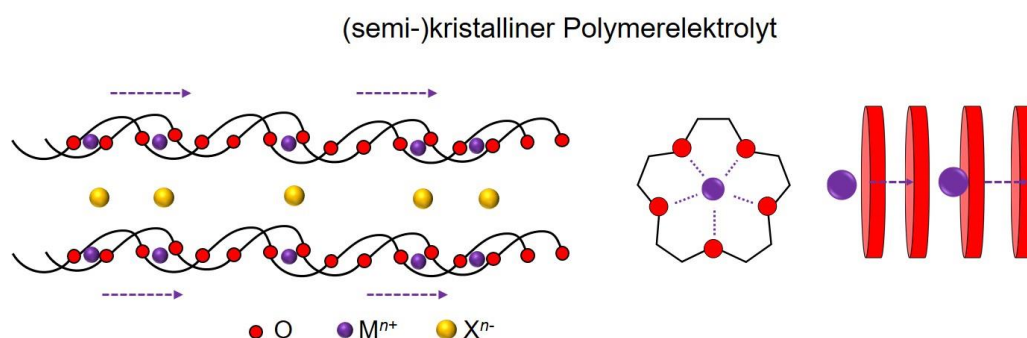


Abbildung 9: *links*) Schematische Darstellung des Li^+ Transport-/Migrationsmechanismus in einem (semi)kristallinen Polymerelektrolyten; *rechts*) Simulation eines kristallinen PEO-LiX Systems. Bilder *links* angelehnt an [5], *rechts* angelehnt an [13]

Am Beispiel eines semi-kristallinen PEO-LiX-Elektrolyten wird angenommen, dass sich Li^+ -Ionen durch das „freie Volumen“ der tunnelähnlichen Strukturen bewegen. Dabei sind die PEO-Ketten/-Liganden in einer Kronether-Struktur zum Li^+ -Ion angeordnet (Abbildung 9, *rechts*). Dieser Mechanismus entkoppelt die ionische Leitfähigkeit von dem T_G des Polymers. Zudem wird das entsprechende Gegenion X^- durch diese Strukturen räumlich von dem Li^+ -Ion getrennt, was zu einem hohen Dissoziationsgrad und einer höheren Transferzahl führen kann.^[5,13,52,53]

Die zugrundeliegenden Transportmechanismen in Polymerelektrolyten können somit als äußerst komplex angesehen werden. Daher erfolgt auch die physikalische Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit (σ) in Polymerelektrolyten zumeist über unterschiedliche theoretische Modelle. Grundsätzlich werden chemische und elektrochemische Potentialgradienten im Elektrolytsystem als treibende Kräfte des Ionentransports genannt.^[8,13,22]

Unterhalb des T_G ist die Polymerstruktur „eingefroren“ und eine geringe Kettenmobilität wird angenommen. In diesem Temperaturbereich erfolgt der Ionentransport durch Energie-konsumierende Sprünge der Ionen von einem „freien Platz“ in der Matrixstruktur zum Nächsten. Das Maß an Energie welche benötigt wird um eine Ionenbewegung/-sprung zu initiieren wird durch die Aktivierungsenergie E_A beschreiben. Dieser Mechanismus wird über die *Arrhenius-Beziehung* (Gleichung 1) physikalisch beschrieben - analog zu kristallinen Elektrolytsystemen, wie z.B. keramische Elektrolytsysteme.^[5,22]

$$\sigma_{Ion} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{T}\right)$$

Gleichung 1

Oberhalb des T_G nimmt die Kettenmobilität zu, was den Ionentransport begünstigt. Dabei wird der Ionentransport mit dynamischen Strukturrelaxationen der Polymermatrix korreliert. In einem Polymersystem sind diese Strukturrelaxationen oberhalb des T_G abhängig von der resultierenden Kettendynamik bei der Messtemperatur, und oberhalb von T_m abhängig von der Viskosität ^[5]. Bei der *Vogel-Tamman-Fulcher Beziehung* (Gleichung 2) werden diese Temperaturzusammenhänge von σ berücksichtigt.

$$\sigma_{Ion} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{(T - T_0)}\right)$$

Gleichung 2

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polymerelektrolyten

Die resultierenden Eigenschaften eines Polymerelektrolyten werden sowohl von dem gewählten LiX-Salz als auch von den Eigenschaften des Polymers bestimmt. Es werden verschiedene LiX-Salze wie z.B. LiClO₄ oder LiTFSI eingesetzt (Abbildung 3). Wichtige LiX-Kenngrößen sind z.B. die Dissoziationskonstante, welche den Dissoziationsgrad in der Polymermatrix - und damit die ionische Leitfähigkeit - bestimmt. Außerdem ist die benötigte Aktivierungsenergie zur Ionenbewegung abhängig von dem Dissoziationsgrad, welcher wiederum auch mit koordinativen und strukturellen Eigenschaften des Polymers korreliert.^[5,13,22,45]

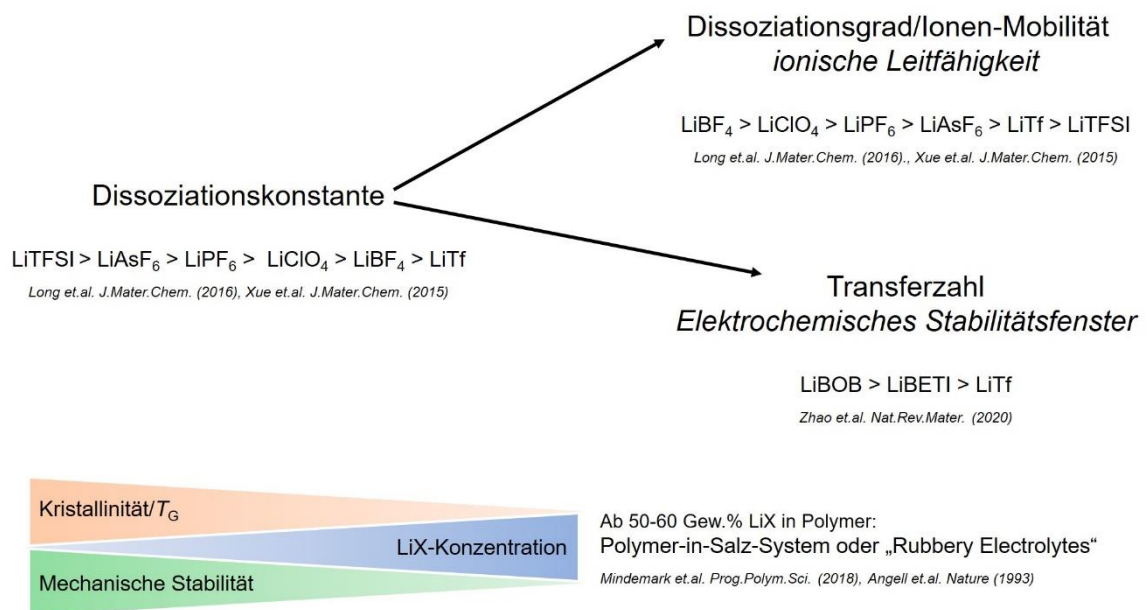


Abbildung 10: Oben: Schematische Korrelation der LiX-Dissoziationskonstante unterschiedlicher Salze mit dem resultierenden Dissoziationsgrad und Transferzahl in einem PEO-LiX Elektrolytesystem, unten: Schematische Korrelation der LiX-Konzentration in einem PEO-LiX Elektrolytesystem mit der resultierenden Kristallinität und mechanischen Stabilität von PEO.

Die LiX-Konzentration beeinflusst die Kristallinität des Polymerelektrolyten, was resultierende Elektrolyteigenschaften wie die mechanische Stabilität oder die ionische Leitfähigkeit bestimmt. Einige Trends und Zusammenhänge der LiX-Salze zu unterschiedlichen Eigenschaften des Polymerelektrolyten PEO-LiX werden in Abbildung 10 schematisch dargestellt ^[5,11,22,24,54].

Der Dissoziationsgrad des LiX-Salzes wird seitens der Elektrolytmatrix von der dielektrische Konstante des Polymers bestimmt. Ein ausgeprägter Donorcharakter der polaren Polymereinheiten, wie bei Sauerstoff- bzw. Carbonyl-koordinierenden Gruppen (z.B. Polyether und Polycarbonate), fördert die LiX-Dissoziation. Allgemein besteht ein „Koordinierungs-Wettbewerb“ zwischen dem Gegenion und den funktionellen Gruppen des Polymers das Li^+ -Ion zu assoziieren. Bei einer zu starken Koordinierung der Li^+ -Ionen zu den funktionellen Gruppen des Polymers wird jedoch die Li^+ -Mobilität gemindert.^[5,11,36,55]

Am Beispiel des Carbonyl-koordinierenden Polymers Polyvinylpyrrolidon (PVP) postulieren *Wu et al.*^[56] und auch *Chiu et al.*^[57] die Ausbildung von PVP-LiX-Komplexen durch koordinative Wechselwirkungen (Abbildung 11). Durch die hohe Anzahl starker Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wird z.B. ein Anstieg des T_G und die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit dokumentiert^[56].

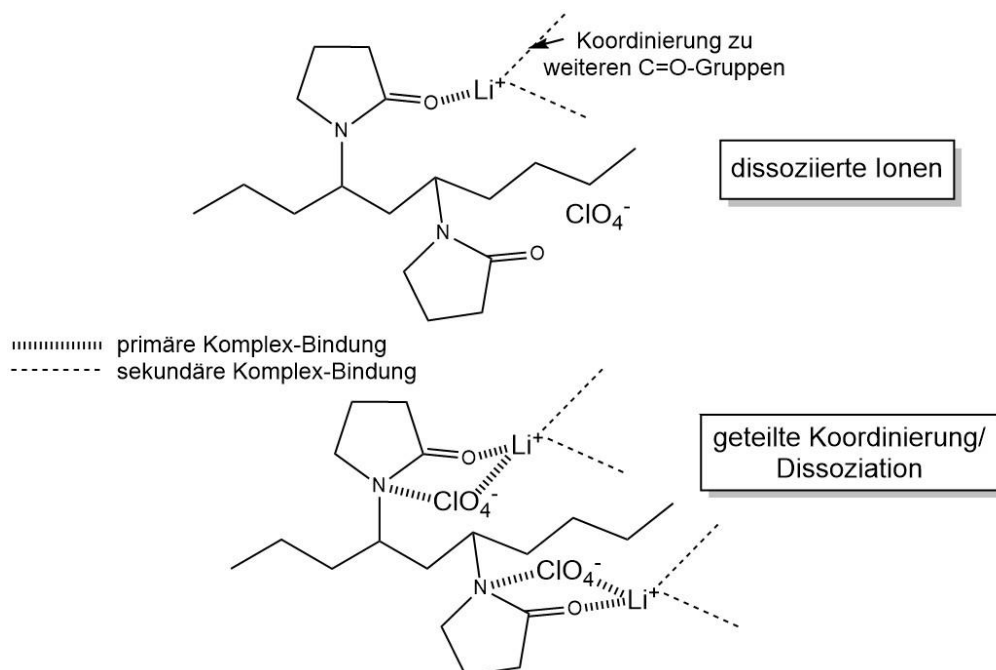


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen in einem Polymerelektrolyten aus PVP- LiClO_4 . Bild angelehnt an [54].

Im Vergleich zu stark koordinierenden Funktionalitäten wie $-\text{O}-$ oder $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen, besitzen Nitrilgruppen ($-\text{C}\equiv\text{N}$), wie z.B. bei Polyacrylnitril (PAN), einen schwächeren Donorcharakter. Durch die schwächere Koordinierung ist die Li^+ -Mobilität begünstigt, was die ionische Leitfähigkeit erhöhen kann.^[22] Es wird jedoch

auch davon ausgegangen, dass LiX zum Teil noch assoziiert vorliegt, wodurch geringe Transferzahlen resultieren können.^[11,22]

Analog zu anorganischen Elektrolyten korreliert die Transferzahl in Polymerelektrolyten mit dem resultierenden elektrochemischen Stabilitätsfenster. Bei immobilen X^- Spezies kann das elektrochemische Stabilitätsfenster erhöht werden. Dabei wird die Immobilität von X^- durch entsprechende koordinative Gruppen des Polymers, sowie von sterisch anspruchsvolle Strukturen der X^- Spezies begünstigt. Sogenannte „Single Ion Conductors“ stellen eine weitere potentielle Polymermatrix dar. Durch das kovalente Einbinden des Gegenions X^- in die Polymerstruktur, besitzen diese Polymerelektrolyte in der Theorie eine Transferzahl von $T_+ = 1$. Durch die Immobilität der Gegenionen wird der Elektrolyt während des Betriebs weniger stark polarisiert. Dies kann Abbaureaktionen des Polymers inhibieren und somit das elektrochemische Stabilitätsfenster vergrößern.^[5,8,13,43,58]

Neben der Funktionalität und der Struktur des Polymers und Gegenions werden resultierende Eigenschaften auch über die Morphologie bzw. Polymer-Suprastruktur beeinflusst. Semi-kristalline oder (teil)vernetzte Polymere zeigen aufgrund einer höheren mechanischen Stabilität, im Vergleich zu amorphen Polymeren, oft ein erhöhtes elektrochemisches Stabilitätsfenster aber eine geringere ionische Leitfähigkeit (Abbildung 12).^[5]

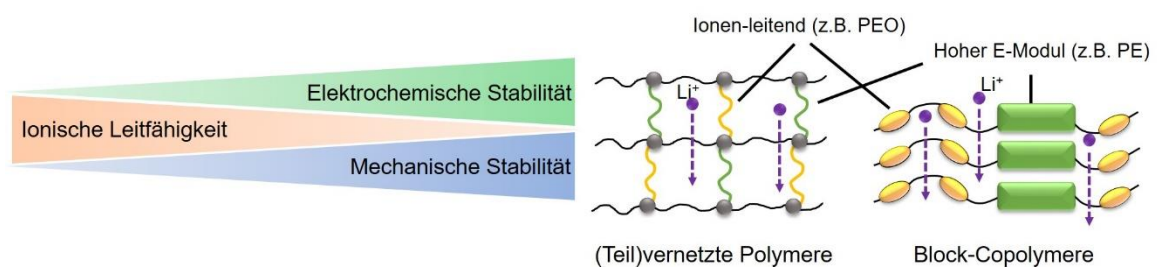


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen mechanischer und elektrochemischer Stabilität und ionischer Leitfähigkeit mit zwei Beispielen für ein Polymerdesign (Vernetzte Polymere und Block-Copolymere) mit Einheiten für Ionenleitung und mechanische Stabilität (hohes E-Modul). Strukturbilder *rechts* angelehnt an [5].

Eine erhöhte mechanische Stabilität (z.B. E-Modul) kann vorteilhaft sein um das Dendritenwachstum bei der Verwendung von Lithiummetall-Anoden zu vermeiden^[28,59,60]. Da eine Erhöhung der mechanischen Stabilität oft mit einer Abnahme der

ionischen Leitfähigkeit verknüpft ist, werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Copolymere, welche aus starren und flexiblen Segmenten/Blockeinheiten aufgebaut sind, bieten einen vielversprechenden Ansatz (Abbildung 12). Die starren Anteile mit hohen E-Modulen stellen eine mechanische Barriere gegen das Dendritenwachstum dar. Durch die flexiblen Anteile kann die Mobilität von Li^+ -Ionen, und somit die ionische Leitfähigkeit, weiterhin sichergestellt werden. Eine weitere Methode zur Vermeidung von Dendritenwachstum, ist ein Mehrlagenaufbau mit polymeren und anorganischen Dünnschichten. Dabei ist die ionenleitende anorganische Zwischenschicht eine mechanische Barriere gegen das Dendritenwachstum.^[5,60] Darüber hinaus kann auch beim Einsatz von Polymerelektrolyten eine SEI-Ausbildung (Kapitel 2.1) durch elektrochemische Abbauprozesse auf Anoden- oder Kathodenseite beobachtet werden.^[22,30,31]

Die Verwendung thermoplastischer Polymere bietet den Zugang zu konventionellen Verarbeitungsmethoden wie der Schmelzextrusion. Darüber hinaus können, bei ausreichender mechanischen Stabilität, Fertigungsrouten wie Rolle-zu-Rolle möglich werden, was die Kosten für den späteren Akku senken kann ^[20].

Additive für Polymerelektrolyte

Neben den strukturellen Optimierungsmöglichkeiten seitens des Polymers oder des LiX-Salzes können zudem anorganische oder organische Additive eingesetzt werden um das Eigenschaftsprofil anzupassen. Ähnlich wie beim Einbinden von LiX in die Polymermatrix, wird auch durch Additive das freie Volumen zwischen den Polymerketten erhöht, wodurch die ionische Leitfähigkeit gesteigert wird. Zudem können die Additive selbst funktionalisiert werden um bestimmte Eigenschaften, wie die ionische Leitfähigkeit, das elektrochemische Stabilitätsfenster oder die mechanische Stabilität zu optimieren.^[11,12,20,24]

Als anorganische Additive werden beispielsweise keramische Füllstoffe wie Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 oder ZrO_2 eingesetzt. *Croce et al.* verwendeten Al_2O_3 -, TiO_2 - und SiO_2 -Füllstoffe in einer PEO- LiClO_4 Polymermatrix wodurch die elektrochemische und mechanische Stabilität erhöht wurde ^[33,61]. Darüber hinaus wird, in manchen Arbeiten, eine Zunahme der ionischen Leitfähigkeit beobachtet.^[11,61] Organische

Additive (oft auch „Plastifizierer“ genannt) werden zumeist verwendet um die ionische Leitfähigkeit des Polymerelektrolyten zu erhöhen. Sie stellen dabei selbst eine Matrix zur Dissoziation von LiX-Salzen und Migration von Li⁺ Ionen zur Verfügung. Anhand der molekularen Struktur und den einhergehenden Eigenschaften, können organische Additive, wie in Abbildung 13 dargestellt, eingeteilt werden:^[11,24]

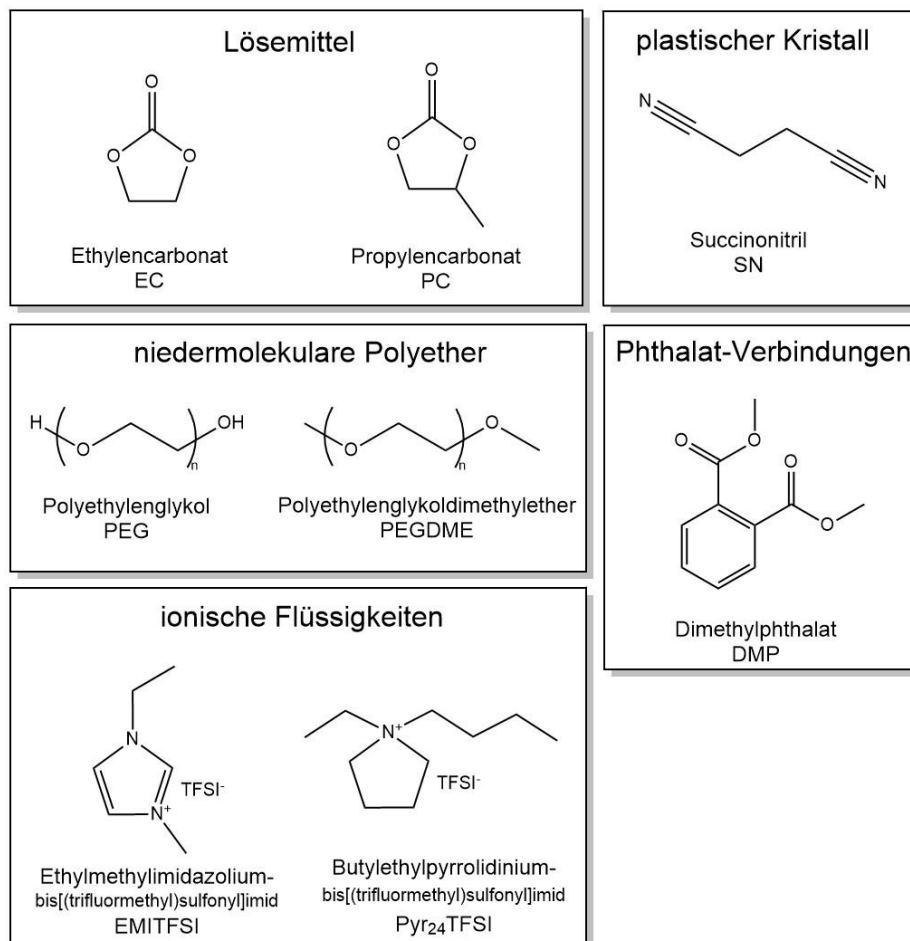


Abbildung 13: Beispiele von organischen Additiven für Polymerelektrolyte eingeteilt nach Verbindungsklassen und mit molekularer Struktur. [selbst erstellt]

Bei der Verwendung von Lösemitteln oder ionischen Flüssigkeiten, entstehen sogenannte Gel-Polymerelektrolyte mit hohen ionischen Leitfähigkeiten von bis zu $\sigma = 10^{-3}$ S/cm bei Raumtemperatur. Ionische Flüssigkeiten zeigen, im Vergleich zu konventionellen Lösemitteln, eine geringe Entflammbarkeit und eine erhöhte thermische sowie elektrochemische Stabilität. Außerdem ist zu nennen, dass ionische Flüssigkeiten selbst als leitende Elektrolytmatrix fungieren können und auch ohne Polymer eingesetzt werden.^[20,24] Phthalat-Verbindungen können als Additiv, ähnlich wie ionische Flüssigkeiten, das elektrochemische Stabilitätsfenster

des Polymerelektrolyten erweitern. Durch den Einsatz von flüssigen organischen Additiven wird jedoch die mechanische Stabilität der resultierenden Polymerelektrolytsysteme herabgesetzt, wodurch Fertigungsrouten und Anwendungsbereiche limitiert werden.^[11,24]

Eine weitere Klasse der organischen Additive sind plastische Kristalle (Abbildung 15) ^[24,40,62]. Diese bieten, wie andere organische Additive, eine zusätzliche Dissoziationsmatrix für LiX-Salze, was die ionische Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten stark erhöhen kann ($\sigma \geq 10^{-3}$ S/cm) ^[63]. Im Vergleich zu Lösemitteln und ionischen Flüssigkeiten bleibt durch die „Plastizität“ der plastischen Kristallen eine gewisse mechanische Stabilität des Polymerelektrolyten erhalten. Ein plastischer Kristall, der im Fokus zahlreicher Forschungsarbeiten steht, ist Succinonitril (SN) ^[63–71]. Die strukturellen Besonderheiten von SN und die damit korrelierenden Elektrolyt-Eigenschaftsprofile werden im folgenden Kapitel 2.2.2 näher vorgestellt und beschrieben.

2.2.2 Succinonitril

Der plastische Kristall Succinonitril (SN) ist ein symmetrisches Dinitril mit polaren CN-Gruppen. SN kann durch unterschiedlichste Syntheserouten dargestellt und gewonnen werden. Im Jahre 1861 wurde SN erstmals von *M. Simpson* durch eine Kolbe-Nitrilsynthese aus Kaliumcyanid und Dibromethan in Ethanol dargestellt (Abbildung 14) [72]. Industriell wird SN durch eine Additionsreaktion von Acrylnitril an Cyanwasserstoff, katalysiert mit tertiären Aminen oder im basischen Milieu, hergestellt [73–75]. Es finden sich auch Ansätze für eine nachhaltigere, biobasierte Gewinnung von Succinonitril aus fermentierter Bernsteinsäure [76] oder Glutamin [77].

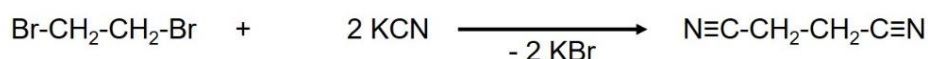


Abbildung 14: Reaktionsschema der Kolbe-Nitrilsynthese zur Darstellung von Succinonitril.

SN zeigt einen plastisch-kristallinen Zustand zwischen $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis zum Schmelzen bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ [63–65,78]. Im plastisch-kristallinen Zustand besteht eine Positionsfernordnung der Moleküle in einem kristallinen System, während die Orientierungsordnung aufgehoben ist (Abbildung 15) [79–81].

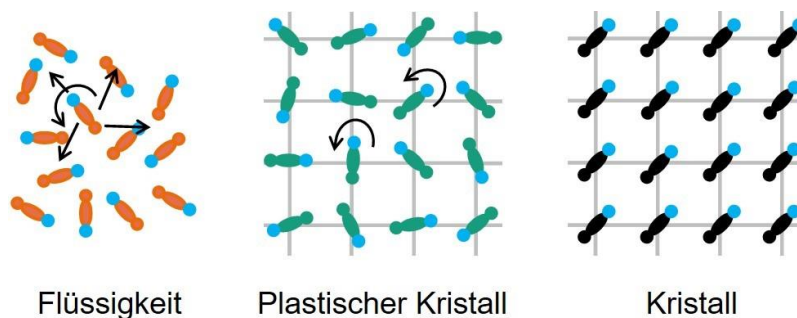


Abbildung 15: Schematische Darstellung von Molekülpositionen und Bewegungen in Flüssigkeiten, plastischen Kristallen und Kristallen zur Visualisierung der Positionsfernordnung (Moleküle befinden sich an einem definierten Gitterplatz) bei aufgehobener Orientierungsfernordnung (Moleküle bewegen sich an ihrem Gitterplatz) im plastischen Kristall.

Strukturell betrachtet, kann SN durch Rotation der funktionellen CN-Gruppen um die zentrale C-C Achse als *cis*- oder *trans*-Isomer auftreten (Abbildung 16, *links*) [62,81–83]. Die Isomerie und die dynamische Rotationsbewegung sind charakteristisch für SN und definieren unter anderem die resultierenden Eigenschaftsprofile. SN zeigt einen Festphasenübergang von kristallin zu plastisch-kristallin bei ca. -40 °C bis -30 °C . Unterhalb dieses Festphasenübergangs liegt SN kristallin und vorwiegend als C_2 -symmetrisches *cis*-Isomer vor.^[62,78,81,84,85] Daher wird das *cis*-Isomer auch häufig mit einer hohen kristallinen Ordnung verknüpft. Anhand von Röntgenbeugungsexperimenten bei 150 K (-123 °C) konnte das vorliegende Kristallsystem von reinem SN als monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/a$ beschrieben werden^[86]. Ein Torsionswinkel von $\pi/3$ (60 °) wird dabei als Indiz für das Vorliegen der *cis*-Isomerform herangezogen^[81,83].

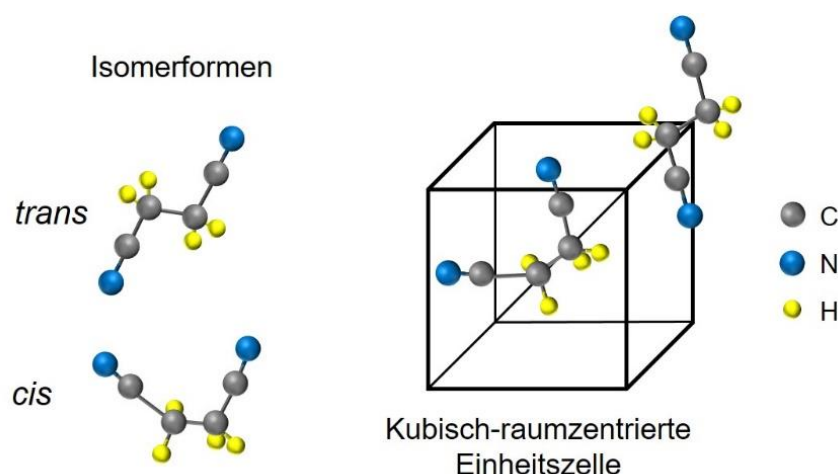


Abbildung 16: *links*) Isomerformen von Succinonitril; *rechts*) Einheitszelle bei Raumtemperatur mit 2 SN-Molekülen. Strukturen angelehnt an [87]

Bei Temperaturen oberhalb des Festphasenübergangs ab ca. -30 °C liegt SN in einem plastisch-kristallinen Zustand vor. Die Aufhebung der Orientierungsfernordnung führt zu einer dynamischen Rotation der SN Moleküle an ihrem Gitterplatz und um die C-C Achse. Im Vergleich zu dem kristallinen SN im Tieftemperaturbereich wird bei Raumtemperatur ein *trans*-Isomeranteil von ca. 23 % dokumentiert^[87]. Das Kristallsystem wird bei Raumtemperatur als kubisch beschrieben mit der Raumgruppe $Im3m$ und zwei SN Molekülen pro Einheitszelle (Abbildung 16, *rechts*)^[87,88]. Mit zunehmender Temperatur steigt die *trans*-Isomer-Konzentration bis zum Schmelzpunkt bei ca. 58 °C .

Plastisch-kristalliner Elektrolyt (PKE)

Durch die hohe dielektrische Konstante von SN ($\epsilon = 55$ bei 25 °C [78]) können LiX-Salze leicht von SN dissoziiert werden. Dadurch entsteht eine plastisch-kristalline Elektrolytmatrix (PKE) mit mobilen Li^+ Spezies. Der Dissoziationsgrad von LiX in SN ist dabei abhängig von der Konzentration und molekularen Struktur des Gegenions X^- [78]. Ähnlich wie bei Polymerelektrolyten besteht auch in einem PKE eine Konkurrenz zwischen den polaren Nitrilgruppen des SN und dem Gegenion X^- , das Li^+ -Ion zu assoziieren. Diese Koordinierung konnten *Shen et al.* in IR-Analysen abbilden [62]. Mit zunehmender LiX-Konzentration steigt die Intensität der charakteristischen $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingungsbande bei $\sim 2276\text{ cm}^{-1}$, was auf eine Zunahme koordinierter Nitrilgruppen ($-\text{CN}\cdots\text{Li}^+$) zurückgeführt wird. Ferner ist die Bandenentwicklung abhängig von der molekularen Struktur des Gegenions. Zum Beispiel kann bei Verwendung von LiClO_4 eine höhere Bandenintensität beobachtet werden als bei LiBF_4 . Anhand von weiterführenden Anisotropie-Zerfallstudien und DFT-Berechnungen postulierten *Shen et al.* eine Koordinierung von einem Li^+ -Ion zu drei $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen von zwei SN Molekülen (Abbildung 17). [62]

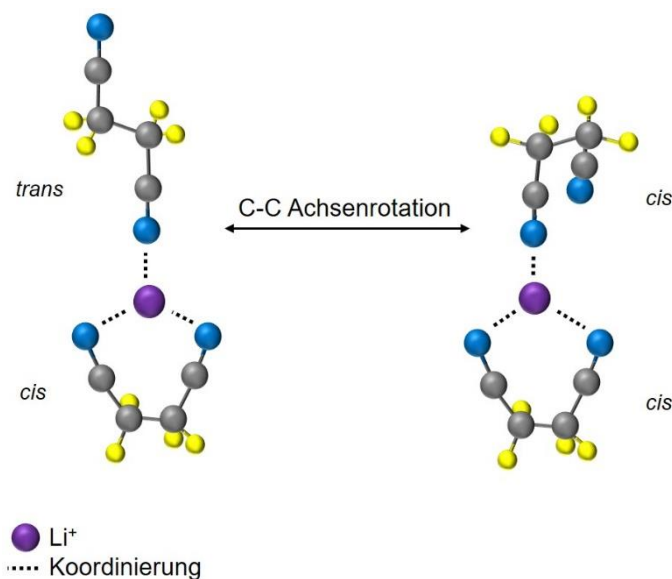


Abbildung 17: DFT Simulationen aus *Shen et al.*: Mögliche Koordinierungen von Li^+ in SN in der plastisch-kristallinen Phase (Raumtemperatur). Strukturen angelehnt an [62]

Das et al. zeigten mit Röntgenbeugungsexperimenten am Beispiel von SN- LiClO_4 , den Einfluss von LiX auf die Symmetrie des Kristallsystems von SN. Ein PKE aus 1 mol/L LiClO_4 in SN zeigt bei 250 K (-23 °C) ein orthorhombisches Kristallsystem (*Pban*), während reines SN ein monoklines Kristallsystem aufweist [86]. Außerdem

wird durch die Zugabe von LiX-Salzen zu SN von einer Erhöhung der *trans*-Isomer-Konzentration ausgegangen. Dadurch wird auch die Kristallinität von SN herabgesetzt.^[78]

Diese durch LiX-Salze hervorgerufenen Strukturänderungen beeinflussen thermo-mechanische Eigenschaften und elektrochemische Eigenschaften. Während der Festphasenübergang von SN von kristallin zu plastisch-kristallin bei ca. 233 K (- 40 °C) geringfügig von LiX beeinflusst wird, zeigt der Schmelzvorgang bei ca. 331 K (58 °C) eine starke Abhängigkeit von LiX. In Arbeiten von *Alarco et al.* finden sich umfangreiche DSC-Untersuchungen von SN-LiX Systemen. Grundsätzlich sinkt der Schmelzpunkt von SN durch die Anwesenheit von LiX und mit zunehmender LiX-Konzentration.^[78] Das Auftreten weiterer endothermer Signale im plastisch-kristallinen Bereich, wie z.B. bei SN-LiBETI beobachtet, wird mit der Ausbildung unterschiedlicher SN-LiX-Phasen korreliert ^[83]. Darüber hinaus, finden sich in Arbeiten von *Whitfield et al.* Beobachtungen zu einem Einfluss der thermischen Historie auf Kristallisations- und Schmelzprozesse von SN-LiX ^[89].

SN-basierte Elektrolyte erreichen bei Raumtemperatur, je nach gewählter Zusammensetzung, ionische Leitfähigkeiten von $\sigma \sim 10^{-3}$ S/cm, was einen konventionellen PEO-LiX Elektrolyten mit $\sigma \sim 10^{-7}$ S/cm deutlich übertrifft ^[45,64,78]. Analog zu Polymerelektrolyten, wird mit zunehmender LiX-Konzentration die ionische Leitfähigkeit von SN-basierten Elektrolyten erhöht. Mit steigender LiX-Konzentration sinkt jedoch – wie bei Polymerelektrolyten - die mechanische Stabilität. Zum Beispiel ist eine Probe aus 1 mol/L LiX in SN bei Raumtemperatur flüssig ^[90]. Außerdem ist die ionische Leitfähigkeit von einem PKE abhängig von der Dissoziationskonstante des LiX-Salzes (Abbildung 10) und molekularen Struktur von X⁻. Je größer der molekulare Radius des Gegenions, desto geringer die ionische Leitfähigkeit.^[78,91,92].

Ionen-Transportmechanismen in SN

Durch die Kombination von Kristallinität und Plastizität ist es vorstellbar, dass die Leitungsmechanismen von Ionen sowohl an kristalline Strukturcharakteristika als auch an dynamische Molekülbewegungen gekoppelt sind. Wie bereits genannt, wird durch LiX die *trans*-Isomer-Konzentration von SN erhöht und die Kristallinität

verringert. Des Weiteren wird eine Steigerung der ionischen Leitfähigkeit mit abnehmender Kristallinität dokumentiert. Außerdem werden durch die Einlagerung von LiX Fehlstellen im SN-Kristallsystem erzeugt oder die Symmetrie des Kristallsystems kann beeinflusst werden.^[84,85,87] Zudem können in kristallinen Materialien Korngrenzen auftreten, welche auch in einem PKE als Bewegungspfade für Li⁺-Ionen genutzt werden können (Abbildung 8) ^[5]. Einen dynamischen Leitungsmechanismus stellt die Diffusion von Ionen durch die Rotationsbewegung der SN-Moleküle dar ^[81]. Dieser Mechanismus ist vergleichbar mit jenem in Polymerelektrolyten, bei dem der Ionentransport mit der Kettenbeweglichkeit korreliert wird (Kapitel 2.2.1). Die Einflussfaktoren auf die dynamische Rotationsbewegung von SN-Molekülen sind jedoch - abgesehen von Temperatureinflüssen – noch nicht umfassend dokumentiert.

Additive für plastisch-kristalline Elektrolyte

Insbesondere die Optimierung der mechanischen Eigenschaften der PKE, bei Erhalt einer hohen ionischen Leitfähigkeit, steht im Vordergrund vieler Forschungsarbeiten. Wie bei Polymerelektrolyten können dazu anorganische als auch organische Additive eingesetzt werden. Zahlreiche Forschungsarbeiten dokumentierten die Einflüsse verschiedener Polymeradditive auf die Eigenschaften von PKE.^[64,82,93]

Fan et al. untersuchten in verschiedenen Arbeiten die thermo-mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften unterschiedlicher SN-LiX Systeme mit Polymeradditiven ^[63–65]. Beim Vergleich zweier SN-LiTFSI-Polymer-Systeme wird dokumentiert, dass durch die Anwesenheit von Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (P(VDF-HFP)) ein höherer Elastizitätsmodul (34 MPa) resultiert als bei der Zugabe von PEO (0,8 MPa). Die Bruchdehnung für das System mit PEO ist jedoch mit 190 % fast doppelt so hoch wie beim System mit P(VDF-HFP).^[64] *Patel et al.* untersuchten neben PEO auch die Einflüsse der Polymere PAN und PEG auf resultierende Eigenschaften eines SN-LiTFSI Systems. Der Elastizitätsmodul des PKE (SN+LiTFSI) wurde durch PAN erhöht und erreicht – abhängig vom Polymeranteil – zwischen 0,01 – 1 MPa. Die Bruchdehnung sinkt in den untersuchten PKE+PAN Systemen mit zunehmendem Polymeranteil.^[82]

Obwohl Polymeradditive die mechanische Stabilität von SN-basierten Elektrolyten optimieren können, kann zumeist eine Abnahme der ionischen Leitfähigkeit dokumentiert werden [64,93]. Zum Beispiel wird die ionische Leitfähigkeit in den untersuchten Systemen von *Patel et al.* durch PEO verringert und durch PAN verdoppelt, bei gleichem Polymeranteil (5 %) [82]. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, können die Polymere selbst mit LiX Ionen wechselwirken und die resultierende ionische Leitfähigkeit beeinflussen. Zudem können Polymeradditive die Rotationsbewegung der SN-Moleküle durch z.B. Kettenverschlaufungen einschränken, was Ionen-Diffusionsprozesse durch die SN-Matrix erschwert. Die genauen Zusammenhänge der Ionen-Mobilität in diesen komplexen SN-basierten Elektrolyten mit Polymeradditiven sind jedoch noch nicht vollständig verstanden.

Neben den thermo-mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften, wird auch das Sublimationsverhalten von SN in einem PKE durch Polymeradditive beeinflusst. Arbeiten von *Gupta et al.* dokumentieren wie sich die Anwesenheit von PEO auf das Sublimationsverhalten von SN auswirkt. Anhand von thermogravimetrischen Analysen (TGA) konnte gezeigt werden, dass PEO die Sublimation von SN bei erhöhten Temperaturen bis 100 °C inhibieren kann.[70]

3. Teil I: Synthese und Charakterisierung von Copolymerelektrolyten

Der erste Teil dieser Arbeit umfasst die Synthese und Charakterisierung von Copolymeren und entsprechender Copolymerelektrolyte, basierend auf Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid) (PEMA) und Polyetheraminen (Jeffaminen®).

3.1 Motivation und Konzept (Teil I)

Aufgrund der Vielzahl an Optimierungsmöglichkeiten durch unterschiedliche Polymerstrukturen und Funktionalitäten sind Copolymere vielversprechende Festkörperelektrolyte. Durch ein abgestimmtes Copolymerdesign können zum Beispiel anwendungsrelevante Eigenschaften von Copolymerelektrolyten, wie die ionische Leitfähigkeit oder die mechanische Stabilität (z.B. E-Modul), gezielt eingestellt werden.^[5,12,13,22,24,43] Ein interessantes Copolymerelektrolytdesign wird in Arbeiten von *Aldalur et al.* vorgestellt^[94,95]. Die dort synthetisierten und charakterisierten Copolymerelektrolyte basieren auf mit Polyetheraminen (Jeffaminen®) gepfropften Poly(ethylen-*alt*-maleinsäureanhydrid) (PEMA) und Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI). Die darin untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte zeigen ionische Leitfähigkeiten von maximal $\sigma \sim 4 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei Raumtemperatur und eine oxidative Stabilitätsgrenze bis > 4 V vs. Li/Li⁺^[94]. Darüber hinaus erreichten Li⁺ | Jeffamin-PEMA | LFP Testzellen eine konstante Kapazität von ~ 120 mAh/g mit guter Coulomb-Effizienz^[95]. Weitere Vorteile dieses Syntheseansatzes und des finalen Produktes, im Vergleich zu anderen Systemen, sind u.a.:

- Einfache und gut skalierbare Ein-Topf-Synthese
- Kostengünstige Herstellung und gut verfügbare Rohstoffe
- Höhere ionische Leitfähigkeiten als konventionelle PEO Elektrolyte
- Gute elektrochemische und thermische Stabilität
- Potentielles Bindermaterial für Aktivmaterialien^[94]
- Hohe Variationsmöglichkeit der molekularen Copolymerstruktur

Angelehnt an diese Literatur wurde im Rahmen dieser Arbeit PEMA zu unterschiedlichen Anteilen mit einem Jeffamin gepfropft (Pfropf-PEMA, Abbildung 18). Abweichend von der Literatur ^[94,95], werden die synthetisierten Pfropf-PEMA in einem Folgeschritt mit Polyetherdiaminen (bifunktionelle Jeffamine) teilvernetzt (Abbildung 18). Durch eine Teilvernetzung soll ein freistehender Polymerelektrolyt-Film mit einer erhöhten mechanischen Stabilität – im Vergleich zur Literatur – generiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss von Vernetzungsgrad und der molekularen Struktur des Vernetzter-Polyetherdiamins (Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003) auf resultierende thermo-mechanische und elektrochemische Eigenschaften untersucht. Das gewählte LiX-Salz für entsprechende Copolymerelektrolyte ist LiTFSI in einem Molverhältnis von Jeffamin-O:Li⁺ = 20.

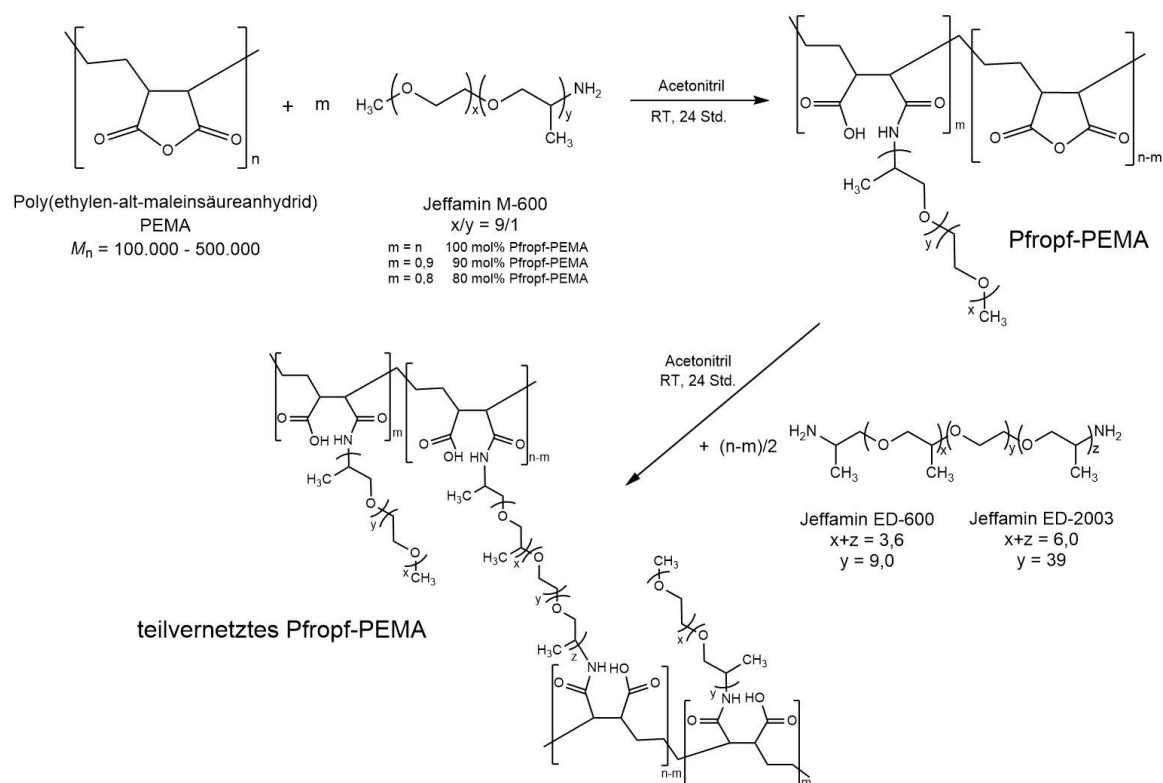


Abbildung 18: Syntheschema für die Gewinnung von Pfropf-PEMA durch die Additionsreaktion von Jeffamin M-600 an PEMA und die Teilvernetzung des Pfropf-PEMA mit Jeffamin ED-600 oder ED-2003

Abweichend von der Literatur wurde im Rahmen dieser Arbeit kein zusätzlicher Syntheseschritt für den thermischen Ringschluss zum Maleimid durchgeführt. Der Ringschluss wurde nicht durchgeführt um die Präparation von freistehenden homogenen Filmen mittels der gewählten *solvent-cast* Methode umsetzen zu können.

3.2 Ergebnisse und Diskussion (Teil I)

Mitwirkende Personen an diesem Ergebnisteil und Spezifizierung der Zuarbeit:

Kerstin Flothmeier	Bedienung des TGA-Analysegeräts; Kapitel 3.2.2
Iris Gottschalk	Bedienung des DSC- und DMA-Analysegeräts; Kapitel 3.2.2
Zaneta Wawrzynczak (HiWi)	Unterstützung im Syntheselabor und an der Glovebox Unterstützung bei IR-Messungen; Kapitel 3.2.1

Angaben zum Eigenanteil in Kapitel 3.2 Ergebnisse und Diskussion (Teil I):

Experimentelles (Konzept und Design) *Experimental concept and design*: ca. 95 %

Erfassung/Beschaffung experimenteller Daten *Aquisition of (experimental) data*: ca. 80 %

Datenanalyse und Interpretation *Data analysis and interpretation*: ca. 90 %

Erstellung von Abbildungen und Tabellen *Preparation of Figures and Tables*: ca. 100 %

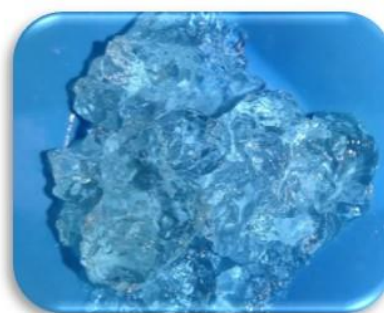
Ausarbeitung des Manuskripts *Drafting of the manuscript*: ca. 95 %

3.2.1 Reaktionsbestätigung und Strukturaufklärung

Die Reaktion zwischen PEMA und Jeffamin M-600 (in Acetonitril) kann qualitativ über das Lösen von PEMA, welches in Acetonitril unlöslich ist, und einer fortschreitenden Gelbfärbung der Reaktionslösung verfolgt werden (Abbildung 19, *links*). Bei der Teilvernetzung wird bei Zugabe des Vernetzter-Polyetherdiamins, abhängig vom Feststoffgehalt, eine Erhöhung der Viskosität bis hin zur Ausbildung



PEMA/Jeffamin M-600/Acetonitril-
Reaktionsgemisch nach 24 Std.



Gel bei Teilvernetzung

Abbildung 19: Fotografien aus dem Labor; *links*) Reaktionsgemisch (PEMA/Jeffamin M-600/Acetonitril) nach 24 Stunden; *rechts*) ausgebildetes Gel durch die Teilvernetzung bei einem Gewichtsanteil von $\geq 20\%$ Copolymer in Acetonitril.

eines Gels beobachtet (Abbildung 19, *rechts*). Damit kann eine Reaktion zunächst qualitativ bestätigt werden.

Als weitere Analysemethoden zur Reaktionsbestätigung und Strukturaufklärung wurden im Rahmen dieser Arbeit Infrarot-Spektroskopie-Analysen, Soxhlet-Extraktionen und Quellversuche durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie

Mittels Infrarot-Spektroskopie kann die Reaktion anhand der Entwicklung von charakteristischen IR-Schwingungsbanden verfolgt bzw. bestätigt werden. Durch die Reaktion von primären Aminogruppen (NH_2) der Jeffamine mit Maleinsäureanhydridgruppen (MAH) des PEMA entstehen Amid- und Carbonsäuregruppen ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}$).

