

# **Ionische Dendrimere als Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Batterien**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**M.Sc. Dianne L. Weldin**  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser  
1. Mitberichter: Prof. Dr. K. Andreas Friedrich  
2. Mitberichter: Prof. Dr. Joris van Slageren

Tag der mündlichen Prüfung: 21.09.2018

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart  
2018



# **Ionic Dendrimers**

## **as Electrolytes for Lithium-Sulfur-Batteries**

From the Faculty of Chemistry of the University of Stuttgart approved

Thesis for Obtaining the Degree of Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Submitted by

**M.Sc. Dianne L. Weldin**

from Stuttgart

Main Tutor: Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

Co Tutor: Prof. Dr. K. Andreas Friedrich

Co Examiner: Prof. Dr. Joris van Slageren

Date of Exam: 21.09.2018

Institute of Polymer Chemistry, University of Stuttgart

2018



*Für meine Familie*

*„Was ist Wissenschaft, wenn nicht Magie, die wir zu verstehen versuchen.“*

*(DLW)*

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2014 bis April 2018 am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser angefertigt.

## **Danksagung**

Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Betreuung und die Übergabe eines spannenden, herausfordernden Themas.

Herrn Prof. Dr. K. Andreas Friedrich danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Joris van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Bei Herrn Westphal, Herrn Nägelein, Frau Müller und Herrn Linderer möchte ich mich für das Zuhören, das Mut zusprechen und die netten Gespräche während meines gesamten Studiums bedanken.

Bei Dr. Dongren Wang und Mike Wendel möchte ich mich für den unaufhörlichen Einsatz, die stete Hilfsbereitschaft und für ein offenes Ohr bedanken. Der Arbeitsalltag wurde durch euch sehr erleichtert.

Bei dem gesamten Arbeitskreis möchte ich mich für die Aufnahme und die mitunter sehr gute Arbeitsatmosphäre bedanken.

Bedanken möchte ich mich im speziellen bei meinen Kollegen Maria Speiser, Hannah Winter, Bernhard Sandig, Min Wang, Suman Sen, Katharina Herz, Laura Stöhr, Dominik Imbrich, Sven Warneke, Patrick Walther und Jessica Daniel. Kathi danke für eine tolle Zeit mit vielen interessanten und witzigen Gesprächen und danke für die mentale Unterstützung. Berny vielen Dank für eine entspannte Zeit mit tollen Gesprächen und einer witzigen Büroatmosphäre. Sven vielen Dank für die Korrekturen, die vielen Gespräche und die Unterstützung im Bereich Elektrochemie. Laura, danke für eine tolle Zeit und viele Gespräche. Padde vielen Dank für die unzähligen Tipps und Hilfestellungen.

Bei meinen gesamten Freunden bedanke ich mich für die stetige Unterstützung, die aufbauenden Worte und das doch sehr strapazierte Verständnis für zahlreiche Absagen bei Verabredungen im Zeitraum des Verfassens der Arbeit.

Ein besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle Jessica Daniel und Dominik Imbrich aussprechen. Jessi du warst nicht nur eine tolle Forschungspraktikantin, Masterstudentin und Kollegin sondern bist mit mir durch dick und dünn gegangen und eine meiner wichtigsten und besten Freunde geworden. Vielen Dank für die unzähligen Gespräche, das Pushen, die

kurzfristigen Korrekturen meiner Arbeit und danke für viel Gute Laune und unzählige Lachanfänge. Dominik vielen Dank für die entspannte und angenehme Zusammenarbeit im Labor. Aber ganz besonders möchte ich dir für das wirklich sehr intensive Korrekturlesen der Arbeit und die großartige Unterstützung und das intensive Pushen in den letzten Monaten danken.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie. Ich danke euch für die wirklich großartige Unterstützung, das unglaubliche Verständnis, die Motivation und für eure starken Nerven. Ohne euch wäre diese Arbeit nie zu Stande gekommen. Danke!!! Hontoni arigatou gozaimasu!!!

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Theoretische Grundlagen .....	2
2.1	Übersicht Batterien.....	2
2.2	Lithium-Ionen-Batterien .....	3
2.2.1	Wichtige elektrochemische Kenngrößen und Einheiten .....	3
2.2.2	Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien .....	4
2.2.3	Aktivmaterialien der Elektroden und Elektrolyte von Lithium-Ionen-Batterien ...	5
2.2.4	Sicherheit und Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien .....	8
2.3	Lithium-Schwefel-Batterien.....	10
2.3.1	Elektrochemie und Herausforderungen der Lithium-Schwefel-Batterie.....	11
2.3.2	Die Schwefelkathode.....	15
2.3.2.1	Die Schwefel/Komposit-Kathode .....	16
2.3.2.2	Die Sulfid-Kathode .....	18
2.3.3	Die Lithiumanode .....	19
2.3.4	Der Elektrolyt.....	20
2.3.4.1	Die Flüssigelektrolyten .....	21
2.3.4.2	Die Feststoffelektrolyte.....	24
2.4	Ionische Flüssigkeiten .....	26
2.4.1	Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt .....	26
2.4.2	Polyionische Flüssigkeiten als Elektrolyt .....	29
2.5	Dendrimere .....	30
2.5.1	Dendritische Architektur .....	33
2.5.2	Synthesemethoden .....	36
2.5.2.1	Divergente Synthese.....	36
2.5.2.2	Konvergente Synthese .....	37
2.5.3	Ionische Dendrimere .....	38
2.5.4	Anwendungsgebiete von Dendrimeren.....	40

3	Synthese neuartiger, polyionischer Dendrimere .....	41
3.1	Hydroxy-funktionalisierte Kernmoleküle.....	42
3.1.1	Kernmolekül: Triethanolamin (1).....	42
3.1.2	Kernmoleküle: Pentaerythrit (2).....	46
3.1.3	Kernmolekül: Trimethylolethan (3).....	48
3.2	Amin-funktionalisierte Kernmoleküle .....	50
3.2.1	Aufbau höherer Dendrimer-Generationen mittels Michael-Addition .....	51
3.2.2	Synthese quaternärer Ammonium-Dendrimere 1. Generation .....	53
3.2.2.1	Direkte Alkylierung der primären Amin-Gruppen .....	54
3.2.2.2	Synthese tertiärer Amin-funktionalisierter Dendrimere über die Eschweiler-Clarke Reaktion .....	57
3.2.2.3	Quaternisierung der tertiären Amin-Gruppen.....	58
3.2.3	Einführen von Poly(ethylenglykol)-Seitenketten an der Peripherie der Dendrimere .....	66
3.2.3.1	Alkylierung zum polyionischen Dendrimer .....	67
3.2.4	Synthese weiterer polyionischer Dendrimere mit Poly(ethylenglykol)-Seitenketten .....	72
3.2.4.1	Alkylierungs-Reaktion.....	72
3.2.4.2	Ionenaustausch-Reaktion.....	75
3.3	Einfluss der Struktur der polyionischen Verbindungen.....	78
3.3.1	Synthese neuartiger, linearer polyionischer Flüssigkeiten .....	80
3.3.2	Einfluss der Strukturen im Vergleich.....	85
3.4	Einfluss der Anionen .....	85
4	Elektrochemische Charakterisierung .....	88
4.1	Elektrolytherstellung .....	89
4.2	Einfluss der Lösemittel auf die Elektrochemie .....	90
4.2.1	Carbonat- und Ether-basierte Lösemittel.....	90
4.2.2	Fluorierte Ether und ionische Flüssigkeiten als Lösemittel.....	93
4.2.3	Lösemittel-Gemische.....	94
4.2.4	Schwefelhaltige Lösemittel-Systeme .....	96