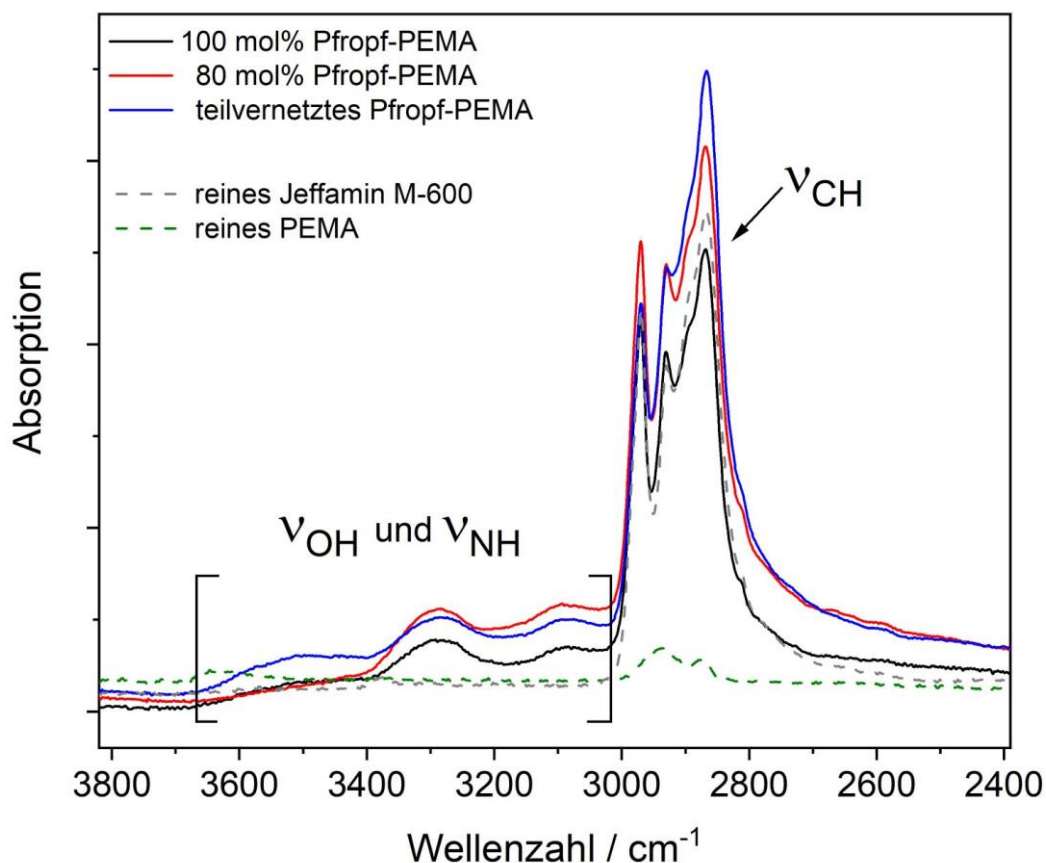


Abbildung 20: IR-Absorptionsspektren von den Rohstoffen (Jeffamin M-600, PEMA), Pflropf-PEMA mit theor. Pflropfanteil von 100 mol% und 80 mol% und einem teilvernetzten Pflropf-PEMA in einem Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} . Das hier dargestellte teilvernetzte Pflropf-PEMA ist ein mit Jeffamin ED2003 zu theor. 20 mol% teilvernetztes 80 mol% Pflropf-PEMA.

Eine IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung war nicht möglich, da das Reaktionsgemisch zu Beginn der Reaktion inhomogen vorliegt. Daher werden im Folgenden die Bandenentwicklungen der synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymere (Pfropf-PEMA und teilvernetztes Pfropf-PEMA) vorgestellt und diskutiert.

Bei Pfropf-PEMA und dem teilvernetzten Pfropf-PEMA werden die Streckschwingungen der OH- und NH-Bindung von gebildeten Carbonsäure- und Amidgruppen mit Maxima bei $\sim 3285 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 3090 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen (Abbildung 20) [96]. Da die Rohstoffe (PEMA, Jeffamin) in diesem Wellenzahlbereich (3400 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1}) keine Schwingungsbanden aufweisen, kann angenommen werden, dass die postulierte Reaktion erfolgte.

Weitere charakteristische Schwingungsbanden der gebildeten Carbonsäure- und Amidgruppen können in einem Wellenzahlbereich von 2000 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 21).

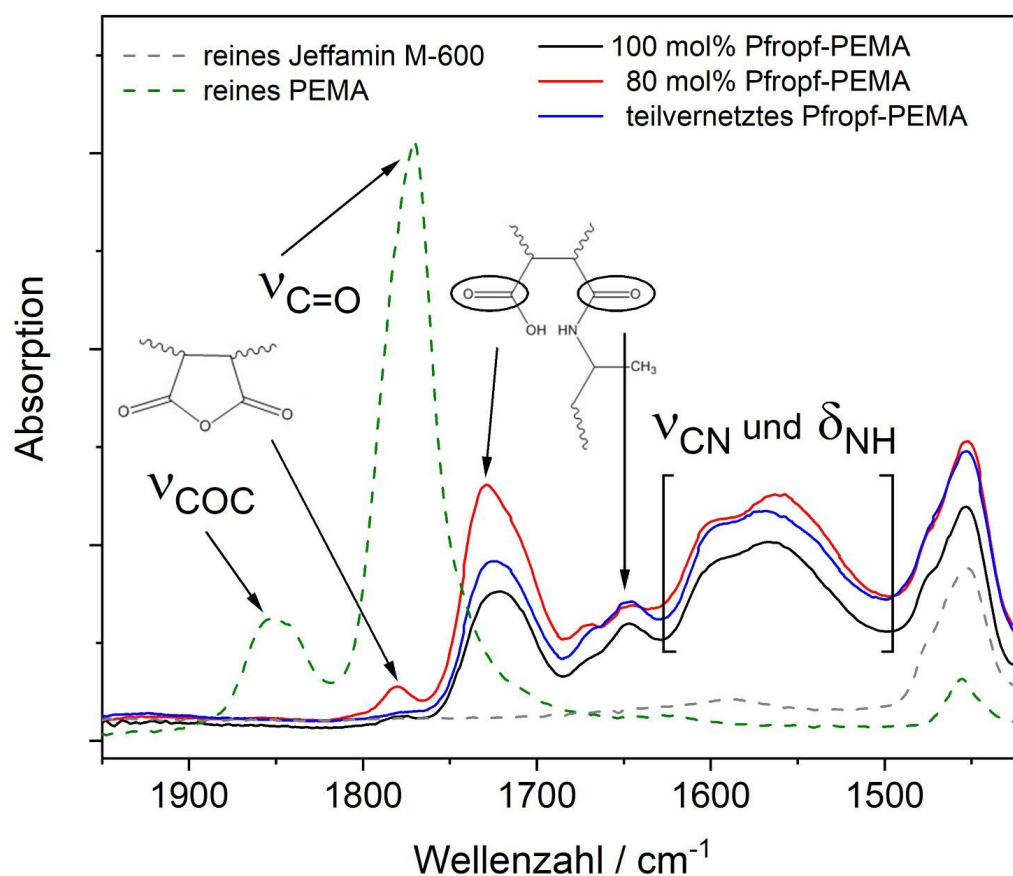


Abbildung 21: IR-Absorptionsspektren von den Rohstoffen (Jeffamin M-600, PEMA), Pfropf-PEMAS mit theor. Pfropfanteil von 100 mol% und 80 mol% und einem teilvernetztem Pfropf-PEMA in einem Wellenzahlbereich von 2000 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} . Das hier dargestellte teilvernetzte Pfropf-PEMA ist ein mit Jeffamin ED2003 zu theor. 20 mol% teilvernetztes 80 mol% Pfropf-PEMA.

Die erste identifizierte Schwingungsbande des synthetisierten Pfropf-PEMA in diesem Wellenzahlbereich zeigt ein Maximum bei $\sim 1781 \text{ cm}^{-1}$ und eine geringe Intensität. Mit zunehmendem theoretischen Pfropfanteil nimmt die Intensität dieser Bande ab (Abbildung 21, Anhang Abb. 1). Bei dem teilvernetzten Pfropf-PEMA ist diese Bande nicht zu erkennen. Im Vergleich dazu, werden die Streckschwingungen der MAH-Gruppe von reinem PEMA mit Maxima bei $\sim 1854 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{COC}) und bei $\sim 1771 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$) detektiert (Abbildung 21). Daher wird angenommen, dass die identifizierte Schwingungsbande des Pfropf-PEMA bei $\sim 1781 \text{ cm}^{-1}$ nicht reagierten MAH-Gruppen des PEMA zugeordnet werden kann. Die nächste identifizierte Schwingungsbande der Jeffamin-PEMA-Copolymere (Pfropf-PEMA und teilvernetztes Pfropf-PEMA) zeigt ein Maximum bei $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande wird der Streckschwingung der C=O-Bindung von entstandenen Carbonsäuregruppen zugewiesen ^[96]. Ferner ist bei allen Jeffamin-PEMA-Copolymeren eine Schwingungsbande mit Maximum bei $\sim 1645 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, welche der C=O-Streckschwingung der gebildeten Amidgruppe zugeordnet wird ^[96] (Abbildung 21). Zudem können Schwingungsbanden mit Maxima bei $\sim 1557 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1594 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden, die sich in dem Wellenzahlbereich von 1600 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} stark überlagern. In Übereinstimmung mit der Literatur können diese Banden NH-Deformationsschwingungen (δ_{NH}) und CN-Streckschwingungen (ν_{CN}) von Amidgruppen zugeordnet werden ^[97]. Damit kann die Bildung der postulierten Amid-Bindung IR-spektroskopisch bestätigt werden. Eine Quantifizierung des MAH- oder Amin-Umsatzes in Abhängigkeit des Pfropfanteils wurde IR-spektroskopisch nicht durchgeführt, da unter anderem keine Normierung auf eine konstante Bande möglich war.

Gelgehalt von teilvernetzten Jeffamin-PEMA-Copolymeren

Über die Bestimmung des Gelgehalts durch Soxhlet-Extraktionsexperimente mit Acetonitril (Kapitel 6.4.2) soll im Rahmen dieser Arbeit die Teilvernetzung der Pfropf-PEMA überprüft werden. Zum Vergleich, unvernetzte Pfropf-PEMA werden vollständig gelöst, was als Bestätigung der Abwesenheit eines kovalent gebundenen Netzwerkes angesehen wird. Pfropf-PEMA, die mit Jeffamin ED-600

teilvernetzt wurden, zeigen in den durchgeführten Extraktionsversuchen ein so starkes Quellverhalten, dass das Volumen der verwendeten Soxhlet-Extraktionshülsen überschritten wurden (Abbildung 22). Nach mehreren Versuchsansätzen mit unterschiedlichen Ansatzmengen und Hülsengrößen, wurde die Soxhlet-Extraktion für diese teilvernetzten Pfropf-PEMA nicht weiterverfolgt.

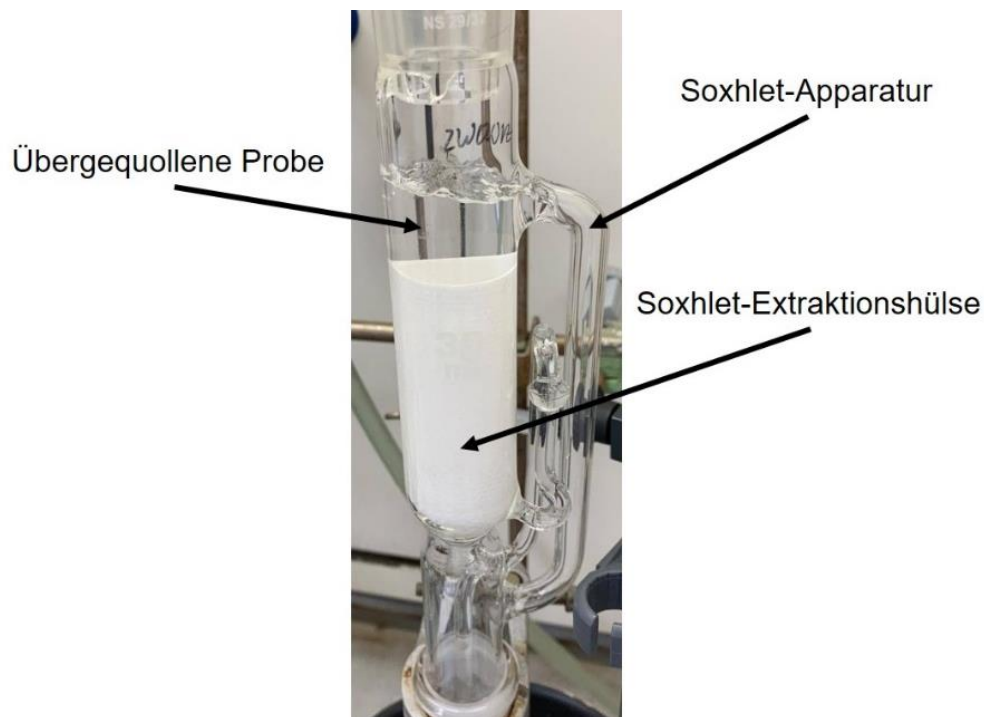


Abbildung 22: Fotografie des Soxhlet-Versuchsaufbaus nach 24 Stunden Extraktion eines mit Jeffamin ED- 600 teilvernetzten Pfropf-PEMA mit Acetonitril. Einwaage: < 500 mg (~ 2 cm², d ~ 3 mm).

Im Vergleich dazu zeigen mit Jeffamin ED-2003 teilvernetzte Pfropf-PEMA ein geringeres Quellverhalten, und die Extraktionsversuche konnten durchgeführt werden. In Tabelle 2 finden sich die bestimmten Gelgehalte der zwei untersuchten teilvernetzten Pfropf-PEMA.

Tabelle 2: Durch Soxhlet-Extraktion evaluierter Gelgehalt in Gew.% für mit Jeffamin ED-2003 teilvernetzte Pfropf-PEMAs mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad

Vernetzungsgrad mit Jeffamin ED-2003 mol % (theoret.)	Gelgehalt Gew.%
20	14
10	30

Ein zu theoretisch 10 mol% teilvernetztes Ppropf-PEMA zeigt einen doppelt so hohen Gelgehalt als ein zu 20 mol% teilvernetztes Ppropf-PEMA. Mögliche extrahierte Substanzen können unter anderem nicht umgesetzte Polyetheramine sein. Zudem ist es vorstellbar, dass einige PEMA-Ketten nach dem ersten Syntheseschritt zu theoretisch 100 mol% gepfropft vorliegen und im Folgeschritt nicht vernetzt werden. Für die hier untersuchten Proben kann mit steigendem Ppropfanteil die Anzahl der zu 100 mol% gepfropften, nicht vernetzten PEMA-Ketten daher zunehmen. Aufgrund eines erhöhten Ppropfanteils kann z.B. auch der

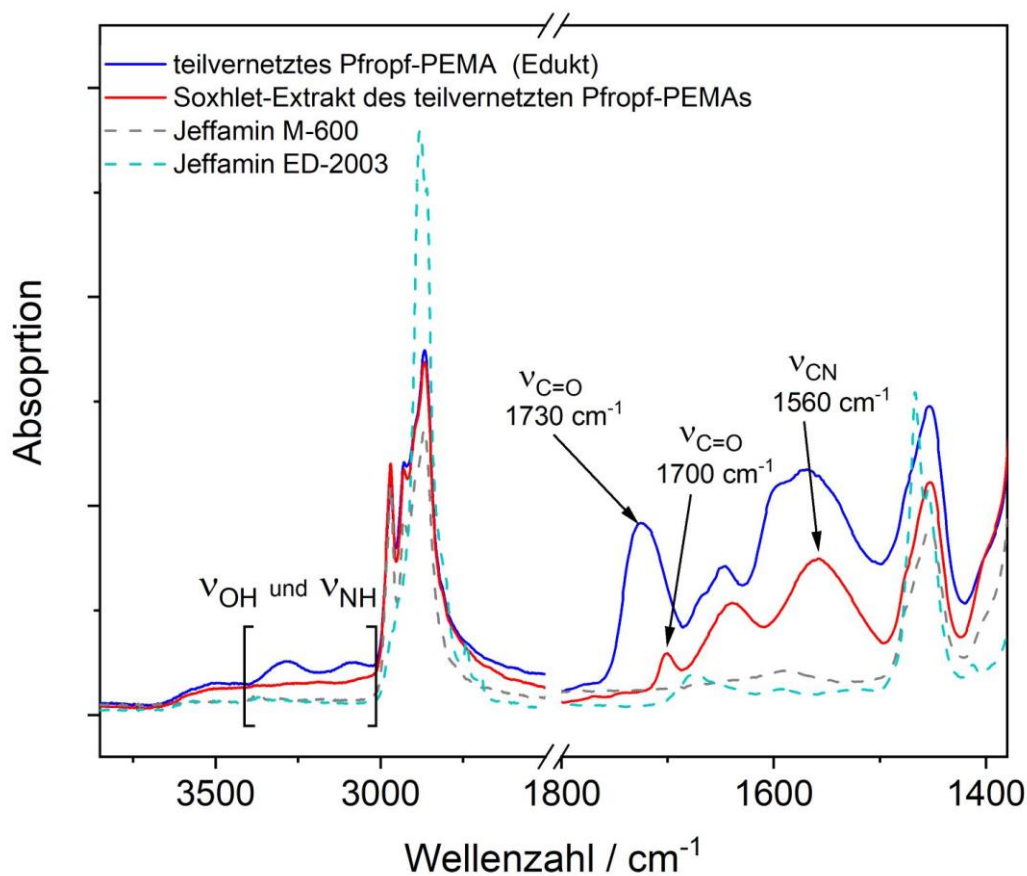


Abbildung 23: IR-Absorptionsspektren der Rohstoffe Jeffamin M-600 und Jeffamin ED-2003, des teilvernetzten Ppropf-PEMA und dem Soxhlet-Extrakt des teilvernetzten Ppropf-PEMA in einem Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} . Das hier dargestellte teilvernetzte Ppropf-PEMA ist ein mit Jeffamin ED2003 zu theor. 20 mol% teilvernetztes 80 mol% Ppropf-PEMA.

Zugang zu freien MAH-Gruppen sterisch blockiert werden. Die dadurch unvernetzten Ppropf-PEMA sind löslich, was eine Erklärung für den höheren Gelgehalt bei teilvernetzten Ppropf-PEMA mit geringerem Vernetzungsgrad darstellt. Um die extrahierten Substanzen näher zu untersuchen, wurden IR-Spektren einiger Soxhlet-Extrakte aufgenommen.

Das Absorptionsspektrum des Soxhlet-Extraktes weist eine Ähnlichkeit zu dem des Eduktes (teilvernetztes Ppropf-PEMA) auf (Abbildung 23). Jedoch sind bei dem Edukt die Schwingungsbanden der OH- und NH-Gruppen zwischen $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, welche bei dem Extrakt nicht nachweisbar sind. Es ist vorstellbar, dass – wie in Arbeiten von *Aldalur et al.* postuliert ^[94] – ein thermischer Ringschluss zum Maleimid bei der durchgeführten Soxhlet-Extraktion erfolgte. Wie in Abbildung 24 veranschaulicht, werden bei dem thermischen Ringschluss zum Maleimid OH- und NH-Gruppen des Eduktes unter Wasserabspaltung umgesetzt.

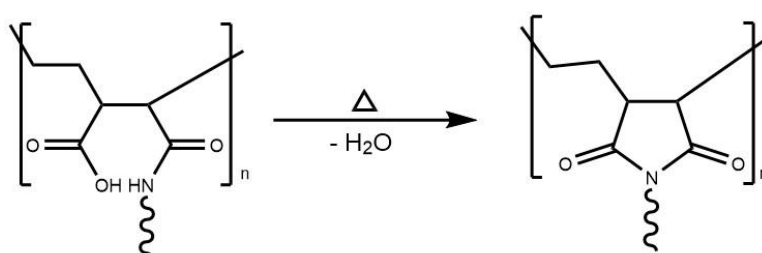


Abbildung 24: Reaktionsschema des thermischen Ringschlusses zum Maleimid

Ein weiterer Unterschied zwischen Extrakt und Edukt zeigt sich bei näherer Betrachtung der Schwingungsbanden im Wellenzahlbereich von 1800 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} . Die detektierte Schwingungsbande der C=O-Bindung ($\nu_{\text{C=O}}$) des Eduktes mit Maximum bei $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ ist bei dem Extrakt zu $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ verschoben. Außerdem ist die beim Extrakt – im Gegensatz zum Edukt – keine Bandenüberlagerung in einem Wellenzahlbereich von 1620 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} zu beobachten. Bei dem Edukt überlagern sich in diesem Wellenzahlbereich die Schwingungsbanden der NH- und CN-Bindungen. Bei dem Extrakt kann eine breite Schwingungsbande mit Maximum bei $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Da NH-Gruppen bei einem thermischen Ringschluss umgesetzt werden, kann die identifizierte Schwingungsbande des Extraktes demnach der CN-Bindung (ν_{CN}) der Maleimid-Gruppe zugeordnet werden ^[96].

Es kann somit bestätigt werden, dass in den teilvernetzten Ppropf-PEMA unvernetzte Ppropf-PEMA vorliegen, die bei der durchgeführten Soxhlet-Extraktion extrahiert werden. Außerdem erfolgt ein thermischer Ringschluss beim Extrakt zum Maleimid. Eine Aussage über nicht umgesetzte Jeffamine konnte aufgrund der Bandenüberlagerung nicht getroffen werden.

Quellgrad von teilvernetzten Jeffamin-PEMA-Copolymeren

Zur Quantifizierung des unterschiedlichen Quellverhaltens der teilvernetzten Pfropf-PEMA, in Abhängigkeit von dem eingesetzten Vernetzter-Polyetherdiamin und dem Vernetzungsgrad, wurden Quellversuche durchgeführt (Kapitel 6.4.2). Der Quellgrad der teilvernetzten Pfropf-PEMA wurde dabei durch das Masseverhältnis der Probenmasse nach Auslagerung in Acetonitril zum Initialgewicht berechnet.

Tabelle 3: Aus Quellversuchen berechnete Massezunahme bzw. Quellgrad nach 24 Std, 48 Std. und einer Woche für die unterschiedlichen teilvernetzten Copolymere mit verschiedenen Polyetherdiaminen und Vernetzungsgrad

Teilvernetztes Pfropf-PEMA	Massezunahme / Quellgrad mit Standardabweichung		
	Gew. %		
	24 Std.	48 Std.	1 Woche
Jeffamin ED-600			
20 % vernetzt	908 ± 59	856 ± 56	896 ± 95
10 % vernetzt	4610 ± 238	4802 ± 164	4887 ± 231
Jeffamin ED-2003			
20 % vernetzt	517 ± 45	562 ± 21	539 ± 20
10 % vernetzt	3373 ± 471	3108 ± 201	3223 ± 230

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, variiert die Probenmasse über den Untersuchungszeitraum nur leicht. Es wird daher angenommen, dass nach 24 Stunden eine Sättigung der Lösemittelaufnahme erfolgt ist. Unabhängig des gewählten Polyetherdiamins (Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003), sinkt der Quellgrad mit zunehmendem theoretischen Vernetzungsgrad. Es ist anzunehmen, dass durch ein dichteres Polymernetzwerk weniger Raum, bzw. „freies Volumen“, zur Einlagerung vom Quellmedium (Acetonitril) verfügbar ist.

Im Vergleich, zeigen die mit Jeffamin ED-600 teilvernetzten Pfropf-PEMA einen doppelt so hohen Quellgrad wie Pfropf-PEMA, die mit Jeffamin ED-2003 teilvernetzt wurden. Bei einer Korrelation des Quellgrades mit dem freien Volumen zwischen den Polymerketten ist jedoch ein umgekehrter Trend zu erwarten. Durch die längeren Ketten des Jeffamins ED-2003 ist der Abstand zwischen PEMA-Ketten (Vernetzungspunkten) theoretisch vergrößert. Dadurch sollte mehr „freies Volumen“ zur Einlagerung vom Quellmedium entstehen. Zudem besitzt Jeffamin

ED-2003 durch den höheren Anteil an EO-Gruppen (Abbildung 18) eine höhere Polarität ^[98]. Dies sollte die Aufnahme von Acetonitril zusätzlich begünstigen. Daher lässt sich der beobachtete Unterschied im Quellverhalten bei den untersuchten Vernetzter-Polyetherdiaminen an dieser Stelle noch nicht eindeutig erklären.

Unter Berücksichtigung der Beobachtungen bei beschriebenen Soxhlet-Extraktionen (Kapitel 3.2.1, Gelgehalt) ist nicht auszuschließen, dass durch das Eintauchen in Acetonitril lösliche Bestandteile extrahiert werden. Daher wurde ein weiterer Versuchsansatz verfolgt, bei dem das Quellverhalten an Luftfeuchtigkeit untersucht wurde. Die Massezunahme war jedoch zu gering für eine aussagekräftige Auswertung. Das Quellen an Luftfeuchtigkeit kann somit zunächst ausgeschlossen werden.

3.2.2 Thermo-mechanische Charakterisierung

Mittels thermo-mechanischer Charakterisierung sollen wichtige Materialeigenschaften wie Glasübergänge, die thermische Stabilität, das viskoelastische Verhalten und das Dehnungsverhalten der synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymere untersucht werden. Verwendete Analysemethoden sind: dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), thermo-gravimetrische Analyse (TGA) und dynamisch-mechanische Analyse (DMA).

Dynamische Differenzkalorimetrie

Mittels DSC wurden Glasübergänge (T_G) sowie exotherme Reaktionen der synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymere (Pfropf-PEMA und teilvernetztes Pfropf-PEMA) und entsprechender Copolymerelektrolyte untersucht. Dabei wird der Einfluss des Pfropfanteils, des Vernetzungsgrades und des Polyetherdiamins auf die Lage der DSC-Signale betrachtet und diskutiert. Außerdem wurde für das 100 mol% Pfropf-PEMA und das mit Jeffamin ED-600 teilvernetztes Pfropf-PEMA der Einfluss von LiTFSI auf DSC-Signale analysiert.

Grundsätzlich zeigen die untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymere und entsprechenden Copolymerelektrolyte einen Glasübergang bei $T_G < -50$ °C (Abbildung 25) und keine Schmelzbereiche. Daher können die Copolymere und Copolymerelektrolyte als vollständig amorph beschrieben werden.

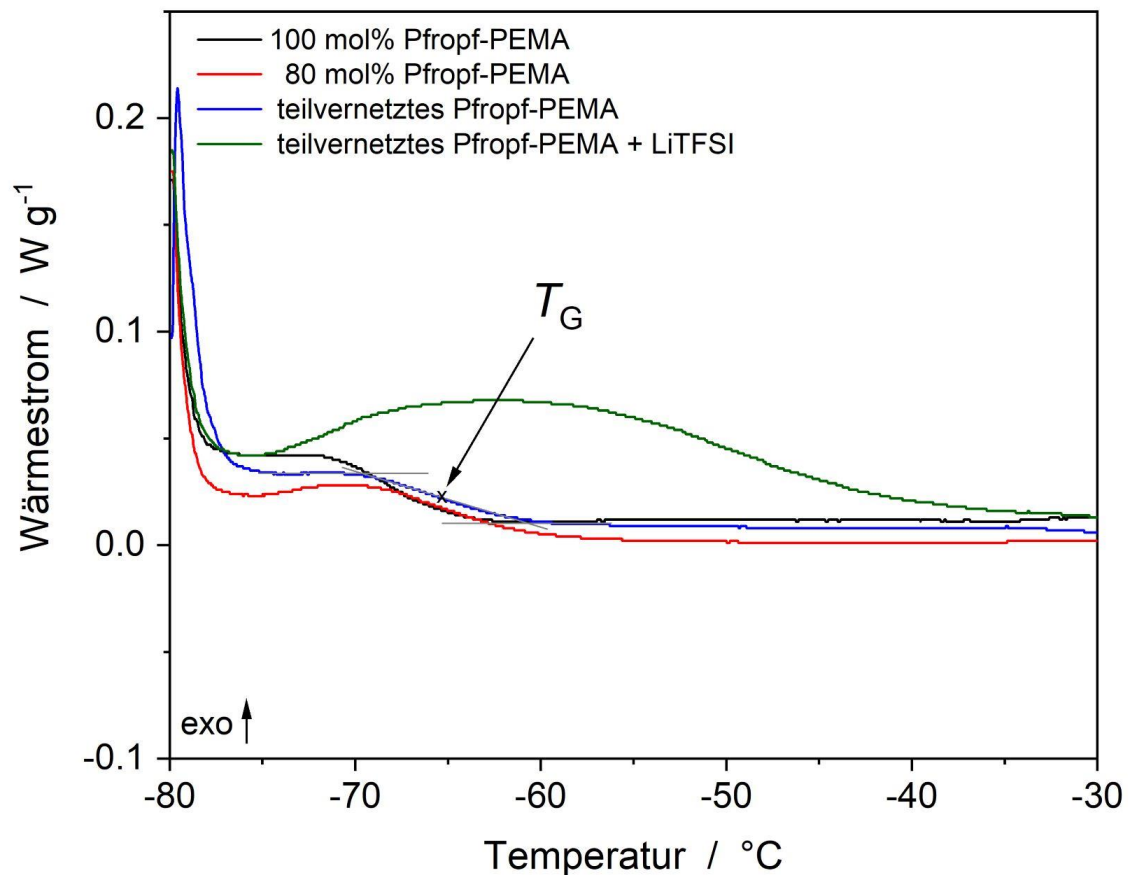


Abbildung 25: Exemplarische DSC-Thermogramme der Pdropf-PEMA (mit einem theoretischen Pdropfanteil von 100 mol% und 80 mol%), einem teilvernetzten Pdropf-PEMA und einem teilvernetzten Pdropf-PEMA mit LiTFSI in einem Temperaturbereich von -80 °C bis -30 °C bei einer Heizrate von 10 K/min zur Identifizierung des Glasübergangs T_G . Das dargestellte teilvernetztes Pdropf-PEMA ist ein mit Jeffamin ED-600 teilvernetztes 80 mol% Pdropf-PEMA.

Bei allen Proben kann ein Glasübergang (T_G) in einem Temperaturbereich von -75 °C bis -55 °C beobachtet werden (Abbildung 25). Pdropf-PEMA zeigen, unabhängig des theoretischen Pdropfanteils, einen T_G bei ca. -66 °C (± 1 °C, Tabelle 4). Im Vergleich zu dem ähnlichen Pdropf-PEMA aus Arbeiten von *Aldalur et al.*, sind die hier ermittelten Werte zu niedrigeren Temperaturen verschoben ($T_{G(\text{Lit})} = -57$ °C^[94]). Es ist zu nennen, dass in der Literatur ein thermischer Ringschluss zum Maleimid durchgeführt wurde, was die Abweichungen zu den hier bestimmten Werten erklären kann. Außerdem werden in genannter Literatur keine genaue Angabe über die DSC-Experimentparameter gemacht.

Tabelle 4: Detektierter T_G , $T_{\max(\text{exo})}$ und Onset des exothermen Signals und T_{G2} beim zweiten Aufheizen der Pfropf-PEMA, teilvernetzten Pfropf-PEMA und entsprechender Copolymerelektrolyte (mit LiTFSI)

Probenbezeichnung	T_G	$T_{\max(\text{exo})}$	Onset	T_{G2}
100 mol% Ppropf-PEMA	-66,5	176,3	130,0	-68,4
- mit LiTFSI	-52,4	219	135,6	-51,8
<u>90 mol% Ppropf-PEMA</u>	-66,8	172,4	135,3	
10 mol% mit Jeffamin ED-600	-66,3	170,0	135,0	-65,5
- mit LiTFSI	-50,9	218,0	142,0	-52,4
10 mol% mit Jeffamin ED-2003	-66,1	172,4	132,6	
<u>80 mol% Ppropf-PEMA</u>	-65,3	178,1	122,5	
20 mol% mit Jeffamin ED-600	-65,2	169,7	134,4	
- mit LiTFSI	-51,3	214,8	160,9	
20 mol% mit Jeffamin ED-2003	-62,6	165,0	136,7	

Durch die Teilvernetzung mit den Polyetherdiaminen Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003 kann kein signifikanter Einfluss auf die Lage des T_G beobachtet werden (Tabelle 4). Die Anwesenheit von LiTFSI in den Copolymeren (100 mol% Ppropf-PEMA und mit Jeffamin ED-600 teilvernetzte Ppropf-PEMA) erhöht T_G um bis zu 15 °C (Tabelle 4). Diese Verschiebung ist in Übereinstimmung mit genannter Literatur, in der ebenfalls eine Erhöhung des T_G durch Zugabe von LiTFSI beschrieben wird. Es wird angenommen, dass ein erhöhter T_G eine verringerte Kettenflexibilität impliziert.^[94] Dies entsteht beispielsweise durch eine starke Komplexbildung zwischen Li^+ und den Kettensegmenten, wodurch die Kettenbewegung an die Reorganisation der Kettensegmente um das Li^+ gebunden ist. Ähnlich wie bei PEO, ist auch bei Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten der Aufbau von Überstrukturen (z.B. Kronether-Strukturen) denkbar. Dies würde zwar die Kettendynamik (Erhöhung des T_G) verringern, gleichzeitig können aber auch dreidimensionale „freie Volumina“ entstehen (Tunnelstrukturen), die die ionische Leitfähigkeit begünstigen können^[5]. Im Vergleich zu konventionellen PEO-LiTFSI Elektrolyten mit gleicher O:Li-Konzentration, zeigen die hier untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymere einen geringeren T_G ($T_G(\text{PEO}_{\text{Li}}) = -45 \text{ °C}$)^[95,99]. Eine

Korrelation von T_G mit der resultierenden ionischen Leitfähigkeit der synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte wird in Kapitel 3.2.3 näher diskutiert.

Mit weiter steigender Temperatur kann bei allen untersuchten Proben ein exothermes Signal in einem Temperaturbereich von 120 °C bis 200 °C beobachtet werden. Das Signal erscheint bei vielen Proben durch Messartefakte stark verzerrt (Abbildung 26). Diese Messartefakte können unter anderem durch Tiegelbewegungen bei ablaufenden Reaktionen hervorgerufen werden. Dennoch konnte für einige Proben die Temperatur des Signalmaximums (T_{max}) und die Onset-Temperatur (T_{Onset}) ermittelt werden. Für Pfropf-PEMA liegt T_{max} zwischen 170 °C und 178 °C und T_{Onset} bei ~ 130 °C. Aus genannter Literatur kann dieses exotherme Signal dem thermischen Ringschluss zum Maleimid zugeordnet werden (Abbildung 24) [94]. Die Anwesenheit von LiTFSI in den untersuchten Copolymeren führt zu einer Erhöhung von T_{max} und T_{Onset} . Für die untersuchten Copolymerelektrolyte liegt T_{max} zwischen 215 °C und 220 °C und T_{Onset} kann bei

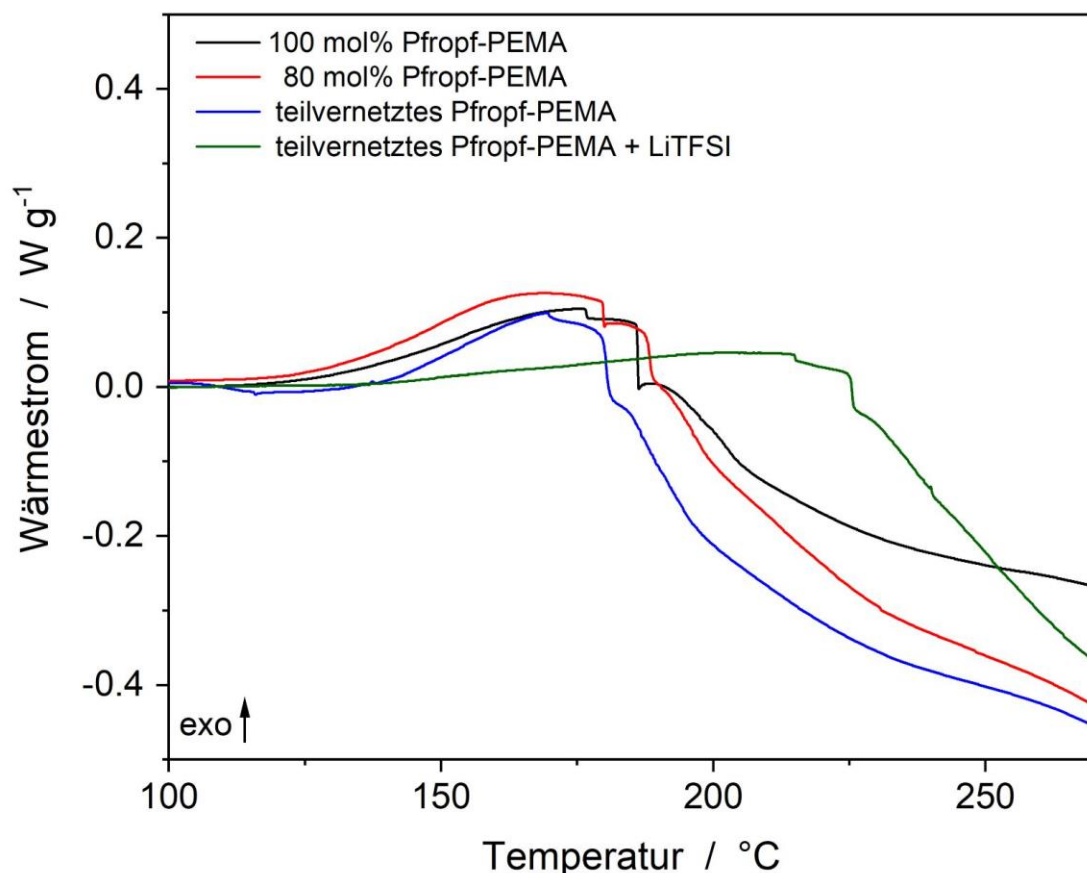


Abbildung 26: Exemplarische DSC-Thermogramme der Pfropf-PEMA (mit einem theoretischen Pfropfanteil von 100 mol% und 80 mol%), einem teilvernetzten Pfropf-PEMA und einem teilvernetzten Pfropf-PEMA mit LiTFSI in einem Temperaturbereich von 100°C bis 270 °C bei einer Heizrate von 10 K/min zur Identifizierung des exothermen Signals. Das dargestellte teilvernetzte Pfropf-PEMA ist ein mit Jeffamin ED-600 teilvernetzte 80 mol% Pfropf-PEMA.

~ 140 °C abgelesen werden. Dies kann z.B. bedeuten, dass die Anwesenheit von LiTFSI die Kinetik des Ringschlusses beeinflusst bzw. inhibiert.

Der verzögerte Ringschluss durch die Anwesenheit von LiTFSI ist für resultierende Eigenschaften und mögliche folgende Verarbeitungsschritte zu berücksichtigen. So könnte beispielsweise die thermische Stabilität durch die Anwesenheit von LiTFSI in diesen Copolymeren erhöht werden. Außerdem können höhere Verarbeitungstemperaturen angewendet werden ohne eine Reaktion hervorzurufen. Bei einer gewünschten Reaktion zum Maleimid ist folglich eine höhere Temperatur notwendig als bei Copolymeren ohne LiTFSI.

An einigen ausgewählten Proben wurden zudem weiterführende DSC-Experimente durchgeführt um den Einfluss des Ringschlusses auf die Phasenübergänge zu untersuchen. Dazu wurden die ausgewählten Proben nach Erreichen von 300 °C, kontrolliert mit 5 K/min auf - 80 °C abgekühlt. In einer zweiten Heizrampe wurden die Proben mit 10 K/min erneut erhitzt. Im Vergleich zum ersten Heizzyklus, ist im zweiten Heizzyklus keine Änderung des T_G zu beobachten (T_{G2} , Tabelle 4). Mit steigender Temperatur können – im Gegensatz zum ersten Heizzyklus - keine weiteren endothermen oder exothermen Signale identifiziert werden. Dies lässt folgern, dass die Proben nach dem Erwärmen bis 300 °C abreagiert sind. Bei Temperaturen von > 270 °C entstehen Messartefakte und scharfe endotherme Signale (Anhang Abb. 2 und 3), die beispielsweise durch thermische Zersetzungen hervorgerufen werden können.

Thermo-gravimetrische Analyse

Die thermische Stabilität von ausgewählten Jeffamin-PEMA-Copolymeren und der darauf basierenden Copolymerelektrolyte wurde anhand von Masseverlusten in einer TGA evaluiert. Dazu wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre über einen Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C mit 10 K/min erhitzt. Ausgewählte Proben sind das 100 mol% Ppropf-PEMA, das 90 mol% Ppropf-PEMA und das mit Jeffamin ED-600 teilvernetzte 90 mol% Ppropf-PEMA. Es wird der Einfluss des Ppropfanteils und der Vernetzung auf die thermische Stabilität betrachtet. Außerdem wurde für das 100 mol% Ppropf-PEMA und das mit Jeffamin ED-600 teilvernetzte 90 mol% Ppropf-PEMA der Einfluss von LiTFSI auf den Masseverlust untersucht.

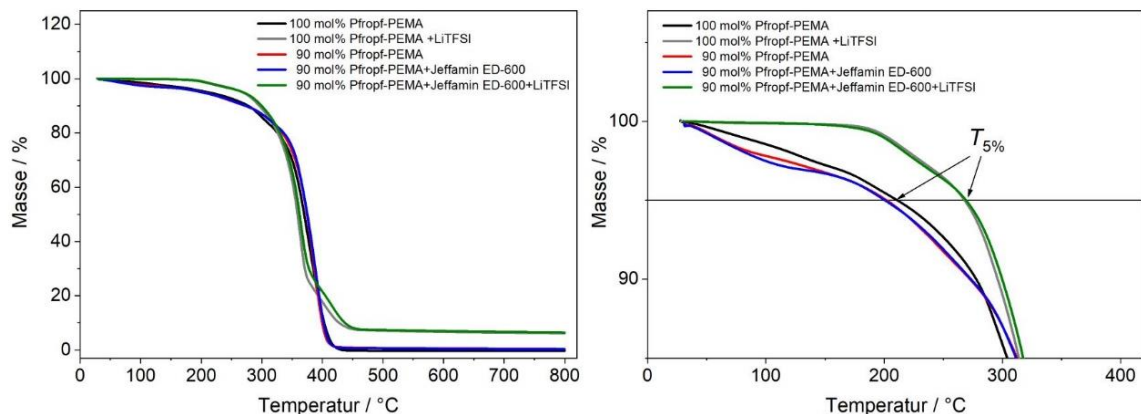


Abbildung 27: TGA-Thermogramme der untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymere und entsprechender Copolymerelektrolyte in Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min, *links*) im Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C; *rechts*) in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 400 °C mit Orientierungslinie für $T_{5\%}$.

Allgemein kann bei den untersuchten Copolymeren und Copolymerelektrolyten ein ausgeprägter Masseverlust zwischen 200 °C und 450 °C beobachtet werden (Abbildung 27, *links*). Bis zu einer Temperatur von 500 °C wird für beide Ppropf-PEMA und für das mit Jeffamin ED-600 teilvernetzte Ppropf-PEMA ein Masseverlust von ~ 99 % verzeichnet. Hingegen wird bei Copolymerelektrolyten bei 800 °C noch eine Restmasse von ~6,3 % identifiziert, in Übereinstimmung mit der Probenzusammensetzung und den Beobachtungen für reines LiTFSI (Tabelle 5). Anhand der Temperatur bei einem Masseverlust von 5 % ($T_{5\%}$, Abbildung 27, *rechts*) werden Unterschiede zwischen den untersuchten Proben bei Temperaturen bei $T < 300$ °C betrachtet. Das zu theoretisch 100 mol% gepropfte PEMA zeigt $T_{5\%} = 211$ °C. Ein Ppropf-PEMA mit einem theoretischen Ppropfanteil

von 90 mol% weist $T_{5\%} = 202\text{ °C}$ auf. Die Teilvernetzung des 90 mol% Pfropf-PEMA mit Jeffamin ED-600 zeigt keinen Einfluss auf entsprechenden $T_{5\%}$. Verglichen mit Arbeiten von *Aldalur et al.* [94] ($T_{5\%Lit} = 251\text{ °C}$), ist die thermische Stabilität der hier untersuchten Copolymere damit geringer. Wie zuvor angeführt, ist bei den hier untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymeren der postulierte Ringschluss zum Maleimid noch nicht erfolgt (Kapitel 3.2.1). Bei der Reaktion wird u.a. Wasser abgespalten, was eine Erklärung für den vorgezogenen Masseverlust – im Vergleich zur Literatur [94] – darstellen kann. Die Anwesenheit von LiTFSI in den Copolymeren verschiebt $T_{5\%}$ zu höheren Temperaturen von $T_{5\%} = 269\text{ °C}$ (Abbildung 27, rechts). Wie bei DSC-Experimenten (Kapitel 3.2.2, DSC) diskutiert, führt die Anwesenheit von LiTFSI zur Erhöhung von T_{max} der exothermen Ringschluss-Reaktion. Dies stellt eine mögliche Korrelation zur erhöhten $T_{5\%}$ - im Vergleich zu den Copolymeren ohne LiTFSI - dar. Demnach erhöht LiTFSI die thermische Stabilität der Jeffamin-PEMA-Copolymere.

Tabelle 5: Aus TGA-Experimenten bestimmte Temperatur bei 5 % Masseverlust ($T_{5\%}$) und relative Restmasse (zum Initialgewicht) bei 800 °C

Probenbezeichnung	$T_{5\%}$ °C	Restmasse @ T = 800 °C %
100 mol% Pfropf-PEMA	211,3	0
- mit LiTFSI	268,1	6,2
90 mol% Pfropf-PEMA	202,3	0
10 mol% mit Jeffamin ED-600	200,9	0,4
- mit LiTFSI	269,3	6,5
Reines LiTFSI	350,9	4,9

Der signifikante Masseverlust zwischen 300 °C und 400 °C wird in der Literatur mit der thermischen Zersetzung von EO- und PO-Einheiten verknüpft. Zum Beispiel zeigt PEO in Luftatmosphäre eine schnelle Zersetzung zwischen 220 und 300 °C.^[100,101] *Aldalur et al.* postulierten daher, dass durch den Maleimidring die thermische Stabilität – im Vergleich zu PEO-Elektrolyten – erhöht wird [94].

Dynamisch-mechanische Analysen

Zur Einschätzung der mechanischen Stabilität der Copolymere wurde das viskoelastische Verhalten sowie die Dehnung ausgewählter Jeffamin-PEMA-Copolymere und entsprechender Copolymerelektrolyte mittels Dünnfilm-DMA bestimmt (Kapitel 6.4.3). Ausgewählte Proben sind das 100 mol % Ppropf-PEMA und das mit Jeffamin ED-600 teilvernetzte 90 mol% Ppropf-PEMA, sowie die entsprechenden Copolymerelektrolyte (mit LiTFSI, O:Li=20).

Zur Bestimmung des **viskoelastischen Verhalten** wurden Speicher- und Verlustmoduli (G' , G'') der ausgewählten Proben in einem Oszillationsversuch (1 Hz) über einen Messzeitraum von 60 Minuten bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

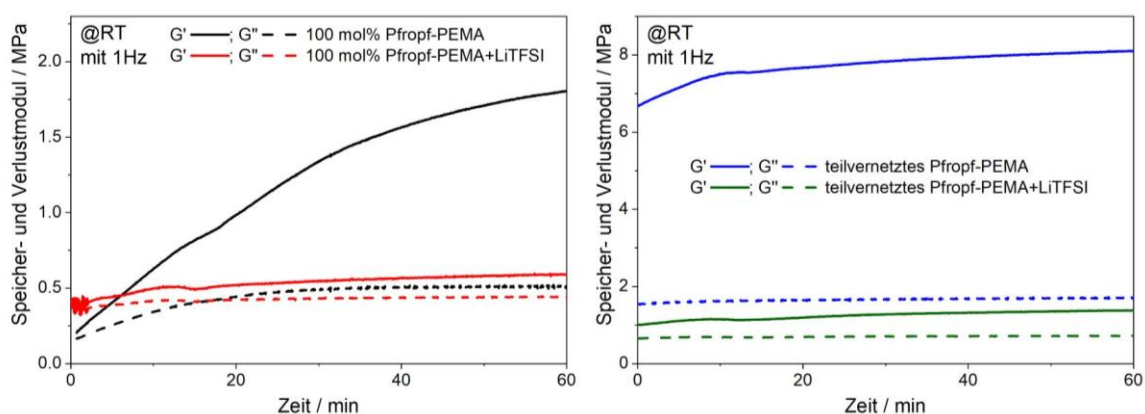


Abbildung 28: Verlauf von Speicher- und Verlustmodulen (G' , G'') der untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymere und entsprechender Copolymerelektrolyte bei 1 Hz und Raumtemperatur über einen Messzeitraum von 60 Minuten; *links*) 100 mol% Ppropf-PEMA; *rechts*) teilvernetztes Ppropf-PEMA. Das dargestellte teilvernetzte Ppropf-PEMA ist das mit Jeffamin ED-600 teilvernetzte 90 mol% Ppropf-PEMA.

Für das 100 mol% Ppropf-PEMA steigt der Speichermodul (G') über den gesamten Messzeitraum und erreicht nach 60 Minuten $G' = 1,8$ MPa (Abbildung 28). Im Vergleich zu G' , steigt der Verlustmodul (G'') für diese Probe nur in der Anfangsphase (bis ~ 20 Minuten, Abbildung 28) und zeigt dann $G'' = 0,5$ MPa bis zum Ende der Messung ($t = 60$ Minuten). Das Verhältnis aus G'' zu G' , der Verlustfaktor $\tan \delta$ (G''/G'), beschreibt das Verhältnis von viskosen und elastischen Anteilen in der Probe. Je geringer $\tan \delta$, desto höher der elastische Anteil in der entsprechenden Probe. Allgemein zeigen die untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymere und Copolymerelektrolyte ein vorwiegend elastisches Verhalten mit $G'' < G'$ und $\tan \delta < 1$. Für das 100 mol% Ppropf-PEMA wird über den Messzeitraum unter oszillierender Krafteinwirkung ein zunehmend elastisches

Verhalten aufgezeichnet ($\tan \delta$ sinkt, Tabelle 6). Eine mögliche Erklärung ist, dass bei anhaltender Krafteinwirkung die eingebrachte Energie zunächst zum Ausrichten und Auseinanderziehen der Polymerketten dissipiert wird. Bei anhaltender Krafteinwirkung werden die Ketten demnach fortschreitend ausgerichtet bis keine weitere Ausrichtung möglich ist und die eingebrachte Energie zunehmend elastisch in dem System gespeichert wird. Die Zunahme des elastischen Anteils bei anhaltender Krafteinwirkung ist, an dieser Stelle, jedoch noch nicht umfassend verstanden.