4.3	Optimierungsversuche DOL-Elektrolyt-System.....	98
4.3.1	Einfluss höherer Konzentrationen an ionischem Dendrimer im Elektrolyten ....	98
4.3.2	Polyionische dendritische Verbindung als reiner Elektrolyt.....	99
4.3.3	Einfluss der Länge der Seitenketten.....	100
4.3.4	Polyionisches Dendrimer vs. LiTFSI als Additiv.....	104
4.4	Analyse DOL-Elektrolyt-System .....	105
4.4.1	Zyklovoltammetrie .....	106
4.4.2	Analyse der Zellbestandteile und NMR-Spektroskopie.....	107
4.4.3	Impedanz-Spektroskopie (EIS).....	110
4.4.4	Einfluss langkettiger Poly(sulfid)e.....	111
4.5	Ether- und Carbonat-basierte Lösemittel-Gemische .....	113
4.5.1	Analyse der Zellbestandteile und NMR-Spektroskopie.....	117
4.5.2	Einfluss höherer Konzentrationen an ionischen Dendrimer im Elektrolyten ...	120
4.5.3	Einfluss der Länge der Seitenkette.....	120
4.5.4	Einfluss der Lösemittel-Zusammensetzung.....	122
4.6	Anpassung elektrochemischer Parameter im EC/DOL-System .....	124
4.6.1	Einfluss des Spannungsbereichs .....	124
4.6.2	Einfluss der C-Rate .....	126
4.7	Optimierung der Zyklenstabilität über einen Formierungsprozess .....	127
4.7.1	Formierungsprozess bei 0.033C .....	127
4.7.2	Zyklovoltammetrie .....	129
4.7.3	Belastungstest.....	130
4.8	Dendritische Elektrolyte vs. lineare Elektrolyte .....	131
4.8.1	Vergleich dendritischer IL Elektrolyte mit linearen IL Elektrolyten.....	131
4.9	Variation der Gegenionen.....	133
4.9.1	Polyionische Dendrimere mit [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen .....	133
4.9.2	Polyionische Dendrimere mit [N(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen.....	135
4.10	Zusammenfassung.....	136
5	Experimenteller Teil.....	138

5.1	Analytik .....	138
5.2	Chemikalien und Lösemittel .....	139
5.3	Synthese der Zielverbindungen.....	139
5.3.1	Synthese von Amin-Dendrimeren der 2. Generation .....	139
5.3.2	Synthese von Verbindung 28 <sup>[218]</sup> über die Eschweiler-Clarke-Reaktion .....	141
5.3.3	Synthese der Alkylierungsreagenzien .....	141
5.3.4	Synthese der polyionischen dendritischen Verbindungen.....	144
5.3.5	Ionenaustausch-Reaktion zu polyionischen Dendrimeren mit [TFSI] <sup>-</sup> -Anion ..	148
5.3.6	Synthese einer linearen polyionischen Flüssigkeit (47) .....	152
5.3.7	Ionenaustausch der linearen polyionischen Flüssigkeit .....	153
5.3.8	Ionenaustausch-Reaktion zu polyionischen Dendrimeren der 1. Generation mit variierenden Anionen .....	154
5.4	Elektrochemische Messungen.....	158
5.4.1	Herstellung des Aktivmaterials .....	158
5.4.2	Herstellung der Elektroden .....	159
5.4.3	Elektrochemische Messungen.....	159
5.4.4	Messverfahren .....	160
6	Literatur.....	161
7	Anhang.....	168
7.1	Synthese neuartiger, polyionischer Dendrimere .....	168
7.2	Elektrochemische Charakterisierung .....	208
7.3	Prüfpläne.....	210

## Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)
CB	Industrieruß (Carbon Black)
CCCV	Constant Current Constant Voltage
CV	Zyklovoltammogramm
DEC	Diethylcarbonat
demin.	demineralisiert
DMC	Dimethylcarbonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfit
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOL	1,3-Dioxolan
DSC	Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EA	Elementaranalyse
EA	Ethylacetat
EC	Ethylencarbonat
EIS	Impedanzspektroskopie (Electrical Impedance Spectroscopy)
EMC	Ethylmethylcarbonat
eq.	Äquivalente
FEC	Fluorethylencarbonat
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
galv.	Galvanostatisch
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
Gef.	gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
IL	ionische Flüssigkeit
LIB	Lithium-Ionen-Batterie

LiTFSI	Lithium bis(trifluoromethyl)sulfonylimid
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
OCV	Leerlaufspannung (Open-Circuit Voltage)
PAN	Poly(acrylnitril)
PC	Propylencarbonat
PS	Poly(sulfid)e
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
RC	Ohmscher Widerstand, Kondensator
Upm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
SEI	Solid Electrolyte Interface
SPAN	Poly(acrylnitril)-Schwefel-Komposit
TEGDME	Tetra(ethylenglykol)dimethylether
THF	Tetrahydrofuran
TTP	1,1,2,2-Tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)propan
VC	Vinylencarbonat
VEC	Vinylethylencarbonat

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
Å	Å	Angström
C	F	Kapazität
<i>c</i>	mol/L	Konzentration
C-Rate	h <sup>-1</sup>	Ladegeschwindigkeit (Charge-Rate)
<i>C<sub>sp</sub></i>	Ah/kg	Spezifische Kapazität
<i>E</i>	V	Elektrodenpotential
<i>E<sup>0</sup></i>	V	Standardelektrodenpotential
<i>E<sub>sp</sub></i>	W/kg	spezifische Energiedichte
<i>f</i>	Hz	Frequenz
<i>I</i>	A	Stromstärke
<i>M</i>	kg	Masse
<i>M</i>	g/mol	molare Masse

$\bar{M}_n$	g/mol	Zahlenmittel
$\bar{M}_w$	g/mol	Massenmittel
$n$	mol	Stoffmenge
$PDI$	-	Polydispersitätsindex
$pH$	-	pH-Wert
$Q$	C	Ladung
$R$	$\Omega$	Widerstand
$R^2$	-	Bestimmtheitsmaß
$R_D$	$\Omega$	Durchtrittswiderstand
$R_E$	$\Omega$	Elektrolytwiderstand
$R_K$	$\Omega$	Konzentrationswiderstand
$T$	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$T_g$	$^{\circ}\text{C}$	Glasübergangstemperatur
$T$	s	Zeit
$U$	V	Spannung
$z$	C	Ladung
$Z$	$\Omega$	Impedanz
$Z_e$	-	Elektronenzahl
$Z_{Im}$	$\Omega$	Imaginärteil der Impedanz
$Z_{Re}$	$\Omega$	Realteil der Impedanz
$Z_w$	$\Omega$	Warburg-Impedanz
$\delta$	ppm	Chemische Verschiebung
$\eta$	Pa·s	Viskosität
$\kappa$	S/m	ionische Leitfähigkeit
$\nu$	$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
$\rho$	g/cm	Dichte
$\sigma$	S/m	elektrische Leitfähigkeit

---

## Zusammenfassung

Eine vielversprechende Alternative zu den heute vielseitig angewendeten und kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterien stellen die Lithium-Schwefel-Batterien dar. Schwefel ist gut und reichlich verfügbar und besitzt eine hohe theoretische Kapazität von ~1760 Ah/kg. Eine erhöhte Leistungsfähigkeit und Reichweite von Elektrofahrzeugen könnten somit ermöglicht werden. Die Wahl des Elektrolyten für Lithium-Schwefel-Batterien hat einen direkten Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer Batterie. Der Elektrolyt ist somit von enormer Bedeutung für die Leistung einer Batterie. Zum jetzigen Zeitpunkt stellen ionische Flüssigkeiten (ILs) ein vielversprechendes System für Lithium-Schwefel-Batterien dar. Die Synthese neuer Elektrolyte für die reversible Bindung von Poly(sulfid)en sollte in der hier verfassten Arbeit folgender Problematik entgegenwirken:

- der Löslichkeit von Lithium-Poly(sulfid)en und somit einer schlechten Zyklenstabilität
- der Elektrolytzersetzung mit  $\text{Li}_2\text{S}$ -Schicht Ausbildung

Die zu entwickelten Elektrolyten sollten die nachfolgend beschriebenen positiven Eigenschaften aufweisen:

- Dendritische, sphärische Strukturen mit hoher Ladungsdichte
- Ausbildung großer Ionenpaare, reversible Bindung von Poly(sulfid)en
- Kombination positiver Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten (niedriger Dampfdruck, schwer entzündlich, thermisch und elektrochemisch stabil)

Die verfasste Doktorarbeit gliederte sich in zwei wesentliche Teile:

1. die Synthese neuartiger dendritischer und gleichzeitig ionischer Elektrolyte für den Einsatz in Lithium-Schwefel-Batterien, sowie deren Aufreinigung und vollständige analytische Charakterisierung
2. das Testen der synthetisierten Verbindungen als Elektrolyte und somit in die Durchführung elektrochemischer Messungen

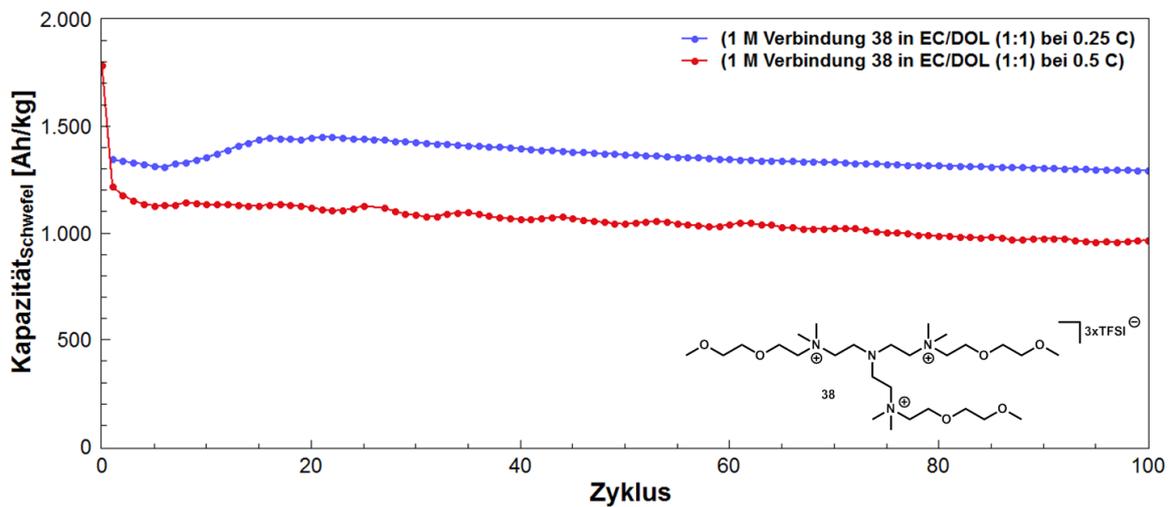
Zunächst wurden polyionische dendritische Verbindungen der 1. Generation synthetisiert. Variiert wurden hierbei zunächst die Kernmoleküle, welche einen direkten Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften der Dendrimere besitzen. Hierbei wurde unter anderem auch die Peripherie der Dendrimere durch verschiedene Seitenketten funktionalisiert und der direkte Einfluss der Struktur auf die Elektrochemie untersucht. Es wurde zwischen Methyl- und Poly(ethylenglykol)-Seitenketten variiert. Die Ethylenglykol-Einheiten sollten hierbei zum einen eine bessere Löslichkeit der Verbindungen gewährleisten, zusätzlich sollte jedoch auch eine Komplexierung der Lithium-Ionen und somit ein verbesserter Transport durch die

Zelle ermöglicht werden. Erhalten wurde hierbei eine Vielzahl neuartiger, polyionischer dendritischer Verbindungen, polyionischer Flüssigkeiten, sowie eine lineare polyionische Flüssigkeit.

Nach der vollständigen Charakterisierung mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie, Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS), Elementaranalyse (EA), Infrarot-Spektroskopie (IR) und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurden verschiedene Lösungsversuche durchgeführt, um das passende Elektrolytlösemittel für die synthetisierten Verbindungen zu erhalten. Durch die mehrfache Ladung der Verbindungen lag die Viskosität der Verbindungen zu hoch, um diese direkt bei Raumtemperatur als Elektrolyt einzusetzen. Messungen konnten jedoch mit der Messapparatur nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die dendritische Struktur der Moleküle sollte dazu führen, dass mit den im Entladeprozess gebildeten Poly(sulfid)e ein reversibler Ionenaustausch stattfindet. Dieser sollte zu der Ausbildung großer Ionenpaare bzw. einem ionischen Netzwerk führen, welches nicht durch den Separator diffundieren kann. Das hierbei entstehende freie Lithium bis(trifluoromethyl)sulfonylimid (LiTFSI) sollte die Leitfähigkeit erhöhen und es sollte kein zusätzliches Lithiumsalz zum Elektrolyten hinzugefügt werden müssen. Durch den postulierten, reversiblen Ionenaustausch sollte somit eine sichere, hochleitfähige und zyklenstabile Lithium-Schwefel-Zelle generiert werden.

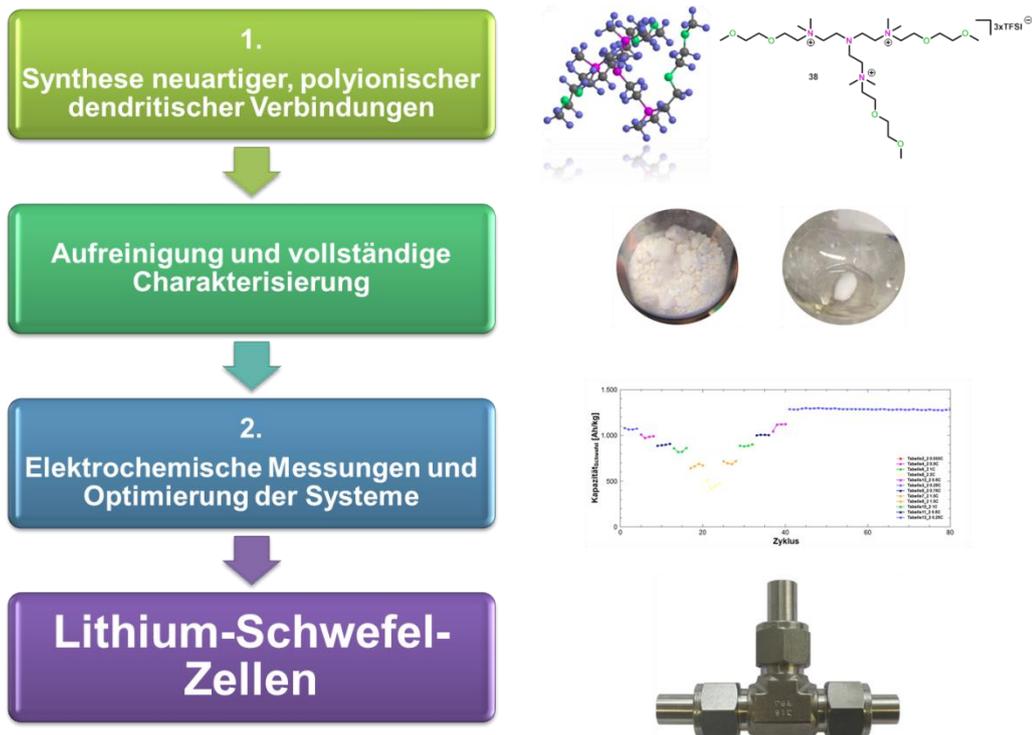
Für Elektrolytlösemittel wie 1,2-Dimethoxyethan (DME) und 1,3-Dioxolan (DOL) oder Mischungen der beiden Lösemittel, konnte anhand von Kapazitätsmessungen, Zyklovoltammetrie (CV) und Impedanz-Messungen gezeigt werden, dass ein Laden sowie Entladen der Zelle möglich war und Initialkapazitäten von bis zu 1650 Ah/kg bei einer C-Rate von 0.5 C erreicht wurden. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass in diesen Lösemitteln der postulierte Prozess des Ionenaustausches nicht reversibel verläuft und ein Abfallen der Kapazität beobachtet wurde. Durch geeignete Variation der Elektrolytlösemittel konnte schließlich ein System entwickelt werden, das auf der Verwendung einer Mischung aus Carbonat- und Ether-basierten Lösemitteln bestand und ein stabiles Zyklenverhalten zeigte. Hierfür wurde Ethylencarbonat (EC) und 1,3-Dioxolan (DOL) in einem Verhältnis von 1:1 miteinander vermischt und die jeweilige polyionische Dendrimer-Verbindung mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  gelöst. Hierbei wurden zunächst Initialkapazitäten von bis zu 950 Ah/kg und eine Zyklenstabilität bei rund 600 Ah/kg über mehrere hundert Zyklen bei einer C-Rate von 0.5 C erhalten. Durch die Optimierung des Systems über einen Formierungs-Schritt konnte sowohl die Zyklenstabilität, als auch die Entladekapazitäten deutlich erhöht werden. Es wurden Initialkapazitäten von über 1700 Ah/kg und eine stabile Kapazität von  $\sim 1000 \text{ Ah/kg}$  über  $>100$  Zyklen bei einer C-Rate von 0.5 C realisiert. Die Zellen mit dem beschriebenen Elektrolytsystem konnten ebenfalls mit C-Raten zwischen

0.25 C und 2 C erfolgreich und reversibel belastet werden. Das System zeigte dadurch eine hohe elektrochemische Stabilität. Auch nach Durchführung des Belastungstests wurden bei einer C-Rate von 0.25 C nach über 200 Zyklen immer noch eine Entladekapazität von rund 1200 Ah/kg erreicht (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70% SPAN (40% S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1), 0.25 C und 0.5 C; 3 - 1 V.