Durch die Anwesenheit von LiTFSI im 100 mol% Ppropf-PEMA kann eine starke Abnahme von G' beobachtet werden (Abbildung 28, *links*), mit $G' \sim 0,5$ MPa. Zudem zeigt G' des Copolymerelektrolyten keine so stark ausgeprägte Zunahme über die Zeit wie das entsprechende Ppropf-PEMA ohne LiTFSI. Der G'' vom Ppropf-PEMA wird durch die Anwesenheit von LiTFSI weniger stark beeinflusst als G' , mit $G'' \sim 0,4$ MPa. Entsprechend ist $\tan \delta = 0,7$, was einen höheren viskosen Anteil als im Ppropf-PEMA impliziert.

Tabelle 6: Evaluierte Werte G' , G'' und $\tan \delta$ der untersuchten Jeffamin-PEMA Copolymere und entsprechender Copolymerelektrolyte (+LiTFSI) nach unterschiedlichen Messzeiten bei Raumtemperatur mit konstanter oszillierender Krafteinwirkung mit 1 Hz

	100 mol% Ppropf- PEMA		Teilvernetztes Ppropf-PEMA	
	Copolymer	+LiTFSI	Copolymer	+LiTFSI
Nach 5 Min.				
G' / MPa	0,4	0,4	7,1	1,1
G'' / MPa	0,3	0,4	1,6	0,7
$\tan \delta$	0,6	0,9	0,2	0,6
Nach 20 Min.				
G' / MPa	1	0,5	7,7	1,2
G'' / MPa	0,4	0,4	1,6	0,7
$\tan \delta$	0,4	0,8	0,2	0,6
Nach 60 Min.				
G' / MPa	1,8	0,6	8,1	1,4
G'' / MPa	0,5	0,4	1,7	0,7
$\tan \delta$	0,3	0,7	0,2	0,5

Durch Teilvernetzung des 90 mol% Ppropf-PEMA mit Jeffamin ED-600 wird G' erhöht, auf $G' = 8$ MPa nach 60 Minuten. Außerdem kann, entgegen des unvernetzten Ppropf-PEMA, ein Anstieg von G' nur in den ersten 20 Minuten beobachtet werden. Danach ist nur eine sehr geringe Zunahme von G' bis zum Ende der Messung zu verzeichnen. Der Verlustmodul G'' des teilvernetzten Ppropf-PEMA erreicht über den gesamten Messzeitraum $G'' \sim 1,7$ MPa. Daraus ergibt sich ein Verlustfaktor für diese Probe von $\tan \delta = 0,2$, was auf ein elastisches Verhalten der untersuchten Probe schließen lässt. Zudem ist dies ein geringerer Verlustfaktor als für das unvernetzte Ppropf-PEMA. Daher kann gefolgert werden, dass der elastische Anteil durch die durchgeführte Teilvernetzung erhöht wird. Bei Anwesenheit von LiTFSI in dem teilvernetzten Ppropf-PEMA sinkt G' auf 1,4 MPa und G'' auf 0,7 MPa, mit resultierendem $\tan \delta = 0,5$. Demnach steigt auch bei dem teilvernetzten Ppropf-PEMA der viskose Anteil durch LiTFSI, ähnlich der Beobachtungen für das unvernetzte Ppropf-PEMA. Ein höherer viskoser Anteil in den Jeffamin-PEMA-Copolymeren (100 mol% Ppropf-PEMA und teilvernetztes Ppropf-PEMA) durch LiTFSI kann beispielsweise mit ausgebildeten Wechselwirkungen zwischen dem Copolymer und LiTFSI korreliert werden. Durch die eingebrachte Energie werden solche Wechselwirkungen (Komplexe) gelöst.

In fortführenden Experimenten wurde das **Dehnungsverhalten** der ausgewählten Copolymere und Copolymerelektrolyte näher untersucht. Dazu wurde die Längenausdehnung (ϵ) der Proben im Dünnfilm-Zugversuch bei konstanter Zugkraft von $F = 0,05$ N, oder $F = 0,02$ N, aufgezeichnet. Die Messdauer betrug 120 Minuten bei Raumtemperatur.

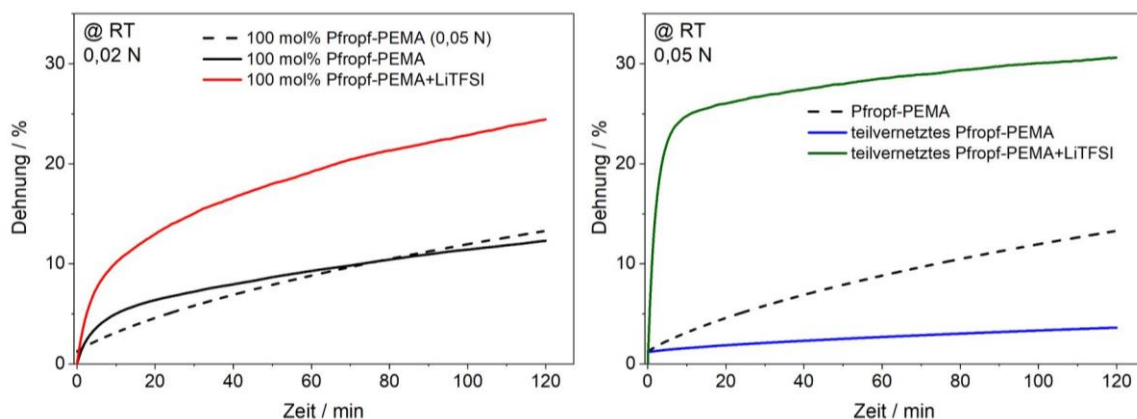


Abbildung 29: Längenausdehnung (rel. zur Intiallänge) der untersuchten Copolymer(elektrolyt)filme, *links*) Ppropf-PEMA und entsprechender Copolymerelektrolyt bei $F = 0,02$ N; *rechts*) teilvernetztes Ppropf-PEMA (90 mol% Ppropf-PEMA teilvernetzt mit Jeffamin ED-600) und entsprechender Copolymerelektrolyt bei $F = 0,05$ N

Das 100 mol% Pfropf-PEMA erreicht nach 60 Minuten, bei $F = 0,05 \text{ N}$, eine Dehnung von $\varepsilon \sim 9 \%$, und nach 120 Minuten ist $\varepsilon \sim 13 \%$. Bei geminderter Krafteinwirkung ($F = 0,02 \text{ N}$) sind ähnliche Werte für ε zu verzeichnen wie bei einer Kraft von $F = 0,05 \text{ N}$. Jedoch kann in den ersten 20 Minuten eine unterschiedliche Dehnungsgeschwindigkeit ($\dot{\varepsilon}$), abhängig der gewählten Kraft, beobachtet werden (Abbildung 29). Bei einer Kraft von $F = 0,02 \text{ N}$ beträgt $\dot{\varepsilon} = 0,5 \text{ \%/min}$ und bei $F = 0,05 \text{ N}$ ist $\dot{\varepsilon} = 0,2 \text{ \%/min}$. Es wurde zunächst erwartet, dass mit einer höheren Krafteinwirkung eine höhere $\dot{\varepsilon}$ einhergeht. Die genauen Hintergründe für die dokumentierte unterschiedliche Dehnungsgeschwindigkeit beim Pfropf-PEMA sind an dieser Stelle jedoch noch nicht umfassend verstanden. Durch die Anwesenheit von LiTFSI im Pfropf-PEMA wird die Dehnung verdoppelt. Nach 60 Minuten bei einer Krafteinwirkung von $F = 0,02 \text{ N}$ beträgt $\varepsilon \sim 19 \%$ und nach 120 Minuten ist $\varepsilon \sim 25 \%$. Wie zuvor beschrieben, zeigt der Copolymerelektrolyt einen höheren viskosen Anteil als das entsprechende Copolymer (Kapitel 3.2.2, DMA). Es kann daher angenommen werden, dass die Längenausdehnung mit zunehmenden viskosem Anteil – bzw. mit höherem $\tan \delta$ - steigt.

Das untersuchte teilvernetzte Pfropf-PEMA zeigt nach 60 Minuten eine Dehnung von $\varepsilon \sim 3 \%$, bei $F = 0,05 \text{ N}$. Nach 120 Minuten ist $\varepsilon \sim 4 \%$. Im Vergleich zu dem unvernetzten Pfropf-PEMA, wird durch die Teilvernetzung die Längenausdehnung um $\sim 67 \%$ verringert. Außerdem ist die Längenausdehnung über die Zeit bei dem teilvernetzten Pfropf-PEMA geringer als bei dem unvernetzten Pfropf-PEMA. Es ist vorstellbar, dass in einem unvernetzten System die einzelnen gepfropften Polymerketten bei anhaltender Kraft immer weiter auseinandergezogen werden. Das Dehnungsverhalten wird in diesem Fall durch mögliche Wechselwirkungen und Verschlaufungen bestimmt. Hingegen wird bei dem teilvernetzten System die Dehnung durch die Vernetzungspunkte begrenzt und die einzelnen Polymerketten lassen sich daher nicht unbegrenzt auseinanderziehen. Analog zu dem unvernetzten Pfropf-PEMA wird die Längenausdehnung des teilvernetzten Pfropf-PEMA durch die Anwesenheit von LiTFSI verdoppelt. Nach 60 Minuten beträgt die Dehnung $\sim 29 \%$ und am Ende der Messung ist $\varepsilon \sim 31 \%$. Im Vergleich zu dem unvernetzten Copolymerelektrolyten (Pfropf-PEMA+LiTFSI), ist die Dehnung des teilvernetzten Copolymerelektrolyten leicht erhöht. Die Abweichungen sind u.a. auf die unterschiedlichen applizierten Kräfte zurückzuführen, $F = 0,02 \text{ N}$ oder

$F = 0,05 \text{ N}$. Systematische Untersuchungen bezüglich des Einflusses der gewählten Kraft auf das Dehnungsverhalten stehen zu diesem Zeitpunkt noch aus. Zusammenfassend kann dokumentiert werden, dass eine Teilvernetzung der Pfropf-PEMA – wie angestrebt (Kapitel 3.1) – die mechanische Stabilität der resultierenden Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte erhöht.

3.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) und der Linear Sweep Voltammetrie (LSV) vorgestellt und diskutiert. Aus den Ergebnissen werden Materialeigenschaften wie die ionische Leitfähigkeit, die Entwicklung des Übergangswiderstandes und das elektrochemische Stabilitätslimit (oxidativ, vs. Li^+/Li) bei Verwendung von Lithiummetallelektroden abgeleitet oder bestimmt.

Ionische Leitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit (σ) wurde mittels EIS anhand von Widerstandsmessungen bei unterschiedlichen Frequenzen ermittelt. Die resultierenden Nyquist-Diagramme der EIS-Messungen an verschiedenen Copolymerelektrolyten zeigen einen Halbkreis bei hohen Frequenzen, und einen Anstieg bei kleinen Frequenzen (Abbildung 30).

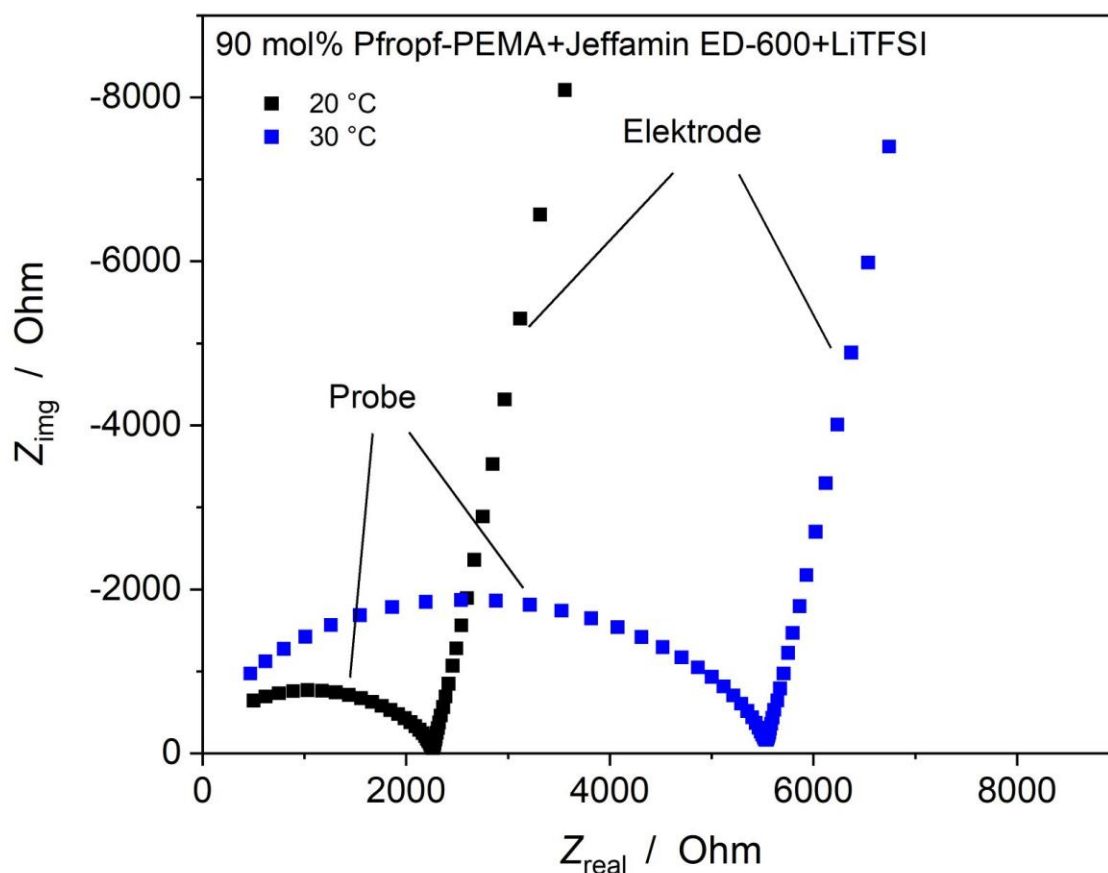


Abbildung 30: Exemplarische Nyquist-Diagramme bei 20 °C und 30 °C des Copolymerelektrolyten basierend auf einem mit Jeffamin ED-600 teilvernetzten 90 mol% Ppropf-PEMA

In Übereinstimmung mit der Literatur, bildet der Halbkreis den Widerstand der Probe selbst ab, während die gerade Linie mit den Eigenschaften der Ionenblockierenden Stahlelektrode korreliert werden.^[12,22]

Die Temperaturabhängigkeit der ionische Leitfähigkeit von untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten wird in Abbildung 31, als Arrhenius-Diagramm dargestellt.

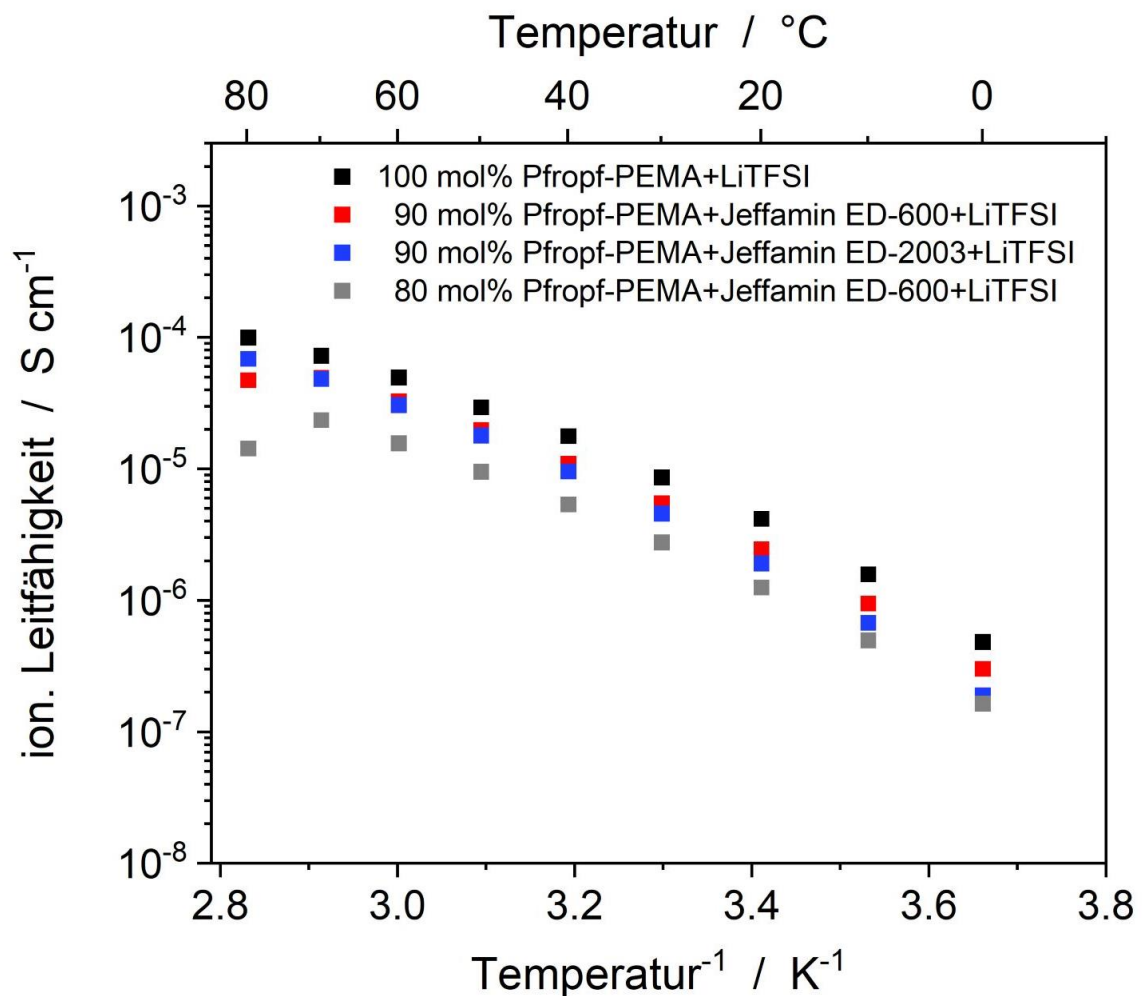


Abbildung 31: Arrhenius-Diagramm zur Darstellung der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit der untersuchten Copolymerelektrolyte im Temperaturbereich von 80 °C bis 0 °C.

Bei einer Temperatur von 80 °C zeigt der Copolymerelektrolyt, basierend auf 100 mol% Ppropf-PEMA, eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-4}$ S/cm. Im Vergleich dazu wird σ des Ppropf-PEMA durch die Teilvernetzung (10 mol%) mit Jeffaminen nur geringfügig gemindert ($\sigma = 9 \cdot 10^{-5}$ S/cm). Außerdem kann kein relevanter Einfluss des gewählten Polyetherdiamins (Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003) auf die resultierende ionische Leitfähigkeit beobachtet werden. Hingegen, wird die ionische Leitfähigkeit bei einem theoretischen Vernetzungsgrad

von 20 mol% (mit Jeffamin ED-600) auf $\sigma = 1,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm verringert, bei gleicher Temperatur von $T = 80$ °C. Zudem kann bei dieser Probe, abweichend von den anderen untersuchten Proben, ein leichter Anstieg von σ mit sinkender Temperatur auf 70 °C beobachtet werden ($\sigma = 2,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm). Dieser Anstieg der Leitfähigkeit konnte bis zum aktuellen Zeitpunkt jedoch noch nicht umfassend aufgeklärt werden. Im Vergleich zu PEO-LiTFSI Elektrolyten mit einem ähnlichen O:Li-Verhältnis, sind die hier dokumentierten Leitfähigkeiten bei $T > 60$ °C geringer ($\sigma_{\text{PEOLit}} \geq 10^{-4}$ S/cm [58,102]).

Mit weiter sinkender Temperatur zeigen alle untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte eine stetige Abnahme der ionischen Leitfähigkeit (Abbildung 31), in Übereinstimmung mit der Literatur [94,95]. Es ist anzunehmen, dass die Kettenflexibilität in den Copolymeren mit sinkender Temperatur abnimmt, was den Ionentransport durch die Matrix erschwert (Kapitel 2.2.1). Bei einer Temperatur von $T = 20$ °C (\sim RT) erreicht der Copolymerelektrolyt, basierend auf 100 mol% Ppropf-PEMA, eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma = 4 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Die 10 %ige Teilvernetzung der Ppropf-PEMA führt bei 20 °C zu einer leichten Verringerung der ionischen Leitfähigkeit auf $\sigma = 2,4 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Bei einem theoretischen Vernetzungsgrad von 20 mol% ist $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-6}$ S/cm, bei gleicher Temperatur. Wie in DMA-Analysen (Kapitel 3.2.2, DMA) gezeigt, führt die Teilvernetzung der Ppropf-PEMA zu einer Erhöhung des Speichermoduls G' und zu einer Verringerung der Dehnung, was auf eine geringere Kettenflexibilität durch die Vernetzungspunkte zurückgeführt wird. Daher ist anzunehmen, dass der Ionentransport in den untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten – ähnlich wie bei PEO-Elektrolyten - durch die Polymerkettendynamik bestimmt wird [59]. Verglichen mit Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten aus Arbeiten von *Aldalur et al.* [94], sind die hier bestimmten Werte der ionischen Leitfähigkeit um eine Größenordnung geringer. Aus DSC-Analysen (Kapitel 3.2.2, DSC) geht hervor, dass die hier untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte einen höheren T_G aufweisen als entsprechende Copolymerelektrolyte aus Arbeiten von *Aldalur et al.* Demnach kann die identifizierte Abweichung zur Literatur auf die dokumentierte Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von T_G zurückgeführt werden [5,59]. Darüber hinaus ist denkbar, dass die vorliegende Carbonsäuregruppe der hier untersuchten Copolymerelektrolyte eine stärkere Koordinierung zu Li^+

Ionen ausbauen als die Maleimid-Gruppen (Abbildung 32)^[22,55]. Dies kann die Mobilität der Ionen verringern. Im Vergleich zu PEO-LiTFSI Elektrolyten mit

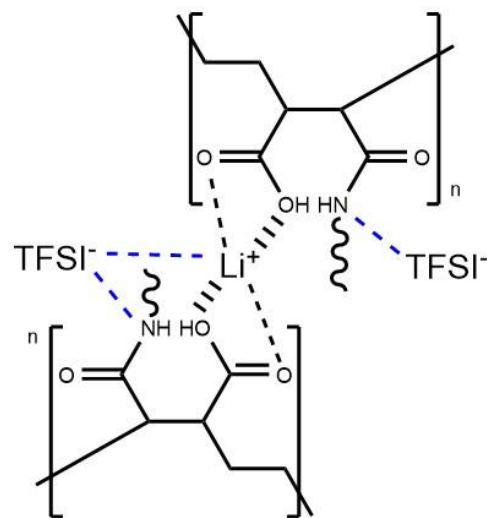


Abbildung 32: Schematische Darstellung der möglichen Kooridinierung von Li^+ zu Carbonsäuregruppen des Copolymers

ähnlichem O:Li-Verhältnis ist die ionische Leitfähigkeit der hier synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte bei Raumtemperatur höher ($\sigma_{\text{PEOLit}} \sim 10^{-8}$ bis 10^{-5} S/cm)^[24,102,103].

Entwicklung des Übergangswiderstandes

Anhand der Entwicklung des Übergangswiderstandes sollen Rückschlüsse über die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten gegenüber Lithiummetallelektroden gezogen werden. In dieser Arbeit erfolgte dafür eine kontinuierliche EIS über einen Messzeitraum von 48 Stunden mit Lithiummetallelektroden (symmetrischer Testzellenaufbau, Kapitel 6.4.4). Die resultierenden Nyquist-Diagramme zeigen zwei Halbkreise (Abbildung 33). Im höheren Frequenzbereich wird der Widerstand des Elektrolyten (Probenwiderstand) selbst abgebildet. Im niedrigeren Frequenzbereich ist der Übergangswiderstand dargestellt.

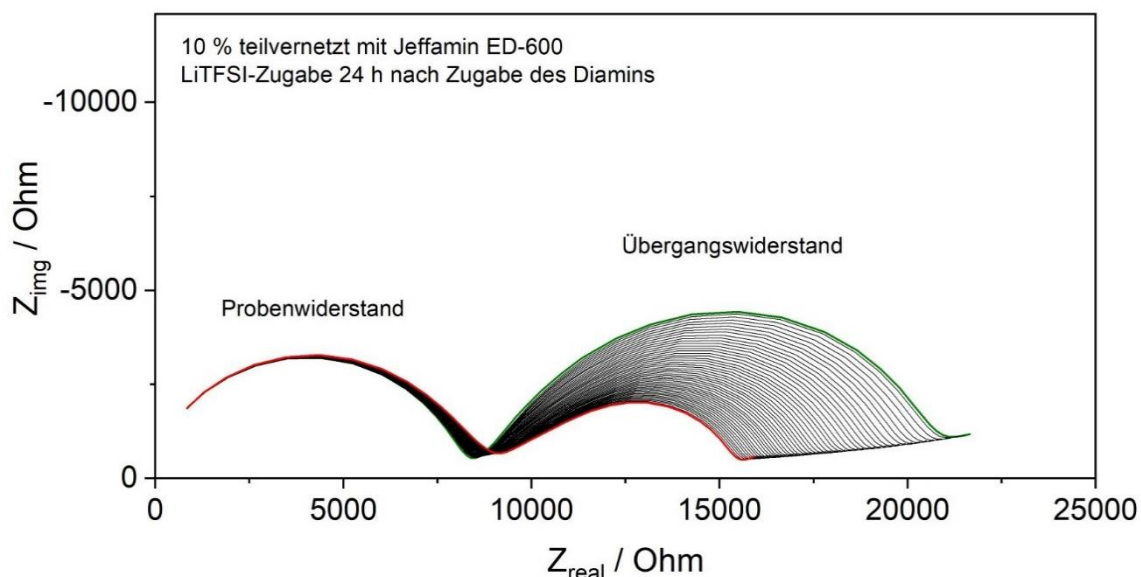


Abbildung 33: Nyquist-Darstellung des teilvernetzten Copolymerelektrolyten aus kontinuierlicher EIS Messung über 48 Std.; *grün*: Start, *rot*: nach 48 Stunden.

Der untersuchte Copolymerelektrolyt, basierend auf einem mit Jeffamin ED-600 teilvernetzten 90 mol% Pfropf-PEMA, zeigt eine Abnahme des Übergangswiderstandes über 48 Stunden. Diese Abnahme kann z.B. mit der Ausbildung von „solid-electrolyte-interfaces“ (SEI) korreliert werden. Da diese Zwischenschicht eine höhere Leitfähigkeit aufweist, verringert dies folglich den Widerstand zwischen Elektrolyt und Elektrode.^[22,30,31] Der Probenwiderstand nimmt über den Messzeitraum nur geringfügig zu, was ein weitestgehend stabiles Bulkmaterial impliziert.

Zudem konnte für diesen Copolymerelektrolyten festgestellt werden, dass der Zeitpunkt der Zugabe von LiTFSI bei der Teilvernetzung die Entwicklung der Widerstände beeinflusst. Wird LiTFSI mit dem Polyetherdiamin zugegeben, nimmt der Bulkwiderstand des resultierenden Polymerelektrolyten über die Zeit ab (Abbildung 34).

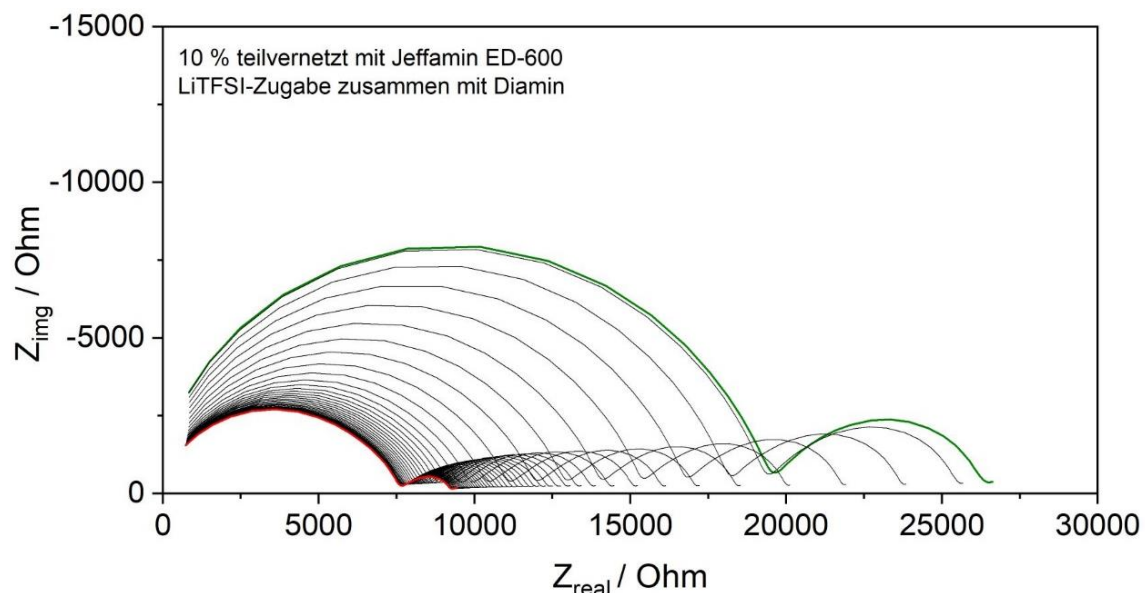


Abbildung 34: Nyquist-Darstellung des teilvernetzten Copolymerelektrolyten aus kontinuierlicher EIS Messung über 48 Std.; grün: Start, rot: nach 48 Stunden.

Eine Annahme ist, dass die Reaktionen von Polyetherdiaminen mit verbliebenen MAH-Gruppen des Pfropf-PEMA durch die Anwesenheit von LiTFSI beeinflusst wird. Durch die Koordinierung der MAH-Gruppen zu Li^+ kann beispielsweise die elektrochemische Umgebung der reaktiven Gruppen geändert werden, was die Reaktivität dieser herabsetzt. Außerdem können durch die Koordinierung mit den funktionellen Gruppen des Pfropf-PEMA Komplexe entstehen, die eine Reaktion sterisch hindern. Dadurch können in dem resultierenden teilvernetzten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten nicht umgesetzte Polyetherdiamine und MAH-Gruppen vorliegen. Durch fortlaufende elektrochemische Reaktionen zwischen Polymer und Lithium, z.B. auf Seiten des Polyetherdiamins ^[104], entsteht eine Vielzahl von z.T. niedermolekularen Abbauprodukten. Durch die erhöhte Beweglichkeit dieser kleineren Moleküle kann sich dann eine höhere Leitfähigkeit ergeben (geringerer Widerstand).

Oxidative Stabilitätsgrenze

Die oxidative Stabilitätsgrenze (E_{ox}) der Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte gegenüber Lithiummetall wurde mittels LSV ermittelt. Bei Raumtemperatur wird der Stromfluss bei zunehmender Spannung gemessen. Der ausgeprägte Anstieg des Stroms, ab einer bestimmten Spannung (Abbildung 35), kann als Indiz beginnender Zersetzungsprozesse angesehen werden und definiert die oxidative Stabilitätsgrenze (E_{ox}) des Elektrolyten.

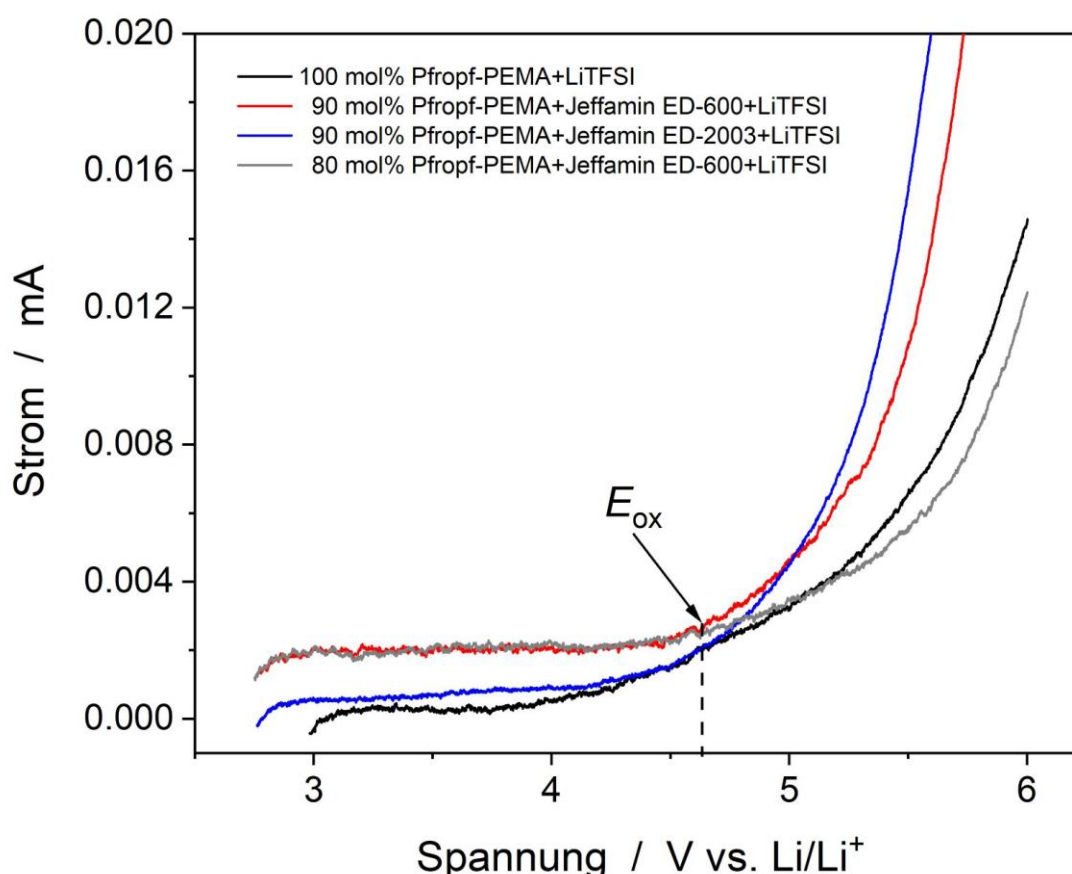


Abbildung 35: Stromfluss der Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte bei zunehmender Spannung während der Linear Sweep Voltammetrie mit Li-Referenzelektrode und Stahl-Arbeitslektrode.

Der Copolymerelektrolyt basierend auf 100 mol% Ppropf-PEMA und LiTFSI zeigt bei Raumtemperatur einen Stromanstieg, bzw. eine oxidative Stabilitätsgrenze, bei $\sim 4,3$ V vs. Li/Li⁺ (Abbildung 35). Eine 10%ige Teilvernetzung des Ppropf-PEMA mit Jeffamin ED-600 erhöht das Stabilitätsfenster auf $E_{ox} \sim 4,6$ V vs. Li⁺/Li. Bei Verwendung von Jeffamin ED-2003 zur Teilvernetzung ist $E_{ox} \sim 4,5$ V vs. Li/Li⁺. Das zu 20 %, mit Jeffamin ED-600, teilvernetzte Ppropf-PEMA zeigt $E_{ox} \sim 4,7$ V vs. Li/Li⁺, ähnlich wie bei einem Vernetzungsgrad von 10 %. Die geringfügigen Unterschiede zwischen den untersuchten Copolymerelektrolyten

können u.a. auf die verschiedenen ionischen Leitfähigkeiten zurückgeführt werden. Demnach steigt E_{ox} mit abnehmender ionischer Leitfähigkeit. Verglichen mit Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten aus Arbeiten von *Aldalur et al.* ist die oxidative Stabilitätsgrenze der hier synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte geringer ($E_{ox(Lit)} \geq 5 \text{ vs. Li/Li}^+$)^[94]. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in der genannten Literatur die Copolymerelektrolyte – im Gegensatz zu hier untersuchten Copolymerelektrolyten - als Maleimid vorliegen. Es ist somit denkbar, dass durch diese Maleimid-Einheiten die elektrochemische Stabilität – ähnlich wie die thermische Stabilität (Kapitel 3.2.2)– erhöht werden kann.

3.3 Zusammenfassung (Teil I)

Es wurden Copolymere, basierend auf Polyethylen-alt-maleinsäureanhydrid (PEMA) und Polyetheraminen (Jeffamine), und entsprechende Copolymerelektrolyte mit LiTFSI, synthetisiert und charakterisiert. Im ersten Syntheseschritt wurde eine Addition des Polyethermonoamins Jeffamin M-600 an PEMA in Acetonitril durchgeführt (Pfropf-PEMA), angelehnt an Arbeiten von *Aldalur et al.* [94,95]. Abweichend von der genannten Literatur, wurden in dieser Arbeit unterschiedliche theoretische Pfropfanteile realisiert, um in einem zweiten Syntheseschritt eine Teilvernetzung mit einem Polyetherdiamin (Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003) durchzuführen.

Die Reaktion der Maleinsäureanhydridgruppen des PEMA mit den Aminogruppen der Jeffamine konnte IR-spektroskopisch (ATR-FTIR) anhand von charakteristischen Säure- und Amid-Schwingungsbanden bestätigt werden (Kapitel 3.2.1, Infrarot-Spektroskopie). Soxhlet-Extraktionen wurden zur Charakterisierung von teilvernetzten Pfropf-PEMA herangezogen, wobei sich eine Abhängigkeit des Gelgehalts vom Vernetzungsgrad zeigte. Der Gelgehalt steigt mit abnehmendem Vernetzungsgrad von 14 % auf 30 %. Das Soxhlet-Extrakt wurde IR-spektroskopisch analysiert und als Jeffamin-PEMA-Copolymer identifiziert. Daher wird angenommen, dass bei einem geringeren Vernetzungsgrad ein höherer Anteil unvernetztes Pfropf-PEMA resultiert, welches durch Acetonitril extrahiert wird. Der Quellgrad (Kapitel 3.2.1, Quellgrad) der synthetisierten teilvernetzten Pfropf-PEMA zeigt eine Abhängigkeit von dem gewählten Vernetzter-Polyetherdiamin und dem theoretischen Vernetzungsgrad. Durch eine Teilvernetzung mit Jeffamin ED-600 (~ 5000 Gew.%) ist der Quellgrad fast doppelt so hoch wie durch eine Teilvernetzung mit Jeffamin ED-2003 (~ 3000 Gew.%). Dies ist entgegen der Erwartungen, da durch die längeren Polyetherketten und die höhere Polarität von Jeffamin ED-2003 ein höherer Quellgrad des entsprechenden Copolymers angenommen wurde. Die genauen Hintergründe sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht umfassend aufgeklärt. Unabhängig des Polyetherdiamins kann beobachtet werden, dass der Quellgrad mit zunehmendem Vernetzungsgrad abnimmt. Es wird angenommen, dass mit einem höheren Vernetzungsgrad das freie Volumen zur Einlagerung des Quellmediums verringert und begrenzt wird.

Mittels DSC-Analysen (Kapitel 3.2.2, DSC) wurde der T_G der synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymere bei ca. -66 °C detektiert und zeigt keine Abhängigkeit vom theoretischen Pfpfanteil, dem Vernetzungsgrad oder dem Vernetzter-Polyetherdiamin. Die Anwesenheit von LiTFSI in den entsprechenden Copolymeren verschiebt T_G zu höheren Temperaturen (-52 °C). Dies wird unter anderem mit der Koordinierung und Komplexierung von funktionellen Gruppen des Copolymers mit LiTFSI korreliert, wodurch die Kettenflexibilität abnimmt (Abbildung 32). Die hier untersuchten Copolymerelektrolyte zeigen einen höheren T_G als vergleichbare Systeme in Arbeiten von *Aldalur et al.* [94,95]. Unter anderem kann dieser Unterschied mit der Maleimid-Struktur korreliert werden. Während bei *Aldalur et al.* ein Maleimid vorliegt, sind in den hier untersuchten Copolymeren Säure- und Amidgruppen vertreten. Diese bilden komplexe Wechselwirkungen aus, die die Kettenbeweglichkeit einschränken können. Der thermische Ringschluss zum Maleimid kann bei den hier untersuchten Copolymeren als exothermes Signal in einem Temperaturbereich von 170 °C bis 250 °C detektiert werden. Die Anwesenheit von LiTFSI in den Copolymeren verschiebt dieses Signal zu höheren Temperaturen. Daher wird gefolgert, dass die Maleimid-Bildung z.B. durch Wechselwirkungen zwischen Polymer und LiTFSI inhibiert wird. Die thermische Stabilität wurde mittels TGA in Stickstoffatmosphäre evaluiert (Kapitel 3.2.2, TGA). Zum Vergleich der Proben wurde die Temperatur bei einem Masseverlust von 5% ($T_{5\%}$), rel. zum Initialgewicht herangezogen. Die Jeffamin-PEMA-Copolymere zeigen $T_{5\%}$ $200\text{ °C} - 210\text{ °C}$. Für entsprechende Copolymerelektrolyte kann $T_{5\%}$ bei $\sim 270\text{ °C}$ evaluiert werden. Korreliert mit DSC-Ergebnissen, können diese Unterschiede auf einen möglichen inhibierenden Einfluss von LiTFSI auf die Maleimid-Bildung zurückgeführt werden. Alle untersuchten Proben zeigen zwischen 300 °C und 450 °C einen ausgeprägten Masseverlust von $\sim 99\%$ für Copolymere und $\sim 94\%$ für Copolymerelektrolyte.

Durch verschiedene DMA-Experimente wurde das viskoelastische Verhalten und das Dehnungsverhalten synthetisierter Jeffamin-PEMA-Copolymere und entsprechender Copolymerelektrolyte ermittelt. In allen untersuchten Systemen überwiegt der elastische Anteil dem viskosen Anteil ($G' > G''$, $\tan \delta < 1$). Ein teilvernetztes Pfpf-PEMA zeigt einen höheren Speichermodul G' bzw. elastischen Anteil ($G' = 8\text{ MPa}$, $\tan \delta = 0,2$) als ein unvernetztes Pfpf-PEMA

($G' = 1,8 \text{ MPa}$, $\tan \delta = 0,3$). Des Weiteren ist die Längenausdehnung (ϵ) des teilvernetzten Ppropf-PEMA ($\epsilon = 4 \%$) um 67 % geringer als bei einem unvernetzten Ppropf-PEMA ($\epsilon = 13 \%$). Daher wird angenommen, dass in einem teilvernetzten Ppropf-PEMA das resultierende dynamisch-mechanische Verhalten durch die definierten Vernetzungspunkte bestimmt bzw. limitiert wird. Hingegen wird bei einem unvernetzten Ppropf-PEMA das dynamisch-mechanische Verhalten über ausgebildete Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten beeinflusst. Durch die Anwesenheit von LiTFSI in den Jeffamin-PEMA-Copolymeren verhält sich das System viskoser ($G' = 0,6$ bzw. $1,4 \text{ MPa}$, $\tan \delta \sim 0,5$ bis $0,6$) und ϵ erhöht sich auf 25 % bis 30 %. Es wird angenommen, dass die eingebrachte Energie vermehrt zum Lösen von Wechselwirkungen zwischen LiTFSI und Polymer dissipiert wird. Dadurch steigt der viskose Anteil im Vergleich zu Copolymeren ohne LiTFSI. Durch das Einbinden von LiTFSI werden die Copolymere demnach weicher und dehnbarer.

Mittels EIS Untersuchungen wurde die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit (σ) ausgewählter Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte (O:Li=20) bestimmt (Kapitel 3.2.3, ionische Leitfähigkeit). Bei allen untersuchten Copolymerelektrolyten sinkt σ mit abnehmender Temperatur, von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht der unvernetzte Copolymerelektrolyt (100 mol% Ppropf-PEMA) $\sigma = 4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$. Durch die Teilvernetzung kann eine geringe Abnahme von σ beobachtet werden, auf $\sigma = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei einem Vernetzungsgrad von 10 mol% und $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ bei einem Vernetzungsgrad von 20 mol%. Im Vergleich zu Arbeiten von *Aldalur et al.* sind die erreichten Leitfähigkeitswerte der hier untersuchten Copolymerelektrolyte geringer. Dies kann beispielsweise durch die geringere Kettenflexibilität (höheren T_G , DSC) der hier untersuchten Copolymerelektrolyte im Vergleich zu Systemen von *Aldalur et al.* erklärt werden. Außerdem ist anzunehmen, dass die Ionenmobilität durch die Koordinierung von Li^+ zu Carbonsäuregruppen stärker gehemmt wird als bei einer Koordinierung zu Maleimidgruppen (Abbildung 32).

In einem kontinuierlichem EIS Experiment über 48 Stunden mit Lithiummetallelektroden wurde die Stabilität des Elektrolyten und die Entwicklung des Übergangswiderstandes exemplarisch abgebildet. Der untersuchte Copolymerelektrolyt, basierend auf einem mit Jeffamin ED-600 teilvernetzten

90 mol% Ppropf-PEMA, zeigt über den Messzeitraum eine geringe Änderung des Probenwiderstandes und eine signifikante Abnahme des Übergangswiderstandes. Dies deutet auf mögliche Reaktionen an der Kontaktfläche zwischen Lithiummetall und Copolymerelektrolyt, wie z.B. die Ausbildung von SEI. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass der Zeitpunkt der Zugabe von LiTFSI bei der durchgeführten Teilvernetzung für die resultierende Stabilität von hoher Relevanz ist. Wird LiTFSI mit dem Vernetzer-Polyetherdiamin zugegeben, so ist eine starke Abnahme des Probenwiderstandes und des Übergangswiderstandes über den Messzeitraum zu beobachten. Wie in DSC- und TGA-Analysen diskutiert, kann die Anwesenheit von LiTFSI den thermischen Ringschluss inhibieren (Kapitel 3.2.2, Abbildung 32). Daher ist anzunehmen, dass die Anwesenheit von LiTFSI auch einen inhibierenden Effekt auf die Additionsreaktion nehmen kann. Dadurch liegt ein nicht vollständiges umgesetztes System vor, welches instabil gegenüber Lithium ist. Mittels LSV wurde die oxidative Stabilitätsgrenze (E_{ox}) der synthetisierten Copolymerelektrolyte bei Verwendung von Lithiummetall bei Raumtemperatur näher bestimmt. Für den unvernetzten Copolymerelektrolyten ist $E_{ox} \sim 4,3$ V vs. Li/Li⁺. Eine Teilvernetzung führt zu einer leichten Erhöhung von E_{ox} auf $\sim 4,5$ - $4,7$ V vs. Li/Li⁺.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Materialeigenschaften des Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten (in dieser Arbeit) mit Vergleich zum Polymerelektrolyten aus Arbeiten von *Aldalur et al.* und zu einem konventionellen PEO-LiTFSI Polymerelektrolyten *n.a. = nicht angegeben

	In dieser Arbeit	<i>Aldalur</i> ^[94,95]	PEO-LiTFSI ^[102]
Glasübergang (T_G)	- 52 °C	- 47 °C	-36 °C; T_m 60 °C
Thermische Stabilität ($T_{5\%}$)	270 °C	250 °C	n.a.
Mechanische Stabilität (G')	1,4 MPa	n.a.	$E = 23,2$ MPa ^[105]
Dehnung	30 %	n.a.	$\epsilon_b > 550$ % ^[105]
Ionische Leitfähigkeit	$2 \cdot 10^{-6}$ S/cm	$4,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm	10^{-6} - 10^{-7} S/cm
Oxidative Stabilität (vs. Li ⁺ /Li)	> 4 V	> 5 V	> 5 V

Um eine Anwendungsrelevanz zu erlangen, bedarf es bei diesem Elektrolytssystem basierend auf Jeffamin-PEMA-Copolymeren sicherlich noch Einiges an Entwicklungsarbeit. Ein großer Vorteil dieses System liegt jedoch in der zugänglichen Gewinnung mit hohen Variationsmöglichkeiten der Polymerstruktur, wodurch sich ein hohes Optimierungspotential ergibt.

3.4 Ausblick (Teil I)

Folgende Ansatzpunkte für fortführende Forschungsarbeiten an den untersuchten Jeffamin-PEMA-Copolymeren konnten identifiziert werden.