Mit den hier entwickelten Systemen konnte im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen Systemen (ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Zellen)<sup>[1-3]</sup>, bei einer höheren C-Rate gezykelt und die Zelle stärker belastet werden. Zusätzlich müssen bei Elektrolytsystemen aus ionischen Flüssigkeiten Lithiumsalze zugegeben werden, was bei dem hier entwickelten Elektrolytsystem nicht nötig war. Obwohl bei einer erhöhten C-Rate gezykelt wurde, wurden im Vergleich zur Literatur höhere Kapazitäten über eine höhere Zyklenzahl erreicht. Durch die Verwendung polyionischer Flüssigkeiten in Kombination mit den Elektrolytlösemitteln wird im Vergleich zu kommerziellen Elektrolyten, bei welchen nur Carbonat- oder Ether-basierte Lösemittel Verwendung finden, zusätzlich eine erhöhte Sicherheit der Zellen erreicht. Durch die erhaltenen elektrochemischen Daten und die optische Analyse der Zellbestandteile konnte zusätzlich gezeigt werden, dass sich kaum freie Poly(sulfid)e in der Elektrolytlösung befanden und somit der „Poly(sulfid)-Shuttle“ erfolgreich unterdrückt werden konnte. Die synthetisierten polyionischen Dendrimer-Verbindungen zeigten eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität.



**Abbildung 2:** Übersicht über die einzelnen bearbeiteten Abschnitte der Dissertation; Synthese, Aufreinigung und Charakterisierung und Elektrochemische Messungen mit Optimierung.

Zusammenfassend konnte aufgezeigt werden, dass neuartige, polyionische dendritische Verbindungen der 1. Generation synthetisiert, aufgereinigt und vollständig charakterisiert wurden. Es wurde gezeigt, dass die entwickelten Elektrolytsysteme erfolgreich in einer Lithium-Schwefel-Zelle geladen und entladen werden können und somit als mögliche Elektrolytmaterialien für Lithium-Schwefel-Batterien eingesetzt werden können. Des Weiteren handelt es sich bei den vorliegenden Systemen um polyionische Flüssigkeiten und Verbindungen, welche ohne zusätzlichen Zusatz von Leitsalzen als Elektrolyten verwendet werden konnten.

## Abstract

A promising alternative for today's widely used and commercially available lithium-ion-batteries are lithium-sulfur-batteries. Sulfur is abundant and has a high theoretical capacity of ~1760 Ah/kg. An increased efficiency and range of electric vehicles could be enabled. The choice of electrolyte for lithium-sulfur batteries has a direct impact on the performance of a battery. The electrolyte is thus of enormous importance for the performance of a battery. At present, ionic liquids (ILs) are a promising system for lithium-sulfur-batteries. The synthesis of new electrolytes for the reversible binding of poly(sulfid)es should counteract the following problems:

- The solubility of lithium-poly(sulfid)es and thus poor cycle stability
- The electrolyte decomposition with  $\text{Li}_2\text{S}$  layer formation

The developed electrolytes should have the following positive properties:

- Dendritic, spherical structures with high charge density
- Formation of large ion pairs, reversible binding of poly(sulfid)es
- Combination of positive properties of ionic liquids (low vapor pressure, low flammability, thermally and electrochemically stable)

The written doctoral thesis is divided into two main parts:

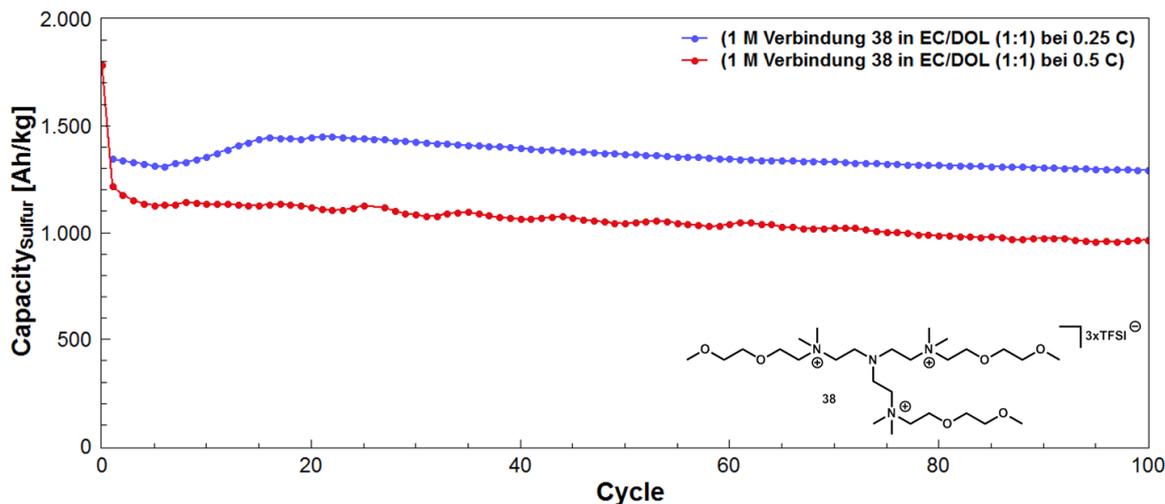
1. Synthesis of novel dendritic and ionic electrolytes for use in lithium-sulfur-batteries, purification and complete analytical characterization
2. Testing of the obtained compounds for their use as electrolytes and electrochemical measurements

First, first generation polyionic dendritic compounds were synthesized. The core molecules, which have a direct influence on the structure and properties of the dendrimers were varied. Among other things, the periphery of the dendrimers was functionalized by different side chains, thus investigating the direct influence of the structure on electrochemistry. It was varied between methyl and poly(ethyleneglycol) side chains. The ethyleneglycol units should ensure a better solubility of the compounds. In addition, complexation of the lithium ions and thus improved transport through the cell should be made possible. A large number of novel, ionic dendritic compounds, polyionic liquids and a linear polyionic liquid were obtained.

After complete characterization by  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{19}\text{F}$ -NMR spectroscopy, electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), elemental analysis (EA), infrared spectroscopy (IR) and differential scanning calorimetry (DSC), various approaches were performed to obtain the appropriate electrolyte for the synthesized compounds. Due to the multiple charges of the

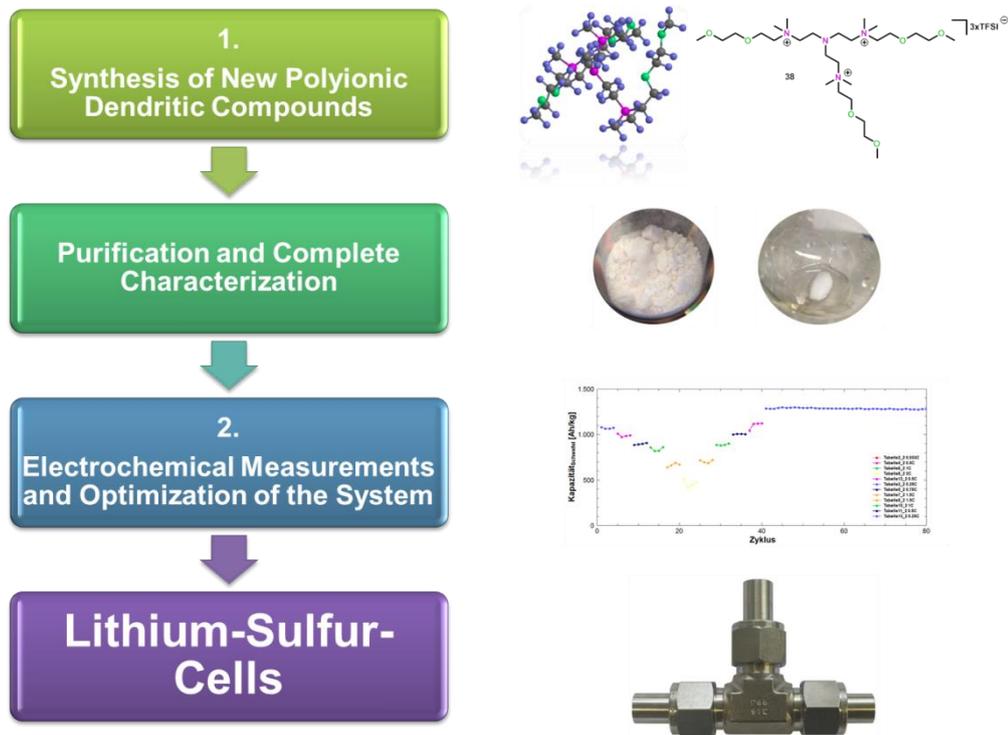
compounds, the viscosity of the compounds was too high to use them directly at room temperature as electrolyte. Measurements could only be performed at room temperature. The dendritic structure of the molecules should lead to a reversible ion exchange taking place with the poly(sulfid)es formed in the discharge process. This should lead to the formation of large ion pairs or an ionic network, which can not diffuse through the separator. The resulting free lithium bis(trifluoromethyl)sulfonylimide (LiTFSI) increases the conductivity and no additional lithium salt needs to be added to the electrolyte. Due to the postulated reversibility of the ion exchange, a safe, highly conductive and cycle-stable lithium-sulfur cell should be generated.

For electrolytic solvents such as 1,2-dimethoxyethane (DME) and 1,3-dioxolane (DOL) or mixtures of these solvents, capacitance measurements, cyclic voltammetry (CV), and impedance measurements have shown that charging and discharging of the cell was possible and initial capacities of up to 1650 Ah/kg could be reached. However, it has also been shown that in these solvents the postulated process of ion exchange is irreversible and thus a drop in capacity was observed. By appropriate variation of the electrolyte solvents, a system could finally be developed, which showed stable cycle behavior and consisted of a mixture of carbonate and ether based solvents. For this purpose, ethylene carbonate (EC) and DOL were mixed together in a ratio of 1:1 and the respective polyionic dendrimer compound was dissolved at a concentration of  $c = 1$  mol/L. Initial capacities up to 950 Ah/kg and stable capacities of around 600 Ah/kg were achieved over several hundred cycles at a C-rate of 0.5 C. Optimizing the system through a forming process allowed increasing both cycle stability and discharge capacities. Initial capacities of  $>1700$  Ah/kg and a stable capacity of  $\sim 1000$  Ah/kg over  $>100$  cycles were realized at a C-rate of 0.5 C. Cells with the described electrolyte system were also successfully and reversibly loaded with C-rates between 0.25 and 2 C. Even after carrying out the stress test, a capacity of around 1200 Ah/kg was still achieved at a C-rate of 0.25 C after more than 200 cycles (Figure 1).



**Figure 1:** Cycle Stability of a SPAN-Cathode (70% SPAN (40% S), 15 wt.-% CB Super C65 und 15 wt.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Electrolyte: 1 M Compound **38** in EC/DOL (1:1), 0.25 C und 0.5 C; 3 - 1 V.

In comparison to literature known systems (ionic liquids as electrolyte in lithium-sulfur-cells)<sup>[1-3]</sup>, it was possible to cycle at higher C-rates with the here developed systems. In addition, lithium salts must be added to the ionic liquids, which were not needed in the here described system. Despite cycling at an elevated C-rate, higher capacity was achieved over a higher number of cycles compared to the literature. The use of polyionic liquids in combination with the electrolyte solvents additionally achieves an increased safety of the cells in comparison to commercial grade electrolytes, which use only carbonate- or ether-based solvents. The obtained electrochemical data and the optical analysis of the cell also showed that hardly any free poly(sulfid)es were found in the electrolyte solution and thus the "poly(sulfid)e-shuttle" could be successfully suppressed. The synthesized polyionic dendrimer compounds thus showed high thermal and electrochemical stability.



**Figure 2:** Overview of the individual sections of the thesis; synthesis, purification and characterization and electrochemical measurements with optimization.

In summary, novel first-generation polyionic dendritic compounds have been synthesized, purified, and fully characterized. It has been shown that the developed electrolyte systems could be successfully charged and discharged in a lithium-sulfur-cell and thus be used as possible electrolyte materials for lithium-sulfur-batteries. Furthermore, the present systems can be used as electrolytes without the addition of conductive salts.



## 1 Einleitung

Ohne die Möglichkeit der Energiespeicherung wären Erfolgsgeschichten wie Mobiltelefone, Laptops und Tablets nicht möglich. Diese technischen Entwicklungen sind aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken. Neben diversen Möglichkeiten Energie zu speichern, zeigt nur die wieder aufladbare Batterie die Eigenschaft des Entladens und Ladens. Dabei ist die Beschreibung „Speicher für elektrische Energie“ so nicht ganz richtig, denn es handelt sich bei Batterien um elektrochemische Energiewandler.<sup>[4-5]</sup>

Die ersten Berichte über Batterien gehen zurück in das Jahr 1800 als *A. Volta* seine Volta'schen Säulen vorstellte. Die Batterietechnologie hat somit eine Entwicklungsphase von nun mehr als 200 Jahren. Speichertechnologien sind in den letzten Jahren wieder stark in den Fokus getreten, nicht zuletzt durch den Beschluss Deutschlands bis 2022 aus der Nutzung der Atomenergie auszusteigen. Große Mengen erneuerbarer Energien benötigen gleichzeitig eine ausreichende Möglichkeit der Zwischenspeicherung.<sup>[4]</sup>

Essentiell ist hierbei jedoch auch die Betrachtung der Ökologie und der Ökonomie. Steigende Ölpreise<sup>[6]</sup>, die Verfügbarkeit der Rohstoffe<sup>[6]</sup> und einer der wichtigsten Faktoren, die Umweltbelastung durch Abgase, lassen den Stellenwert von Akkumulatoren zu größter Bedeutung und einem zukunftsweisenden Faktor, auch im Bereich der Elektromobilität werden. Elektrochemische Speichersysteme stellen somit die Grundlage für die Speicherung erneuerbarer Energien und auch für die Entwicklung der Elektromobilität dar. Positiv beeinflusst werden auch die Lebensqualität und die Gesundheit der Menschen, sowie der Fortschritt in Richtung Umweltschutz. Batterien werden auch in Zukunft immer größere Bedeutung gewinnen. Die Herausforderungen und Ziele sind hoch. Es gilt eine hohe Zyklenstabilität, vollständige Wartungsfreiheit und eine bestimmte Sicherheit der Systeme zu gewährleisten.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Übersicht Batterien

Gegliedert werden Batteriesysteme im Allgemeinen in primäre und sekundäre Systeme. Primäre Systeme sind hierbei nur bedingt oder nicht wieder aufladbar, wohingegen es sich bei den sekundären Systemen um wieder aufladbare Systeme, um sogenannte Akkumulatoren handelt. Beispiele für primäre und sekundäre Zellen werden im Folgenden aufgeführt:

1. **Primäre Zellen:** Zellen mit Zink als Anode, wie das Leclanché-Element von 1866, Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Zellen, sowie Zellen mit Lithium als Anode und Lithium-Metall-Polymer-Batterien.<sup>[4, 7]</sup>
2. **Sekundäre Zellen:** Bleiakkumulatoren, Nickel-Cadmium- und Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren, Natrium-Schwefel- und Natrium-Nickelchlorid-Batterien, Redox-Flow-Batterien, Doppelschichtkondensatoren und Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[4, 8]</sup>



**Abbildung 3:** Abbildung von Primärzellen wie handelsübliche Batterien (links) und Sekundärzellen wie bspw. Akkus in Mobiltelefonen (rechts).<sup>[6, 9]</sup>

In Betrachtung sekundärer Systeme dürften Lithium-Ionen-Batterien durch die Verwendung in Mobiltelefonen, Tablets und in der Elektromobilität zu den heute bekanntesten Batterietypen zählen. In den letzten Jahren sind sie noch stärker in den Fokus der Öffentlichkeit getreten, da durch die Elektrifizierung von Automobilen eine emissionsfreie Mobilität ermöglicht werden soll.