- Nähere Untersuchungen zur Synthese-Reaktionskinetik um z.B. die Reaktionszeiten zu verkürzen
- Untersuchungen zum Einfluss des Feststoffgehaltes z.B. zur anwendungsorientierten Einstellung des Fließverhaltens oder Einschätzung der Lagerfähigkeit in Lösung
- Experimente zu alternativen Lösemitteln für eine bessere ökologische Bilanz
- Evaluation von möglichen Syntheserouten zur Gewinnung von entsprechenden Maleimid-Copolymeren (therm. Ringschluss in Lösung)
- Weiterführende Analyse zu dokumentierten Einflüssen von LiTFSI auf die Maleimid-Bildung und Teilvernetzung
- Fortführende Experimente zu den Einflüssen der Maleimid-Struktur auf resultierende Eigenschaftsprofile

Darüber hinaus besteht eine Vielzahl an Optimierungsmöglichkeiten im Polymerdesign. Es kann beispielsweise die molekulare Struktur der Ppropf-Oligomere ^[94,95,106–109] oder der Vernetzter variiert werden. Dadurch lässt sich u.a. das resultierende mechanische Verhalten anwendungsorientiert anpassen. Die Verwendung von Ppropf-Oligomeren und Vernetzern mit funktionellen Gruppen, die die LiX Dissoziation begünstigen, kann ferner die ionische Leitfähigkeit erhöhen. Bei Verwendung von thermoplastischen Ppropf-Oligomeren^[94], kann ein thermoplastischer Copolymerelektrolyt gewonnen werden. Darüber hinaus kann diese Reaktion auf andere Polymere mit Maleinsäureanhydrid-Gruppen übertragen werden, wie z.B. Poly(ethylen-graft-maleinsäureanhydrid). Da die funktionelle Gruppe nicht in der Polymerkette selbst auftritt, könnte dadurch die Flexibilität des resultierenden Copolymers erhöht werden, was z.B. die ionische Leitfähigkeit begünstigen kann. Außerdem werden mit diesem thermoplastischen Polymer mit $T_m \sim 107 \text{ °C}$ ^[110] thermische Fertigungsrouten zur Herstellung von Elektrolytfilmen, z.B. Schmelzextrusion, zugänglicher.

Darüber hinaus kann das verwendete LiX-Salz substituiert werden und dessen Konzentration anwendungsorientiert eingestellt werden. In einem fortführenden Forschungsansatz kann beispielsweise der Einfluss unterschiedlicher LiX-Salze auf die resultierenden thermo-mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften von Jeffamin-PEMA-Copolymeren untersucht werden.

Im Weiteren können Eigenschaften auch über anorganische oder organische Additive optimiert werden (Kapitel 2.2.1.) Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Vorversuche mit dem plastischen Kristall Succinonitril als Additiv durchgeführt. Bei einem SN-Masseanteil von 5 Gew.% SN in einem teilvernetzten Copolymer konnte jedoch nur eine geringe Steigerung der ionischen Leitfähigkeit beobachtet werden. Eine weiterführende Charakterisierung der Copolymerelektrolyte mit SN-Additiv, wie beispielsweise der Einfluss von SN auf die thermo-mechanische Stabilität der Copolymeren, wurde im Rahmen dieser Arbeit daher nicht weiterverfolgt. Grundsätzlich kann dies aber einen möglichen Forschungsansatz darstellen, die ionische Leitfähigkeit durch den Additiv-Massenanteil zu erhöhen.

4. Teil II: Einfluss von Thermoplasten auf das Eigenschaftsprofil eines Succinonitril-basierten Elektrolyten

Der zweite Teil dieser Arbeit umfasst eine ausführliche Charakterisierung von plastisch-kristallinen Elektrolyten basierend auf Succinonitril, LiTFSI und thermoplastischen Polymeradditiven.

4.1 Motivation und Konzept (Teil II)

Plastische Kristalle wie Succinonitril (SN) repräsentieren aufgrund der strukturellen Besonderheiten eine vielversprechende Elektrolytmatrix zur Anwendung in neuartigen Festkörper-Li-Akkus [40,62,78,81,84,91,111]. Durch den plastisch-kristallinen Zustand und die gute Solvatisierung von LiX-Salzen erreichen SN-basierte Elektrolyte bei Raumtemperatur eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ [40]. Weitere Vorteile dieser Elektrolytmatrix sind z.B.:

- Gut verfügbare Rohstoffe
- Einsatz von biobasiertem SN^[77] möglich
- Lösemittelfreie Herstellungsrouten von Festkörperelektrolyten
- Additiv-Einsatz (z.B. Polymeradditive) ohne zusätzliches Lösemittel
- Möglicher Zugang zu thermischen Verarbeitungsmethoden (z.B. Extrusion)

Trotz der vielen Vorteile stellt die geringe mechanische Stabilität von SN-LiX Elektrolyten eine Herausforderung für die Anwendung in Festkörper Akkus dar. Zur Steigerung der mechanischen Stabilität wurden SN-LiX-Elektrolyte bereits in früheren Forschungsansätzen [82,93,111] mit verschiedenen Polymeren versetzt. Inspiriert durch diese Forschungsansätze wurden in dieser Arbeit plastisch-kristalline Elektrolytsysteme (PKE) bestehend aus SN, LiTFSI und thermoplastischen Polymeren (Abbildung 36) hergestellt und untersucht. Die LiTFSI-Konzentration wurde auf 0,4 mol/L SN festgelegt. Um auf den Einsatz von Lösemitteln bei der Präparation zu verzichten, wurden 10 Gew.% Polymer (rel. zu SN+LiTFSI) zugegeben. Zum aktuellen Zeitpunkt sind die genauen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in SN-basierten Elektrolyten mit Polymeradditiven noch nicht umfassend beschreiben [81]. Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit die

Einflüsse der Polymerfunktionalität auf das resultierende Struktur- und Eigenschaftsprofil von plastisch-kristallinen Elektrolyten systematisch untersucht werden.

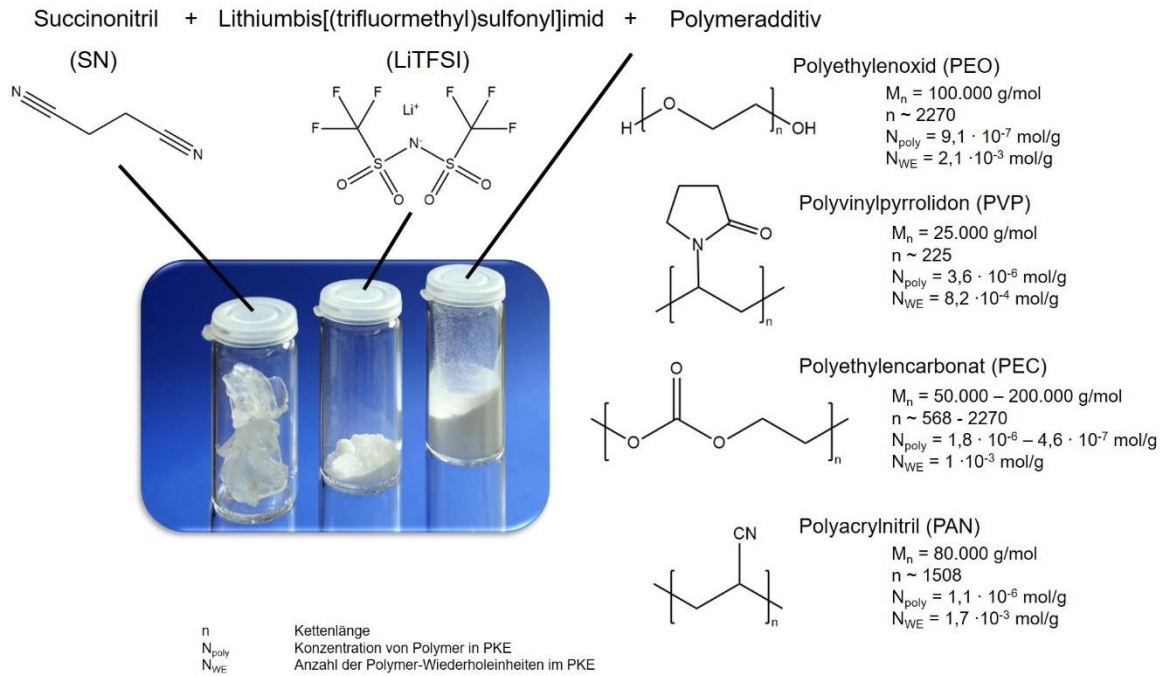


Abbildung 36: molekulare Strukturen der eingesetzten Rohstoffe Succinonitril, LiTFSI und der Polymeradditive PEO, PVP, PEC und PAN. Weitere aufgeführte Polymerinformationen sind das Molekulargewicht (M_n), die berechnete Kettenlänge (n), die entsprechende Polymerkonzentration im PKE (N_{poly}) und die Anzahl von Wiederholeinheiten bzw. die Konzentration der funktionellen Polymergruppen im PKE (N_{WE}).

4.2 Ergebnisse und Diskussion (Teil II)

Mitwirkende Personen an diesem Ergebnisteil und Spezifizierung der Zuarbeit:

Dr. Patrick Bottke	Planung und Durchführung von Experimenten am Festkörper-NMR. Unterstützung bei der Interpretation
Julia Möller	Planung und Durchführung von Experimenten am Festkörper-NMR. Unterstützung bei der Interpretation
Kerstin Flothmeier	Bedienung des TGA-Analysegeräts
Iris Gottschalk	Bedienung des DSC- und DMA-Analysegeräts und des Rheometers
Zaneta Wawrzynczak (HiWi)	Unterstützung im Syntheselabor und an der Glovebox Unterstützung bei IR-Messungen
Hans Hannes Doeblner	Selbstständige Durchführung von IR-Experimenten im Rahmen seines Forschungspraktikums. Für diese Dissertationsschrift wurden von ihm generierte Messdaten der Referenzproben (SN+Polymer) verwendet

Angaben zum Eigenanteil in Kapitel 4.2 Ergebnisse und Diskussion (Teil II):

Experimentelles (Konzept und Design) *Experimental concept and design*: ca. 90 %

Erfassung/Beschaffung experimenteller Daten *Aquisition of (experimental) data*: ca. 70 %

Datenanalyse und Interpretation *Data analysis and interpretation*: ca. 85 %

Erstellung von Abbildungen und Tabellen *Preparation of Figures and Tables*: 100 %

Ausarbeitung des Manuskripts *Drafting of the manuscript*: ca. 95 %

Weitere Angaben zu Kapitel 4.2 betreffend veröffentlichten Ergebnissen:

Teile der hier dargestellten und diskutierten Forschungsergebnisse der thermo-mechanischen (Kapitel 4.2.2) und elektrochemischen Charakterisierung (Kapitel 4.2.3) wurden in folgenden wissenschaftlichen Artikeln von genannten Autoren und mir veröffentlicht:

- V. van Laack, F. Langer, A. Hartwig, K. Koschek, "Succinonitrile-polymer composite electrolytes for Li-ion solid state batteries - The influence of polymer additive on thermo-mechanical and electrochemical properties", ACS Omega 2023 8 (10), 9058-9066; doi.org/10.1021/acsomega.2c02174

Angaben zum Eigenanteil:

Experimentelles (Konzept und Design) *Experimental concept and design*: ca. 90 %

Erfassung/Beschaffung experimenteller Daten *Aquisition of (experimental) data*: ca. 80 %

Datenanalyse und Interpretation *Data analysis and interpretation*: ca. 90 %

Erstellung von Abbildungen und Tabellen *Preparation of Figures and Tables*: 100 %

Ausarbeitung des Manuskripts *Drafting of the manuscript*: ca. 90 %

In folgender Publikation wurden, in Zusammenarbeit mit den Autoren, hier dargestellte Ergebnisse veröffentlicht:

- J. Möller, V. van Laack, K. Koschek, P. Bottke, M. Wark, "Solid-State NMR Revealing Impact of Polymer Additives on Li-Ion Motions in Plastic-Crystalline Succinonitrile Electrolytes", *The Journal of Physical Chemistry C* 2023 127 (3), 1454-1472; doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05526
 - Abbildung 43 (Kapitel 4.2.1) wurde in abgewandelter Form veröffentlicht.
 - Die Durchführung der NMR-Experimente zu den in dieser Dissertationsschrift diskutierten Ergebnisse erfolgte an der Universität Oldenburg durch Dr. Patrick Bottke und Julia Möller.

4.2.1 Strukturaufklärung

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Infrarot-Spektroskopie und der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie vorgestellt und diskutiert. Insbesondere sollen dabei mögliche Wechselwirkungen zwischen SN, LiTFSI und dem Polymeradditiv und resultierende strukturelle Änderungen evaluiert werden.

Infrarot-Spektroskopie

Mittels Infrarot-Spektroskopie wurden Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen der Substanzen im PKE und in den PKE+Polymer anhand der Entwicklungen von charakteristischen Schwingungsbanden untersucht.

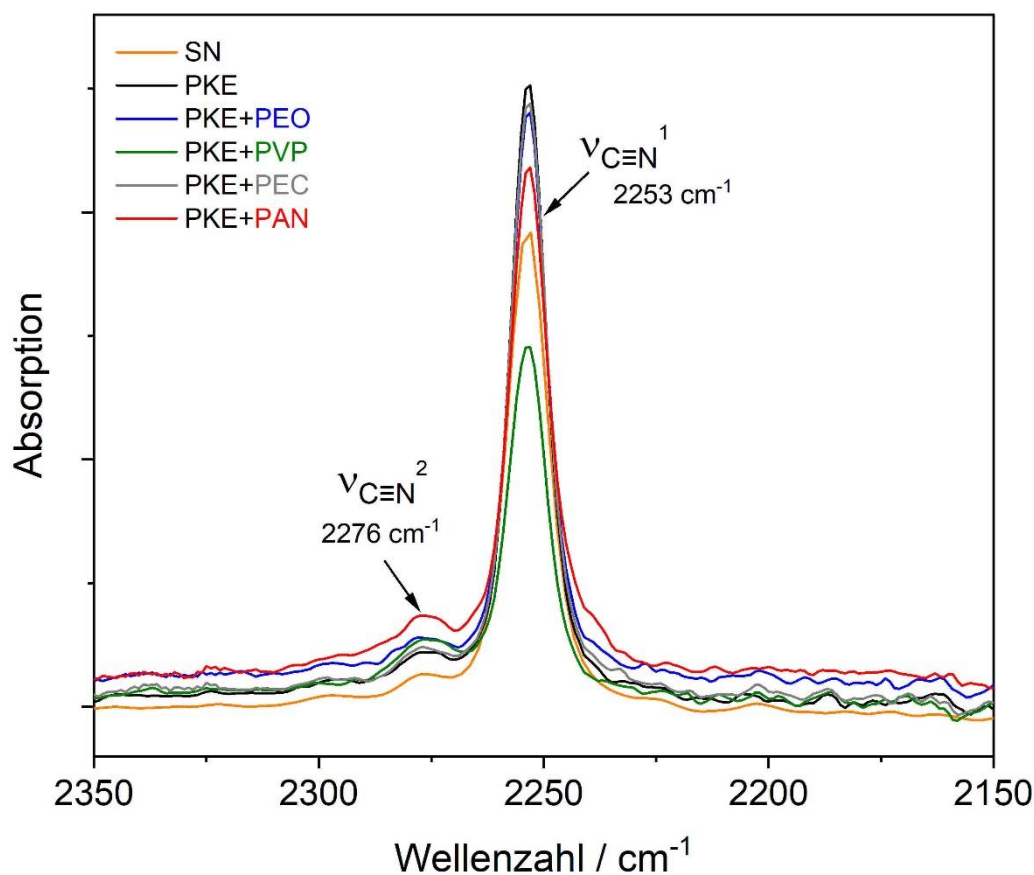


Abbildung 37: IR-Spektrum des reinen SN, dem PKE und PKE+Polymer in einem Wellenzahlbereich von 2350 cm^{-1} bis 2150 cm^{-1} zur Darstellung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^1$ - und $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^2$ -Schwingungsbanden von SN.

Reines SN zeigt eine symmetrische Bande von ausgeprägter Intensität bei $\sim 2253 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande kann der symmetrischen Streckschwingung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen zugeordnet werden ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^1$) [62]. Zusätzlich kann eine Bande bei

$\sim 2276 \text{ cm}^{-1}$ mit geringerer Intensität identifiziert werden (Abbildung 37). In der Literatur wird die Bande bei $\sim 2276 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}$) unter anderem auf koordinierte CN-Gruppen und auf das *trans*-Isomer zurückgeführt [62,83,87,88,112]. Über das Verhältnis der beiden $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^1}$ – Bandenintegrale kann die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}$ -Bande quantifiziert werden ($p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}) = 100 \% \cdot I_{2276}/I_{2253}$). Für reines SN ergibt sich $p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}) \sim 7 \%$. Bei Anwesenheit von 0,4 mol/L LiTFSI in SN (PKE) kann eine Intensitätszunahme der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}$ -Bande im Vergleich zu reinem SN beobachtet werden (Abbildung 37). Dabei wird $p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2})$ für PKE – im Vergleich zu reinem SN -verdoppelt ($p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}) \sim 14 \%$). Bei Anwesenheit der verwendeten Polymeradditive PEO, PVP oder PAN (PKE+Polymer) kann eine Zunahme von $p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2})$, im Vergleich zum PKE ohne Polymeradditiv, festgestellt werden ($p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}) \sim 17$ -27, Tabelle 8). PKE+PEC zeigt hingegen keine signifikante Änderung von $p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2}) \sim 12$. Korreliert mit der Literatur kann angenommen werden, dass für PKE mit PEO, PVP oder PAN die Anzahl an koordinierten CN-Gruppen oder die *trans*-Isomer-Konzentration zunimmt [62,83,87,88]. Demnach beeinflussen die Polymeradditive PVP und PAN die Struktur und Koordinierung von SN im PKE+Polymer am stärksten.

Tabelle 8: Bestimmte Integralflächen der identifizierten C≡N-Schwingungsbanden bei $\sim 2253 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2276 \text{ cm}^{-1}$

	I (2276)	I (2253)	$p(\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^2})$ %
SN	-0,08	-1,22	6,6
PKE	-0,2	-1,45	13,8
PKE+PEO	-0,26	-1,5	17,3
PKE+PVP	-0,24	-0,9	26,7
PKE+PEC	-0,18	-1,45	12,4
PKE+PAN	-0,32	-1,57	20,4

Mögliche Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen des Polymers mit SN oder LiTFSI werden im Folgenden anhand von Änderungen der charakteristischen Schwingungsbanden des Polymers und LiTFSI untersucht.

Für das verwendete PEO werden dazu die Absorptionsbanden der CH_2 -Streckschwingung (ν_{CH_2} : $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$) und der COC-Streckschwingungen (ν_{COC} : $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$) betrachtet.

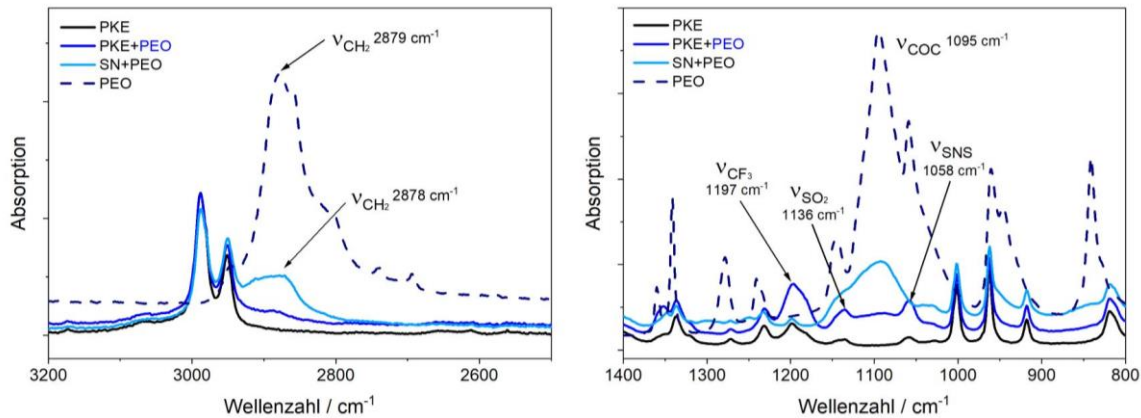


Abbildung 38: IR-Spektren des reinen PEO, SN+PEO, PKE und PKE+PEO; *links*) in einem Wellenzahlbereich von 3200 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} zur Darstellung der ν_{CH_2} -Banden; *rechts*) in einem Wellenzahlbereich von 1400 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} zur Darstellung der ν_{COC} -Bande und TFSI-Banden

Bei PKE+PEO ist die breite ν_{CH_2} -Schwingungsbande des PEO nicht zu identifizieren, während die Referenzprobe ohne LiTFSI (SN+PEO) eine breite Bande mit Maximum bei $\sim 2878 \text{ cm}^{-1}$ aufweist (Abbildung 38, *links*). Wie in Arbeiten von *Echeverri et al.* postuliert, können Wasserstoffbrückenbindungen in einem PEO-SN System die CH_2 -Bandenintensität herabsetzen ^[66]. Außerdem kann die Bandenabnahme – wie in Arbeiten von *Gupta et al.* angeführt ^[71] – auch auf dreidimensionale Strukturänderungen zurückgeführt werden. Diese werden beispielsweise durch Verschlaufungen oder durch die Einbettung von PEO-Ketten in die SN-Matrix hervorgerufen. Dadurch werden die CH-Streckschwingungen von PEO begrenzt bzw. herabgesetzt.^[71] Ein ähnlicher Trend ist auch bei Betrachtung der COC-Schwingungsbande mit Maximum bei $\sim 1095 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten (Abbildung 38, *rechts*). Für das Referenzsystem ohne LiTFSI (SN+PEO) wird eine breite Bande in diesem Wellenzahlbereich beobachtet. Bei dem PKE+PEO ist die Bande nicht nachweisbar. Im Vergleich zu dem PKE ohne PEO, sind beim PKE+PEO die Schwingungsbanden mit Maxima bei $\sim 1197 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1136 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1058 \text{ cm}^{-1}$ ausgeprägter und von höherer Intensität (Abbildung 38, *rechts*). In Übereinstimmung mit der Literatur, können diese Schwingungsbanden sowohl „freien“ dissoziierten TFSI-Ionen als auch Ionenpaaren und Ionenaggregaten zugeordnet werden ^[113,114]. *Gupta et al.* dokumentieren bei einem vergleichbaren

PKE+PEO eine Zunahme der Bandenintensitäten mit der steigender Konzentration und korrelierten dies mit einem Anstieg an LiX-Ionenpaaren und Aggregaten [71]. *Wen et al.* postulieren für PEO-LiTFSI ohne SN den Beginn der Ionen-Aggregation bereits ab O:Li = 8 [113]. Im Gegensatz zu Ionen-Aggregaten begünstigen Ionenpaare aufgrund der hohen Mobilität des Gegenions die ionische Leitfähigkeit. Starke Koordinierungen zwischen Li⁺-Ionen und dem Polymer können die Mobilität verringern und die Leitfähigkeit herabsetzen [113]. Obwohl in dem hier untersuchten PKE+PEO eine höhere Li-Konzentration vorliegt (O:Li_{PKE+PEO} ~ 6), kann angenommen werden, dass die Aggregation durch SN als zusätzliche Dissoziationsmatrix verringert werden kann.

Bei dem verwendete PVP werden charakteristische Schwingungsbanden der CH-Bindung (ν_{CH_2} : ~ 3000 cm⁻¹ bis ~ 2800 cm⁻¹) und der C=O-Gruppen ($\nu_{\text{C=O}}$: ~ 1750 cm⁻¹ bis ~ 1550 cm⁻¹) zur Diskussion herangezogen.

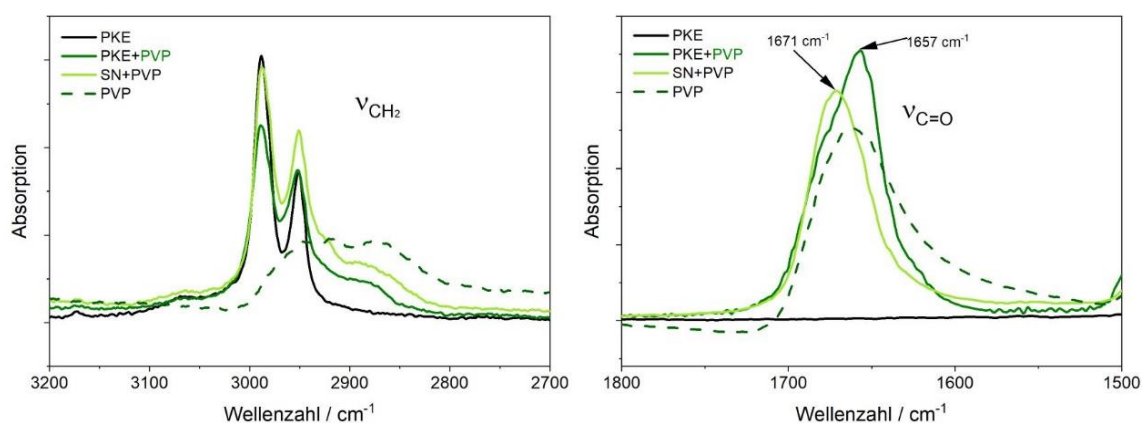


Abbildung 39: IR-Spektren des reinen PVP, SN+PVP, PKE und PKE+PVP; *links*) in einem Wellenzahlbereich von 3200 cm⁻¹ bis 2700 cm⁻¹ zur Darstellung der ν_{CH_2} -Banden; *rechts*) in einem Wellenzahlbereich von 1800 cm⁻¹ bis 1500 cm⁻¹ zur Darstellung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Bande

Reines PVP zeigt eine breite ν_{CH_2} -Schwingungsbande zwischen 3000 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹. Bei SN+PVP und PKE+PVP wird diese Bande durch charakteristische ν_{CH_2} -Banden des SN überlagert, wodurch eine Schulter zu 2880 cm⁻¹ entsteht (Abbildung 39, *links*). Ähnlich wie bei PKE+PEO beschrieben, kann die Einbettung von Polymerketten in die SN-Matrix die CH-Streckschwingungsbande herabsetzen [71]. Die Streckschwingung der C=O-Bindung ($\nu_{\text{C=O}}$) des reinen PVP wird mit einem Maximum bei ~ 1661 cm⁻¹ detektiert (Abbildung 39, *rechts*). In dem Referenzsystem ohne LiTFSI (SN+PVP) wird das Maximum dieser Bande zu höheren Wellenzahlen ~ 1671 cm⁻¹ verschoben und erscheint schmaler

(Abbildung 39, *rechts*). Bei PKE+PVP ist das Maximum der $\nu_{C=O}$ -Bande – im Vergleich zu reinem PVP - zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ($\nu_{C=O} \sim 1657 \text{ cm}^{-1}$) und zeigt eine leichte Schulter zu höheren Wellenzahlen. Die Verschiebung der Maxima und die Ausbildung von Schultern kann unter anderem mit koordinierten C=O-Gruppen korreliert werden ^[56]. Beispielsweise wird in Arbeiten von *Wu et al.* und *Chiu et al.* die Bildung eines komplexen Netzwerk aus Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen von PVP (C=O und NC=O-) und LiClO₄ beschrieben ^[56,57]. Analog zu Beobachtungen bei PEO, dokumentieren *Wu et al.* ^[56] und *Chiu et al.* ^[57] die Zunahme von Ionenpaaren und Ionen-Aggregaten mit steigender LiX-Konzentration ab O:Li ~ 5 in PVP-LiClO₄ Systemen.

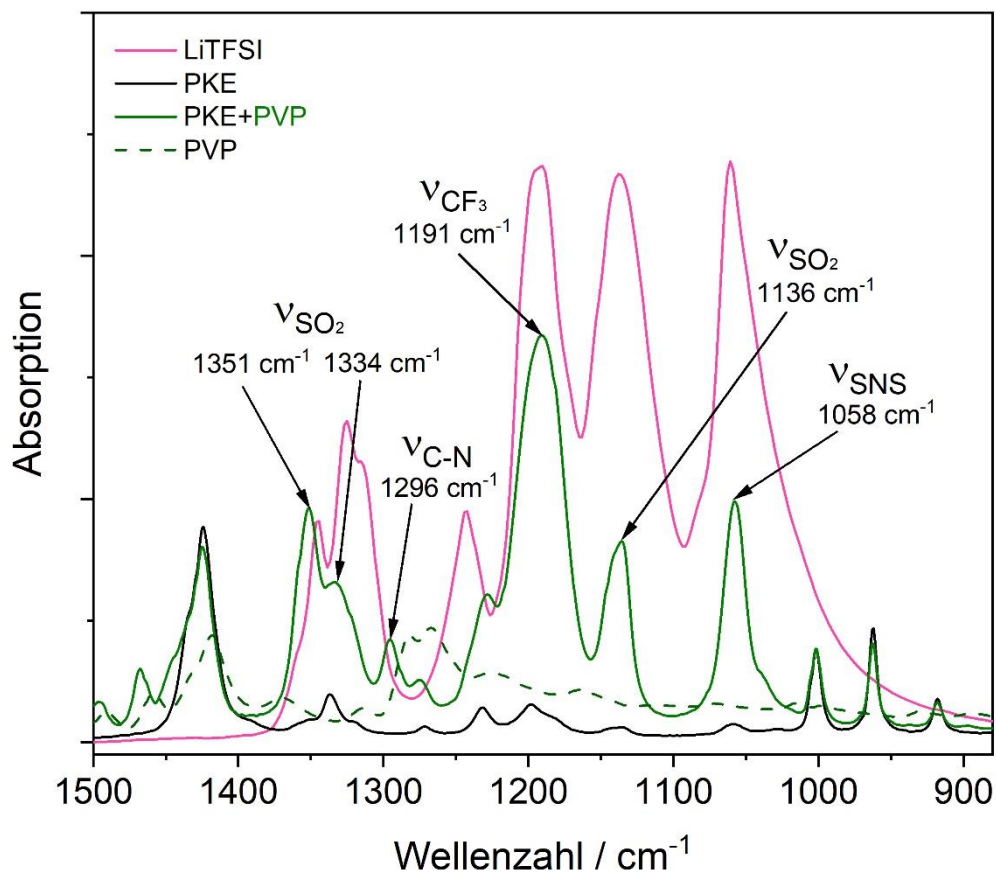


Abbildung 40: IR-Spektren des reinen PVP, LiTFSI, PKE und PKE+PVP in einem Wellenzahlbereich von 1700 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} zur Darstellung der ν_{C-N} -Bande (Amid) und TFSI-Banden

Für das hier untersuchte PKE+PVP werden die charakteristischen TFSI-Schwingungsbanden (ν_{SO_2} , ν_{CF_3} , ν_{SNS}) mit hoher Intensität identifiziert (Abbildung 40). In Anlehnung an die Literatur, können die hohen Bandenintensitäten u.a. mit einer erhöhten Ionen-Aggregation durch eine hohe LiX-Konzentration

O:Li_{PKE+PVP} ~ 2,5 korreliert werden. Diese Annahme würde jedoch voraussetzen, dass Wechselwirkungen zwischen PVP und LiTFSI dominieren und SN nicht oder nur geringfügig mit LiTFSI interagiert. Durch das partiell positiv geladene N-Atom im PVP entstehen zudem Wechselwirkungen zu TFSI-Ionen, welche die Dissoziation begünstigen können. Mit steigender Konzentration werden die Wechselwirkungen des Gegenions als zunehmend komplex beschrieben. Es entstehen sowohl X⁻···N-R₃ Komplexe als auch X⁻···Li⁺ Wechselwirkungen.^[56] In dem hier untersuchten PKE+PVP System kann die Ausbildung der X⁻···N-R₃ Koordinierung anhand der charakteristischen C-N-Streckschwingungsbanden (ν_{C-N}) des reinen PVP mit Maxima bei ~ 1282 cm⁻¹ und ~ 1324 cm⁻¹ bestätigt werden. In dem PKE+PVP sind diese ν_{C-N} -Banden zu höheren Wellenzahlen verschoben mit Maxima bei ~ 1296 cm⁻¹. In Übereinstimmung mit der Literatur werden durch die Koordinierung von -N und -C=O mit LiTFSI Elektronen an den benachbarten C-Atomen abgezogen ^[56,115,116]. Durch die komplexe Koordinierung von X⁻ in den PVP-Systemen wird eine geminderte Ionen-Mobilität (ionische Leitfähigkeit) im Vergleich zu PEO angenommen.

Bei dem verwendeten PEC werden die charakteristischen Schwingungsbanden der C=O-Bindung und der COC-Bindung zur Evaluierung möglicher Wechselwirkungen herangezogen.

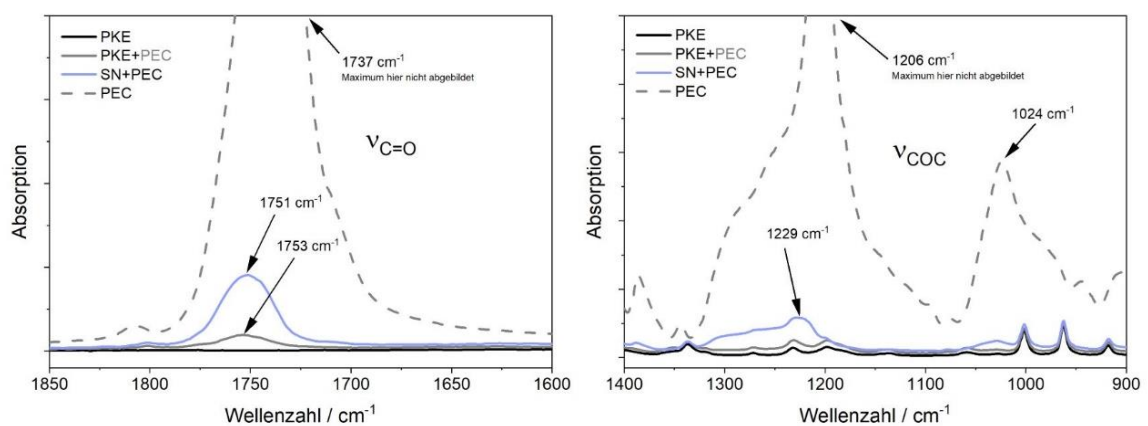


Abbildung 41: IR-Spektren des reinen PEC, SN+PEC, PKE und PKE+PEC; *links*) in einem Wellenzahlbereich von 1900 cm⁻¹ bis 1600 cm⁻¹ zur Darstellung der $\nu_{C=O}$ -Bande; *rechts*) in einem Wellenzahlbereich von 1400 cm⁻¹ bis 900 cm⁻¹ zur Darstellung der ν_{COC} -Banden

Für reines PEC kann die Streckschwingung der C=O-Bindung ($\nu_{C=O}$) anhand einer intensiven Bande mit Maximum bei ~ 1737 cm⁻¹ nachgewiesen werden (Abbildung 41, *links*). In dem Referenzsystem ohne LiTFSI (SN+PEC) ist das Maximum nach

$\sim 1751 \text{ cm}^{-1}$ verschoben und ist von geringer Intensität. Analog zu PEO und PVP, kann dies durch die Einbettung der Polymerketten in die SN-Matrix hervorgerufen werden. Bei zusätzlicher Anwesenheit von LiTFSI (PKE+PVP) ist diese Bande von besonders schwacher Intensität und erscheint stark verbreitert (Abbildung 41, *links*). Die charakteristische COC-Schwingungsbande (ν_{COC}) von reinem PEC ist von hoher Intensität mit einem Maximum bei $\sim 1206 \text{ cm}^{-1}$ und einer Schulter zu $\sim 1275 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 41, *rechts*). Bei SN+PEC ist eine breite Bande mit schwacher Intensität nachweisbar. Die Bandenverschiebungen können auf mögliche Wechselwirkungen (z.B. zu $\text{Li}^+ \cdots \text{O}=\text{C}$ und $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$) zurückgeführt werden. In einem Wellenzahlbereich von $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ zeigt das Bandenprofil von PKE+PEC eine Ähnlichkeit zu dem Bandenprofil vom PKE ohne Polymeradditiv (Abbildung 41, *rechts*). Charakteristische Banden des PEC können nicht identifiziert werden. Darüber hinaus können keine Änderungen von charakteristischen TFSI-Schwingungsbanden des PKE durch die Anwesenheit von PEC beobachtet werden. *Kimura et al.* beschreiben die Wechselwirkungen zwischen LiTFSI und PEC als moderat – im Vergleich zu PEO Elektrolyten. Zudem wird ein plastifizierender Effekt auf PEC durch „Bulk-Anionen“ postuliert, wodurch eine hohe Kettenbeweglichkeit und Ionenmobilität entsteht.^[117] Übertragen auf das hier untersuchte PKE+PEC kann daher angenommen werden, dass PEC mit LiTFSI schwach wechselwirkt und ein plastifizierender Effekt auf das PKE zu erwarten ist. Dadurch kann zwar die ionische Leitfähigkeit erhöht werden, jedoch wird auch eine Abnahme der mechanischen Stabilität angenommen.

Wie bereits angeführt, zeigt PKE+PAN in dem Wellenzahlbereich von $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ein ähnliches Bandenprofil wie PKE ohne Polymeradditiv (Anhang Abb. 5). Daher wird im Folgenden die Entwicklung der Banden in einem Wellenzahlbereich von $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ diskutiert.

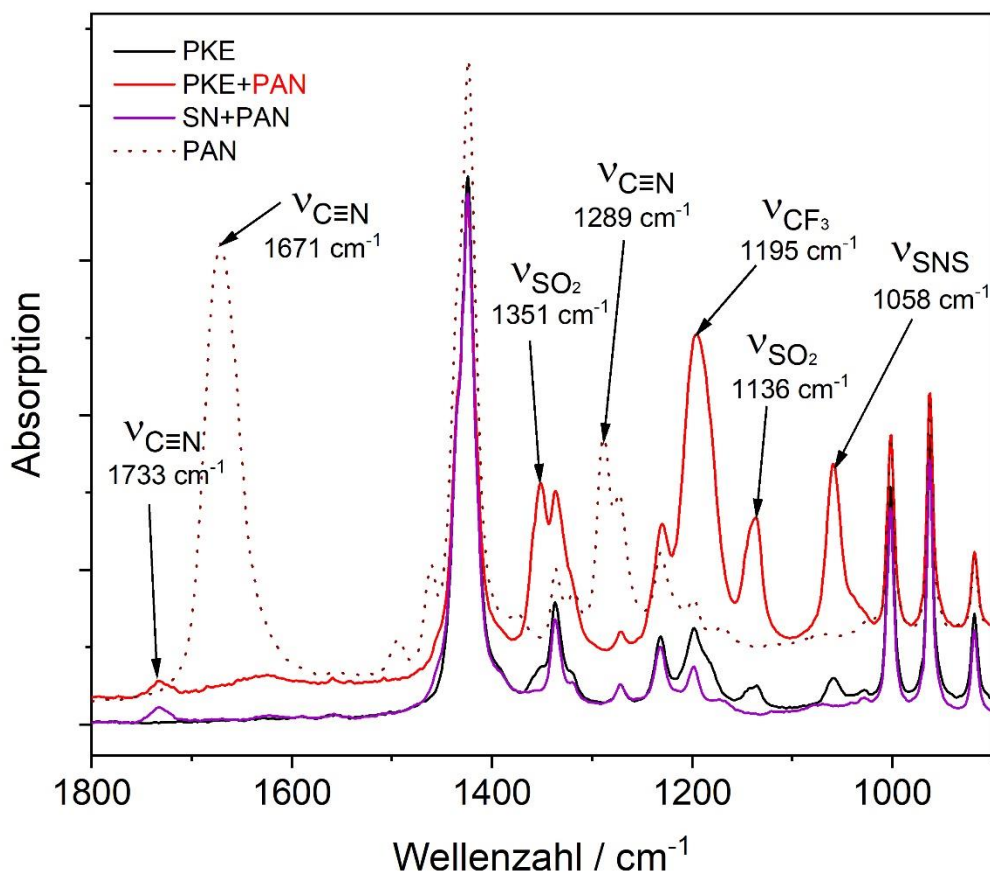


Abbildung 42: IR-Spektren des reinen PAN, SN+PAN, PKE und PKE+PAN in einem Wellenzahlbereich von 1700 cm^{-1} bis 850 cm^{-1} zur Darstellung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Banden und TFSI-Banden

Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Strettschwingungsbande von reinem PAN ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) kann mit hoher Intensität bei einem Maximum bei $\sim 1671 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden (Abbildung 42). Bei SN+PAN und PKE+PAN ist diese Bande von geringer Intensität mit Maximum bei $\sim 1733 \text{ cm}^{-1}$. Da diese Bande beim PKE ohne Polymeradditiv nicht auftritt, wird diese Bandenverschiebung möglichen Wechselwirkungen zwischen PAN und SN zugeordnet. Die charakteristischen TFSI-Schwingungsbanden können bei PKE+PAN mit hoher Intensität bei $\sim 1351 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1195 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1136 \text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1058 \text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden (Abbildung 42). Wie in anderen Arbeiten postuliert [82,90], besteht aufgrund der gleichen Funktionalität ($-\text{C}\equiv\text{N}$) eine Konkurrenz zwischen SN und PAN das Li^+ zu koordinieren. Dadurch wird eine hohe Konzentration dissoziierter „freier“ Li^+ -Spezies angenommen, was die ionische

Leitfähigkeit begünstigen kann. Zudem werden Li^+ -Spezies durch die geringere Elektronegativität von $-\text{C}\equiv\text{N}$ gegenüber $-\text{O}$ wie bei PEO weniger stark koordiniert, was die Aktivierungsenergie in diesen Systemen herabsetzen kann.^[82,90,118]

Zusammenfassend kann folgender Trend der Polymeradditive auf die Bandenintensität der TFSI-Spezies beschrieben werden (Anhang Abb. 6):

$$\text{PVP} > \text{PAN} > \text{PEO} > \text{PEC}$$

^7Li Festkörper-Kernresonanzspektroskopie

Die Experimente am ^7Li -Festkörper NMR wurden von Dr. Patrick Bottke und Julia Möller an der Universität Oldenburg durchgeführt. Die generierten Messdaten wurden mir zwecks Auftragung, Auswertung und Interpretation zur Verfügung gestellt. Es erfolgte eine gemeinsame Evaluation möglicher Interpretationsansätze.

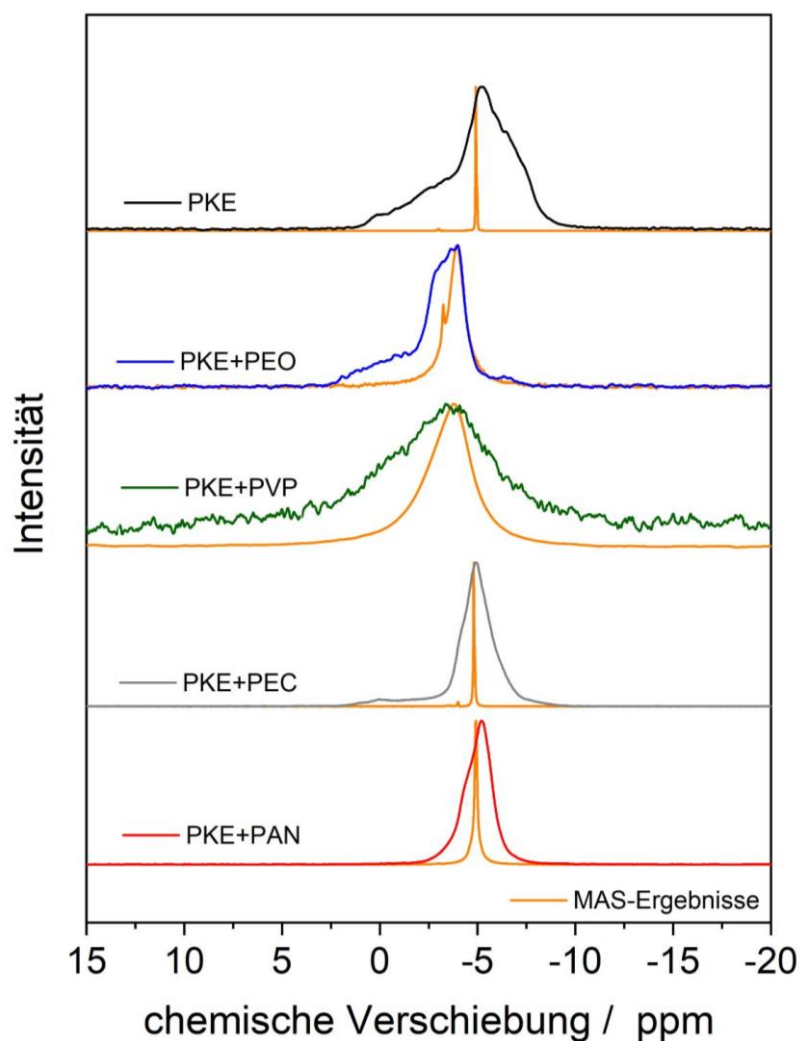


Abbildung 43: ^7Li Festkörper-ss-NMR Spektren der untersuchten PKE und PKE+Polymer Proben in einem Bereich von 15 ppm bis -20 ppm; hochaufgelöste MAS-Spektren in gelb dargestellt.

Mittels ^7Li Festkörper-Kernresonanzspektroskopie wurden Einflüsse von SN und der Polymeradditive auf die chemische Verschiebung des charakteristischen ^7Li -Signals untersucht. Dadurch sollen weitere Informationen über mögliche Strukturänderungen und Wechselwirkungen von Li^+ im PKE und PKE+Polymer gewonnen werden.

Reines LiTFSI zeigt, in Übereinstimmung mit der Literatur, ein scharfes Signal bei $\delta = -0,7$ ppm (Anhang Abb. 7) ^[119]. Im Vergleich zu reinem LiTFSI ist das ^7Li -Signal im PKE ohne Polymeradditiv stark verbreitert (von 1,5 ppm bis -9,5 ppm) und das Maximum wird hochfeldverschoben zu $\delta = -5,2$ ppm (Abbildung 43). Mittels „Magic Angle Spinning“ (MAS, Kapitel 6.4.1) bei 5 kHz kann für PKE ein scharfes, intensives Signal mit Maximum bei $\delta = -4,9$ ppm und ein Signal geringer Intensität mit Maximum bei $\delta = -2,9$ ppm dargestellt werden. Die Hochfeldverschiebung – im Vergleich zu reinem LiTFSI - impliziert eine erhöhte Abschirmung und Elektronendichte des Lithiums. Diese wird z.B. durch Wechselwirkungen von Li^+ -Ionen mit CN-Gruppen hervorgerufen. Die Signalverbreiterung und auftretende Schultern implizieren unter anderem das Vorliegen unterschiedlicher chemischer Umgebungen. Diese können z.B. durch strukturelle Änderungen des SN (*cis/trans* Isomerie) oder durch Ionenpaare ($\text{Li}^+ + \text{TFSI}^-$) hervorgerufen werden. Bei Anwesenheit von PEO im PKE ist das Maximum des ^7Li -Signals bei $\delta = -4,0$ ppm nachweisbar und weist Schultern ins Tieffeld auf (Abbildung 43). Im Vergleich zu dem PKE ohne Polymeradditiv wird die Lage des Maximums des ^7Li -Signal nur gering verschoben. Mittels MAS kann eine weitere Li-Spezies mit Maximum bei $\delta = -3,3$ ppm identifiziert werden. Wie bei der FTIR-Analyse diskutiert, entstehen Wechselwirkungen von PEO zu Li^+ . Daher kann angenommen werden, dass die weitere Li-Spezies auf das Vorliegen von zwei unterschiedliche Koordinierungspartner zurückzuführen ist ($\text{Li}^+ \cdots \text{SN}$ und $\text{Li}^+ \cdots \text{PEO}$). Für PKE+PVP wird ein besonders breites ^7Li -Signal von geringer Intensität mit Maximum bei $\delta = -3,8$ ppm detektiert (Abbildung 43). Die Signalverbreiterung kann mit angeführten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen korreliert werden, die in diesem System entstehen ^[56,57]. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den in FTIR-Analysen postulierten Wechselwirkungen von PVP zu LiTFSI-Ionen im PKE+PVP (Kapitel 3.2.1, Infrarot-Spektroskopie). Mittels MAS wird ein Signal dargestellt und keine weiteren Li-Spezies, was eine einheitliche chemische Umgebung des Li^+

impliziert ($\text{C}=\text{O}\cdots\text{Li}^+$). Bei PKE+PEC kann ein symmetrisches ^7Li -Signal mit Maximum bei $\delta = -4,9$ ppm, ähnlich zu PKE ohne Polymeradditiv, nachgewiesen werden. Durch MAS kann ein weiteres Signal von schwacher Intensität und Maximum bei $\delta = -4,0$ ppm abgebildet werden. Damit kann angenommen werden, dass in diesem System – analog zu PKE ohne Polymeradditiv – unterschiedliche chemische Umgebungen oder Strukturen entstehen. Bei Anwesenheit von PAN im PKE wird ein scharfes ^7Li -Signal mit Maximum bei $\delta = -5,2$ ppm und einer Schulter zu $\delta = -4,2$ ppm detektiert. Unter Rotation (MAS) entsteht ein scharfes symmetrisches Signal mit Maximum bei $\delta = -4,9$ ppm. Da nur ein Signal identifiziert wird, spricht dies zunächst für eine sehr einheitliche chemische Umgebung des Li^+ . Durch PAN werden vor allem weitere CN-Gruppen in das PKE-System eingebracht, wodurch eine ähnliche chemische Umgebung des Li^+ wie zu SN entsteht ($\text{CN}\cdots\text{Li}^+$). Zudem steigt durch PAN die Anzahl freier Li^+ -Spezies, was mögliche Koordinierung von Li^+ zu X^- (z.B. Ionenpaare) verringert ^[118]. Darüber hinaus ist es möglich, dass dies auch den Aufbau eines strukturell homogenen Systems impliziert.

4.2.2 Thermo-mechanische Charakterisierung

Mittels thermo-mechanischer Charakterisierung sollen Materialeigenschaften wie Phasenübergänge und Schmelztemperaturen, die thermische Stabilität, die Viskosität und das viskoelastische Verhalten der PKE Systeme bestimmt werden. Verwendete Analysemethoden sind: DSC, TGA und Rheologische Experimente.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Mittels DSC wurden Einflüsse von den hier verwendeten Polymeradditiven auf thermisch induzierte Phasenübergänge von SN im PKE untersucht. Beim Erhitzen von -80 °C mit 10 K/min kann bei allen PKE ein erstes endothermes Signal in einem Temperaturbereich von -45 °C bis -30 °C beobachtet werden (Abbildung 44).

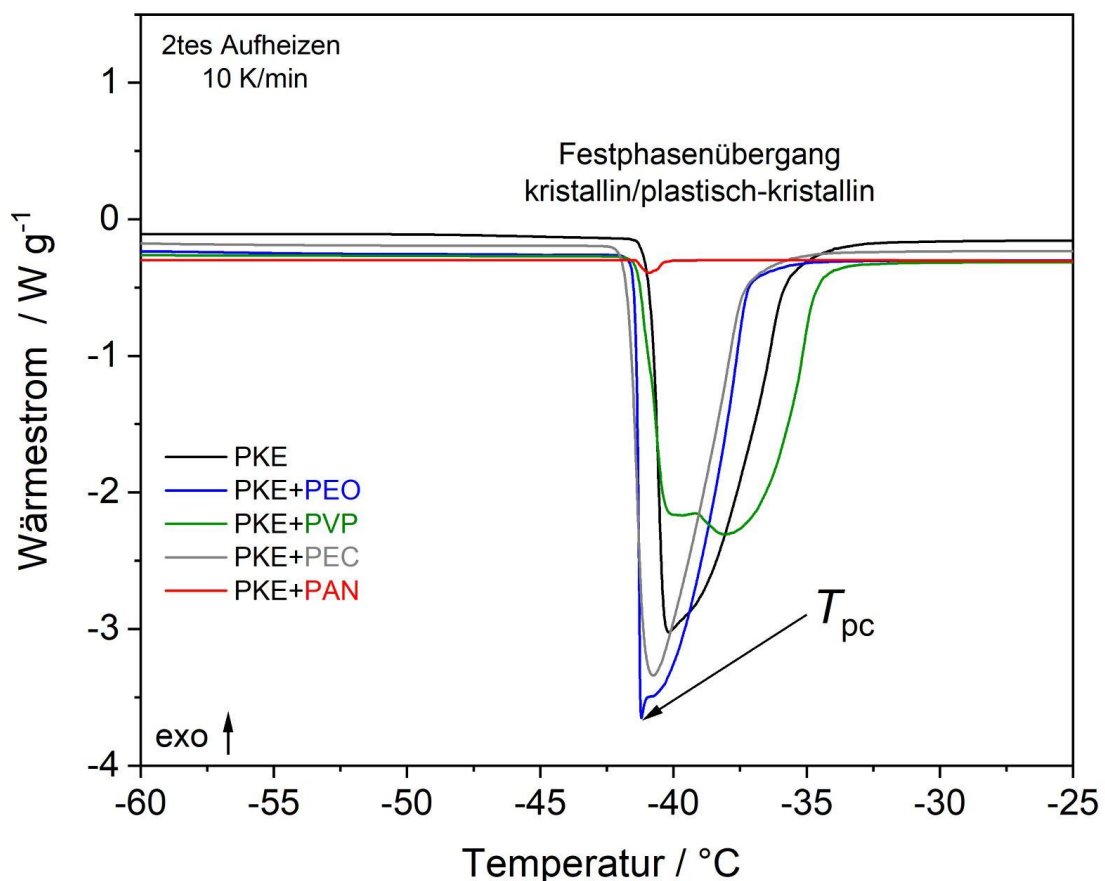


Abbildung 44: DSC-Thermogramme der untersuchten PKE und PKE+Polymer Proben in einem Temperaturbereich von -60 °C bis -25 °C zur Darstellung des Phasenübergangs von kristallin zu plastisch-kristallin (T_{pc}) beim Aufheizen mit 10 K/min nach vorherigem Abkühlen auf -80 °C mit 5 K/min .

In Übereinstimmung mit der Literatur [78], kann dieses Signal dem Festphasenübergang des SN von kristallin zu plastisch-kristallin (T_{pc}) zugeordnet werden. Für PKE ohne Polymeradditiv wird das Signal mit einem Maximum bei $T_{pc} = -40,2^{\circ}\text{C}$ und einer Enthalpie von $\Delta H_{pc} = 5,9 \text{ kJ/mol SN}$ detektiert. Im Vergleich zu reinem SN, wird ΔH_{pc} durch die Anwesenheit von LiTFSI reduziert. Eine Abnahme von ΔH_{pc} kann, wie in der Literatur beschrieben [78,82,83], auf eine Erhöhung der *trans*-Isomer Konzentration, und eine damit korrelierte Abnahme der Kristallinität von SN, zurückgeführt werden

Tabelle 9: Aus unterschiedlichen DSC-Experimenten detektierte T_{pc} , T_m , entsprechende Enthalpien ΔH_{pc} und ΔH_m der Phasenübergänge und berechnete relative Kristallinität χ_c von PKE und PKE+Polymer Proben im zweiten und dritten Heizzyklus.

	2 ^{ter} Heizzyklus				3 ^{ter} Heizzyklus			
	T_{pc} °C	ΔH_{pc} kJ mol ⁻¹	T_m °C	ΔH_m kJ mol ⁻¹	T_{pc} °C	ΔH_{pc} kJ mol ⁻¹	T_m °C	ΔH_m kJ mol ⁻¹
SN	-39,6	6,5	56,7	3,7	-39,4	6,5	56,7	3,7
<i>Experiment 1 (Erhitzen mit 10 K/min, Abkühlen mit 5 K/min)</i>								
PKE	-40,2	5,9	48,6	2,5	-40,0	5,9	48,9	2,5
PKE+PEO	-41,2	6,5	51,2	2,7	-41,4	6,5	51,2	2,7
PKE+PVP	-38,1	6,3	52,2	2,9	-38,4	6,3	52,2	2,9
PKE+PEC	-40,8	5,9	44	2,1	n.n.	n.n.	43,9	2,1
PKE+PAN	-40,9	0,04	42	1,9	-40,9	0,07	42	2
<i>Experiment 2 (Erhitzen mit 10 K/min, Abkühlen mit 2 K/min)</i>								
PKE+PEC	-41	0,03			n.n.	n.n.		
PKE+PAN	n.n.	n.n.			n.n.	n.n.		
<i>Experiment 3 (Erhitzen mit 5 K/min, Abkühlen mit 5 K/min)</i>								
PKE+PEC	-40,8	4,9			-40,8	4,9		
PKE+PAN	-40,6	0,1			-40,5	0,2		

*n.n. = nicht nachweisbar

Die Anwesenheit der untersuchten Polymeradditive PEO, PVP, PEC und PAN im PKE zeigt keinen ausgeprägten Einfluss auf die Lage von T_{pc} . Daher kann zunächst angenommen werden, dass in den PKE+Polymer Proben eine ähnliche kristalline SN-Phase vorliegt wie in dem PKE ohne Polymeradditiv. Bei näherer Betrachtung des Erscheinungsbildes des Phasenübergangs, und beim Vergleich

der Enthalpien ΔH_{pc} , können jedoch Unterschiede zwischen den PKE+Polymer Systemen festgestellt werden (Abbildung 44, Tabelle 9). Für PKE+PVP kann das Erscheinungsbild des endothermen T_{pc} -Signals als bimodal beschrieben werden (Abbildung 44). Wie in IR- und NMR-Ergebnissen diskutiert (Kapitel 4.2.1), entstehen starke Wechselwirkungen zwischen PVP und LiTFSI im PKE+PVP. Es ist daher vorstellbar, dass diese PVP-LiTFSI Komplexe die Phasenumwandlung von SN sterisch inhibieren oder die Ausbildung von zwei unterschiedlichen kristallinen SN-Phasen begünstigen. In bisherigen Publikationen [64,78,83,84,86] wurde das Auftreten mehrere Signale für T_{pc} von SN jedoch noch nicht dokumentiert. Für PKE+PAN ist T_{pc} mit $\Delta H_{pc} < 1$ kJ/mol SN schwer zu detektieren. In Arbeiten von *Patel et al.* wird für ein vergleichbares System die Abnahme von ΔH_{pc} auf eine geringere Kristallinität von SN zurückgeführt, hervorgerufen durch Wechselwirkungen zwischen SN und PAN [82]. Wie in FTIR- und NMR-Analysen (Kapitel 4.2.1) beschrieben, kann auch bei dem hier untersuchten PKE+PAN System die Ausbildung von SN··PAN-Wechselwirkungen angenommen werden. Diese Wechselwirkungen können Kristallisationsprozesse von SN stören oder inhibieren. Anhand der besonders geringen ΔH_{pc} kann daher gefolgert werden, dass SN in dem hier untersuchten PKE+PAN nur geringfügig kristalline Phasen ausbildet.

Für PKE+PAN und PKE+PEC kann zudem eine Abhängigkeit des Festphasenübergangs von der thermischen Historie festgestellt werden. Nach dem kontrollierten Abkühlen von 100 °C auf -80 °C mit 5 K/min, wird ΔH_{pc} für PKE+PAN beim erneuten Aufheizen mit 10 K/min (Tabelle 9, *Experiment 1, 3^{ter} Heizzyklus*) verdoppelt. Für PKE+PEC kann bei diesem Experiment kein Signal im dritten Heizzyklus identifiziert werden (Tabelle 9). Dies ist in Übereinstimmung mit der Abwesenheit des Kristallisationssignals beim Abkühlen (Anhang Abb. 8). Der Einfluss der thermischen Historie auf T_{pc} wurde in weiterführenden DSC-Experimenten näher untersucht, indem unterschiedliche Heiz- und Kühlraten angewendet wurden (Tabelle 9, *Experiment 2 und 3*). Bei reduzierter Kühlrate von 2 K/min (*Experiment 2*) wird T_{pc} für PKE+PEC im zweiten Heizzyklus mit $\Delta H_{pc} < 1$ kJ/mol SN detektiert und im dritten Heizzyklus ist kein Signal zu identifizieren. Für PKE+PAN werden in diesem Experiment keine Signale des Festphasenübergangs detektiert. Bei beiden Proben ist die Abwesenheit des

Signals in Übereinstimmung mit dem Ausbleiben eines Kristallisationssignals beim Abkühlen (Anhang Abb. 9). Bei reduzierter Heizrate von 5 K/min (*Experiment 3*, Anhang Abb. 10), kann T_{pc} für beide Proben in beiden Heizzyklen detektiert werden. Daraus geht hervor, dass bei einem langsamen Abkühlen weniger kristalline SN-Phase ausgebildet werden. Da mit zunehmender Kristallinität des SN die ionische Leitfähigkeit sinkt ^[82,118], ist für PKE+PEC und PKE+PAN daher eine erhöhte Leitfähigkeit zu erwarten. Demnach ist in diesen Systemen aber auch eine Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit zu beachten. Dies kann im Batteriebetrieb jedoch nachteilig sein, da ein kontrolliertes Abkühlen und Aufheizen anwendungstechnisch nicht umsetzbar ist.

Bei weiterer Temperaturerhöhung wird für alle untersuchten PKE Proben ein breites endothermes Signal in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 60 °C beobachtet (Abbildung 45).

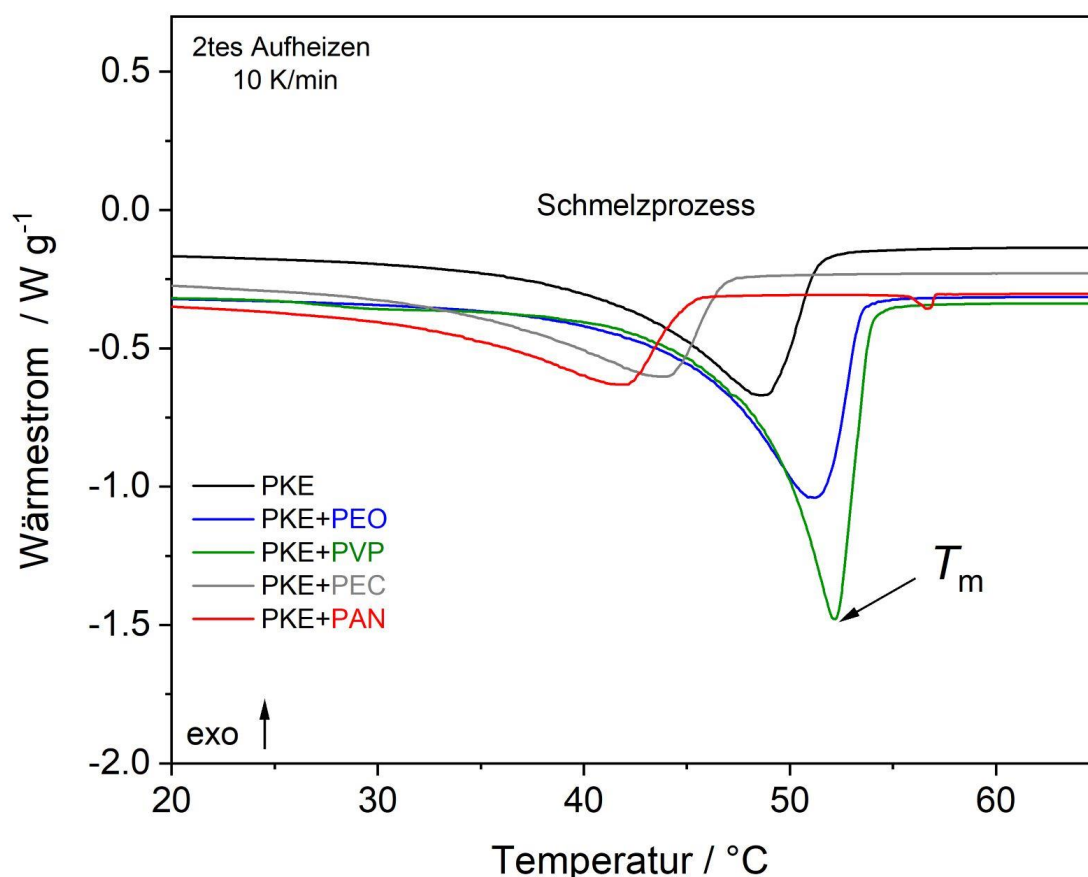


Abbildung 45: DSC-Thermogramme der untersuchten PKE und PKE+Polymer Proben in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 65 °C zur Darstellung des Schmelzprozesses (T_m) beim Aufheizen mit 10 K/min nach vorherigem Abkühlen auf -80 °C mit 5 K/min.

Da die verwendeten Polymere keine Signale bei Temperaturen $< 60\text{ °C}$ zeigen (Anhang Abb. 11), kann dieses Signal dem Schmelzvorgang von SN zugeordnet werden, in Übereinstimmung mit der Literatur [78,82,120].

Für PKE ohne Polymeradditiv wird die Schmelztemperatur bei $T_m = 48,6\text{ °C}$ mit einer Schmelzenthalpie $\Delta H_m = 2,5\text{ kJ/mol SN}$ detektiert (Tabelle 9). Im Vergleich zu reinem SN (Tabelle 9) werden T_m und ΔH_m durch die Anwesenheit von LiTFSI verringert. In der Literatur wird dies mit der Abnahme von kristallinen SN-Phasen korreliert [62,78,87]. Durch die Anwesenheit von PEO oder PVP im PKE wird T_m zu höheren Temperaturen ($T_m = 51\text{-}52\text{ °C}$) verschoben. Zudem wird ΔH_m in diesen beiden Proben auf $\Delta H_m = 2,7\text{-}2,9\text{ kJ/mol SN}$ erhöht (Tabelle 9). Im Gegensatz dazu, wird T_m des SN im PKE durch die Anwesenheit von PEC oder PAN um bis zu 7 °C verringert, verglichen zu SN im PKE ohne Polymeradditiv. Außerdem zeigen diese beiden Proben die geringste Schmelzenthalpie ($\Delta H_m = 1,9\text{-}2,1\text{ kJ/mol SN}$) der hier untersuchten PKE+Polymer Proben. Diese Abhängigkeit der ΔH_m vom Polymeradditiv ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen bei ΔH_{pc} . Demnach werden die kristallinen SN-Phasen im PKE durch die Polymeradditive PEO und PVP erhöht und durch PEC und PAN verringert. Durch Mikroskopie-Aufnahmen kann dieser Trend bestätigt werden.

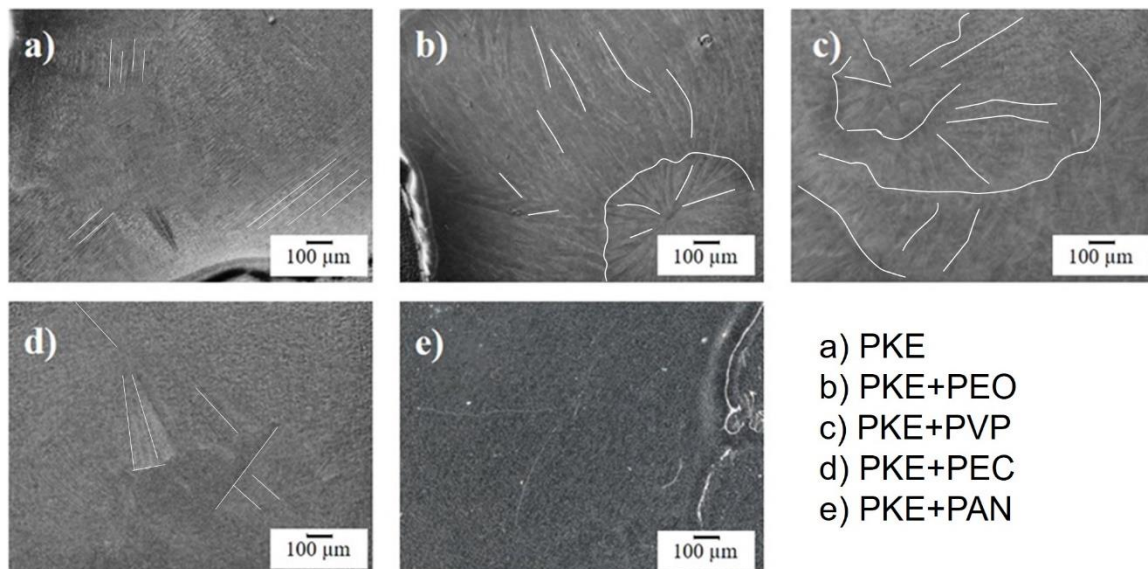


Abbildung 46: Mikroskopieaufnahmen der PKE-Proben bei RT; Auflichtmikroskopie; kristalline und lamellen-ähnliche Überstrukturen wurden in MS PowerPoint nachgezeichnet.

Für PKE+PEO und PKE+PVP können lamellen-ähnliche Überstrukturen identifiziert werden (Abbildung 46b) und c)). Die Ausbildung von lamellen-

ähnlichen Strukturen wurde auch in Arbeiten von *Gupta et al.* für ein ähnliches System mit PEO dokumentiert. In diesen Forschungsarbeiten werden diese Überstrukturen mit der semi-kristallinen Natur von PEO und der Bildung von PEO-LiTFSI Komplexen korreliert ^[71]. Demnach wird angenommen, dass SN im PKE+PEO in die strukturgebenden PEO-LiTFSI Komplexe eingebettet wird, wie zuvor in IR-Analysen angeführt (Kapitel 4.2.1, Infrarot-Spektroskopie). Für PKE+PVP wurden bisher keine dieser Effekte dokumentiert. Die zuvor diskutierte Komplexbildung von PVP mit LiTFSI (Kapitel 4.2.1) kann jedoch einen ähnlich strukturgebenden Einfluss auf SN nehmen, wie für PKE+PEO beobachtet. Vergleicht man diese beiden Systeme, wird die Relevanz der Komplexbildung deutlich. Da reines PVP – im Gegensatz zu PEO – amorph ist, entstehen die identifizierten kristallinen Überstrukturen daher erst durch PVP-LiTFSI Komplexe. PKE+PEC zeigt nur vereinzelt kristalline Bereiche (Abbildung 46 d)), was z.B. auf die in NMR-Analysen (Kapitel 4.2.1, ⁷Li Festkörper-NMR) postulierte Ausbildung von zwei unterschiedlichen Phasen zurückgeführt werden kann. Bei PKE+PAN sind keine kristallinen Überstrukturen zu identifizieren. Obwohl PAN – ähnlich wie PEO – semi-kristallin ist, kann kein strukturgebender Einfluss auf das PKE System beobachtet werden. Daher wird angenommen, dass die Kristallinität der Rohstoffe durch die postulierten Wechselwirkungen zwischen PAN, SN und LiTFSI herabgesetzt wird. Wie in NMR-Analysen für PKE+PAN angeführt (Kapitel 4.2.1, ⁷Li Festkörper-NMR), kann die Ausbildung einer homogenen amorphen Phase mikroskopisch bestätigt werden.

Thermo-gravimetrische Analyse

Der Einfluss der untersuchten Polymeradditive auf die thermische Stabilität des PKE wurde mittels TGA anhand von Masseverlusten evaluiert. Unter Stickstoffatmosphäre lassen sich zwei ausgeprägte Massenverluste bei allen untersuchten PKE Proben identifizieren (Abbildung 47, *links*). Bis 220 °C zeigen PKE+Polymer mit PEO, PVP und PAN einen Masseverlust von ~ 80 % des eingewogenen Gewichts. In Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der Proben mit 81,6 % SN, 9,3 % LiTFSI und 9,1 % Polymeradditiv, kann dieser Masseverlust auf das Entweichen bzw. die Sublimation von SN zurückgeführt werden. Im Vergleich, zeigt PKE+PEC bis 220 °C einen erhöhten Masseverlust von 92 %. Da reines PEC einen Masseverlust von 99 % bis 220 °C aufweist (Tabelle 10), entsteht hier eine Überlagerung der thermischen Zersetzung von PEC mit der Sublimation von SN. Die Restmasse von 8 % bei PKE+PEC bei $T > 220$ °C kann somit auf LiTFSI zurückgeführt werden, welches bei $T > 300$ °C thermisch abgebaut wird (Tabelle 10).

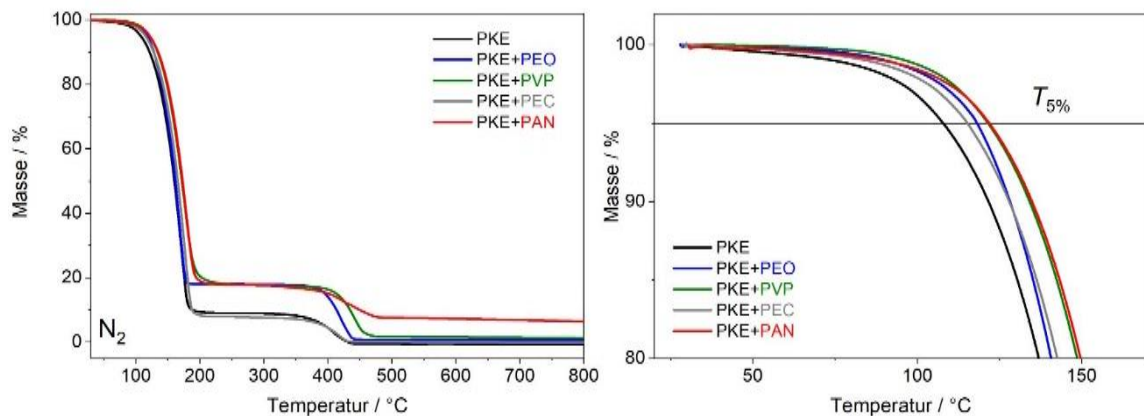


Abbildung 47: TGA-Thermogramme unter N_2 -Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min des PKE und entsprechender PKE+Polymer Proben; *links*) in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C, *rechts*) in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 170 °C mit Orientierungslinie für $T_{5\%}$

Durch Vergleich der Temperatur bei einem Masseverlust von 5 % ($T_{5\%}$), wird der Einfluss des Polymeradditivs auf das Sublimationsverhalten von SN evaluiert (Abbildung 47, *rechts*). Für PKE ohne Polymeradditiv ist $T_{5\%} = 107,9$ °C. Durch die Anwesenheit der Polymeradditive PEO, PVP und PAN im PKE wird eine Erhöhung von $T_{5\%}$ detektiert. Durch PEO im PKE wird $T_{5\%}$ um ca. 10 °C ($T_{5\%} = 118,1$ °C) erhöht und durch PVP und PAN um ca. 15 °C ($T_{5\%} \sim 122$ °C).

Tabelle 10: Anhand von TGA-Experimenten unter Stickstoffatmosphäre evaluierte Werte für $T_{5\%}$, der Temperatur am Wendepunkt des 2ten Masseverlustes T_w und der Restmasse bei $T = 800\text{ °C}$ für die Rohstoffe, PKE, PKE+Polymer und die Referenzproben ohne LiTFSI (SN+Polymer)

	$T_{5\%}$ °C	T_w °C	Restmasse @800 °C %
SN	111,1	167,2	0,6
LiTFSI	350,9	418,5	4,9
PEO		396	4,1
PVP		434	1,9
PEC		184	0,3
PAN		307	42,8
PKE	107,9	410,2	0,6
PKE+PEO	118,1	419,6	0,5
PKE+PVP	121,6	443,9	1,3
PKE+PEC	115,2	418,3	0,1
PKE+PAN	121,9	421,3 und 451,4	6,4
SN+PEO	106,5	388	0
SN+PVP	94	441,2	0
SN+PEC	113,7	180,1	0
SN+PAN	121,7	434,4	0,1

Es wird angenommen, dass die Sublimation von SN im PKE durch die Polymeradditive verzögert wird. In Arbeiten von *Gupta et al.* wird die verzögerte Sublimation mit sterischen Hinderungen durch Polymerketten oder Polymernetzwerke begründet [70]. Bei einem Vergleich mit Referenzproben ohne LiTFSI (SN+Polymer) wird deutlich, dass $T_{5\%}$ bei PKE+PEO und PKE+PVP erst bei Anwesenheit von LiTFSI erhöht wird. Für PKE+PEO und PKE+PVP kann diese Sublimationsverzögerung mit der postulierten Einbettung von SN in strukturgebende PEO-LiTFSI und PVP-LiTFSI Komplexe korreliert werden. Der geringere $T_{5\%}$ von PKE+PEO – im Vergleich zu PKE+PVP – kann z.B. durch das zusätzliche Aufschmelzen von PEO bei $T_m = 65\text{ °C}$ [121] erklärt werden. Da bei PKE+PAN keine kristallinen Überstrukturen zu beobachten sind, ist die Erhöhung von $T_{5\%}$ auf andere Hintergründe zurückzuführen. Das Referenzsystem ohne LiTFSI (SN+PAN) zeigt einen vergleichbaren $T_{5\%} = 121,7\text{ °C}$ wie das PKE+PAN. Außerdem ist $T_{5\%}$ von SN+PAN im Vergleich zu reinem SN erhöht ($T_{5\%} = 111,1\text{ °C}$,

Tabelle 10). Daher wird angenommen, dass die zuvor (Kapitel 4.2.1) beschriebenen Wechselwirkungen zwischen SN und PAN die Sublimation von SN inhibieren. Dennoch können auch im PKE+PAN Verschlaufungen von Polymerketten die Sublimation von SN verzögern. Für PKE+PEC kann gefolgert werden, dass der geringere $T_{5\%}$ im Vergleich zu anderen PKE+Polymer Proben mit der beginnenden thermischen Zersetzung von PEC korreliert. Die Sublimationsverzögerung von SN durch die Polymeradditive kann anwendungstechnische Vorteile bringen. Zum einen bleibt während der Verarbeitung bei höheren Temperaturen die Probenzusammensetzung konstant und es besteht eine geminderte Expositionsgefahr. Zum anderen kann dadurch beim Li-Ionen-Akku das Explosionsrisiko bei Überhitzung verringert werden.

Mit weiterer Temperaturerhöhung kann, in einem Temperaturbereich zwischen 330 °C bis 500 °C, ein weiterer Masseverlust bei allen untersuchten Proben beobachtet werden (Abbildung 47, links). Dieser Masseverlust kann sowohl auf die thermische Zersetzung von LiTFSI, als auch auf die thermische Zersetzung der Polymere (Ausnahme PEC) zurückgeführt werden (Tabelle 10). Um die Proben in diesem Temperaturbereich zu vergleichen, wird die Temperatur am Wendepunkt (T_W) des Masseverlustes herangezogen. PKE+PVP zeigt die höchste $T_W = 444$ °C, im Vergleich zu PKE oder anderen PKE+Polymer Proben ($T_W \sim 420$ °C). Ebenso stellt dies eine Erhöhung gegenüber reinem PVP dar. Demnach wird die thermische Stabilität von PVP durch die postulierte Komplexbildung (Kapitel 4.2.1) mit LiTFSI erhöht.

Rheologie-Experimente

Da die Herstellung freistehender Filme nicht möglich war, wurden weitere thermo-mechanische Eigenschaften wie das viskoelastische Verhalten und die Viskosität mittels verschiedener Experimente am Rheometer evaluiert.

Zur Untersuchung des **viskoelastischen Verhaltens** der PKE Proben wurden Speicher- und Verlustmodule (G' , G'') in Oszillationsversuchen am Rheometer gemessen. Bei einem sogenannten *Frequenzsweep* wurde die Entwicklung der Moduli bei konstanter Temperatur (20 °C oder 60 °C) mit steigender Kreisfrequenz gemessen.

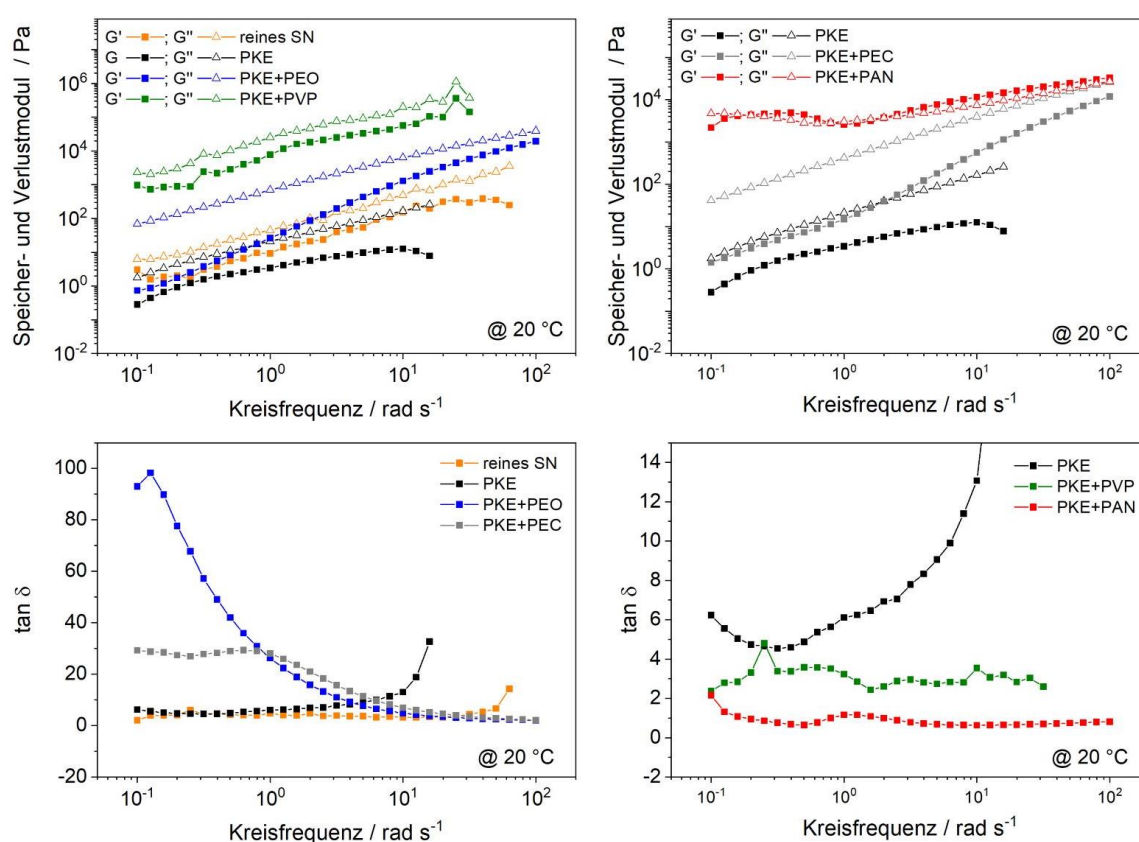


Abbildung 48: Frequenzabhängiger Verlauf von Speicher- und Verlustmodul bei 20 °C des PKEs und der PKE+Polymer bei zunehmender Frequenz von 10^{-1} rad/s auf 10^2 rad/s

Bei 20 °C steigen die Modulwerte aller Proben mit zunehmender Frequenz (Abbildung 48). Außerdem kann ein vorwiegend viskoses Verhalten mit $G'' > G'$ ($\tan \delta > 1$) beobachtet werden. Reines SN zeigt bei 20 °C und einer Kreisfrequenz von $\omega = 10^{-1}$ rad/s $G' = 3$ Pa und $G'' = 6,2$ Pa, mit entsprechend $\tan \delta = 2,1$. Ab $\omega > 2 \cdot 10^1$ rad/s wird G' im negativen Wertebereich detektiert. Durch die Anwesenheit von LiTFSI in SN (PKE) werden die Moduli verringert und $\tan \delta$

erhöht ($\tan \delta = 6-13$, Tabelle 11). Wie in der Literatur beschrieben, wird die mechanische Stabilität von SN durch die Wechselwirkungen mit LiX-Salzen verringert [82,90,93]. Der höhere $\tan \delta$ des PKE im Vergleich zu reinem SN wird damit korreliert, dass ein größerer Anteil der eingebrachten Energie zum Lösen von SN-LiTFSI Wechselwirkungen verbraucht wird. Wie bei reinem SN wird G' bei PKE ab $\omega > 2 \cdot 10^1$ rad/s im negativen Wertebereich detektiert. Dieses Verhalten wurde auch in Arbeiten von *Bhatthachary et al.* dokumentiert, dort aber nicht weiter diskutiert [90]. Es ist möglich, dass dies ein messtechnischer Effekt ist, der beispielsweise beim Abrutschen der Probengeometrie bei kurzer Kraftereinwirkung (hohe Frequenz) auftreten kann.

Tabelle 11: Am Rheometer im Oszillationsversuch (Frequenzsweep) bei 20 °C detektierte Speichermoduli (G') und Verlustmoduli (G'') von SN, PKE und PKE+Polymer bei unterschiedlichen Kreisfrequenzen
*n.m. = nicht messbar/im negativen Wertebereich

@20 °C	SN	PKE	PKE+PEO	PKE+PVP	PKE+PEC	PKE+PAN
$\omega = 10^{-1}$ rad/s						
G' / Pa	3	$3 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^2$	1,4	$2,2 \cdot 10^2$
G'' / Pa	6,2	1,8	$6,8 \cdot 10^1$	$2,3 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^1$	$4,7 \cdot 10^3$
$\tan \delta$	2,1	6,2	93	2,4	29,3	2,2
$\omega = 10^0$ rad/s						
G' / Pa	9,2	3,4	$2,6 \cdot 10^1$	$7,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^3$
G'' / Pa	$4,4 \cdot 10^1$	$2,1 \cdot 10^1$	$6,9 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^3$
$\tan \delta$	4,8	6,1	26,3	3,2	28	1,2
$\omega = 10^1$ rad/s						
G' / Pa	$1,5 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$1,3 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^4$
G'' / Pa	$4,9 \cdot 10^2$	$1,7 \cdot 10^2$	$6,3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^3$
$\tan \delta$	3,2	13,1	4,9	3,5	7	0,6
$\omega = 10^2$ rad/s						
G' / Pa	n.m.	n.m.	$1,9 \cdot 10^4$	n.m.	$1,2 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$
G'' / Pa	$5,0 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
$\tan \delta$	n.m.	n.m.	2,0	n.m.	2,2	0,8

Bei Anwesenheit der Polymeradditive PEO, PVP, PEC und PAN im PKE werden die Moduli erhöht. Bei PKE+PEO und PKE+PEC werden G' und G'' weniger stark erhöht als bei PKE+PVP oder PKE+PAN. Zudem kann für PKE+PVP und PKE+PAN eine geringere Frequenzabhängigkeit des $\tan \delta$ beobachtet werden (Tabelle 11). PKE+PAN zeigt den kleinsten $\tan \delta$ aller untersuchten PKE+Polymer

Proben ($\tan \delta < 1$). Dieses vorwiegend elastische Verhalten kann mit den zuvor (Kapitel 4.2.2, DSC) postulierten amorphen Systemen korreliert werden. Es wird angenommen, dass die bestehende Struktur (amorph, Verschlaufungen) im festen Zustand durch die eingetragene Energie – selbst bei längerer Kraftereinwirkung – bestehen bleibt. Hingegen zeigen PKE+PEO und PKE+PEC ein zunehmend elastisches Verhalten mit steigender Kreisfrequenz bzw. kürzerer Kraftereinwirkung. Demnach wird in diesen Systemen bei längerer Kraftereinwirkung, also kleinen Kreisfrequenzen, mehr Energie dissipiert als bei höheren Kreisfrequenzen. Ein Grund für diese Beobachtungen ist die Kraft-induzierte Ausrichtung der Polymerketten, welche zeitabhängig ist. Zudem können bei langer Kraftereinwirkung auch bestehende Wechselwirkungen gelöst werden. Das unterschiedliche Verhalten von PKE+PEO und PKE+PVP, trotz ähnlicher kristalliner Überstrukturen (Abbildung 46, Kapitel 4.2.2, DSC), kann u.a. mit der Kettenlänge aber auch mit der Stärke der entstanden Polymer-LiTFSI Komplexe verknüpft werden. Demnach kann angenommen werden, dass die gebildeten PVP-LiTFSI Komplexe bei PKE+PVP stärker sind als PEO-LiTFSI Komplexe und die Struktur bei längerer Kraftereinwirkung bestehen bleibt. Da die mechanische Integrität des Festkörperelektrolyten von hoher Relevanz ist, um z.B. Elektrodenkontaktierungen (Kurzschlüsse) zu vermeiden, birgt das Kraft-induzierte Erweichen von PKE+PEO und PKE+PEC anwendungstechnische Nachteile.

In der Schmelze bei $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die Modulwerte im Vergleich zum festen Zustand deutlich geringer und alle Proben weisen eine Frequenzabhängigkeit auf (Abbildung 49). SN zeigt bei kleiner Kreisfrequenz von $\omega = 10^0 \text{ rad/s}$ $G' = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ und $G'' = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$, mit entsprechend $\tan \delta = 3,0$. Demnach kann das Verhalten von reinem SN bei dieser Temperatur und Kreisfrequenz als vorwiegend viskos ($G'' > G'$) beschrieben werden. Mit steigender Kreisfrequenz werden die Moduli erhöht und $\tan \delta$ nimmt ab, bei $\omega = 10^0 \text{ rad/s}$ ist $\tan \delta = 0,1$. Dies impliziert ein zunehmend elastisches Verhalten der SN-Schmelze bei kürzerer Kraftereinwirkung, bzw. höher Kreisfrequenz. Ab einer Kreisfrequenz von $\omega > 5 \cdot 10^1 \text{ rad/s}$ wird G' im negativen Wertebereich detektiert, wie im festen Zustand (Abbildung 48).

Im Vergleich zu reinem SN, werden beide Moduli durch die Anwesenheit von LiTFSI in SN (PKE) verringert. Im Gegensatz zu reinem SN, ist das Verhalten von PKE bei $\omega = 10^{-1}$ rad/s mit $\tan \delta = 0,6$ elastischer. Mit steigender Kreisfrequenz und kürzerer Kraftereinwirkung ist das Verhalten vom PKE viskos ($\tan \delta > 1$). Ab $\omega > 10$ rad/s wird G' des PKE – ähnlich wie beim reinen SN – im negativen Wertebereich detektiert. Es ist vorstellbar, dass dieser Effekt messtechnisch bedingt ist. So könnte bei einer kurzen und schnellen Kraftereinwirkung die Messgeometrie abrutschen oder die Probenschmelze schlagartig herausgedrückt werden. Insbesondere bei Schmelzen und Flüssigkeiten von geringer Viskosität ist dies denkbar.

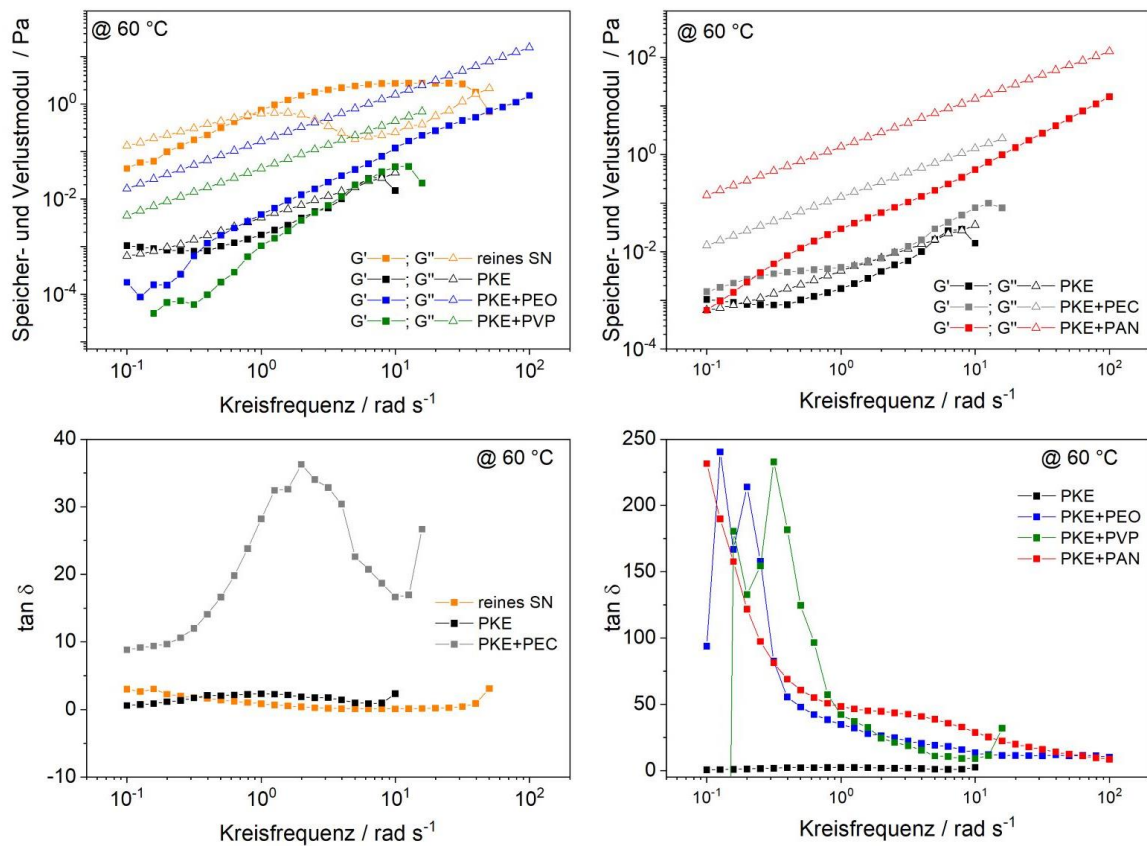


Abbildung 49: Frequenzabhängiger Verlauf von Speicher- und Verlustmodul (oben) und $\tan \delta$ (unten) bei 60 °C des PKE und der PKE+Polymer bei zunehmender Frequenz von 10^{-1} rad/s auf 10^2 rad/s. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Verläufe in zwei Diagrammen dargestellt: *oben links*) reines SN, PKE, PKE+PEO, PKE+PVP; *oben rechts*) PKE, PKE+PEC, PKE+PAN; *unten links*) SN, PKE, PKE+PEC; *unten rechts*) PKE, PKE+PEO, PKE+PVP, PKE+PAN

Tabelle 12: Am Rheometer im Oszillationsversuch (Frequenzsweep) bei 60 °C detektierte Speichermoduli (G') und Verlustmoduli (G'') von SN, PKE und PKE+Polymer bei unterschiedlichen Kreisfrequenzen

*n.m. = nicht messbar/im negativen Wertebereich

@60 °C	SN	PKE	PKE+PEO	PKE+PVP	PKE+PEC	PKE+PAN
$\omega = 10^{-1}$ rad/s						
G' / Pa	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	n.m.	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
G'' / Pa	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$\tan \delta$	3,0	0,6	93,8	n.m.	8,8	232
$\omega = 10^0$ rad/s						
G' / Pa	0,6	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
G'' / Pa	0,6	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,2	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0,1	1,4
$\tan \delta$	0,8	2,3	34	42	28	48
$\omega = 10^1$ rad/s						
G' / Pa	2,7	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,1	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,5
G'' / Pa	0,3	$3,5 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,4	1,3	14
$\tan \delta$	0,1	2,4	13,3	9,1	16,7	28,7
$\omega = 10^2$ rad/s						
G' / Pa	n.m.	n.m.	1,5	n.m.	n.m.	15,5
G'' / Pa	4,2	0,7	15,3	4,3	13,6	131,5
$\tan \delta$	n.m.	n.m.	10,1	n.m.	n.m.	8,5

Bei Anwesenheit der Polymeradditive im PKE werden die Moduli erhöht. Für alle PKE+Polymer Proben kann $G'' \gg G'$ beobachtet werden (Abbildung 49), wodurch sich ein $\tan \delta \gg 1$ ergibt. Das Verhalten der PKE+Polymer Proben bei 60 °C kann somit als vorwiegend viskos beschrieben werden. Mit steigender Kreisfrequenz sinkt $\tan \delta$, was ein zunehmend elastisches Verhalten bei kurzer Krafteinwirkung abbildet. Ähnlich wie beim Verhalten im festen Zustand ($T = 20$ °C) kann dies mit einer zeitabhängigen Kraft-induzierten Ausrichtung der Polymerketten verknüpft werden. Im Vergleich der PKE+Polymer Proben ist der viskose Anteil bei PKE+PAN am höchsten ($\tan \delta$, Tabelle 12). Dies kann z.B. mit der hohen Kettenlänge von PAN ($n = 1508$, Abbildung 36) korreliert werden, wodurch mehr Energie zum Ausrichten der Polymerketten dissipiert wird. Zudem geht aus vorherigen DSC- und Mikroskopie-Analysen (Kapitel 4.2.2, DSC) hervor, dass PKE+PAN vor dem Aufschmelzen als amorphes System vorliegt und die Polymerketten daher wahrscheinlich stark verknäult sind. Im Vergleich zu PKE+PAN zeigt PKE+PEO trotz der höheren Kettenlänge ($n = 2270$) einen

geringeren viskosen Anteil (Tabelle 12). Dies ist z.B. auf die in Kapitel 4.2.2 (DSC) beschriebene semi-kristalline Natur von PEO zurückzuführen. Dadurch liegen die Polymerketten vor dem Schmelzen weniger stark verknäult vor und es wird weniger Energie zur Ausrichtung verbraucht. Für PKE+PVP kann bei niedrigen Frequenzen ein ähnliches Verhalten wie bei PKE+PEO beobachtet werden, mit geringeren Modulwerten für PKE+PVP (Abbildung 49, Tabelle 12). Die Streuung der Messwerte zu Beginn der Messung bei PKE+PEO und PKE+PVP (Abbildung 49; *unten rechts*) kann eventuell auf postulierte PEO-LiTFSI und PVP-LiTFSI zurückgeführt werden. Obwohl die Probe geschmolzen vorliegt, sollten diese – zum Teil – starken Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. Bei längerer Kraftereinwirkung werden daher nicht nur Polymerketten ausgerichtet, sondern auch Komplexe aufgelöst. Bei PKE+PVP wird G' bei einer kurzen Kraftereinwirkung bzw. höheren Frequenz – ähnlich wie bei PKE ohne Polymeradditiv – im negativen Wertebereich detektiert. Durch die kurze Kettenlänge von PVP, kann z.B. nach Auflösen der Komplexe eine niedrigviskose Schmelze entstehen, die leichter aus der Messgeometrie herausgepresst wird. Bei PKE+PEC kann angenommen werden, dass die breite Molmassenverteilung ($M_n = 50.000 - 200.000$ g/mol) das viskoelastische Verhalten bestimmt. Der Verlauf von G' ist vergleichbar mit dem des PKE ohne Polymeradditiv, während G'' für PKE+PEC im Vergleich leicht erhöht ist. Ab $\omega > 2 \cdot 10^1$ rad/s wird G' des PKE+PEC im negativen Wertebereich detektiert. Der angeführte plastifizierende Effekt von moderaten PEC-LiTFSI Wechselwirkungen (Kapitel 4.2.1) kann, trotz breiter Molmassenverteilung des PEC, die Viskosität herabsetzen. Dies kann ein Herauspressen der Probenschmelze bei kurzer Kraftereinwirkung hervorrufen.

In einem sogenannten *Temperatursweep* wurde der Temperatureinfluss auf das viskoelastische Verhalten des PKE und entsprechender PKE+Polymer Proben bei konstanter Frequenz dargestellt.