## 2.2 Lithium-Ionen-Batterien

Die ersten Lithium-Ionen-Batterien sind seit 1962 bekannt. Hierbei handelte es sich zunächst um Primärbatterien. Die erste wieder aufladbare Lithium-Ionen-Batterie wurde von SONY entwickelt und 1991 auf den Markt gebracht. Es handelte sich um eine Kohlenstoff/Lithium-Kobaltdioxid Batterie. Die Weiterentwicklung dieser Systeme wurde in den folgenden Jahren hauptsächlich in Japan und Südkorea fortgeführt.<sup>[4, 10]</sup>

### 2.2.1 Wichtige elektrochemische Kenngrößen und Einheiten

Zunächst sollen einige wichtige Kenngrößen in der Batterietechnik erläutert werden, welche für die Charakterisierung einer Batterie von essentieller Bedeutung sind.<sup>[4, 11-12]</sup>

- **Kapazität in [Ah]:** Beschreibt die Menge an elektrischer Ladung, die von einer Leistungsquelle bei spezifischen Entladebedingungen geliefert wird. Die Kapazität wird auch als Ladungsträgereinheit einer Zelle beschrieben.
- **Energie in [Wh]:** Berechnet sich aus dem Produkt der Kapazität und der mittleren Entladespannung. Die spezifische Energie wird hingegen in [Wh/kg] angegeben und bezieht sich auf die Gesamtmasse der Zelle. Die Energiedichte wird in [Wh/l] angegeben und bezieht sich auf das Volumen.
- **Leistung in [W]:** Berechnet sich aus dem Produkt der Spannung und des Stroms (bspw. während der Entladung).
- **Wirkungsgrad:** Dieser liegt bei Lithium-Ionen-Batterien mit über 95% in der Regel sehr hoch. Der Wirkungsgrad beschreibt die Energie, welche bei dem Entladungsprozess frei wird, dividiert durch die Energie, welche während des Ladungsprozesses eingespeichert wird.
- **C-Rate:** Beschreibt den Entlade- bzw. Ladestrom normiert auf die Nennkapazität. Dargestellt wird die benötigte Zeit, um eine elektrochemische Zelle ausgehend von der theoretischen Kapazität zu laden und zu entladen. Angegeben wird der reziproke Wert in Stunden. Bei einer C-Rate von C/10 wird die Zelle in 10 Stunden geladen, bei einer C-Rate von 1 C in einer Stunde.

Erwähnt sein soll an dieser Stelle zusätzlich, dass sich die Bezeichnungen Anode und Kathode auf den Entladeprozess beziehen und es sich bei der Anode um Graphit handelt und bei der Kathode um Lithiummetalloxid-Verbindungen. Beim Ladeprozess würden sich die Bezeichnungen umkehren.

## 2.2.2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien

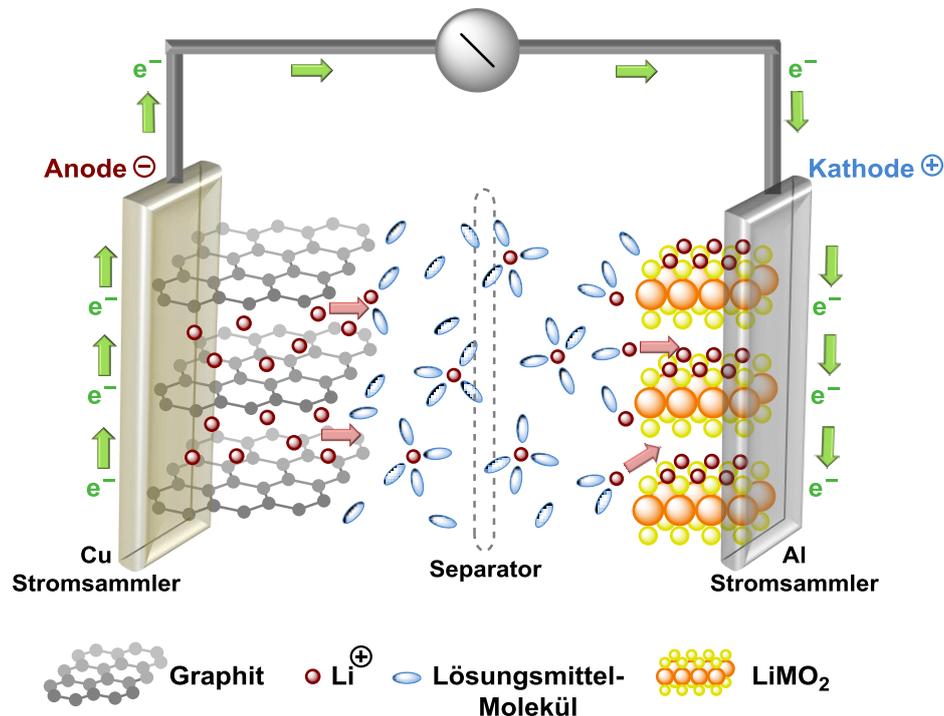
Die Vorteile von Lithium-Ionen-Batterien sind unter anderem:

- eine große spezifische Leistung und Energie
- ein hoher Wirkungsgrad beim Laden und Entladen
- eine geringe Selbstentladung

Eine wieder aufladbare Lithium-Ionen-Batterie besteht im Wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen:

- den Elektroden (Anode und Kathode)
- dem Elektrolyt (ionenleitfähig und mit Lithium basiertem Leitsalz)
- Separator (verhindert den Kontakt zwischen den Elektroden)

Vereinfacht ausgedrückt wandern in Lithium-Ionen-Batterien während des Prozesses des Entladens und Ladens Lithium-Ionen zwischen den Elektroden, wobei die Ionen in die jeweiligen Aktivmaterialien eingebaut werden.<sup>[4]</sup> Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau und die Funktionsweise von Lithium-Ionen-Zellen.



**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien (Darstellung in Anlehnung an die Literatur).<sup>[4]</sup>

Die Aktivmaterialien der Anode bestehen meistens aus Graphit oder amorphen Kohlenstoffverbindungen, wohingegen die Aktivmaterialien der Kathode aus Übergangsmetalloxiden ( $\text{LiMO}_2$ ) bestehen. Der dargestellte elektrochemische Prozess

beschreibt die Entladung. Hierbei findet zunächst eine Lithium-Ionen-Deinterkalation (Auslagerung) aus der Graphit-Struktur der Anoden-Seite statt. Zur gleichen Zeit findet auf Seiten der Kathode eine Interkalation (Einlagerung) der Lithium-Ionen in die Metalloxid Struktur statt. Während des beschriebenen Prozesses der Entladung fließen die Elektronen von der Anode über eine äußere elektrische Verbindung zur Kathode. Wird die Zelle anschließend wieder geladen, so kehrt sich der beschriebene Prozess um. Die Lithium-Ionen wandern von der positiv geladenen Elektrode (Kathode) durch den Elektrolyten und Separator zur negativen Elektrode (Anode). Für die Anwendung zum Beispiel bei Batterien in Elektrofahrzeugen werden mehrere Batteriezellen parallel verschaltet.<sup>[4, 13]</sup> Eines der bekanntesten Beispiele sind hierfür die verwendeten Lithium-Ionen-Batterien der Tesla-Modelle. Der Akku in einem Tesla-Fahrzeug mit einer Kapazität von 85 kWh besteht aus ca. 7000 Einzelzellen.<sup>[6]</sup>

Der Ladevorgang wird in der Regel CC-CV (constant current - constant voltage) durchgeführt. Die Batterie wird mit einem konstanten Strom bis zu einer maximalen Spannungsgrenze geladen. Die Spannungsgrenze hängt hierbei von den eingesetzten Aktivmaterialien ab. Anschließend wird mit konstanter Spannung bei abnehmendem Strom geladen. Beendet wird dieser Ladeschritt entweder durch das Erreichen einer Stromgrenze oder nach einer definierten Zeitdauer. Werden die maximalen Spannungsgrenzen überschritten, so können Zerfallsreaktionen die Folge sein, welche zu Sicherheitsrisiken führen.<sup>[4]</sup>

### 2.2.3 Aktivmaterialien der Elektroden und Elektrolyte von Lithium-Ionen-Batterien

Die nachfolgenden Tabellen sollen eine zusammenfassende Übersicht über verwendete Aktivmaterialien für die Elektroden sowie einen Überblick der verwendeten Lösemittel und Leitsalze des Elektrolyten geben.<sup>[4]</sup> Tabelle 1 beschreibt die wichtigsten Vertreter verwendeter Materialien von Kathoden in Lithium-Ionen-Batterien. Aufgeführt sind auch wichtige Werte wie die spezifische Kapazität, die Arbeitsspannung und die Energiedichte.