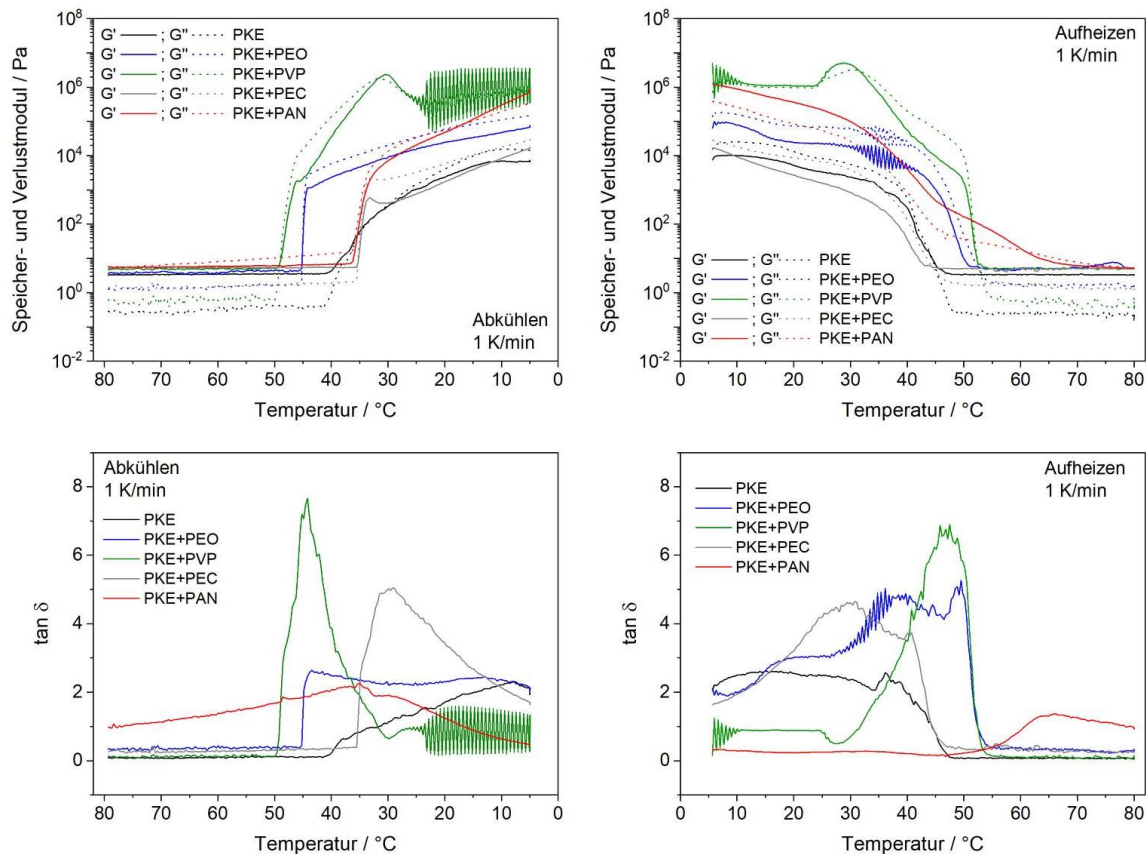


Abbildung 50: Temperaturabhängiger Verlauf von Speicher- und Verlustmodul (oben) und $\tan \delta$ (unten) des PKE und der PKE+Polymer bei 1 Hz; links) beim Abkühlen von 80 °C auf 5 °C mit 1 K/min; rechts) beim Aufheizen von 5 °C auf 80 °C mit 1 K/min

Für alle untersuchten Proben können zwei verschiedene Bereiche identifiziert werden, zwischen 80 °C – 50 °C und von 50 °C – 5 °C (Abbildung 50). Diese bilden das viskoelastische Verhalten in der Schmelze (80 °C – 50 °C) und im festen Zustand (50 °C – 5 °C) ab. In der Schmelze bei 80 °C erreicht reines SN $G' = 3,6$ Pa und $G'' = 0,5$ Pa, mit entsprechend $\tan \delta = 0,1$ (Tabelle 13). Die ist in Übereinstimmung mit detektierten Werten der SN-Schmelze im *Frequenzsweep* bei $\omega = 10^1$ rad/s (Tabelle 12). Im Gegensatz zu Untersuchungen im *Frequenzsweep*, werden G' und G'' durch die Anwesenheit von LiTFSI in SN (PKE) weniger stark beeinflusst. Außerdem verhält sich die PKE-Schmelze im *Temperatursweep* vorwiegend elastisch mit $\tan \delta < 1$. Bei gleicher Temperatur führt die Anwesenheit der Polymeradditive im PKE zu einer leichten Erhöhung von

G' und G'' , wobei auch für diese Systeme $\tan \delta < 1$ evaluiert wird. Dies steht im Widerspruch zu detektierten Werten für PKE und PKE+Polymer Proben beim *Frequenzsweep* bei $T = 60\text{ °C}$ und einer vergleichbaren Frequenz von $\omega = 10^1\text{ rad/s}$ (Tabelle 12). Diese Abweichung bei PKE und PKE+Polymer ist u.a. auf die Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens der Probenschmelzen zurückzuführen (Tabelle 12, Abbildung 49). Darüber hinaus sind die im *Temperatursweep* gemessenen Modulwerte um einen Faktor 100 größer als im *Frequenzsweep*. Diese Abweichungen konnten zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht umfassend aufgeklärt werden.

Tabelle 13: Am Rheometer im Oszillationsversuch (Temperatursweep) gemessene Werte für G' und G'' der untersuchten Proben bei unterschiedlichen Temperaturen (80 °C und 20 °C) während des Abkühlens sowie daraus evaluierte Werte $\tan \delta$ und $T_{\delta_{\max}}$

	SN	PKE	PKE+PEO	PKE+PVP	PKE+PEC	PKE+PAN
@ 80 °C						
G' / Pa	3,6	3,3	3,6	4,7	5,2	5,7
G'' / Pa	0,5	0,3	1,2	0,6	1,4	5,6
$\tan \delta$	0,1	0,1	0,4	0,1	0,3	1
$T_{\delta_{\max}}$	46,6	36,2	43,5	44,2	29,2	35,2
@ 20 °C						
G' / kPa	1,8	0,2	2,3	n.m.	0,1	4,7
G'' / kPa	0,5	0,4	5,5	n.m.	0,6	5,8
$\tan \delta$	0,3	1,7	2,3	n.m.	3,5	1,3

Mit weiterem Abkühlen kann, in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 35 °C , ein starker Anstieg der Moduli um den Faktor 1000 bei allen Proben beobachtet werden (Abbildung 50). Dieser Anstieg kann, wie in DSC-Untersuchungen beschrieben, mit der Erstarrung bzw. Kristallisation der Systeme korreliert werden (Kapitel 4.2.2, DSC). Die spezifische Temperatur für diese Phasenumwandlung ($T_{\delta_{\max}}$) kann im *Temperatursweep* anhand des Maximums von $\tan \delta$ bestimmt werden (Abbildung 50, unten). Für SN ist $T_{\delta_{\max}} = 46,6\text{ °C}$ und beim PKE ohne Polymeradditiv ist $T_{\delta_{\max}} = 36,2\text{ °C}$. Bei Anwesenheit der Polymeradditive im PKE kann ein ähnlicher Trend von $T_{\delta_{\max}}$ wie bei T_m (Kapitel 4.2.2, Tabelle 9) dokumentiert werden. Dabei erhöhen PEO und PVP $T_{\delta_{\max}}$ auf $\sim 44\text{ °C}$, während PEC oder PAN $T_{\delta_{\max}}$ auf $29,2\text{ °C}$ bzw. $35,2\text{ °C}$ verringern

(Tabelle 13). Da $T_{\delta_{\max}}$ beim Abkühlen bestimmt wurde, während T_m beim Aufheizen detektiert wurde, ist die Abweichung von $T_{\delta_{\max}}$ zu T_m zu erwarten. Nach der Phasenumwandlung steigen die Moduli aller Proben mit abnehmender Temperatur, während $G'' > G'$ und damit ein zunehmender viskoser Anteil zu verzeichnen ist. Bei 20 °C erreicht PKE ohne Polymeradditiv $G' = 0,2$ kPa und $G'' = 0,4$ kPa mit entsprechendem $\tan \delta = 1,7$. Die Anwesenheit von PEO im PKE erhöht G' auf 2,3 kPa und G'' auf 5,5 kPa. Für PKE+PVP ist eine Messwerteerfassung bei $T < 30$ °C nicht möglich, aufgrund einer hohen Messwertestreuung. Dennoch ist zu nennen, dass PKE+PVP den stärksten Anstieg der Moduli zeigt. Wie zuvor diskutiert, kann dies auf die gebildeten PVP-LiTFSI Komplexe zurückgeführt werden. PKE+PEC weist die geringsten Moduli auf, mit $G' = 0,1$ kPa und $G'' = 0,6$ kPa. Zudem zeigt PKE+PEC den höchsten $\tan \delta$ bei 20°C, was mit dem in IR-Analysen angeführten plastifizierenden Effekt von PEC korreliert werden kann (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2).

Nach dem Abkühlen und Equilibrierung der Proben bei 5 °C für 600 s, wurden die Proben mit 1 K/min erhitzt. Reines SN, PKE und PKE+Polymer Proben mit PEO, PVP oder PEC zeigen beim Aufheizen ein ähnliches Verhalten wie beim Abkühlen (Abbildung 50). Jedoch wird für PKE+PAN ein abweichendes Verhalten im Vergleich zum Abkühlen beobachtet (Abbildung 51). Beim Aufheizen zeigt PKE+PAN bis $T \sim 64$ °C $G' > G''$ und oberhalb von $T_{\delta_{max}}$ ist $G'' > G'$. Durch diese Abweichungen kann angenommen werden, dass die oszillierende Krafteinwirkung einen Einfluss auf das Schmelzverhalten von PKE+PAN nimmt. So kann beispielsweise während des Aufheizens unter Oszillation die Ausrichtung von Polymerketten unterstützt werden. Durch diesen zeitabhängigen Prozess erscheint die Abnahme der Moduli kontinuierlicher.

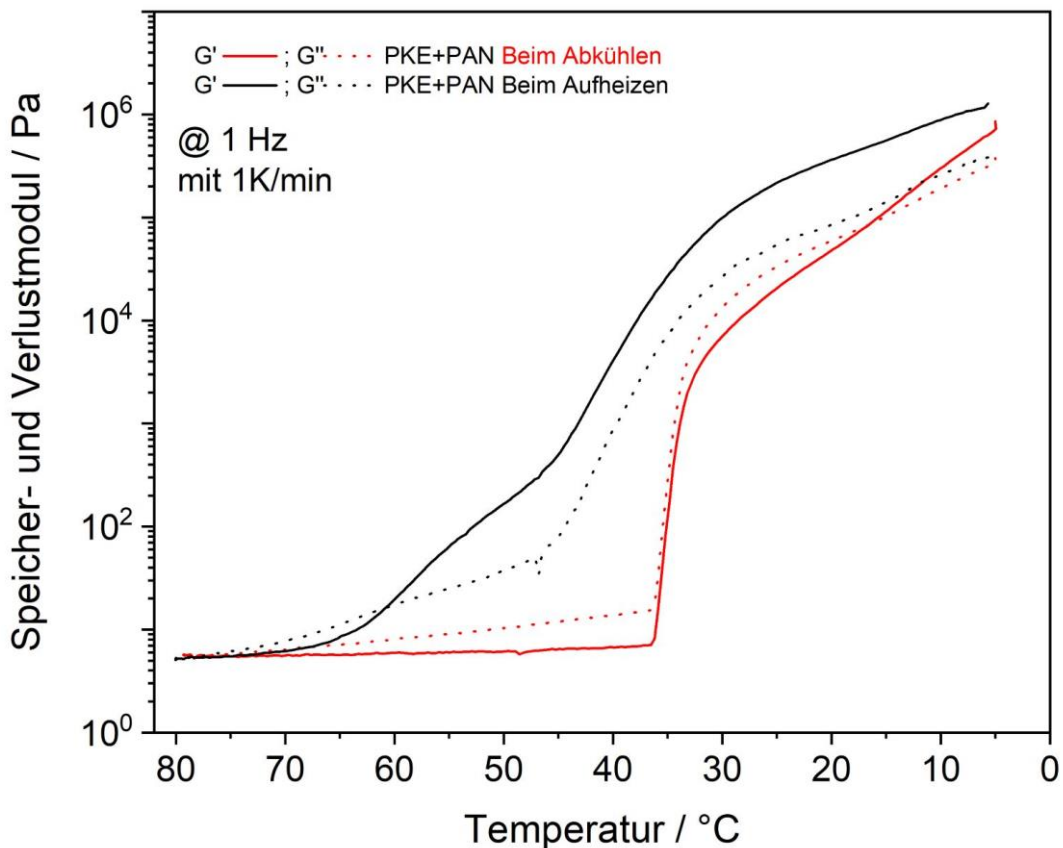


Abbildung 51: Temperaturabhängiger Verlauf von Speicher- und Verlustmodul bei 1 Hz des PKE+PAN beim Abkühlen von 80 °C auf 5 °C und beim Aufheizen von 5 °C auf 80 °C

Der Einfluss der Polymeradditive auf die scherratenabhängige **Viskosität** wurde an Probenschmelzen bei 75 °C mit zunehmender Schergeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$) von $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ untersucht. Das Fließverhalten des Elektrolyten ist mitunter entscheidend für die spätere Auswahl des Verfahrens und bestimmt wichtige Verarbeitungsparameter.

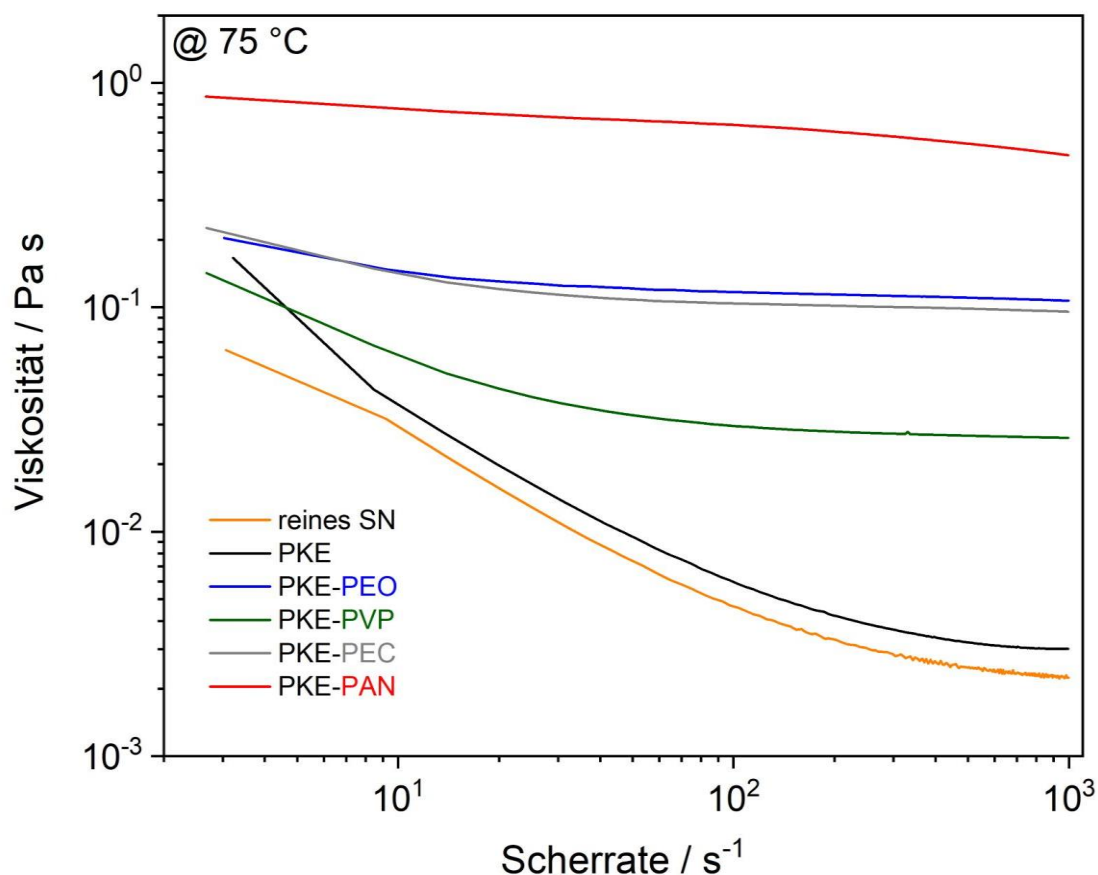


Abbildung 52: Viskosität von SN, PKE und PKE+Polymer Proben bei 75 °C mit zunehmender Scherrate $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$ bis 10^3 s^{-1}

Reines SN und PKE zeigen eine starke Scherratenabhängigkeit bei $T = 75 \text{ °C}$ (Abbildung 52). Die Viskosität sinkt bei diesen Proben um eine Größeneinheit von $\eta \sim 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$ auf $\eta \sim 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$. In Arbeiten von *Jang et al.* wird dieses strukturviskose Verhalten auf eine Scherkraft-induzierte Auflösung bestehender physikalischer Wechselwirkungen zwischen SN selbst und $\text{SN}\cdots\text{LiTFSI}$ zurückgeführt [122]. Im Vergleich zu PKE ohne Polymeradditiv, wird die Viskosität durch die Anwesenheit der Polymere PEO, PVP, PEC und PAN erhöht und das Verhalten ist nahezu newtonsch (Abbildung 52). Im Vergleich der PKE+Polymer Proben, wird für PKE+PVP die geringste Viskosität $\eta \sim 3 - 5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ verzeichnet. Die Anwesenheit von PEO oder PEC im PKE

erhöht die Viskosität auf $\eta \sim 1 - 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. PKE+PAN zeigt die höchste Viskosität mit $\eta = 8 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$. Es ist vorstellbar, dass die in Kapitel 4.2.2 (viskoelastisches Verhalten) genannten Wechselwirkungen oder Verschlaufungen der Polymerketten auch das resultierende Fließverhalten bestimmen ^[123]. Mit Bezug auf das Molekulargewicht der jeweiligen Polymere (Abbildung 36), steigt η der PKE+Polymer Proben mit zunehmenden Molekulargewicht bzw. Kettenlänge. Daher kann angenommen werden, dass die Erhöhung von η hauptsächlich durch Verschlaufungen der Polymerketten hervorgerufen wird und Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle darstellen. PKE+PEO repräsentiert eine Ausnahme zu dem angeführten Zusammenhang zwischen M_n des Polymers und η des PKE+Polymer. PEO ist bei 75 °C – im Gegensatz zu den anderen Polymeren – geschmolzen ($T_m = 65 \text{ °C}$ ^[121]). Dies kann daher die Viskosität des resultierenden PKE herabsetzen. Aus den Ergebnissen lässt sich folgender Trend in Abhängigkeit von dem Polymeradditiv für die resultierende Viskosität bei 75 °C beschreiben:

$$\text{PKE+PAN} > \text{PKE+PEC} \geq \text{PKE+PEO} > \text{PKE+PVP}$$

Für PKE und PKE+PAN wurde in weiterführenden Experimenten der Temperatureinfluss auf die Viskosität bei verschiedenen Scherraten von $\dot{\gamma} = 10^0 \text{ s}^{-1}$ oder $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ näher untersucht (Abbildung 53)

Analog zu den Modulwerten im *Temperaturesweep*, steigt hier die Viskosität mit abnehmender Temperatur. Außerdem ist der Temperatureinfluss bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ geringer als bei $\dot{\gamma} = 10^0 \text{ s}^{-1}$. Dieser Effekt kann bei PKE z.B. durch die zuvor beschriebene Strukturviskosität erklärt werden. Für PKE+PAN wurde dieser Effekt bei Untersuchungen zur scherratenabhängige Viskosität jedoch nicht beobachtet (Abbildung 52).

Wie bei Ergebnissen des *Frequenzsweep* diskutiert, wird bei längerer Kraftereinwirkung mehr Energie zur Ausrichtung der Polymerketten und Lösen von Wechselwirkungen dissipiert werden. Daher kann angenommen werden, dass eine erhöhte Schergeschwindigkeit beim Abkühlprozess die Ausbildung von Wechselwirkungen und Verschlaufungen inhibiert.

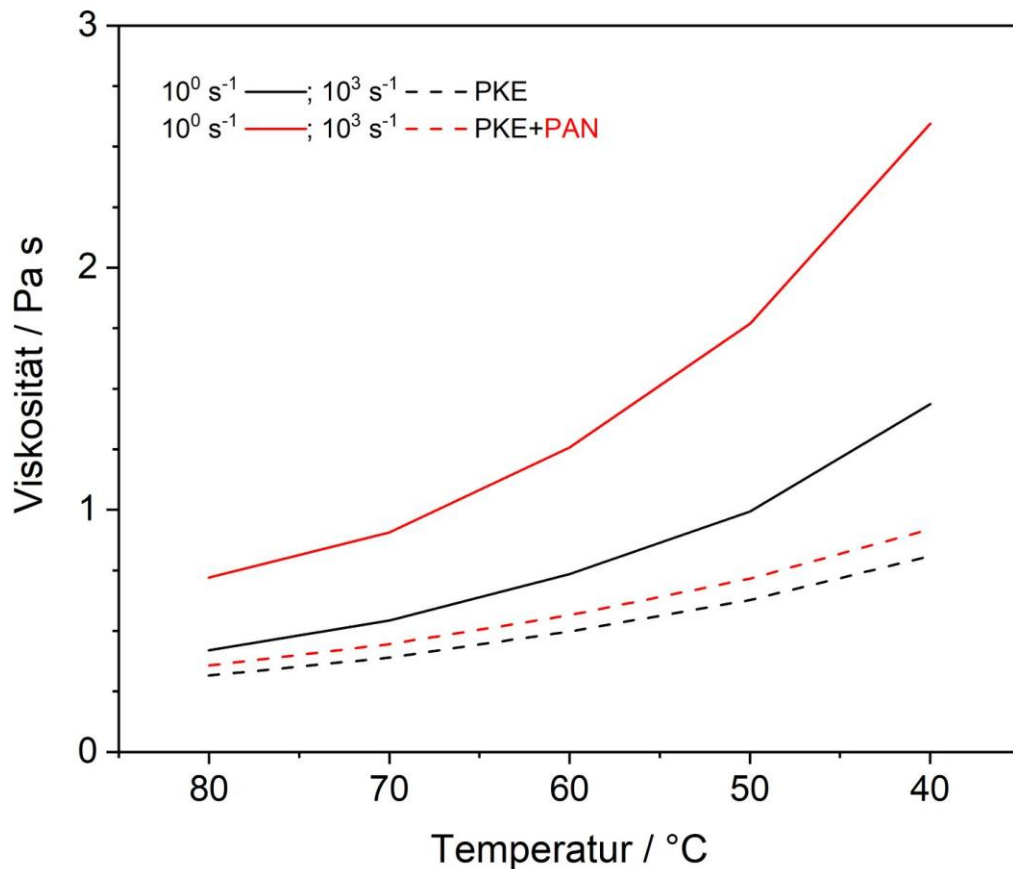


Abbildung 53: Temperaturabhängige Viskosität von PKE und PKE+PAN bei einer Scherrate von 10⁰ s⁻¹ und 10³ s⁻¹ beim Abkühlen von 80 °C auf 40 °C

4.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden Ergebnisse aus EIS und LSV zur Ermittlung der ionischen Leitfähigkeit und der oxidativen Stabilitätsgrenze der PKE Proben vorgestellt und diskutiert.

Ionische Leitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit (σ) wurde mittels EIS anhand von Widerstandsmessungen bei unterschiedlichen Frequenzen ermittelt. Die resultierenden Nyquist-Diagramme der EIS-Messungen an verschiedenen PKE Proben zeigen einen Halbkreis bei hohen Frequenzen, und einen Anstieg bei kleinen Frequenzen (Abbildung 54).

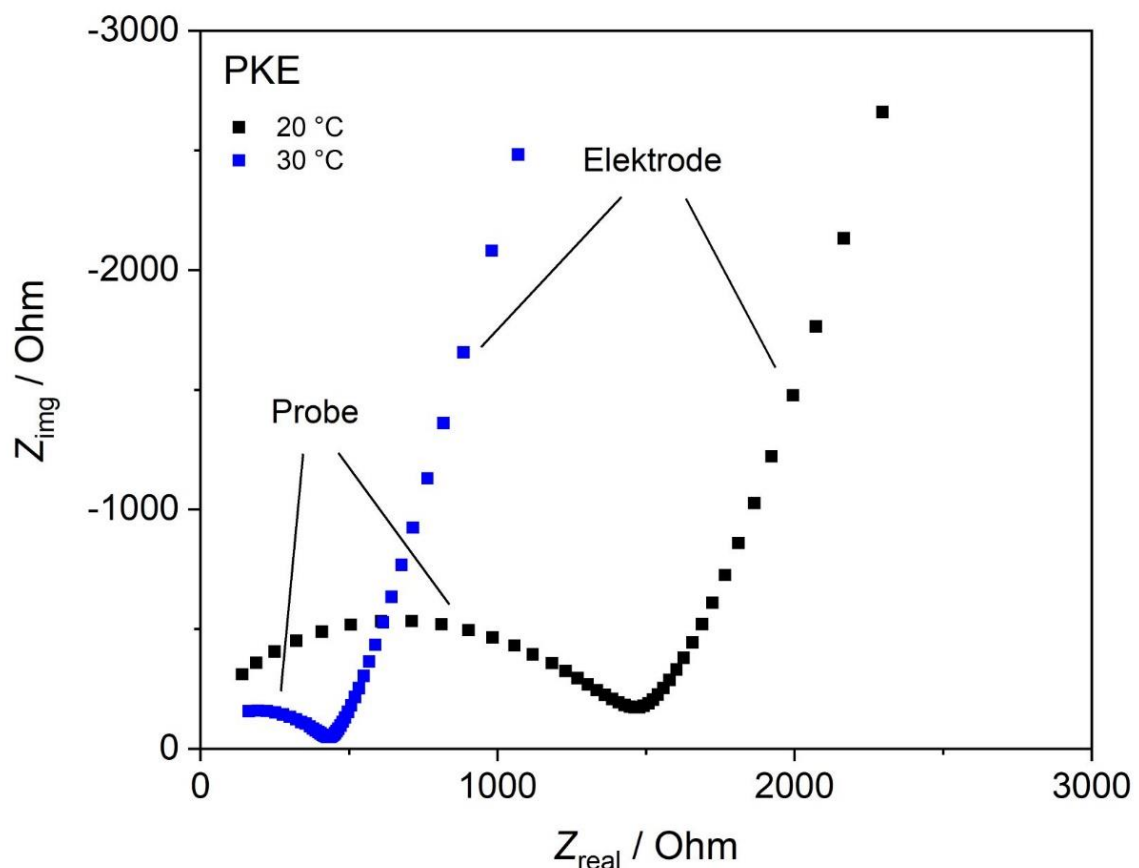


Abbildung 54: Exemplarische Nyquist-Diagramme bei 20 °C und 30 °C des PKE

Der Halbkreis bildet den Widerstand der Probe selbst ab, während die gerade Linie mit den Eigenschaften der Ionen-blockierenden Stahlelektrode korreliert werden.

Die Temperaturabhängigkeit der ionische Leitfähigkeit der untersuchten PKE Proben wird in Abbildung 55, als sogenanntes Arrhenius-Diagramm, abgebildet.

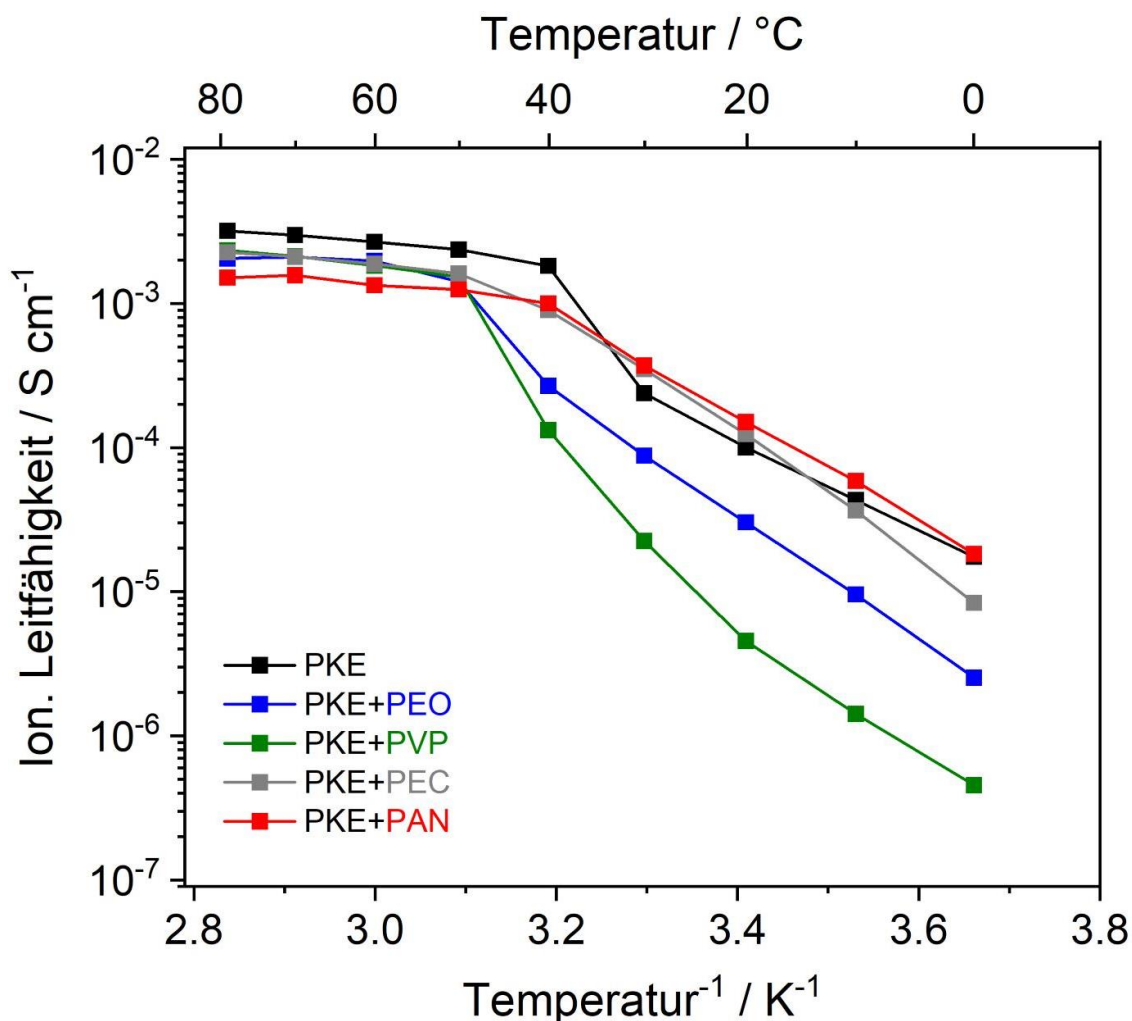


Abbildung 55: Arrhenius-Diagramm zur temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit des PKE und PKE+Polymer beim Abkühlen von 80 °C auf 0 °C (alle 10 °C)

Für alle untersuchten Proben können zwei Bereiche mit unterschiedlichen Kurvenverläufe beobachtet werden. Im ersten Bereich, von 80 °C bis 40 °C, erreichen alle Proben $\sigma \sim 10^{-3}$ S/cm, mit geringer Temperaturabhängigkeit. Es kann angenommen werden, dass in diesem Temperaturbereich die ionische Leitfähigkeit der Probenschmelzen abgebildet werden. Im Vergleich aller untersuchten Proben zeigt PKE ohne Polymeradditiv die höchste ionische Leitfähigkeit mit $\sigma = 3,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Wie für Polymerelektrolyte beschrieben (Kapitel 2.2.1), ist die Ionenmobilität in einer Schmelze abhängig von einer Vielzahl von Faktoren, wie z.B. vom Diffusionskoeffizienten. Da die Diffusionskoeffizienten der PKE im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt wurden, ist eine nähere

Diskussion über den Einfluss des Polymeradditivs in der PKE-Schmelze an dieser Stelle nicht ausreichend fundiert.

Im zweiten identifizierten Bereich, zwischen 40 °C und 0 °C, sinkt die ionische Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur und zeigt eine starke Abhängigkeit von dem gewählten Polymeradditiv (Abbildung 55). Bei 20 °C wird für PKE ohne Polymeradditiv eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-4}$ S/cm berechnet. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur [64,65,78]. Somit kann auch ein signifikanter Einfluss des verwendeten Separators (Glasfaservlies, Kapitel 6.3.2) auf die ionische Leitfähigkeit ausgeschlossen werden. Durch die Anwesenheit der Polymere PEO und PVP nimmt die ionische Leitfähigkeit ab, auf $\sigma = 3,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm bzw. $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Beim Vergleich dieser beiden Proben kann der Einfluss der Polymerfunktionalität auf die ionische Leitfähigkeit näher diskutiert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die in Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.2.2 beschriebene Komplexbildung von PVP mit LiTFSI einen stärkeren Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit nimmt als vergleichbare PEO-LiTFSI Komplexe. Es ist möglich, dass die geringere Ionenmobilität bei PKE+PVP auf immobile TFSI-Spezies zurückgeführt werden kann (Abbildung 11). Im Gegensatz zu PKE+PEO oder PKE+PVP, wird die ionische Leitfähigkeit des PKE durch die Anwesenheit von PEC oder PAN auf $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm erhöht. Es kann eine Korrelation mit zuvor beschriebenen und diskutierten morphologischen Eigenschaften abgeleitet werden (Kapitel 4.2.2). Demnach sinkt die ionische Leitfähigkeit mit zunehmender Kristallinität von SN im entsprechenden PKE. Darüber hinaus wird angenommen werden, dass im PKE+PAN mehr „freie“ dissoziierte Li^+ Spezies Ionen durch die gleiche Funktionalität von SN und PAN vorliegen. Diese begünstigen also, wie zuvor angeführt (Kapitel 4.2.1) [118] die ionische Leitfähigkeit. Für PKE+PEC wird die ionische Leitfähigkeit möglicherweise durch den angeführten plastifizierenden Effekt von PEC-LiTFSI begünstigt. Zusammenfassend kann folgender Trend der ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur dargestellt werden:



Oxidative Stabilitätsgrenze

Die oxidative Stabilitätsgrenze (E_{ox}) der PKE Proben wurde mittels LSV mit einer Referenzelektrode aus lithiiertem Graphit (Kapitel 6.4.4) bestimmt. Bei Raumtemperatur wurde dazu die Stromstärke bei zunehmender Spannung gemessen. Ein ausgeprägter Anstieg der Stromstärke, ab einer bestimmten Spannung, wird als Indiz für den Beginn elektrochemischer Zersetzungsprozesse angesehen. Somit ist E_{ox} die Spannung vor Anstieg der Stromstärke (Abbildung 56).

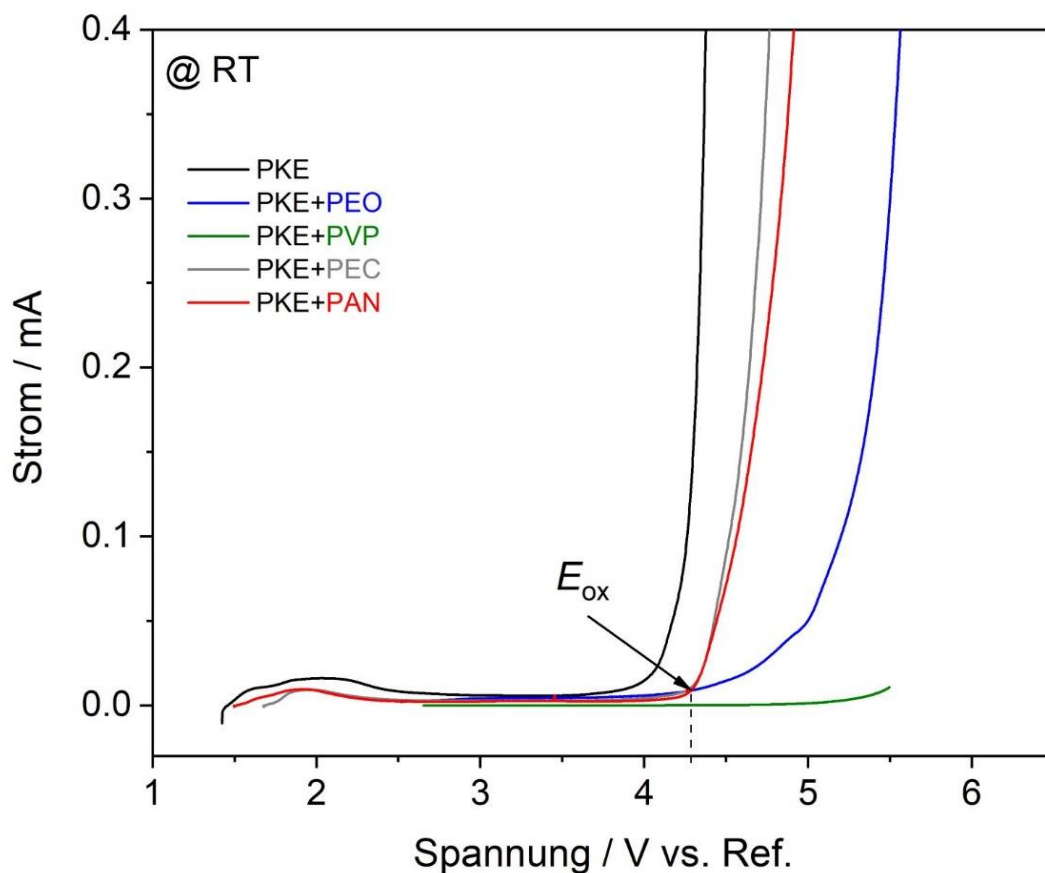


Abbildung 56: Stromfluss des PKEs und PKE+Polymer bei zunehmender Spannung. Die oxidative Stabilitätsgrenze E_{ox} des Elektrolyten wird beim entsprechenden Stromanstieg abgelesen

Für das PKE ohne Polymeradditiv kann der Anstieg der Stromstärke bei 4,0 V vs. Ref. beobachtet werden (Abbildung 56). Die Anwesenheit der Polymere im PKE erhöht E_{ox} um bis zu 1,5 V. Für PKE+PVP ist anzumerken, dass im untersuchten Spannungsbereich (bis 5,5 V vs. Ref.) kein signifikanter Anstieg der Stromstärke detektiert wurde (Abbildung 56). Der leichte Anstieg der Stromstärke ab ca. 5 V lässt keine zuverlässige Bestimmung von E_{ox} durch Anlegen einer Geraden zu. Es ist davon auszugehen, dass das E_{ox} von PKE+PVP oberhalb des

hier untersuchten Spannungsfensters liegt. Der Trend der von E_{ox} innerhalb der untersuchten PKE Proben kann wie folgt beschrieben werden:

$$PKE < PKE+PEC \leq PKE+PAN < PKE+PEO < PKE+PVP$$

Korreliert mit vorherigen Ergebnissen aus EIS-Analysen kann gefolgert werden, dass eine geringe ionische Leitfähigkeit E_{ox} erhöhen kann. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Stabilität der jeweiligen Polymere gegenüber elektrochemischen Angriffen eine wichtige Einflussgröße darstellt.

4.3 Zusammenfassung (Teil II)

Es wurden plastisch-kristalline Elektrolyte (PKE) basierend auf Succinonitril, LiTFSI und den Polymeradditiven PEO, PVP, PEC und PAN hergestellt. Durch eine umfangreiche Analyse wurde der Einfluss des Polymeradditivs auf die Struktur und das resultierende Eigenschaftsprofil untersucht.

Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen des Polymeradditivs, SN und LiTFSI wurden IR-spektroskopisch (ATR-FTIR) nachgewiesen. Die Dissoziation von LiTFSI kann anhand der Entwicklung von charakteristischen TFSI-Schwingungsbanden verfolgt werden. Dabei zeigt das System mit PVP (PKE+PVP) die höchsten TFSI-Bandenintensitäten, was mit einer hohen Dissoziation von LiTFSI durch die Bildung PVP-LiTFSI Komplexen korreliert wird. Durch diese Polymer-LiTFSI Wechselwirkungen können strukturelle Änderungen des PKE abhängig vom jeweiligen Polymeradditiv in NMR-Analysen (Festkörper- ^7Li -NMR) identifiziert werden. Für PKE+PVP führen die starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der PVP-LiTFSI Komplexe zu einem breiten ^7Li -Signal. Bei PKE+PEO entstehen zwei unterschiedliche Li-Spezies, was auf Koordinierung von Li^+ zu Ethergruppen des PEO als auch zu Nitrilgruppen von SN zurückgeführt wird. Durch eine ähnliche chemische Umgebung und Koordinierungen des Li^+ zu Nitrilgruppen im PKE+PAN wird für dieses System ein symmetrisches Signal identifiziert. Daher wird bei PKE+PAN zudem angenommen, dass der Aufbau einer homogenen Phase begünstigt wird.

In DSC-Analysen wurde der Einfluss der Polymeradditive auf thermisch-induzierte Phasenübergänge untersucht. Der Festphasenübergang von kristallin zu plastisch-kristallin (T_{pc}) des SN im jeweiligen PKE wird bei -45 bis -30 °C detektiert. Durch PAN wird die Enthalpie für diese Phasenumwandlung (ΔH_{pc}) deutlich verringert oder ist nicht nachweisbar. Es wird angenommen, dass SN im PKE+PAN nur wenige oder keine kristallinen Phasen ausbildet. Durch PEO oder PVP wird ΔH_{pc} des PKE leicht erhöht, was für einen höheren Anteil kristalliner Phasen spricht. Analog wird auch der Schmelzpunkt (T_m) und die Schmelzenthalpie (ΔH_m) des PKE durch PEO oder PVP leicht erhöht (~ 52 °C). Hingegen werden T_m und ΔH_m des PKE durch die Polymeradditive PEC oder PAN verringert (~ 43 °C). Dies wird unter anderem mit einer höheren (PEO und PVP)

bzw. geringeren Kristallinität (PEC und PAN) des jeweiligen PKE korreliert. Durch Auflichtmikroskopie kann die unterschiedliche Kristallinität bestätigt werden. Ein PKE mit PEO oder PVP zeigt lamellen-ähnliche Überstrukturen. Bei PKE+PEO kann dies auf die semi-kristalline Natur des Polymers selbst zurückgeführt werden. Hingegen bestätigen diese Überstrukturen bei PKE+PVP die Ausbildung von kristallinen PVP-LiTFSI Komplexen, da PVP selbst amorph ist. Bei PKE+PAN werden keine kristallinen Überstrukturen identifiziert. Dies stützt die These aus NMR-Analysen, dass durch PAN ein homogenes System entsteht. Da PAN semi-kristallin ist, kann anhand der Ergebnisse zudem angenommen werden, dass der Aufbau kristalliner Phasen für beide Rohstoffe gestört wird.

Der Einfluss der Polymeradditive auf das Sublimationsverhalten von SN und auf die thermische Stabilität des PKE wurde in TGA-Analysen unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Anwesenheit der Polymeradditive PVP oder PAN erhöht die Temperatur bei einem Masseverlust von 5 % ($T_{5\%}$) des PKE um 15 °C ($T_{5\%} \sim 122$ °C). Dies impliziert eine geminderte Sublimation von SN in diesen Systemen. Dadurch entstehen anwendungstechnische Vorteile, da bei höheren Verarbeitungstemperaturen die Exposition gemindert werden kann und die Zusammensetzung konstant bleibt.

Durch Rheologie-Experimente wurde das viskoelastische Verhalten bei Raumtemperatur und in der Schmelze, sowie die Viskosität der Schmelzen, bestimmt (Kapitel 4.2.2, Rheologische Experimente). In Oszillationsversuchen an Probenschmelzen ($T = 60$ °C) überwiegt der viskose Anteil den elastischen Anteil ($G'' > G'$, $\tan \delta \gg 1$). Außerdem kann eine Frequenzabhängigkeit festgestellt werden. Der höhere viskose Anteil bei niedrigeren Frequenzen wird u.a. mit dem zeitabhängigen Ausrichten von Polymerketten korreliert. Daher zeigt amorphes PKE+PAN mit einer hohen Kettenlänge des Polymers ($n = 1508$) den höchsten viskosen Anteil ($\tan \delta > 48$ bei $\omega < 10^0$ rad/s). Bei Raumtemperatur ($T = 20$ °C) ist der viskose Anteil geringer als in der Schmelze, aber überwiegt weiterhin dem elastischen Anteil ($G'' > G'$). PKE+PVP und PKE+PAN zeigen die höchsten Module bei Raumtemperatur ($G' \geq 4,7$ kPa). PKE+PEO und PKE+PEC zeigen bei langer oszillierender Kraftereinwirkungen ein zunehmend viskoses Verhalten, was auf eine zunehmende Erweichung des Materials unter Beanspruchung deuten kann. In Fließversuchen bei 75 °C zeigen die Probenschmelzen von reinem SN und PKE

ohne Polymeradditiv ein strukturviskoses Verhalten ($\eta \sim 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$ und $\eta \sim 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$). Durch die Polymeradditive wird die Viskosität erhöht und die Proben zeigen ein newtonsches Verhalten. Die höchste Viskosität zeigt PKE+PAN, $\eta = 8 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ bei $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$ und die geringste Viskosität wird bei PKE+PVP ($\eta \sim 3 - 5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) beobachtet. Neben Verschlaufungen können zudem Einflussfaktoren wie die Kettenlänge oder auch der plastifizierende Effekt von Polymer-LiTFSI-Komplexen (bei PKE+PEC) ermittelt werden.

Die ionische Leitfähigkeit der PKE Proben wurde durch EIS ermittelt (Kapitel 4.2.3, ionische Leitfähigkeit). Durch die Polymeradditive PEO und PVP wird die ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur verringert, während bei PKE+PEC und PKE+PAN die Leitfähigkeit leicht erhöht wird, $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Für PKE+PEC wird angenommen, dass der plastifizierende Effekt von PEC-LiTFSI Komplexen die Ionenmobilität durch eine erhöhte Kettenbeweglichkeit begünstigt. Bei PKE+PAN wird die Ionenmobilität durch eine hohe Anzahl „freier“ dissoziierter Li^+ Ionen und durch amorphe Strukturen erhöht. Die oxidative Stabilitätsgrenze des elektrochemischen Stabilitätsfensters der PKE Proben wurde mittels LSV bestimmt (Kapitel 4.2.3, oxidative Stabilitätsgrenze). Durch die Polymeradditive konnte die oxidative Stabilitätsgrenze auf bis $> 4 \text{ V}$ vs. lithiierten Graphit erhöht werden.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Materialeigenschaften der unterschiedlichen PKE+Polymer Proben im Vergleich zu PKE ohne Polymeradditiv

	PKE	PKE+PEO	PKE+PVP	PKE+PEC	PKE+PAN
Schmelzpunkt (T_m) / $^\circ\text{C}$	49	51	52	44	42
Morphologie	kristallin	kristallin	kristallin	Teils kristallin	amorph
Thermische Stabilität ($T_{5\%}$) / $^\circ\text{C}$	107 $^\circ\text{C}$	118 $^\circ\text{C}$	122	115	122
Mechanische Stabilität (G') / kPa	0,2	2,3	> 5	0,1	4,7
Viskosität / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	10^{-3} bis 10^{-4}	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-1}$
Ionische Leitfähigkeit / S cm^{-1}	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Oxidative Stabilitätsgrenze/ V	4	4,5	$> 5,5$	4,3	4,3

4.4 Ausblick (Teil II)

Um Wechselwirkungen in solchen PKE+Polymer Systemen näher zu erforschen, können beispielsweise Anisotropie-Zerfall-Studien, wie in Arbeiten von *Shen et al.* [62], herangezogen werden. Des Weiteren bieten umfangreiche Festkörper-NMR Experimente die Möglichkeit, die Koordinierung von LiX-Ionen zu unterschiedlichen funktionellen Gruppen in dem System noch weiter aufzuklären. Ferner kann die Mobilität der Ionen in solchen Matrizen über aufwendige Festkörper-NMR Experimente abgebildet werden.^[124] Mittels Röntgenbeugungsexperimente könnte die Kristallinität der PKE-Systeme bestimmt, und die Natur der kristallinen Phasen umfangreich aufgeklärt werden. [81,83,89,124]

Eine Optimierung des Eigenschaftsprofils kann unter anderem über ein „zugeschnittenes“ molekulares Design des Polymeradditivs erfolgen und dessen Konzentration in der SN-LiX Matrix. Außerdem kann das hier verwendete LiTFSI mit anderen LiX Salzen substituiert werden und die optimale LiX-Konzentration bestimmt werden, um verschiedene Eigenschaften anwendungsorientiert anzupassen.

Um einen näheren Eindruck über die Sublimationsgeschwindigkeit von SN in den PKE bei unterschiedlichen Temperaturen zu erhalten, können fortführende Experimente wie in Arbeiten von *Echeverri et al.* [66] durchgeführt werden. Daraus lassen sich beispielsweise anwendungsrelevante Parameter wie die maximale Verarbeitungstemperatur ableiten.