**Tabelle 1:** Kathodenmaterialien, Arbeitsspannung, Energiedichte und Kapazität für Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[4]</sup>

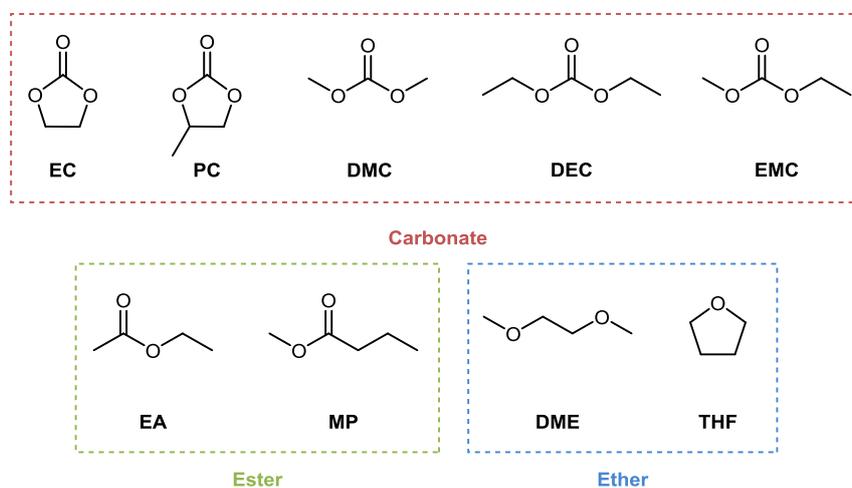
Verbindung	Strukturformel	Kapazität [Ah/kg]	Spannung [V]	Energiedichte [Wh/kg]
Kobaltoxid (LCO)	$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$	160	3.9	624
Manganoxid (LMO)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	100	4.1	410
Nickel-Mangan-Kobaltoxid (NMC)	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	160	3.7	592
Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (NCA)	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	200	3.7	740
Eisenphosphat (LFP)	$\text{LiFePO}_4$	160	3.4	544

Tabelle 2 zeigt die wichtigsten Aktivmaterialien für die Anode in Lithium-Ionen-Batterien. Aufgeführt wurden hierbei wichtige Aspekte wie die Energie, Leistung, Lebensdauer und die sicherheitstechnische Aspekte der Materialien im Vergleich.

**Tabelle 2:** Übersicht über die wichtigsten Aktivmaterialien für Anoden.<sup>[4]</sup>

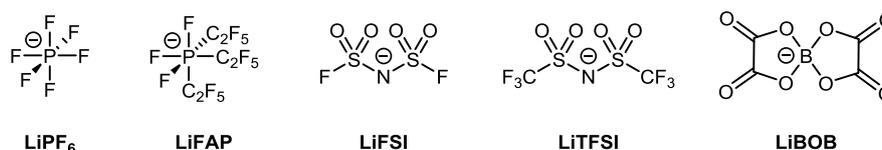
Material	Energie	Leistung	Lebensdauer	Sicherheit
Synthetischer Graphit	++	+	+	+
Naturgraphit	++	+	0	0
Amorpher Kohlenstoff	0	++	++	++
Lithiumtitanat (LTO)	--	+++	+++	++++
C/Si- oder C/Sn-Komposit	+++	+	-	0
Siliziumlegierungen	++++	+	--	-
Lithium	++++	-	-	--

Neben den Elektroden stellt der Elektrolyt eines der wichtigsten Bestandteile einer Lithium-Ionen-Batterie dar. Es handelt sich um hochreine Multikomponentensysteme mit spezifischen Anforderungen um eine hohe Lebensdauer und Sicherheit zu gewährleisten. Das Anforderungsprofil beinhaltet ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich (- 40 °C bis 80 °C) und eine Zyklenstabilität über mehrere tausend Zyklen. Ebenfalls wichtig sind eine chemische und elektrochemische Kompatibilität mit den Elektroden und verwendeten Materialien. Die gängigsten Elektrolytlösemittel sind in Abbildung 5 dargestellt. Es handelt sich hierbei um Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Ethylacetat (EA), Methylbutyrat (MP), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF). Die Verbindungen können in Carbonate, Ester und Ether eingeteilt werden.<sup>[4]</sup>



**Abbildung 5:** Strukturen der gängigsten Elektrolytlösemittel für Lithium-Ionen-Batterien.

Um den Lithium-Ionen-Transport im Elektrolyten zwischen den Elektroden zu gewährleisten, wird ein Lithiumsalz dem Elektrolyten zugesetzt. Dieses sollte eine möglichst gute Löslichkeit, eine vollständige Dissoziation in aprotischen Lösemitteln, eine hohe elektrochemische und eine hohe chemische Stabilität gegenüber dem Elektrolytlösemittel aufweisen. Abbildung 6 zeigt einige Strukturen der Anionen der Lithiumsalze, die bereits als Leitsalz in Lithium-Ionen-Batterien verwendet wurden. Es handelt sich hierbei um Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ), Lithium [tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat] ( $\text{LiFAP}$ ), Lithium bis(fluorsulfonyl)imid ( $\text{LiFSI}$ ), Lithium bis(trifluoromethyl)sulfonylimid ( $\text{LiTFSI}$ ), Lithium bis(oxolato)borat ( $\text{LiBOB}$ ).<sup>[4]</sup>



**Abbildung 6:** Strukturen der Anionen der Lithiumleitsalze verwendet in Lithium-Ionen-Batterien.

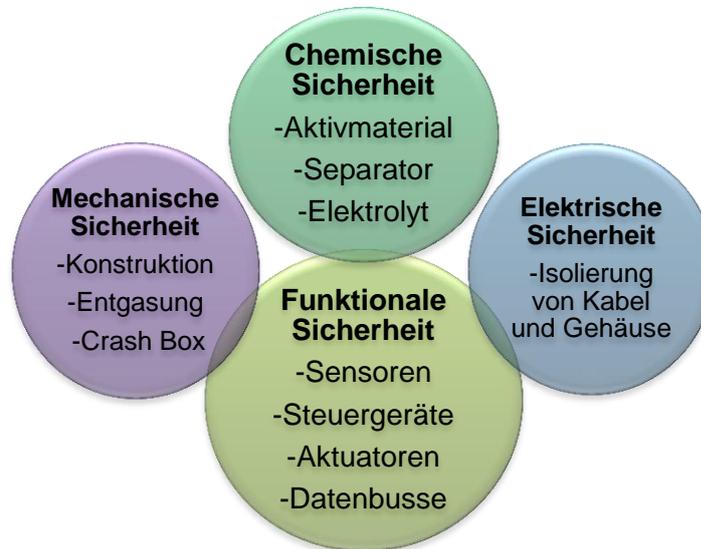
Eine weitere Möglichkeit stellen Gel- und Polymerelektrolyte dar. Polymerelektrolyte übernehmen hierbei gleichzeitig die Funktion des Elektrolyten und des Separators. Die bekanntesten Elektrolyte dieser Art basieren auf Poly(ethylenoxid) (PEO) wobei die Lithiumquelle als Salz, bspw.  $\text{LiFSI}$  oder  $\text{LiTFSI}$ , zum Polymer zugegeben wird. Die Lithium-Ionen werden in PEO-Polymer-Elektrolyten über die Ether-Brücken des Polymergerüsts koordiniert. Gel-Polymer-Elektrolyte sind von den klassischen Polymerelektrolyten zu unterscheiden. Es erfolgt der Zusatz von Lösemittel-Additiven, wodurch eine geringere Betriebstemperatur ermöglicht wird.<sup>[4, 14]</sup> Tabelle 3 zeigt einen Überblick verschiedener Polymere, welche als Polymer-Elektrolyten eingesetzt wurden.<sup>[14]</sup>