5. Vergleich der Elektrolytsysteme

Copolymerelektrolyte basierend auf synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymeren bieten ein breites Optimierungsspektrum der resultierenden Eigenschaften durch ein gezieltes Copolymerdesign. Bei den untersuchten plastisch-kristallinen Elektrolyten kann die Optimierung der Eigenschaften über die molekulare Struktur des Polymeradditivs erfolgen. Ferner ermöglichen plastisch-kristalline Elektrolyte, basierend auf SN, eine lösemittelfreie Herstellungsrouten. Hingegen ist zur Synthese von Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten ein hoher Lösemittelaufwand nötig. Jedoch ist bei synthetisierten Copolymerelektrolyten die Herstellung freistehender elastischer Filme möglich, während Filme der plastisch-kristallinen Elektrolyte von geringer mechanischen Stabilität sind (gummiähnlich bis wachsartig, Abbildung 57).



Jeffamin-PEMA-Copolymer (@ RT)



PKE+PEC (@ ~ 30°C)

Abbildung 57: *links*) Fotografie eines Jeffamin-PEMA-Copolymer-Films; *rechts*) Fotografie des wachshonigartigen PKE+PEC.

Die synthetisierten Copolymerelektrolyte sind nach Trocknung quellbar (> 4000 Gew.%), aber nicht erneut löslich. Dies kann für die Herstellung von Gelpolymerelektrolyten von Vorteil sein. Plastisch-kristalline Elektrolyte lassen sich thermoplastisch verarbeiten in einem Schmelzbereich von 40 - 60 °C. Dabei kann die Viskosität der plastisch-kristallinen Elektrolyte durch das Polymeradditiv, die Verarbeitungstemperatur und die Scherkraft eingestellt werden. Bei erhöhten Temperaturen ($T > 90$ °C) kann jedoch die Sublimation von SN beobachtet werden, was während der Verarbeitung zu beachten ist. Im Vergleich, zeigen synthetisierte Copolymerelektrolyte eine erhöhte thermische Stabilität. Die plastisch-kristallinen Elektrolyte zeigen eine höhere ionische Leitfähigkeit bei

Raumtemperatur aber ein geringeres elektrochemisches Stabilitätsfenster als synthetisierte Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte.

Tabelle 15: Ermittelte Eigenschaften der untersuchten Elektrolyt-Systeme

Eigenschaften	Jeffamin-PEMA-Copolymer	SN-basierte Elektrolyte	Anspruch (Polymerelektrolyte)
Phasenübergänge	T_G -50 °C bis -60 C	T_m 40-60 C	n.a.
Thermische Stabilität ($T_{5\%}$)	~ 270 °	~ 90 °C (Sublimation von SN)	> 150 °C
Mechanische Stabilität (G')	< 8 MPa Dehnung @ 0,05 N: ~ 30 %	< 1 MPa Viskosität @ 75 °C: $\leq 8 \cdot 10^{-2}$ Pa s	≥ 30 MPa
Ionische Leitfähigkeit	$\leq 4 \cdot 10^{-6}$ S/cm	~ 10^{-4} S/cm	$\geq 10^{-4}$ S/cm @ RT
elektrochemisches Stabilitätsfenster	~ 4,6 V vs. Li/Li ⁺	~ 4,2 vs. lithierter Graphit	≥ 4 V vs. Li ⁺ /Li

6. Experimentelles

6.1 Materialien

Chemikalie/Material	CAS	Bezugsquelle
Succinonitril (> 99 %)	11-61-2	TCI Deutschland GmbH, Acros Organics (Thermo Fisher), Europa
Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Batteriegrad 99,9 %, H ₂ O < 20 ppm)	90076-65-6	Iolitec, Solvionic
Polyethylenoxid (<i>M_n</i> 100.000 g/mol)	25322-68-3	Alfa Aesar, Deutschland
Polyvinylpyrrolidon (<i>M_n</i> 25.000 g/mol)	9003-39-8	Merck, Deutschland
Polyethylencarbonat ((<i>M_n</i> 50.000-200.000 g/mol)	25608-11-1	Empower Materials, USA
Polyacrylnitril (<i>M_n</i> 80.000 g/mol)	25014-41-9	Dolan GmbH, Deutschland
Polyethylen-alt-maleinsäureanhydrid (<i>M_n</i> 100.000 – 500.000 g/mol)	9006-26-2	Sigma, Deutschland
O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl)-polypropylenglykol (Jeffamin® M-600)	83713-01-3	Huntsman, USA
O,O'-Bis-(2-aminopropyl)-polypropylenglykol-block-polyethylenglykol-block-polypropylenglykol (Jeffamin® ED-600 und Jeffamin® ED-2003)	65605-36-9	Huntsman; USA
Acetonitril (99,8 + %)	75-05-8	Alfa Aesar, Deutschland
Sauerstofffreies Kupfer (d = 25 µm)	CV000370/3	GoodFellow Cambrige Limited, England
Rostfreier Stahl (M-Tech®F; d = 50 µm)	VF002036	Georg Martin GmbH, Deutschland
Metallisches Lithium		Albemarle U.S. Inc., USA
Soxhlet-Hülse 603		Whatman, GF Healthcare
Glasfasergewebe (25 g/cm ²)	190100-PA-127-005	R+G Faserverbundwerkstoffe, Deutschland
Glasfaservlies (30 g/m ²)	1901602	R+G Faserverbundwerkstoffe, Deutschland

6.2 Jeffamin-PEMA-Copolymere

In diesem Kapitel finden sich Synthesedetails zur Gewinnung der Jeffamin-PEMA-Copolymere. Außerdem wird das Vorgehen zur Gewinnung von Polymerelektrolyten, basierend auf diesen Copolymeren vorgestellt.

6.2.1 Syntheseschritt 1: Pfropf-PEMA

In einem vorgetrockneten 250 ml 2-Hals Kolben mit konischem Magnetrührfisch werden 2 g Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid) (PEMA) eingewogen und 20 ml trockenes Acetonitril (ACN) zugegeben. Da PEMA nach dem Packungsanbruch in einer N₂-Glovebox gelagert wurde und nur die benötigte Menge in der Glovebox entnommen wurde, erfolgte keine weitere Behandlung von PEMA vor der Synthese.

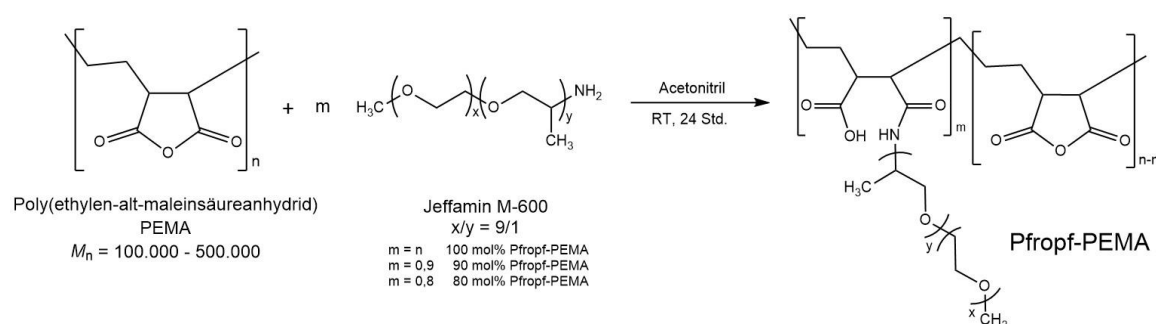


Abbildung 58: Reaktionsschema der Additionsreaktion von Jeffamin M-600 an PEMA zu Pfropf-PEMA

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche theoretische Pfropfanteile (100 mol%, 90 mol% und 80 mol.%), über Variation der zugegebenen Jeffamin-Menge, angestrebt (Abbildung 58). Die entsprechende Menge O-(2-Aminopropyl)-O'-(2-methoxyethyl)-polypropylenglykol (Jeffamin® M-600) berechnet sich über Gleichung 3 mit der theoretischen Molmasse der PEMA-Monomere ($M_{PEMA-Monomer} = 126,108 \text{ g/mol}$).

$$m_{JeffM600} = \frac{m_{PEMA}[g]}{M_{PEMA-Monomer} \left[\frac{g}{mol} \right]} \times \frac{\text{Pfropfanteil}}{100 \%} \times M_{JeffM600} \left[\frac{g}{mol} \right]$$

Gleichung 3

Die berechnete Menge Jeffamin M-600 für den jeweiligen Pfropfanteil (Tabelle 16) wird in ein separates, vorgetrocknetes Glasgefäß (z.B. Erlenmeyerkolben mit Stopfen) eingewogen. Dem eingewogenen Jeffamin M-600 wird eine definierte

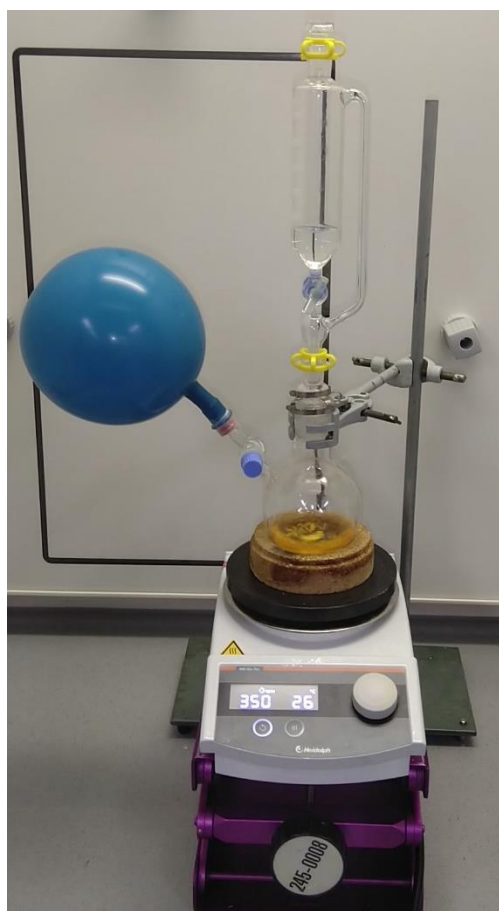
Menge trockenes ACN zugegeben (Tabelle 16). Die Menge ACN orientiert sich an einem angestrebten Feststoffgehalt von 25 Gew% Pfropf-PEMA in ACN und wird über Gleichung 4 berechnet.

$$V_{ACN} = \left(\left(\frac{m_{PEMA} + m_{JeffM600}}{0,25} \right) - (m_{PEMA} + m_{JeffM600}) \right) \times \rho_{ACN} - 20 \text{ ml}$$

Gleichung 4

Tabelle 16: berechnete Menge Jeffamin M-600 bei $m_{PEMA} = 2 \text{ g}$ und benötigtes ACN-Volumen bei unterschiedlichen theoretischen Pfropfanteilen

	$m_{JeffM600} / \text{g}$	V_{ACN} / ml
100 mol% Pfropf	9,52	24
90 mol% Pfropf	8,56	21
80 mol% Pfropf	7,61	17



Die Jeffamin M-600/ACN-Lösung wird in einen vorgetrockneten 50 mL Tropftrichter überführt und auf den 2-Hals Kolben, mit PEMA/ACN-Gemisch, gesteckt (Abbildung 59).

Nach dem Fluten der Apparatur mit Argongas (Ballontechnik, Abbildung 59), wird diese verschlossen und die Jeffamin/ACN-Lösung wird langsam der PEMA/ACN-Vorlage, unter moderatem Rühren, zu getropft (~ 1 Tropfen/Sek.). Bereits mit dem ersten Tropfen kann eine Gelbfärbung des Reaktionsgemisches im Kolben beobachtet werden. Mit fortschreitendem Zutropfen färbt sich das Reaktionsgemisch zunehmend gelb bis orange und das zuvor unlösliche PEMA wird gelöst (sichtbarer Feststoff nimmt ab).

Abbildung 59: Syntheseapparatur zur Gewinnung der Pfropf-PEMA

Nach dem vollständigen Zutropfen der Jeffamin/ACN-Lösung wird der Tropftrichter abgenommen und die Apparatur mittels Stopfen und Klemmen gut verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur für 24 Stunden unter Argonatmosphäre (Ballontechnik) gerührt.

Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch visuell auf Feststoffreste oder Inhomogenitäten überprüft. Bei erfolgreicher Reaktion, entsteht bei dieser Versuchsdurchführung eine homogene, gelbliche, viskose und klebrige Flüssigkeit. In Rahmen dieser Arbeit wurden die Lösungen zur Lagerung in Braunglasflaschen überführt und der Deckel wurde zusätzlich mit Parafilm abgedichtet.

Für Pfropf-PEMA/ACN-Lösungen, die noch weiter umgesetzt werden sollen (Teilvernetzung, Copolymerelektrolyt-Herstellung), wird der Feststoffgehalt durch Rückwiegen nach Trocknung bestimmt (Kapitel 6.4.2).

6.2.2 Syntheseschritt 2: Teilvernetzung der Pfropf-PEMA

In einem zweiten Syntheseschritt erfolgte die Teilvernetzung der in 6.2.1 synthetisierten Pfropf-PEMA mit einem theoretischen Pfropfanteil von 90 mol.% oder 80 mol.%.

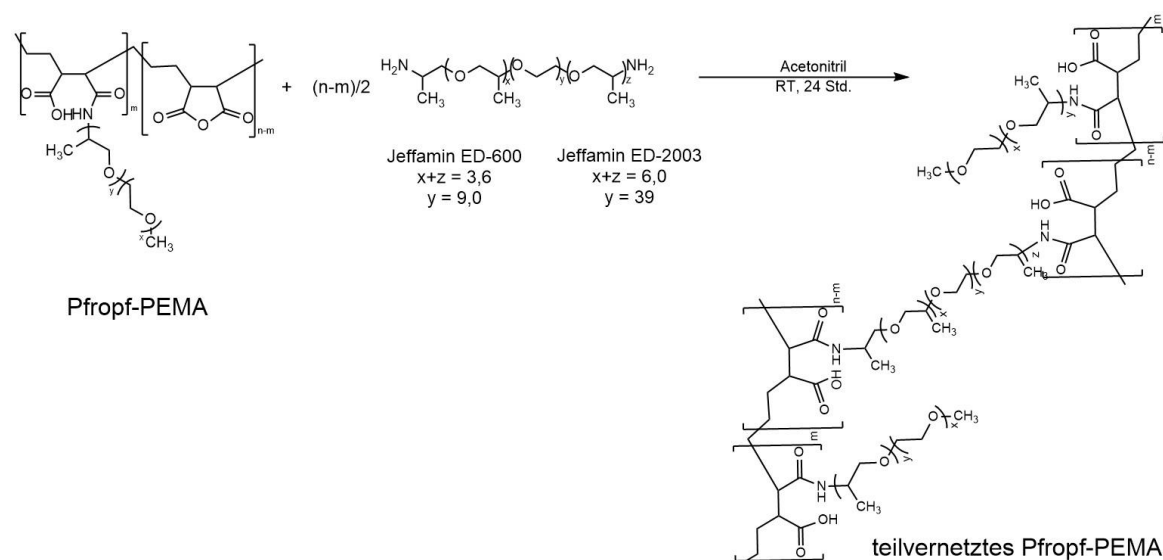


Abbildung 60: Darstellung der Vernetzungsreaktion (Addition) von Pfropf-PEMA mit den Polyetherdiaminen Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003 zu teilvernetzten Pfropf-PEMA.

Zur Vernetzung wurde das Polyetherdiamin O,O'-Bis-(2-aminopropyl)-polypropylenglykol-block-polyethylenglykol-block-polypropylenglykol mit unterschiedlichen Kettenlängen und EO:PO-Verhältnissen verwendet (Jeffamin® ED-600 oder Jeffamin® ED-2003) (Abbildung 60).

Die benötigte Menge Polyetherdiamin wurde mit Gleichung 5 und dem bestimmten Feststoffgehalt (Kapitel 6.4.2) der Ppropf-PEMA/ACN-Lösungen berechnet.

$$m_{Diamin} = M_{Diamin} \times \frac{\text{Einwaage}_{Ppropf-Lsg.} \times \text{Feststoffgehalt} \times \text{Teilvernetzung}}{2}$$

Gleichung 5

Die berechnete Menge Polyetherdiamin (m_{Diamin}) wird in ein Glasgefäß (z.B. 10 ml Schnappdeckelglas) eingewogen. Dem eingewogenen Polyetherdiamin wird eine definierte Menge trockenes ACN zugegeben. Die Menge ACN orientiert sich an dem angestrebten Feststoffgehalt von 20 Gew% teilvernetztes Copolymer in ACN und wird mittels Gleichung 6 berechnet. Bei einem theoretischen Vernetzungsgrad von 20 % wurde weiteres trockenes ACN der Ppropf-PEMA-Lösung zugegeben um ein schnelles Gelieren während bei der Teilvernetzung zu vermeiden.

$$V_{ACN} = \left(\left(\frac{m_{Ppropf-PEMA} + m_{Diamin}}{0,20} \right) - (m_{Ppropf-PEMA} + m_{Diamin}) \right) \times \rho_{ACN}$$

Gleichung 6

Nach dem Lösen des Polyetherdiamins in ACN wird diese Lösung in eine Spritze mit Kanüle aufgezogen. Unter starkem Rühren wird die Polyetherdiamin/ACN-Lösung der Ppropf-PEMA/ACN-Lösung zu getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch bei moderater Geschwindigkeit für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zum Trocknen (Ppropf-PEMA und teilvernetzte Ppropf-PEMA) wurden die Lösungen in eine Abdampfschale ausgegossen (hier: Teflonschale) und mit einem Tuch abgedeckt. Diese Probenschalen wurden abgedeckt an Raumtemperatur/-atmosphäre für 7 Tage stehen gelassen und dann im Vakuumofen bei 60 °C für 12 Stunden getrocknet. Nach dem Trocknen am Vakuum verbleiben transparente, leicht gelbe und klebrige Filme.

6.2.3 Gewinnung von Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten

Zur Herstellung von Copolymerelektrolyten, basierend auf den zuvor synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymeren, wird Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) den entsprechenden Copolymer-Lösungen zugegeben.

Für alle Copolymerelektrolyte wurde ein Li:O-Verhältnis von 1:20 gewählt. Zur Berechnung der benötigten Menge LiTFSI wird die theoretische Menge der enthaltenen Ether-Sauerstoffatome der Jeffamine (n_{EtherO}) herangezogen (Gleichung 7, Gleichung 8).

$$m_{LiTFSI} = M_{LiTFSI} \cdot \frac{n_{EtherO}(Jeffamine)}{20}$$

Gleichung 7

$$n_{EtherO}(Jeffamine) = \frac{m_{JeffaminM600}}{M_{JeffaminM600}} \cdot n_{EtherO}(JeffaminM600) + \frac{m_{Diamin}}{M_{Diamin}} \cdot n_{EtherO}(Diamin)$$

Gleichung 8

Tabelle 17: Für Berechnungen herangezogene Werte der Jeffamine aus ^[125].

	M_n [g/mol]	n_{EtherO}
Jeffamin M600	2000	10,0
Jeffamin ED600	600	12,6
Jeffamin ED2003	2000	45,0

Die berechnete Menge LiTFSI wird in der Glovebox (unter Argonatmosphäre) zunächst in ein Wägeschälchen eingewogen und dann der entsprechenden Copolymer-Lösung zugegeben. Danach wird das Reaktionsgefäß (Schnappdeckelglas) verschlossen und bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Lösen von LiTFSI gerührt (Magnetrührfisch).

Für die Trocknung werden die Copolymerelektrolyt-Lösungen in eine Teflonschale ausgegossen und mit einem Tuch abgedeckt. Abgedeckt ruhen die Proben bei Raumtemperatur (in Glovebox) für 7 Tage. Danach werden die Proben-Schalen am Vakuum bei 60 °C für 12 Stunden getrocknet.

Für die elektrochemische Charakterisierung wurden die Copolymerelektrolytfilme zusätzlich mit einem Glasfasergewebe ($25\ \mu\text{m}$, $30\ \text{g}/\text{cm}^2$) verstärkt. Dies dient zum eine einer unkomplizierteren Probenpräparation und zum anderen können Kurzschlüsse durch Elektrodenkontaktierung beim Zusammendrücken der Probe vermieden werden. Dazu wurde ein vorgetrocknetes ($80\ ^\circ\text{C}$, 12 Stunden, Vakuumofen) und zugeschnittenes Glasfasergewebe vor dem Eingießen der Copolymerelektrolyt-Lösung in die Teflonschale gelegt. Nach dem Ausgießen wurden die Schalen leicht geklopft um Luftblasen zu entfernen. Das Trocknungsverfahren erfolgte wie zuvor beschrieben. Mithilfe einer Kniehebelpresse mit rundem Werkzeug ($\varnothing = 18\ \text{mm}$) wurden die Copolymerelektrolyte für den Testzellbau (Kapitel 6.4.4) zugeschnitten (Abbildung 61).

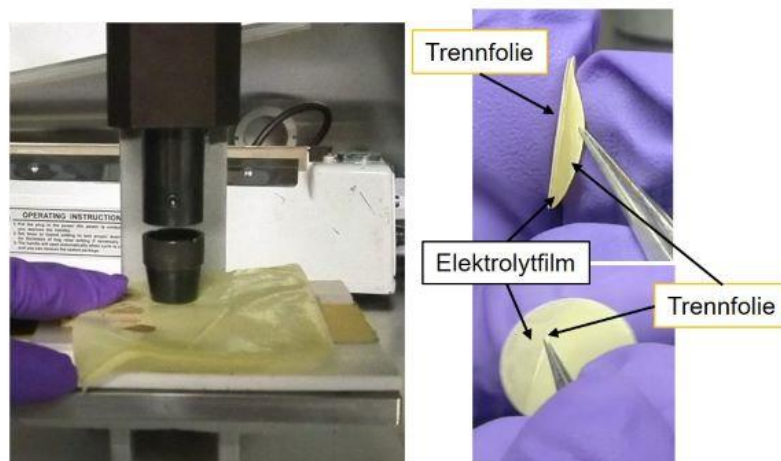


Abbildung 61: Fotografien des Stanzprozesses (*links*) und vom Abziehen einer Trennfolie (*rechts*) bei Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyten.

6.3 Plastisch-kristalline Elektrolyte

In diesem Kapitel finden sich Details zur Herstellung der plastisch-kristallinen Elektrolyte (PKE, PKE+Polymer) und zur Präparation dieser Proben für die elektrochemischen Charakterisierungsmethoden (Infiltration in Glasfaservlies).

6.3.1 Herstellung von plastisch-kristallinen Elektrolyten

Zur Herstellung der Referenzproben ohne LiTFSI werden 5 g Succinonitril (SN) und 0,6 g eines der hier ausgewählten Polymere (PEO, PVP, PEC, PAN) in ein Schnappdeckelglas eingewogen. Bei 75 – 80 °C werden die Proben im Sandbad geschmolzen und bis zur Homogenisierung gerührt.

Zur Herstellung des plastisch-kristallinen Elektrolyte (PKE) werden 5 g SN in einem Schnappdeckelglas eingewogen. In einer Glovebox (Argon-Atmosphäre) wird, für eine spätere Konzentration von 0,4 mol LiTFSI/L SN, die entsprechende Menge LiTFSI von $m_{\text{LiTFSI}} = 0,570$ g (Gleichung 9) zugegeben. In der Glovebox wird das Gemisch in einem Sandbad bei 75 – 80 °C aufgeschmolzen und mit einem Rührfisch bis zum Lösen von LiTFSI gerührt.

$$m_{\text{LiTFSI}} = M_{\text{LiTFSI}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \times \left(\frac{m_{\text{SN}} [\text{g}]}{\rho_{\text{SN}} \left[\frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \right]} \times 0,4 \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \right)$$

Gleichung 9

Den gewonnenen PKE-Schmelzen werden, zur Herstellung der PKE+Polymer Proben, portionsweise 0,557 g Polymeradditiv zugegeben (entspricht 10 Gew.% des PKE). Als Polymeradditive wurden, in dieser Arbeit, Polyethylenoxid (PEO), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylencarbonat (PEC) und Polyacrylnitril (PAN) ausgewählt. Das Gemisch wird im Sandbad bei 75 – 80 °C in der Glovebox bis zur Homogenisierung mit einem Rührfisch gerührt. Abhängig des Probenansatzes und des gewählten Polymeradditivs, wird eine Rührzeit von 24 Stunden bis 7 Tagen (Ansätze von ≥ 30 g) zur Homogenisierung benötigt.

Grundsätzlich sollten bei der Herstellung der PKE und PKE+Polymer dicht verschließbare Gefäße verwendet werden, um ein Entweichen von SN zu vermeiden.

6.3.2 Probenpräparation für die elektrochemische Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung werden die PKE-Proben mit einem Glasfaservlies verstärkt, um Kurzschlüsse durch Elektrodenkontaktierung beim Schmelzen der Proben zu vermeiden.

Das Glasfaservlies wird mit einer Stanze auf einen Durchmesser von $\varnothing = 18$ mm zugeschnitten und anschließend am Vakuum getrocknet (80 °C, 12 Stunden). Das präparierte Glasfaservlies wird dann in die entsprechende PKE-Schmelze (75 – 80 °C) getaucht bis - qualitativ betrachtet - das Glasfaservlies vollständig mit Probe durchtränkt ist (Abbildung 62). Zum Abkühlen bzw. Erstarren, werden die infiltrierten Glasfaservliese auf eine Teflonfolie gelegt.

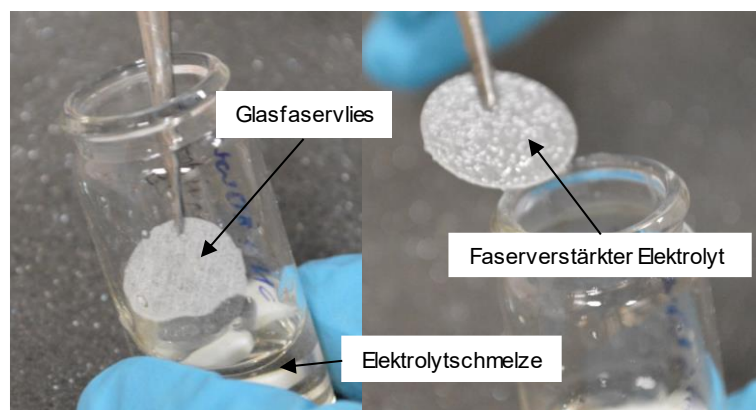


Abbildung 62: Fotografien des Infiltrationsprozesses der PKE-Schmelze in das Glasfaservlies.

6.4 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden in Unterkapiteln nach Überthemen vorgestellt und beschrieben.

6.4.1 Strukturaufklärung

Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR-Spektroskopie)

Absorptionsspektren der Proben wurden bei Raumtemperatur/-atmosphäre an einem Bruker Alpha II (Platinum ATR, Bruker) aufgenommen. Die Messung umfasste einen Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} und insgesamt 32 Scans. Vor jeder Probenmessung erfolgte zunächst eine Hintergrundmessung.

Die gerätezugehörige Software Opus 8.1 diente zur Übertragung der Absorptionsspektren in Datenpunkttabellen. In dieser Arbeit dargestellte Spektren wurden mit entsprechenden Datenpunkten in der Software Origin Pro 2020 erzeugt und ausgewertet.

Bei SN, PKE und PKE+Polymer wurden die zwei identifizierten CN-Schwingungsbanden zwischen 2290 cm^{-1} und 2230 cm^{-1} quantifiziert (Kapitel 4.2.1, Infrarot-Spektroskopie). Dazu wurden die Banden in Origin Pro 2020 integriert und der Quotient aus den Integralflächen ermittelt. Die applizierten Integrationsgrenzen werden in Tabelle 18 gelistet.

Tabelle 18: Applizierte Integrationsbereiche für die zwei identifizierten CN-Schwingungsbanden (2276 cm^{-1} , 2253 cm^{-1}) von SN, PKE und PKE+Polymer Proben zur Berechnung des Integralquotienten $\rho(\nu_{\text{CN}2})$ (Kapitel 4.2.1).

	I (2276) / cm^{-1}	I (2253) / cm^{-1}
SN	2286-2270	2270-2232
PKE	2289-2267	2268-2235
PKE+PEO	2290-2268	2268-2232
PKE+PVP	2289-2267	2267-2238
PKE+PEC	2287-2267	2269-2237
PKE+PAN	2290-2269	2269-2230

Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (ss-NMR)

^7Li Festkörper-NMR Spektren wurden an einem Bruker BioSpin mit Avance III HD Konsole und Ascent 500 MHz WB Magneten aufgenommen. Es wurde bei einer Magnetische Feldstärke von 11,75 T gemessen, was einer resultierenden Frequenz von 132 MHz des ^7Li -Kerns entspricht. Als Referenz diente LiCl mit einem symmetrischen Signal bei $\delta = -1,06$ ppm.

Bei Messungen unter statischen Bedingungen wurde eine automatische Tuning/Matching VT X *in situ* WB NMR Messonde (NMR Service, Erfurt, Germany) verwendet.

SN-basierte Proben wurden in einer Glovebox in eine Kunststoffolie eingeschweißt und direkt in der Spule platziert. Eine Temperaturregelung erfolgte durch ein temperiertes Trägergas.

Magic-Angle Spinning (MAS) Messungen wurden durch Rotation der Proben in einem Dual-Resonanz CP/MAS Probenkopf (4.0 mm Bruker WVT Typ) mit Einmaleinsätzen (HR MAS) durchgeführt ^[126]. Durch ein Trägergas wurde die Temperatur auf 270 K reguliert, um ein Rotations-induziertes Schmelzen der Proben zu vermeiden. Die Rotoren (4 mm, ZrO_2 mit VESPEL Deckel) wurden bei 5 kHz und einem magischen Winkel von $54,74^\circ$ gedreht.

Verwendete Puls-Programme: Onepule, onepulse, saturation recovery, t2 echo, and t1p. Dabei wurden Wartezeiten und Pulslänge für jede Probe individuell eingestellt und angepasst.

Zur Analyse wurde die Bruker Software TopSpin 3.6.2 verwendet. In dieser Arbeit dargestellte Spektren wurden mit entsprechenden Datenpunkten in der Software Origin Pro 2020 erzeugt.

Mikroskopie

Lichtmikroskopie-Bilder wurden an einem ZEISS Axio Imager M1 mit einer AxioCam MRc bei unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen.

Gerätesoftware: AxioVision SE64 Rel. 4.9. Die Bearbeitung und Beschriftung erfolgte mittels MS PowerPoint.

6.4.2 Nasschemische Charakterisierungen

Bestimmung des Feststoffgehalts (Pfropf-PEMA in ACN)

Der Feststoffgehalt der, nach 6.2.1, synthetisierten Pfropf-PEMA/ACN-Lösung wurde durch Rückwiegen nach Trocknung am Vakuum ($t > 3$ Stunden) ermittelt. Dazu wurden in drei vorgetrocknete 250 ml Rundkolben jeweils 3 – 4 g der Probenlösung eingewogen. Für das Einwiegen wurde eine Spritze mit Kanüle verwendet um eine saubere Einwaage mit Probenplatzierung am Kolbenboden zu erreichen. Die Rundkolben wurden mit einem Hahn und Klemmen verschlossen. Die Trocknung erfolgte an einer Schlenklinie am Vakuum für mindestens 3 Stunden. Durch Rückwiegen der Kolben nach Trocknung wird mit Gleichung 10 der Feststoffgehalt berechnet.

$$\text{Feststoffgehalt [\%]} = \frac{m_{\text{nachTrocknung}}}{\text{Einwaage}_{\text{Lösung}}} \cdot 100 \%$$

Gleichung 10

Gelgehalt-Bestimmung der teilvernetzten Pfropf-PEMA mit Soxhlet-Extraktion

Der Gelgehalt der teilvernetzten Copolymere wurde durch Soxhlet-Extraktionen ermittelt. In eine vorgetrocknete Soxhlet-Hülse wurden ~ 200 mg der Probe eingewogen. In einem 250 ml Einhals-Rundkolben wurden 100 mL trockenes ACN eingefüllt. Die, mit Probenmaterial befüllte, Soxhlethülse wurde in einer entsprechenden Soxhlet-Glasapparatur platziert. Die Glasapparatur wurde auf den, mit ACN gefüllten, Kolben gesteckt und mit Klammern gesichert. Zudem wurde ein Rückflusskühler auf die Soxhlet-Glasapparatur befestigt. Die Extraktion erfolgte bei 80 °C im Ölbad für 24 Stunden.

Zum Beenden der Extraktion wurde das Ölbad entfernt und die Apparatur an Raumluft abgekühlt. Die Hülse wurde mit einer Pinzette der Apparatur entnommen und nach kurzem Abtropfen in ein Becherglas gestellt. Das verbliebene Lösemittel in der Soxhlet-Apparatur wurde durch vorsichtiges Kippen in den Kolben überführt. Die Extraktlösung im Kolben wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der verbliebene Extrakt-Feststoff und die Extraktionshülse wurden am Vakuum bei 60 °C für 12 Stunden getrocknet. Anschließend wurden die Hülse sowie der Kolben

mit Extrakt gewogen. Über Gleichung 11 wurde dann der Gelgehalt der untersuchten Proben berechnet.

$$\text{Gelgehalt [\%]} = \frac{(\text{Kolben}_{\text{nach Trocknung}} - \text{Kolben}_{\text{leer}})}{\text{Einwaage}_{\text{Probe}}} \cdot 100 \%$$

Gleichung 11

Quellgrad-Bestimmung der teilvernetzten Pfropf-PEMA

Zur Bestimmung des Quellgrades der teilvernetzten Pfropf-PEMA wurden zwei Versuchsansätze verfolgt.

Im ersten Ansatz wurde das Quellverhalten der Proben beim Eintauchen in Acetonitril (inspiriert durch Beobachtung bei Soxhlet-Extraktionen) untersucht. Dazu wurden ca. 100 - 200 mg der Probe in einen Teebeutel eingewogen. Der Teebeutel mit Probe wurde gewogen und danach einmal gefaltet in 100 ml trockenes ACN - befindlich in einer verschließbare Aluminiumdose - gelegt. Die Auswaage, zur Ermittlung der Massezunahme, erfolgte nach 24 Stunden, 48 Stunden und einer Woche. Die Teebeutel mit der gequollenen Probe wurden der Aluminiumdose mit einer Pinzette entnommen und für 5 Minuten über der offenen Aluminiumdose zum Abtropfen mit einer Klemme befestigt. Anschließend wurde der Teebeutel, mit der darin befindlichen gequollenen Probe, gewogen. Der Quellgrad wurde nach Gleichung 12 berechnet.

$$\text{Quellgrad [Gew\%]} = \frac{m_{\text{Probenbeutel(nach Auslagerung)}}}{m_{\text{Probenbeutel(trocken)}}} \times 100\%$$

Gleichung 12

Im zweiten Ansatz wurde das Quellverhalten der Proben in Luftfeuchtigkeit, bzw. in Wasserdampf, verfolgt. Dazu wurde ein Probenstreifen (100 mg – 200 mg) in einem Kunststoff-Wägeschälchen eingewogen. Die Probenschälchen wurden dann in eine abdichtbare Kunststoffbox gestellt. In dieser befand sich, zur Einstellung einer Luftfeuchtigkeit von 97 %, ein Becherglas mit gesättigter K_2SO_4 -Lösung. Die Bestätigung der Luftfeuchtigkeit erfolgte mittels USB-Datenlogger mit integrierter Feuchtigkeitssensorik. Mit verschlossenen Deckel wurde die

Kunststoffbox bei Raumtemperatur für 12 Tage stehen gelassen. Dann wurden die Probenschälchen entnommen und gewogen.

6.4.3 Thermo-mechanische Charakterisierungen

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Thermodynamische Phasenübergänge der Proben wurden mithilfe einer dynamischen Differenzkalorimetrie an einer DSC Discovery (TA Instruments) detektiert. Die zu untersuchenden Proben wurden in hermetisch verschließbare Aluminiumtiegel (Tzero Pan und Tzero Hermetic Lid, TA Instruments) eingewogen und versiegelt. Bei Elektrolytproben erfolgte die Einwaage und das Versiegeln in der Glovebox. Für den Transport zum Analysegerät und zur Lagerung außerhalb der Glovebox wurden die Elektrolytproben zusätzlich in Vakuumbbeutel eingeschweißt. Als Standardexperiment wurden Heizraten von 10 K/min und Kühlraten von 5 K/min verwendet (Tabelle 19). Für eine verbesserte Vergleichbarkeit wurden endotherme und exotherme Ereignisse ab dem zweiten Heizzyklus (s. Tabellenmarkierung), nach einem kontrollierten Abkühlen, zur Ergebnisdiskussion herangezogen.

Tabelle 19: Tabellarische Aufstellung der applizierten Temperaturschritte der Heiz- und Kühlzyklen im Standardexperiment für PKE Proben und Jeffamin-PEMA-Copolymere. Markierung impliziert den Beginn des Auswertebereichs. Heizen mit 10 K/min, Kühlen mit 5 K/min

Standardexperiment (heizen 10 K/min, Kühlen 5 K/min

PKE	RT	-80 °C	-80 °C	100 °C	-80 °C	100 °C	-80 °C	300
Copolymere	RT	100 °C	-80 °C	300 °C	-80 °C	400 °		

Darüber hinaus wurden, zur Betrachtung des Einflusses von thermischer Historie, bei ausgewählten Proben der plastisch-kristallinen Elektrolyten unterschiedliche Heiz- und Kühlraten angewendet (Tabelle 20).

Tabelle 20: Tabellarische Aufstellung der applizierten Temperaturschritte der Heiz- und Kühlzyklen im Experiment 2 und Experiment 3 für PKE Proben. Markierung impliziert den Beginn des Auswertebereichs.

Experiment 2 (Heizen 10 K/min, Kühlen 2 K/min)

PKE	RT	70 °C	-80 °C	70 °C	-80 °C	70 °C	-80 °C	70 °C
-----	----	-------	--------	-------	--------	-------	--------	-------

Experiment 3 (Heizen 5 K/min, Kühlen 5 K/min)

PKE	RT	70 °C	-80 °C	70 °C	-80 °C	70 °C	-80 °C	70 °C
-----	----	-------	--------	-------	--------	-------	--------	-------

Die Auswertung der resultierenden Thermogramme erfolgte mittels Trios-Software (TA Instruments). In dieser Arbeit dargestellte Thermogramme wurden mit entsprechenden Datenpunkttabellen in der Software Origin Pro 2020 erzeugt.

Thermo-gravimetrische Analyse (TGA)

Thermische Zersetzungsprozesse der Proben wurde in einer thermo gravimetrischen Analyse an einem TGA Q5000 Messgerät (TA Instruments) anhand von Masseverlusten evaluiert. Die zu untersuchende Probe wurde dazu in einen TGA-Tiegel eingewogen. Bei Elektrolytproben erfolgte die Einwaage in der Glovebox. Für den Transport zum Analysegerät wurden die befüllten Probentiegel in Schnappdeckelgläser gestellt und verschlossen. Bis zur Messung wurden die Schnappdeckelgläser in einem Exsikkator gelagert. Es wurde der Masseverlust unter Stickstoffatmosphäre über einen Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C gemessen. Die Heizrate betrug 10 K/min.

In dieser Arbeit dargestellte Thermogramme wurden aus Trios (TA Instruments) erzeugten Datenpunkttabellen mit der Software Origin Pro 2020 dargestellt und ausgewertet.

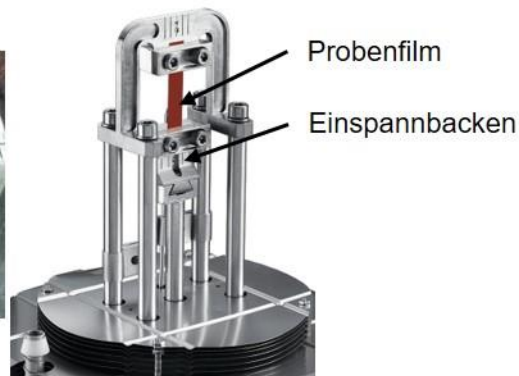
Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) an Jeffamin-PEMA-Copolymeren

Das dynamisch-mechanische Verhalten der hergestellten Jeffamin-PEMA-Copolymere, und darauf basierender Polymerelektrolyte, wurde an einer DMA Q800 (TA Instruments) untersucht. Es wurden zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt, ein Zugversuch und ein Oszillationsexperiment.

Die Probenpräparation aus den Probenfilmen erfolgte mithilfe eines Stanzwerkzeuges (TA Instruments, Abbildung 63 *links*). In dem Analysegerät wird der Probenfilm senkrecht eingebaut. Dazu wird das obere und untere Filmende zwischen den Instrument-Backen eingespannt (Abbildung 63 *rechts*).



Stanzwerkzeug für Dünnpfilme
($b = 5,7 \text{ mm}$; $l = 38 \text{ mm}$)



Einspanner der DMA Q800

Abbildung 63: *links*) Photographie des Stanzwerkzeuges für Präparation von Dünnpfilmen von synthetisierten Jeffamin-PEMA-Copolymeren; *rechts*) schematische Darstellung der Instrumenteneinheit für durchgeführte Oszillations- und Zugversuche. *Rechts*: <https://www.tainstruments.com/products/thermal-analysis/thermal-analysis-accessories/dma-accessories/>

Im Oszillationsversuch wurde der Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls bei konstanter Frequenz (1 Hz) und bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Stunden aufgezeichnet. Das verwendete Instrumenten-Programm: *Multi-Frequency-Strain*

Im Zugversuch wurde die Dehnung der Proben bei Raumtemperatur über eine Zeitspanne von zwei Stunden verfolgt. Es wurde mit konstanter Kraft von 0,02 N oder 0,05 N in senkrechter Richtung an der Probe gezogen. Das verwendete Instrumenten-Programm: *Controlled Force*.

In dieser Arbeit dargestellte Diagramme wurden mit Datenpunkttabellen der Messung in der Software Origin Pro 2020 erzeugt.

Rheologie-Experimente an plastisch-kristallinen Elektrolyten

Für Rheologie-Experimente wurde ein Discovery Rheometer von TA Instruments verwendet. Es wurden zwei unterschiedliche Experimente (Oszillations- und Fließversuche) an den PKE Proben durchgeführt:

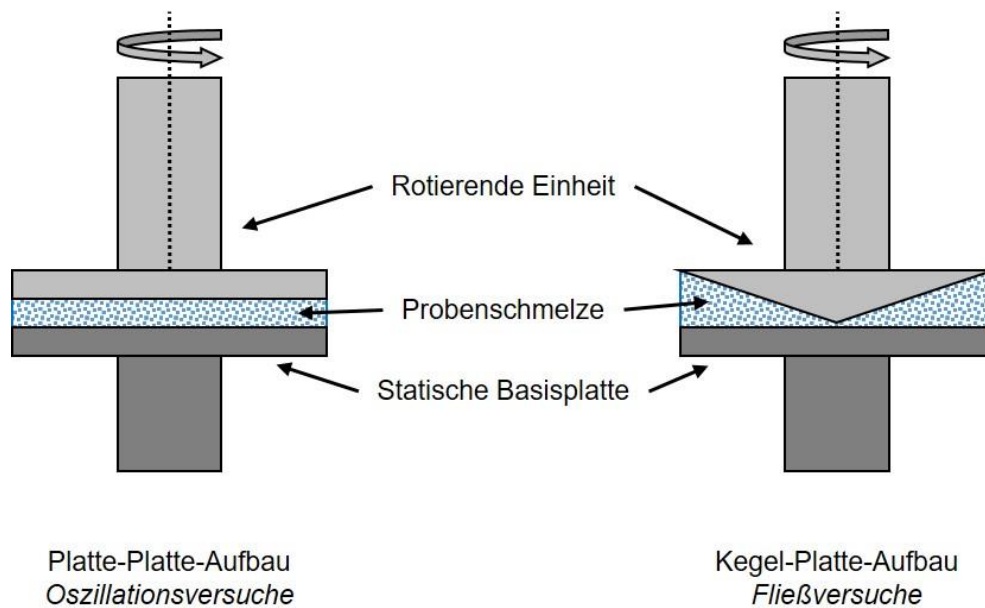


Abbildung 64: Schematische Zeichnung des Rheometer-Aufbaus für unterschiedliche Rheologie-Experimente (*links*) Platte-Platte-Aufbau für Oszillationsversuche; *rechts*) Kegel-Platte-Aufbau für Fließversuche

In *Oszillationsversuchen* wurde die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmodul der PKE-Proben bestimmt. Es wurde ein Platte-Platte-Aufbau (Peltier Stahl Platte, $\varnothing = 40$ mm, Gerätenr.:03697, TA Instruments, Abbildung 64 *links*) gewählt. Nachdem die Proben in einem Ofen bei 75 °C aufgeschmolzen wurden, wurden einige Tropfen der Probenschmelze auf die temperierte statische Basisplatte gegeben. Der Abstand zwischen den beiden Platten wurde automatisch vom Gerät auf 500 μm eingestellt, was einem minimalem Füllvolumen von $0,62$ mL entspricht.

Zur Untersuchung der Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens (*Frequenzsweep*) wurde bei konstanter Temperatur (60 °C oder 20 °C) das Speicher- und Verlustmodul bei zunehmender Kreisfrequenz von 10^0 rad/s auf 10^3 rad/s gemessen. Die Messzeit betrug ~ 12 Minuten.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens (*Temperatursweep*) wurden Speicher- und Verlustmodul bei konstanter Frequenz (1 Hz) bei sinkender und steigender Temperatur zwischen 80 °C und 5 °C aufgezeichnet. Die Kühl- und Heizrate betrug dabei 1 K/min.

In *Fließversuchen* wurde die scherraten- und temperaturabhängige Viskosität der PKE Proben bestimmt. Es wurde ein Kegel-Platte-Aufbau ($\varnothing = 40$ mm, Winkel 2°, Gerätenr.:996792, TA Instruments, Abbildung 64 *rechts*) gewählt. Nachdem die Proben in einem Ofen bei 75 °C aufgeschmolzen wurden, wurden einige Tropfen der Probenschmelze auf die temperierte statische Basisplatte gegeben. Der Abstand von Kegelspitze zur Basisplatte wurde vom Gerät auf 500 μm (Probenvolumen $\sim 0,62$ ml) eingestellt.

Zur Untersuchung der Scherratenabhängigkeit der Viskosität wurde bei konstant 75 °C die Scherviskosität (dynamische Viskosität η) bei zunehmender Scherrate von 10^0 s^{-1} bis 10^3 s^{-1} aufgezeichnet. Die Messzeit betrug 180 Sekunden.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität erfolgte an ausgewählten Proben (PKE, PKE+PAN) bei konstanter Scherrate von 10^0 s^{-1} oder 10^3 s^{-1} über einen Temperaturbereich von 80 °C bis 40 °C. Die Scherviskosität wurde beim Abkühlen, von 80 °C auf 40 °C, alle 10 °C für 30 Sekunden gemessen.

In dieser Arbeit dargestellte Diagramme wurden mit Trios (TA Instruments) erzeugten Datenpunkttabellen in der Software Origin Pro 2020 dargestellt und ausgewertet.

6.4.4 Elektrochemische Charakterisierungen

Die Elektrochemische Charakterisierung umfasste Experimente zur Evaluierung der ionischen Leitfähigkeit, der oxidativen Stabilitätsgrenze und des Übergangswiderstandes zu Lithiummetall (für Jeffamin-PEMA-Copolymerelektrolyte).

Zur Elektrochemischen Charakterisierung wurden die entsprechenden (faserverstärkten) Elektrolytproben in eine EL-Cell (Abbildung 65) eingebaut. Dazu wurden sie „sandwich-ähnlich“ zwischen zwei Elektroden platziert, die sich je nach Experiment unterscheiden. Die Präparation und der Zellbau erfolgte in der Glovebox. Die Messungen erfolgten an einem Interface 1010e (Gamry Instruments).

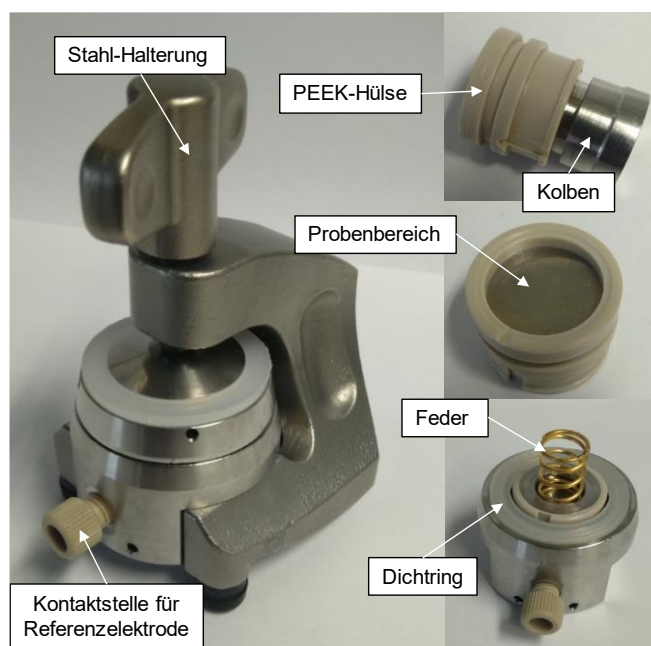


Abbildung 65: Fotografien der EL-Cell-Bauteile mit Beschriftung. Im Probenbereich werden die sandwich-ähnlichen Probenpräparate platziert. Das untere EL-Cell Element (Probenhalter) wird über Kopf auf die PEEK-Hülse (mit Kolben und eingelegter Probe) gesteckt. Danach wird der Probenhalter umgedreht und der Dichtring sowie die Feder platziert. Nach Auflegen des Deckels wird der Probenhalter in die Stahl-Halterung gesteckt und festgeschraubt.

Die in dieser Arbeit dargestellten Diagramme wurden mit Datenpunkttabellen in Origin Pro 2020 erzeugt und ausgewertet.

Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeit der Elektrolytproben wurde mittels Elektrochemischer Impedanz Spektroskopie (EIS) bestimmt. Es wurde ein Sandwichaufbau der Elektrolytproben zwischen zwei Stahlelektroden ($d = 50 \mu\text{m}$) gewählt (Abbildung 66).

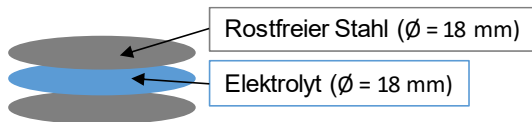


Abbildung 66: Schematische Darstellung des Sandwichaufbaus für EIS-Messungen

In einem Frequenz-Bereich von 10^6 Hz bis 1 Hz und einer Amplitude von 10 mV wurde der Verlauf des Widerstandes der Elektrolytprobe aufgezeichnet.

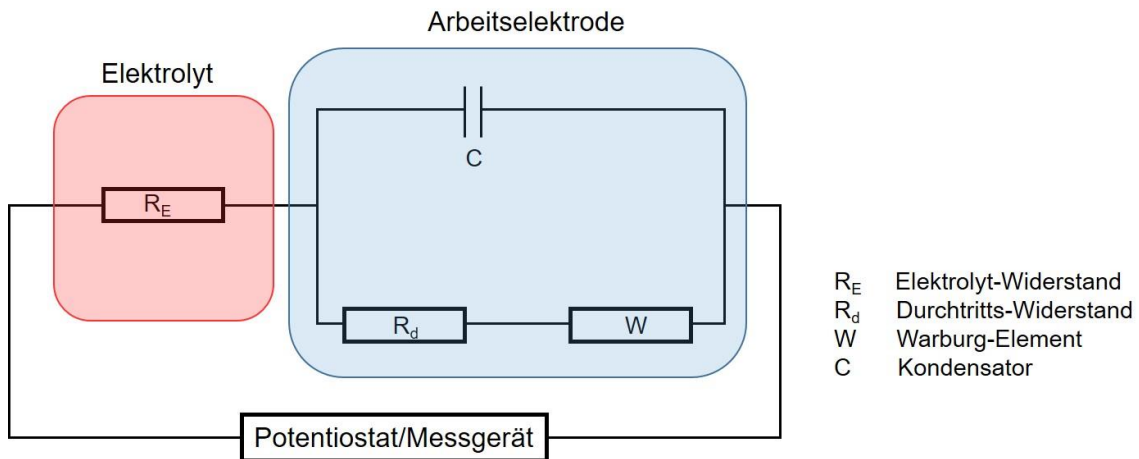


Abbildung 67: Schematisches elektrisches Schalt diagramm für eine EIS-Messung. In Anlehnung an [127]

Der Zusammenhang des Widerstandes R (bzw. Z für Impedanz) von der Frequenz wird in Gleichung 13 und Gleichung 14 beschrieben:^[127] mit der Spannung U , der Spannungs-Amplitude U_0 , dem Strom I , der Strom-Amplitude I_0 , der Kreisfrequenz ω und der Phasenverschiebung Φ .

$$\text{Ohmsches Gesetz: } R = \frac{U}{I} \quad Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

$$\text{mit } \omega = 2\pi f$$

Gleichung 13

eulersche Formel: $e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)$ im komplexen Zahlenraum mit

$$U(t) = U_0 \cdot e^{i\omega t} \quad \text{und} \quad I(t) = I_0 \cdot e^{i\omega t - \phi}$$

$$Z(\omega) = Z_0 \cos(\phi) - iZ_0 \sin(\phi) = Z_{real} - iZ_{img}$$

Gleichung 14

Die Messergebnisse wurden in einem sogenannten Nyquist-Diagramm durch Auftragung des Imaginärteils (Z_{img}) gegen den Realteil (Z_{real}) des komplexen Widerstandes $Z(\omega)$ dargestellt (Abbildung 68).

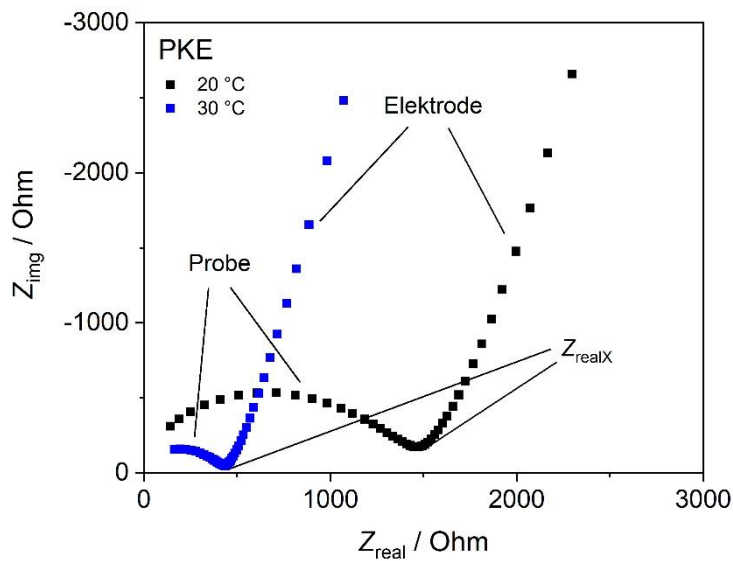


Abbildung 68: Exemplarisches Nyquist-Diagramm zur graphischen Bestimmung von Z_{realX} .

Zur Darstellung der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit, wurden die Messungen alle 10 °C beim Aufheizen von 30 °C auf 80 °C und beim Abkühlen von 80 °C auf 0 °C durchgeführt. Zur thermischen Equilibrierung wurde die Probe vor jeder Messung bei entsprechender Temperatur für 30 Minuten temperiert. Die Temperierung der EL-Cells erfolgte in einer Espec SU-242 Temperatorkammer mit Steuerungseinheit (Espec Europe). Zur Auswertung wurden die gemessenen Werte beim Abkühlen herangezogen. Die ionische Leitfähigkeit bei den verschiedenen Temperaturen wurde mittels Gleichung 15 mit dem bestimmten Widerstand Z_{realX} bei $\omega = 0$ (Abbildung 68), der Probendicke d und dem Probendurchmesser r berechnet.

$$\sigma = \frac{d}{\pi \cdot r^2} \cdot Z_{realX}$$

Gleichung 15

Es wurde zu jeder Probe eine Dreifachmessung durchgeführt.

Entwicklung des Übergangswiderstandes zwischen Copolymerelektrolyten und Lithiummetallelektroden

Die Entwicklung des Übergangswiderstandes zwischen den Copolymerelektrolyten und Lithiummetall wurde mithilfe von Elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Die zu untersuchende Probe wurde symmetrisch zwischen zwei Lithiummetall-Elektroden ($\varnothing = 15 \text{ mm}$) assembliert. Kupfer-Metallscheiben ($\varnothing = 18 \text{ mm}$) dienten als elektrisches Ableitermaterial und als Korrosionsschutz für die EL-Cell Bauteile (Abbildung 69).

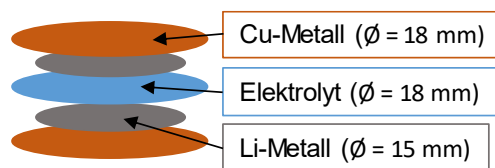


Abbildung 69: Schematische Darstellung des symmetrischen Aufbaus der Testzelle zur Untersuchungen des Übergangswiderstands bei Verwendung von Lithiummetall

Die Aufnahme von Impedanzspektren erfolgte in einem Frequenzbereich von 10^6 Hz bis 1 Hz und einer Amplitude von 10 mV . Die Messung wurde bei Raumtemperatur alle 60 Minuten über einen Zeitraum von 48 Stunden durchgeführt.

Es wurde zu jeder Probe eine Dreifachmessung durchgeführt.

Oxidative Stabilitätsgrenze

Die oxidative Stabilitätsgrenze der Elektrolytproben wurde mittels Linear Sweep Voltametrie ermittelt. Dazu wurden die Proben symmetrisch zwischen einer Stahlelektrode ($\varnothing = 18 \text{ mm}$) und einer Lithiummetall-Elektrode (Copolymerelektrolyte) oder einer Elektrode aus lithiiertem Graphit (PKE) ($\varnothing = 15 \text{ mm}$) platziert. Auf der Seite der Lithiummetall-Elektrode wird zudem eine Kupfermetallscheibe ($\varnothing = 18 \text{ mm}$) verbaut um die EL-Cell Bauteile vor Korrosion zu schützen (Abbildung 70).

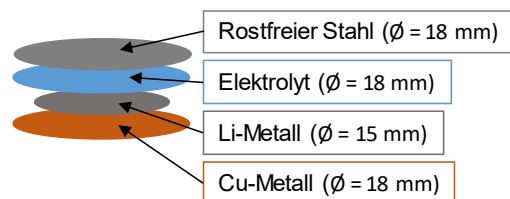


Abbildung 70: Schematische Darstellung des sandwichaufbaus für LSV-Messungen

Die Lithiierung der Graphitelektrode, die zur Charakterisierung der plastisch-kristallinen Elektrolyte eingesetzt wurde, wurde wie folgt durchgeführt:

Die Graphit-Elektrode wurde über einen konventionellen Rakelprozess hergestellt und dann mit einer LFP-Elektrode und dem konventionellen Elektrolyten LP40 als Testzelle assembliert. Die Zelle wurde bis zu einer Spannung bis 4,2 V aufgeladen. Die Lithiierung der Graphitelektrode wurde qualitativ anhand der Zell-Disassemblierung überprüft und bestätigt. Die lithiierte Graphit-Elektrode wurde mit DMC gewaschen und anschließend getrocknet.

Bei Raumtemperatur wurde der Stromfluss der Elektrolytprobe bei zunehmender Spannung von der Leerlaufspannung („Open Circuit Voltage“ (OCV)) der jeweiligen Probe bis 6 V aufgezeichnet. Die Leerlaufspannung wird dabei von dem Messgerät automatisch ermittelt. Die Messung beginnt, wenn eine konstante Leerlaufspannung erfasst wird.

Der Anstieg der Stromstärke ab einer gewissen Spannung wird als Indiz für beginnende oxidative Zersetzungsreaktionen angesehen und definiert die oxidative (elektrochemisch) Stabilitätsgrenze des Elektrolyten.

Es wurde zu jeder Probe eine Dreifachmessung durchgeführt.

7. Literatur

- [1] Deutscher Bundestag - Sachbestand, in *Entwicklung der Stromspeichersysteme in Deutschland*, Aktenzeichen: WD 8 - 3000 - 083/16.
- [2] Dagmar Oertel, TAB Büro beim Deutschen Bundestag, *Energiespeicher - Stand und Perspektiven: Sachstandbericht zum Monitoring "Nachhaltige Energieversorgung" 2018*.
- [3] Prof. Dr. Michael Fröba, Christina Kräzig, Universität Hamburg, „Wir müssen bald mehr Energie speichern als jemals zuvor“ **2019**.
- [4] J. Cho, S. Jeong, Y. Kim, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2015**, 48, 84.
- [5] Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao, L. A. Archer, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, 5, 229.
- [6] energie-experten.org, Greenhouse Media GmbH, *Energiespeicher-Technologien im Überblick 2021*.
- [7] H. Budde-Meiwes, J. Drillkens, B. Lunz, J. Muennix, S. Rothgang, J. Kowal, D. U. Sauer, *Proc. Inst. Mechan. Eng., Part D*: **2013**, 227, 761.
- [8] H. Zhang, M. Armand, *Isr. J. Chem.* **2021**, 61, 94.
- [9] V. Dusastre, J.-M. Tarascon, M. Grätzel (Eds.), *Materials for sustainable energy: A collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, Nature Publishing Group; World Scientific, London, Singapore **2011**.
- [10] Europäische Kommission - Pressemitteilungen, *Grüner Deal: Nachhaltige Batterien für eine kreislauforientierte und klimaneutrale Wirtschaft 2020*.
- [11] L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 10038.
- [12] L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, *Energy Storage Materials* **2016**, 5, 139.
- [13] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Nano Energy* **2017**, 33, 363.
- [14] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Materials Today* **2015**, 18, 252.
- [15] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, R. V. Kumar, *High Energy Density Lithium Batteries*, Wiley **2010**.
- [16] V. S. Bagotsky, A. M. Skundin, Y. M. Volfkovich, *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, John Wiley & Sons **2015**.

- [17] G. Milazzo, R. Defay, in *Elektrochemie* (Eds.: G. Milazzo, R. Defay, I. Epelboin, P. Gallone, M. Garreau, F. Hilbert, S. Hjertén, N. Ibl, K. M. Oesterle, E. Pungor, A. Roy, A. Schmidt, K. Toth), Birkhäuser Basel. Basel **1980**, p. 527.
- [18] S. Leuthner, in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien* (Ed.: R. Korthauer), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2013**, p. 13.
- [19] D. Zhang, L. Zhang, K. Yang, H. Wang, C. Yu, Di Xu, B. Xu, L.-M. Wang, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, 9, 36886.
- [20] L. Ye, Z. Feng, in *Polymer Electrolytes Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* (Eds.: C. Sequeira, D. Santos), Woodhead Publishing **2010**, p. 550.
- [21] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7904.
- [22] J. Mindemark, M. J. Lacey, T. Bowden, D. Brandell, *Prog. Polym. Sci.* **2018**, 81, 114.
- [23] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, S. J. Malode, N. P. Shetti, S. S. Shukla, M. N. Nadagouda, T. M. Aminabhavi, *Mater. Sci. Energy Technol.* **2018**, 1, 182.
- [24] Z. Xue, D. He, X. Xie, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 19218.
- [25] C. Liu, Z. G. Neale, G. Cao, *Materials Today* **2016**, 19, 109.
- [26] V. A. Agubra, J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2014**, 268, 153.
- [27] C. Graf, in *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg **2013**, p. 31.
- [28] D. Cao, X. Sun, Q. Li, A. Natan, P. Xiang, H. Zhu, *Matter* **2020**, 3, 57.
- [29] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 587.
- [30] C. Xu, B. Sun, T. Gustafsson, K. Edström, D. Brandell, M. Hahlin, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 7256.
- [31] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L208-L210.
- [32] S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen, T. R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A206.
- [33] F. Croce, S. Sacchetti, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2006**, 162, 685.
- [34] R. C. Agrawal, G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 223001.

- [35] futurezone.at, *Durchbruch bei Akkutechnologie: Die Lithium-Metall-Akkus kommen*, <https://futurezone.at/science/durchbruch-akku-technologie-lithium-metall-ionen-vtol/402085870>.
- [36] W.-S. Young, W.-F. Kuan, T. H. Epps, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2014**, *52*, 1.
- [37] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*.
- [38] L. Han, M. L. Lehmann, J. Zhu, T. Liu, Z. Zhou, X. Tang, C.-T. Heish, A. P. Sokolov, P. Cao, X. C. Chen, T. Saito, *Front. Energy Res.* **2020**, *8*.
- [39] Y.-S. Hu, *Nat Energy* **2016**, *1*, 1.
- [40] P. Hu, J. Chai, Y. Duan, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10070.
- [41] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N. J. Dudney, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401408.
- [42] C. Cao, Z.-B. Li, X.-L. Wang, X.-B. Zhao, W.-Q. Han, *Front. Energy Res.* **2014**, *2*.
- [43] E. Strauss, S. Menkin, D. Golodnitsky, *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 1879.
- [44] P. G. Bruce, *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press **1997**.
- [45] M. B. Armand, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1986**, *16*, 245.
- [46] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 2073.
- [47] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2525.
- [48] D. A. Weber, A. Senyshyn, K. S. Weldert, S. Wenzel, W. Zhang, R. Kaiser, S. Berendts, J. Janek, W. G. Zeier, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5905.
- [49] P. V. Wright, *Brit. Poly. J.* **1975**, *7*, 319.
- [50] K. M. Abraham, M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 1657.
- [51] D. E. FENTON, *Polymer* **1973**, *14*, 589.
- [52] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature* **2001**, *412*, 520.
- [53] G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Nature* **1999**, *398*, 792.
- [54] C. A. Angell, C. Liu, E. Sanchez, *Nature* **1993**, *362*, 137.
- [55] R. J. Blint, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 696.
- [56] H.-D. Wu, I.-D. Wu, F.-C. Chang, *Polymer* **2001**, *42*, 555.
- [57] C.-Y. Chiu, Y.-J. Yen, S.-W. Kuo, H.-W. Chen, F.-C. Chang, *Polymer* **2007**, *48*, 1329.

- [58] Q. Ma, H. Zhang, C. Zhou, L. Zheng, P. Cheng, J. Nie, W. Feng, Y.-S. Hu, H. Li, X. Huang, L. Chen, M. Armand, Z. Zhou, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55*, 2521.
- [59] Y. An, X. Han, Y. Liu, A. Azhar, J. Na, A. K. Nanjundan, S. Wang, J. Yu, Y. Yamauchi, *Small Journal* **2022**, *18*, e2103617.
- [60] C. Monroe, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A396.
- [61] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* **1998**, *394*, 456.
- [62] Y. Shen, G.-H. Deng, C. Ge, Y. Tian, G. Wu, X. Yang, J. Zheng, K. Yuan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14867.
- [63] L.-Z. Fan, J. Maier, *Electrochem. Comm.* **2006**, *8*, 1753.
- [64] L.-Z. Fan, Y.-S. Hu, A. J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2800.
- [65] L.-Z. Fan, X.-L. Wang, F. Long, X. Wang, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1772.
- [66] M. Echeverri, N. Kim, T. Kyu, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6068.
- [67] X.-L. Wu, S. Xin, H.-H. Seo, J. Kim, Y.-G. Guo, J.-S. Lee, *Solid State Ionics* **2011**, *186*, 1.
- [68] U. H. Choi, B. M. Jung, *Macromol. Res.* **2018**, *26*, 459.
- [69] P. Lv, J. Yang, G. Liu, H. Liu, S. Li, C. Tang, J. Mei, Y. Li, D. Hui, *Composites Part B: Engineering* **2017**, *120*, 35.
- [70] R. K. Gupta, H.-M. Kim, H.-W. Rhee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 205106.
- [71] R. K. Gupta, H.-W. Rhee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2017**, *38*, 356.
- [72] M. Simpson, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1861**, *118*, 373.
- [73] E. N. Carpenter, *Method of preparing succinonitrile: U.S. Patent No. 2,434,606* **1948**.
- [74] R. L. Heider, H. M. Walker, *Hydrocyanation: U.S. Patent No. 2,698,337* **1954**.
- [75] H. Oevering, F. Vandenbooren, O. Poorter, *Process for preparing succinonitrile: International Patent: WO 03/050079 A1* **2003**.
- [76] R. Jacquot, P. Marion, *Method for manufacturing compounds including nitrile functions: U.S. Patent No. 8,501,979* **2013**.
- [77] T. M. Lammens, J. Le Nôtre, M. C. R. Franssen, E. L. Scott, J. P. M. Sanders, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 785.
- [78] P.-J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, M. Armand, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 476.

- [79] G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid crystals & plastic crystals*, Ellis Horwood Ltd; Distributed by Wiley, Chichester, New York, London **1974**.
- [80] J. N. Sherwood, *The Plastically crystalline state: orientationally disordered crystals // The plastically crystalline state (orientationally-disordered crystals)*, Wiley **1979**.
- [81] S. Hore, R. Dinnebier, W. Wen, J. Hanson, J. Maier, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 88.
- [82] M. Patel, A. J. Bhattacharyya, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1912.
- [83] S. Das, S. J. Prathapa, P. V. Menezes, T. N. G. Row, A. J. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 5025.
- [84] S. Long, *Solid State Ionics* **2003**, 161, 105.
- [85] H. M. Hawthorne, J. N. Sherwood, *Transaction of Faraday Society* **1971**, Vol 67, 1792.
- [86] S. Das, A. J. Bhattacharyya, *Solid State Ionics* **2010**, 181, 1732.
- [87] P. Derollez, J. Lefebvre, M. Descamps, W. Press, H. Fontaine, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, 2, 6893.
- [88] H. Fontaine, M. Bée, *bulmi* **1972**, 95, 441.
- [89] P. S. Whitfield, A. Abouimrane, I. J. Davidson, *Solid State Ionics* **2010**, 181, 740.
- [90] A. J. Bhattacharyya, M. Patel, in *Energy Harvesting and Storage: Materials, Devices, and Applications II* (Eds.: N. K. Dhar, P. S. Wijewarnasuriya, A. K. Dutta), SPIE **2011**, 80350B.
- [91] A. Abouimrane, P. S. Whitfield, S. Niketic, I. J. Davidson, *J. Power Sources* **2007**, 174, 883.
- [92] A. Abouimrane, I. J. Davidson, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A1031.
- [93] Q. Wang, H. Fan, L.-Z. Fan, Q. Shi, *Electrochimica Acta* **2013**, 114, 720.
- [94] I. Aldalur, H. Zhang, M. Piszcz, U. Oteo, L. M. Rodriguez-Martinez, D. Shanmukaraj, T. Rojo, M. Armand, *J. Power Sources* **2017**, 347, 37.
- [95] I. Aldalur, M. Martinez-Ibañez, M. Piszcz, L. M. Rodriguez-Martinez, H. Zhang, M. Armand, *J. Power Sources* **2018**, 383, 144.
- [96] *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. John Wiley & Sons. New York, London, 362s* **2004**.
- [97] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons **2004**.

- [98] BYK Additives & Instruments, *Oberflächenadditive* **2022**.
- [99] X. Judez, M. Piszcz, E. Coxa, C. Li, I. Aldalur, U. Oteo, Y. Zhang, W. Zhang, L. M. Rodriguez-Martinez, H. Zhang, M. Armand, *Solid State Ionics* **2018**, *318*, 95.
- [100] T. Shodai, B. B. Owens, H. Ohtsuka, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2978.
- [101] S. Han, C. Kim, D. Kwon, *Polymer* **1997**, *38*, 317.
- [102] H. Zhang, C. Liu, L. Zheng, F. Xu, W. Feng, H. Li, X. Huang, M. Armand, J. Nie, Z. Zhou, *Electrochimica Acta* **2014**, *133*, 529.
- [103] E. Quartarone, *Solid State Ionics* **1998**, *110*, 1.
- [104] K. K. Barnes, C. K. Mann, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1474.
- [105] J. Lee, T. Howell, M. Rottmayer, J. Boeckl, H. Huang, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A416-A422.
- [106] J. P. Jung, C. H. Park, J. H. Lee, J. T. Park, J.-H. Kim, J. H. Kim, *J. Membr. Sci.* **2018**, *548*, 149.
- [107] Q. Pan, Y. Chen, Y. Zhang, D. Zeng, Y. Sun, H. Cheng, *J. Power Sources* **2016**, *336*, 75.
- [108] E. Peng, E. S. G. Choo, C. S. H. Tan, X. Tang, Y. Sheng, J. Xue, *Nanoscale* **2013**, *5*, 5994.
- [109] Y. G. Gang, Y.H. Seo, C.J. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 241.
- [110] Produktspezifikation Sigma Aldrich, *Polyethylen-graft-maleinsäureanhydrid*.
- [111] M. Winter, M. C. Stan, L. von Wüllen, N. Voigt, *Polymerelektrolyt-Membran und Verfahren zur Herstellung: Offenlegungsschrift* **2016**.
- [112] H. Chen, H. Bian, J. Li, X. Wen, J. Zheng, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *31*, 469.
- [113] S. J. Wen, T. J. Richardson, D. I. Ghantous, K. A. Striebel, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *408*, 113.
- [114] H.-K. Yoon, W.-S. Chung, N.-J. Jo, *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 289.
- [115] K.L. Williamson, *J. American Chem. Soc.* **1963**, *85*, 516.
- [116] P. Lazlo, P.V.R. Schleyer, *J. American Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2709.
- [117] K. Kimura, J. Motomatsu, Y. Tominaga, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2016**, *54*, 2442.

- [118] M. Patel, K. G. Chandrappa, A. J. Bhattacharyya, *Electrochimica Acta* **2008**, *54*, 209.
- [119] B. Soberats, M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Ohno, T. Kato, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11232.
- [120] W. E. Acree, *Thermochim. Acta* **1991**, *189*, 37.
- [121] Produktspezifikation AlfaAesar, *Poly(ethylenoxid) Mn 100.000 g/mol: Poly(ethylenoxid) Mn 100.000 g/mol*.
- [122] H. K. Jang, B. M. Jung, U. H. Choi, S. B. Lee, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700514.
- [123] T. Scheffer, *Charakterisierung des nichtlinear-viskoelastischen Materialverhaltens gefüllter Elastomere*, Universität des Saarlandes **2016**.
- [124] N. Voigt, L. van Wüllen, *Solid State Ionics* **2014**, *260*, 65.
- [125] Produktinformation Huntsman, *JEFFAMINE® POLYETHERAMINES*.
- [126] T. M. Alam, J. S. Clawson, F. Bonhomme, S. G. Thoma, M. A. Rodriguez, S. Zheng, J. Autschbach, *Chem Mater* **2008**, *20*, 2205.
- [127] Gamry.com, *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.

8. Bildverzeichnis

Folgende Abbildungen sind in abgewandelter Form in Publikationen verwendet worden:

V. van Laack et al., *Omega*. 2023 (accepted), doi.org/10.1021/acsomega.2c02174:

Abbildung 44:

Abbildung 45:

Abbildung 46:

Abbildung 47:

Abbildung 50:

Abbildung 54:

Abbildung 55:

Abbildung 56:

J. Möller et al., *J. Phys. Chem. C*. 2023, doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05526:

Abbildung 42:

Folgende Abbildungen sind an die genannte Literatur angelehnt:

Abbildung 4: angelehnt an [4,29]

Abbildung 5: Polymerstruktur angelehnt an [12], Struktur für anorganischen Elektrolyten angelehnt an [5]

Abbildung 6: angelehnt an [5]

Abbildung 7: angelehnt an [5]

Abbildung 8: angelehnt an [5] unten angelehnt an [22]

Abbildung 9: links angelehnt an [5], rechts angelehnt an [13]

Abbildung 11: angelehnt an [54]

Abbildung 12: rechts angelehnt an [5]

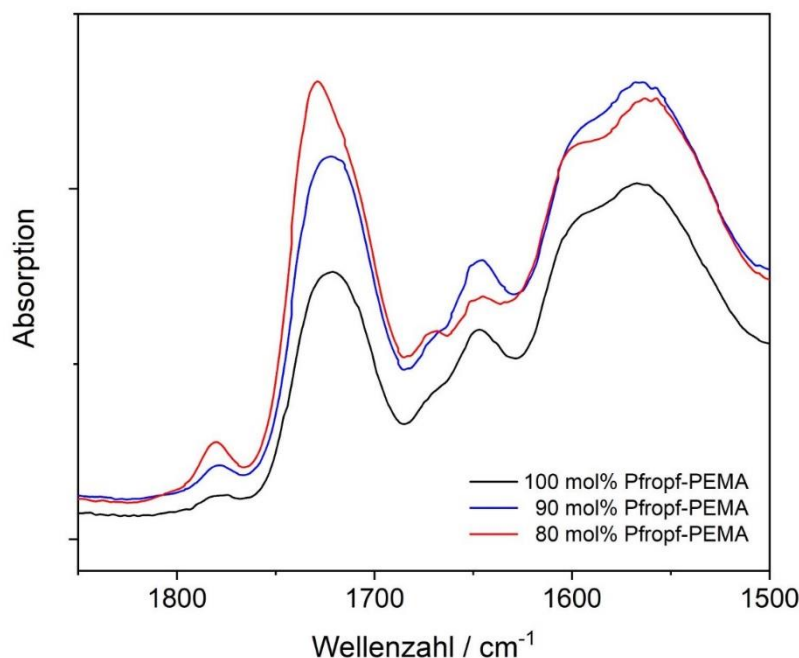
Abbildung 16: angelehnt an [83]

Abbildung 17: angelehnt an [62]

9. Anhang

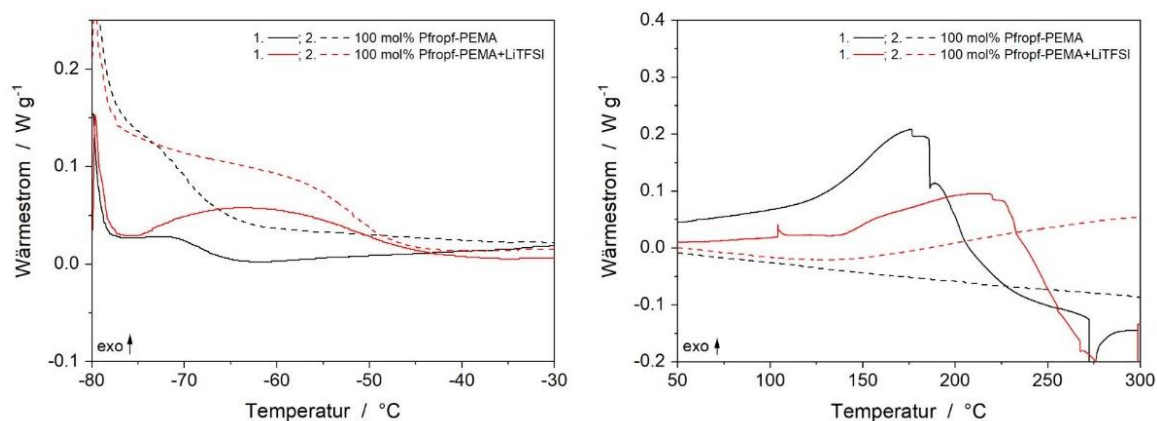
9.1 Jeffamin-PEMA-Copolymere

IR-Spektren

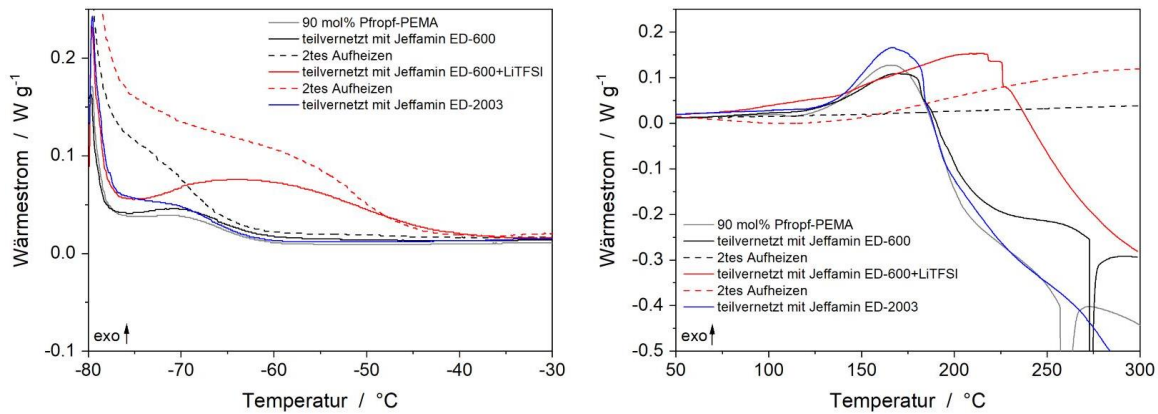


Anhang Abb. 1: IR-Spektren der Ppropf-PEMA mit einem theoretischen Ppropfanteil von 100 mol%, 90 mol% und 80 mol% in einem Wellenzahlbereich von 1850 cm⁻¹ bis 1500 cm⁻¹ zur Darstellung der qualitativen Abnahme der Schwingungsbande bei 1780 cm⁻¹ mit zunehmenden Ppropfanteil

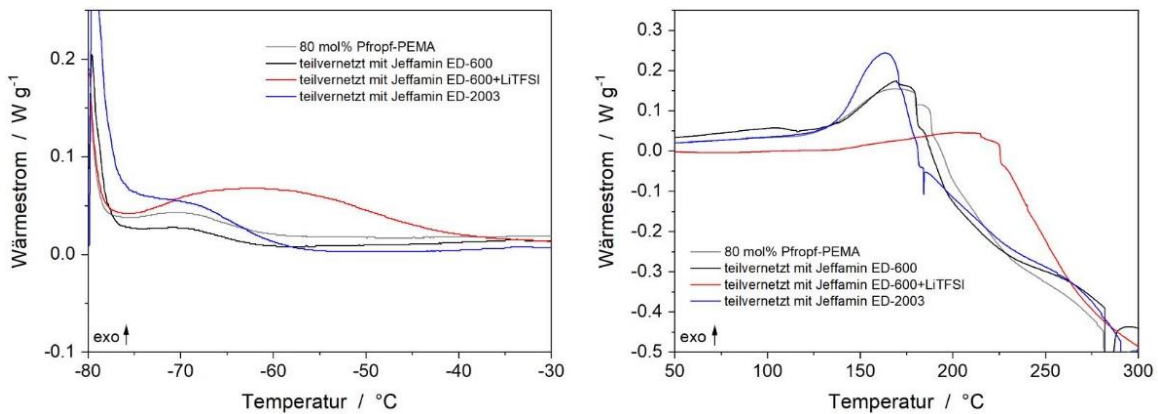
DSC-Thermogramme



Anhang Abb. 2: DSC-Thermogramme von 100 mol% Ppropf-PEMA und dem darauf basierenden Copolymerelektrolyten; 1. Aufheizen und 2. Aufheizen; *links*) in einem Temperaturbereich von -80 °C bis -30 °C zur Darstellung des Glasübergangs T_G ; LiTFSI verschiebt T_G zu höheren Temperaturen; *rechts*) in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 300 °C zur Darstellung des exothermen Signals des thermischen Ringschlusses zum Maleimid; Durch Anwesenheit von LiTFSI verschiebt sich das Signal zu höheren Temperaturen.



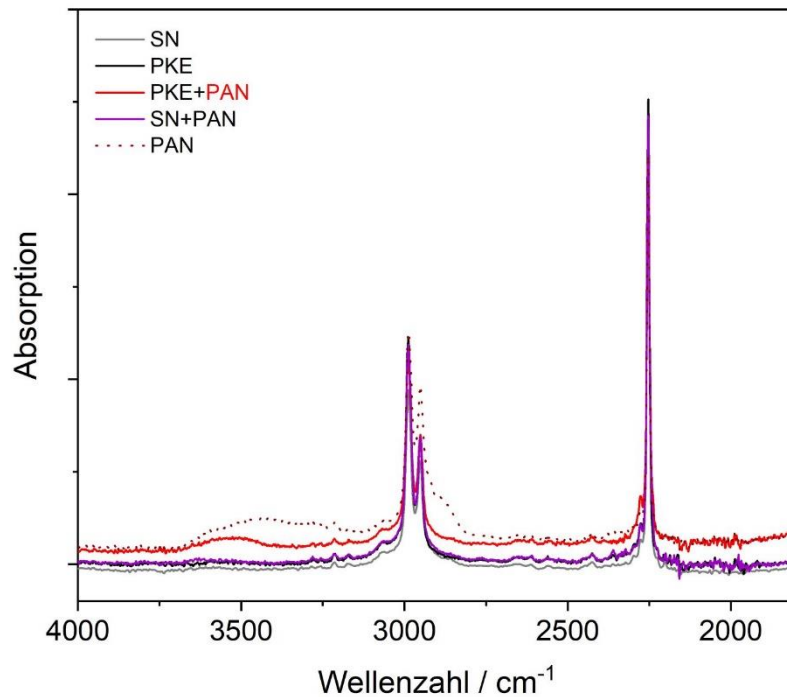
Anhang Abb. 3: DSC-Thermogramme von 90 mol% Ppropf-PEMA, teilvernetztem 90 mol% Ppropf-PEMA (mit Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003) und dem Copolymerelektrolyten basierend auf einem mit Jeffamin ED-600 teilvernetzten 90 mol% Ppropf-PEMA; 1. Aufheizen und 2. Aufheizen; *links*) in einem Temperaturbereich von -80 °C bis -30 °C zur Darstellung des Glasübergangs T_G : LiTFSI verschiebt T_G zu höheren Temperaturen; *rechts*) in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 300 °C zur Darstellung des exothermen Signals des thermischen Ringschlusses zum Maleimid: Durch Anwesenheit von LiTFSI verschiebt sich das Signal zu höheren Temperaturen.



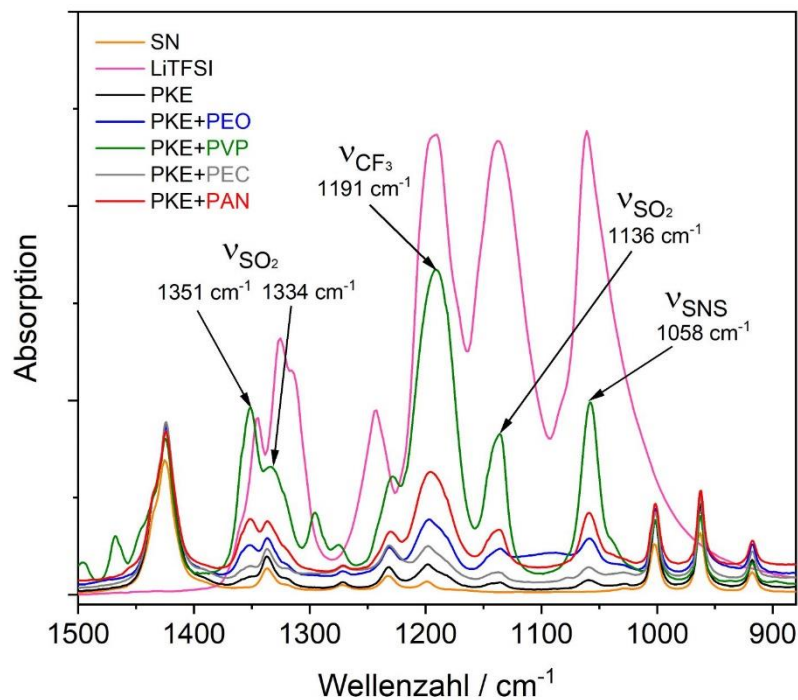
Anhang Abb. 4: DSC-Thermogramme von 80 mol% Ppropf-PEMA, teilvernetztem 80 mol% Ppropf-PEMA (mit Jeffamin ED-600 oder Jeffamin ED-2003) und dem Copolymerelektrolyten basierend auf einem mit Jeffamin ED-600 teilvernetzten 80 mol% Ppropf-PEMA; 1. Aufheizen und 2. Aufheizen; *links*) in einem Temperaturbereich von -80 °C bis -30 °C zur Darstellung des Glasübergangs T_G : LiTFSI verschiebt T_G zu höheren Temperaturen; *rechts*) in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 300 °C zur Darstellung des exothermen Signals des thermischen Ringschlusses zum Maleimid: Durch Anwesenheit von LiTFSI verschiebt sich das Signal zu höheren Temperaturen.

9.2 Plastisch-kristalline Elektrolyte

IR-Spektren

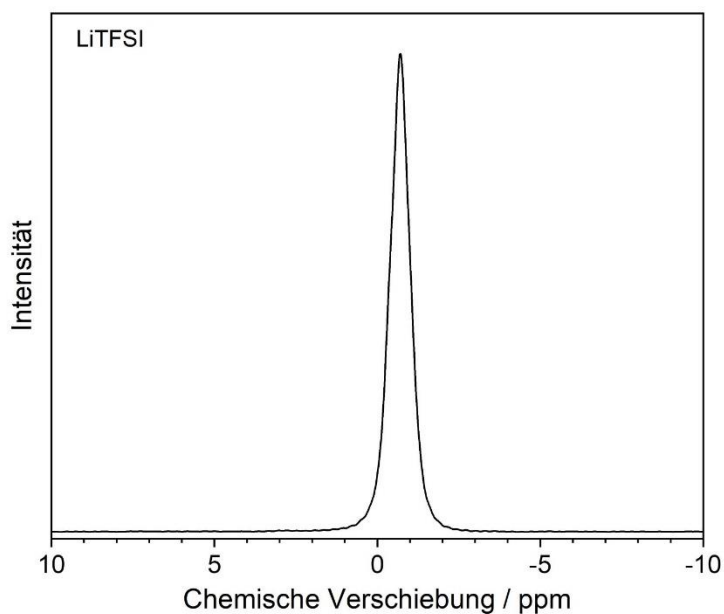


Anhang Abb. 5: IR-Spektren von reinem SN, PKE, PKE+PAN, SN+PAN und reinem PAN in einem Wellenzahlbereich zwischen 4000 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹



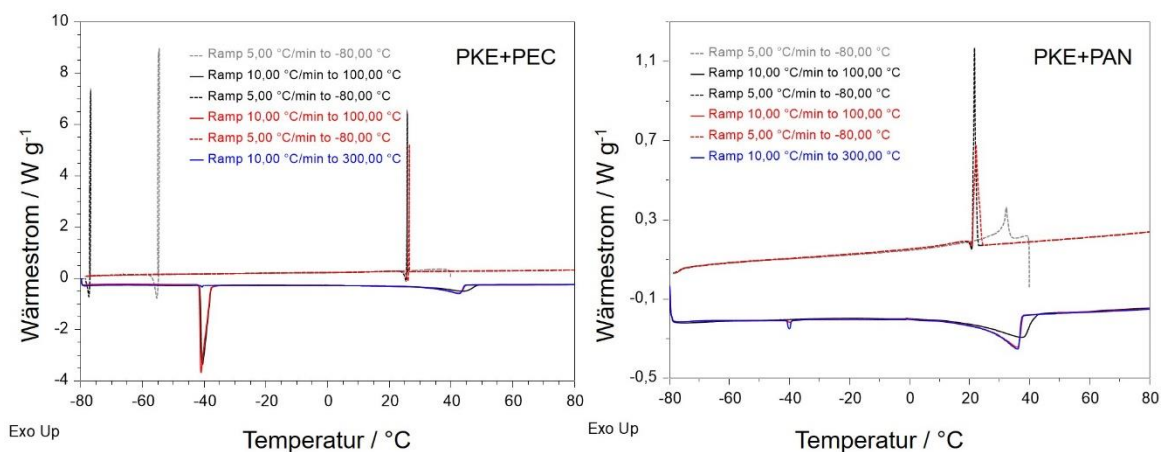
Anhang Abb. 6: IR-Spektren von reinem SN, reinem LiTFSI, PKE und PKE+Polymer in einem Wellenzahlbereich von 1500 cm⁻¹ bis 900 cm⁻¹

NMR-Spektren



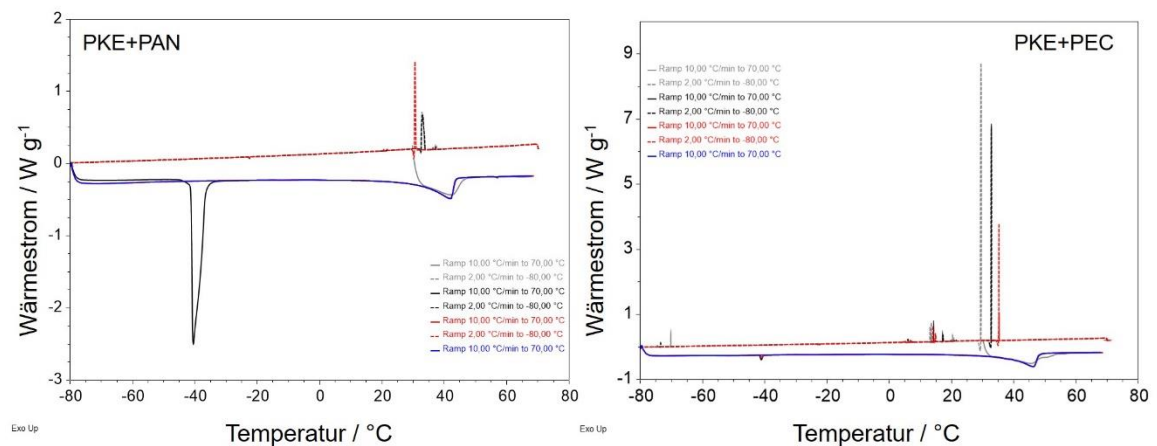
Anhang Abb. 7: ^7Li -Festkörper-NMR von reinem LiTFSI

DSC-Thermogramme



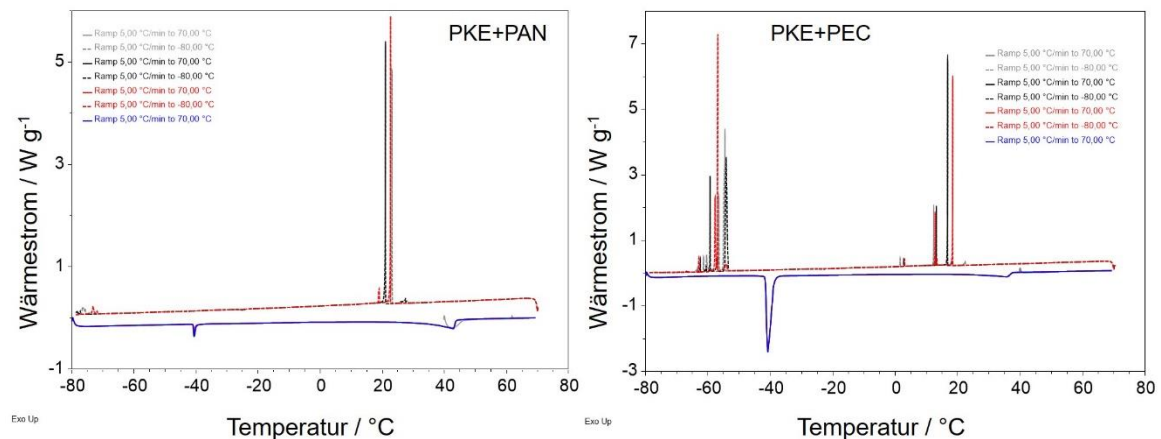
Anhang Abb. 8: DSC-Thermogramme Standardexperiment: Heizrate 10 K/min, Kühlrate 5 K/min; *links*) PKE+PEC: Ausbleiben von Kristallisationssignalen beim Abkühlen und kein Signal des Festphasenübergangs von kristallin zu plastisch-kristallin T_{pc} im dritten Heizzyklus (blau); *rechts*) PKE+PAN: Ausbleiben von Kristallisationssignalen und T_{pc} Signale von geringer Enthalpie.

Experiment 2



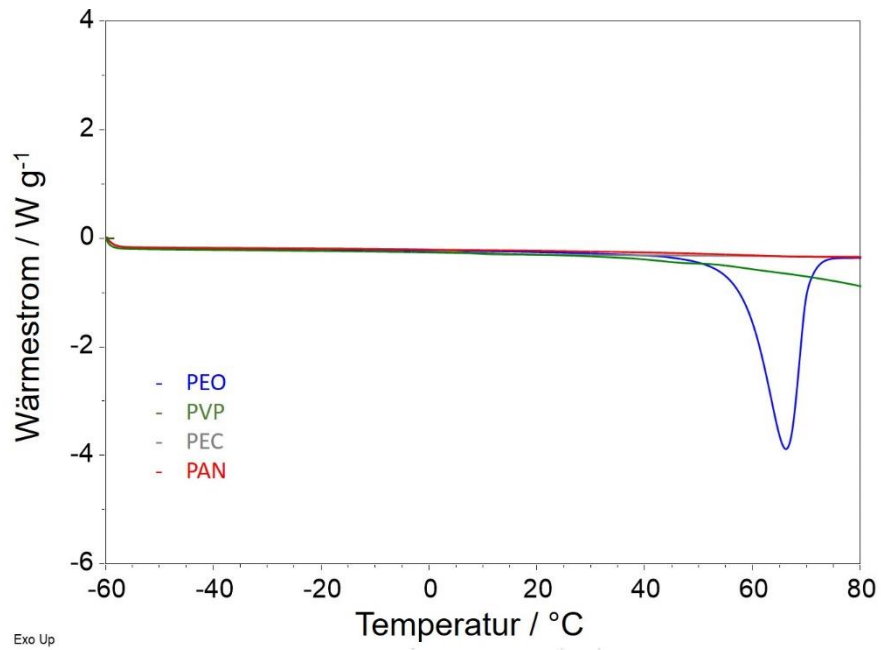
Anhang Abb. 9: DSC-Thermogramme Experiment 2: Heizrate 10 K/min, Kühlrate 2 K/min; *links*) PKE+PAN: Ausbleiben von Kristallisationssignalen beim Abkühlen und kein Signal des Festphasenübergangs von kristallin zu plastisch-kristallin T_{pc} im zweiten (rot) und dritten Heizzyklus (blau); *rechts*) PKE+PEC: Ausbleiben von Kristallisationssignalen und von T_{pc} im dritten Heizzyklus (blau)

Experiment 3



Anhang Abb. 10: DSC-Thermogramme Experiment 3: Heizrate 5 K/min, Kühlrate 5 K/min; *links*) PKE+PAN; *rechts*) PKE+PEC

Polymeradditive



Anhang Abb. 11: DSC-Thermogramme der Polymeradditive PEO, PVP, PEC und PAN in einem Temperaturbereich von -60 $^{\circ}\text{C}$ bis 80 $^{\circ}\text{C}$; Schmelzen von PEO bei ~ 65 $^{\circ}\text{C}$.