**Tabelle 3:** Polymere als Basis für Polymerelektrolyten und die entsprechenden Wiederholungseinheiten.

Polymer Basis	Wiederholungseinheit
Poly(ethylenoxid)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$
Poly(propylenoxid)	$-(\text{CH}(-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-$
Poly(bis(methoxyethoxyoxid)-phosphazen)	$-\text{[N=P}(-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3)_2]_n-$
Poly(dimethylsiloxan)	$-\text{[SiO}(-\text{CH}_3)_2]_n-$
Poly(acrylnitril)	$-(\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CN}))_n-$
Poly(methylmethacrylat)	$-(\text{CH}_2\text{C}(-\text{CH}_3)(-\text{COOCH}_3))_n-$
Poly(vinylchlorid)	$-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n-$
Poly(vinylidenfluorid)	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$

## 2.2.4 Sicherheit und Lebensdauer von Lithium-Ionen-Batterien

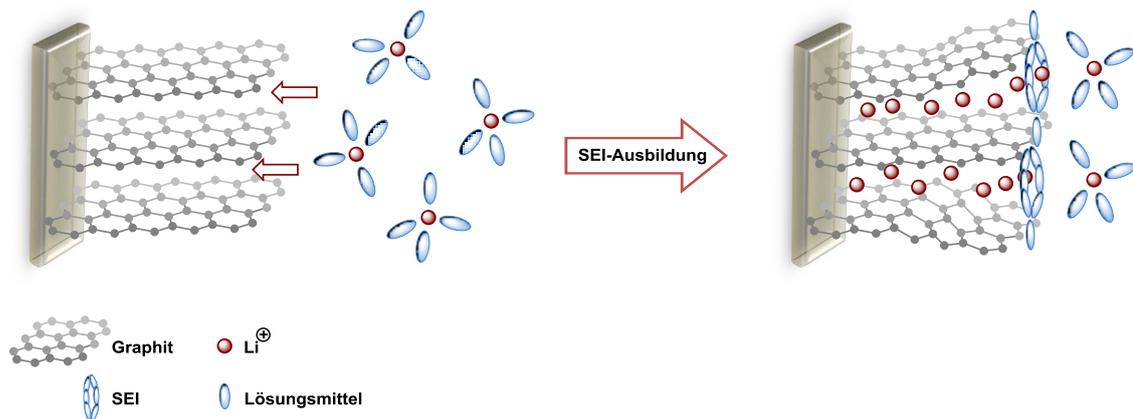
Um eine hohe Produktsicherheit zu gewährleisten, müssen mehrere Faktoren in Betracht gezogen werden. Abbildung 7 zeigt eine grobe Übersicht der wichtigsten Faktoren.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der wichtigsten Faktoren, welche für eine hohe Produktsicherheit von Batterien (bspw. im Automotiv-Bereich) notwendig sind.<sup>[4, 15]</sup>

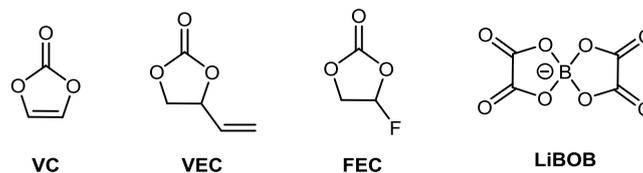
Anhand der Darstellung wird ersichtlich, dass neben der mechanischen, elektrischen und funktionalen Sicherheit, auch die chemische Sicherheit von essentieller Bedeutung ist. Nur das Zusammenspiel dieser Faktoren kann eine sichere Batterie gewährleisten. Bei der chemischen Sicherheit sind das Aktivmaterial der Kathode und Anode, die Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften von Elektrolyten und die Materialeigenschaften der Separatoren wichtig.

Auch die Lebensdauer einer Batterie hängt von verschiedenen Faktoren ab. Wichtig sind hierbei die verwendeten Materialien wie die Elektroden und der Elektrolyt. Während des elektrochemischen Prozesses wird beispielsweise auf der graphitischen Anode eine beständige SEI-Schicht („Solid Electrolyte Interface“) aufgebaut (Abbildung 8).<sup>[4, 16]</sup> Diese wird durch Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten mit anschließender Ausbildung einer Passivierungsschicht ermöglicht. Sobald sämtliche verfügbare Fläche auf der Anode mit Zersetzungsprodukten benetzt ist, findet auch keine weitere Zersetzung des Elektrolyten statt. Die Schichtdicke liegt hierbei bei ca. 4.5 nm.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Ausbildung der SEI (Darstellung in Anlehnung an die Literatur).<sup>[4]</sup>

Die SEI soll somit das Aktivmaterial vor dem direkten Kontakt mit dem Elektrolyten schützen und eine Teilzersetzung des Elektrolyten verhindern. Ethylencarbonat (EC) stellt hierbei eine essentielle Komponente für die Ausbildung dar. Die SEI fungiert als ionischer Leiter und gleichzeitig als ein elektronischer Isolator und wird beim ersten Laden ausgebildet.<sup>[13, 16]</sup> Bekannt ist, dass alle Carbonat-Lösemittel, welche in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden, eine SEI ausbilden. Die Zusammensetzung und Qualität der SEI ist jedoch stark vom Lösemittel abhängig. Zusätzlich können SEI bildende Additive zugefügt werden, wie Vinylencarbonat (VC), Vinylethylencarbonat (VEC), Fluorethylencarbonat (FEC) und das bereits erwähnte Lithium bis(oxolato)borat (LiBOB) (Abbildung 9).<sup>[4]</sup>



**Abbildung 9:** Strukturen von SEI-bildenden Additiven.

Während des Alterungsprozesses der Batterie bilden sich weitere Schichten auf der SEI aus, was zu einer Abnahme der Kapazität und zum Anstieg des ohmschen Widerstands führt. Die Lebensdauer und die Alterung von Lithium-Ionen-Batterien steht in Abhängigkeit zu den eingesetzten Materialien, der Elektrolytzusammensetzung, den Betriebsbedingungen und dem Herstellungsprozess.<sup>[4]</sup>

Seit der Markteinführung 1991 durch Sony wurde die Technik der Lithium-Ionen-Batterien stetig weiterentwickelt und verbessert. Hierbei wurden sowohl Elektrodenmaterialien, wie auch die Elektrolyte, aber auch der Zellbau verbessert. Die Energiedichte konnte sogar verdoppelt werden. Forschung und Entwicklung stoßen jedoch immer mehr an ihre Grenzen.

Eine vielversprechende alternative Zukunftstechnologie sind Systeme auf Basis von Lithium/Schwefel-Materialien. Wird die spezifische Energiedichte dieser Systeme betrachtet, so wird deren Vorteil deutlich. Kommerzielle C/LiCoO<sub>2</sub> Zellen besitzen eine praktische spezifische Energiedichte zwischen ~140 - 200 Wh/kg und eine theoretische Energiedichte von ~385 Wh/kg. Lithium-Schwefel-Batterien (Li/S<sub>8</sub>) hingegen eine spezifische Energiedichte von bis zu 350 Wh/kg und eine theoretische Energiedichte von ~2600 Wh/kg. Zusätzlich kann bei den alternativen Systemen auf die schweren Übergangsmetallverbindungen auf der Kathodenseite durch den Einsatz der leichten Elemente wie Schwefel verzichtet werden. Der Anreiz liegt hierbei auch in kostengünstigeren Materialien, die gut verfügbar sind. Im Folgenden sollen die Vorteile und die Chemie von Lithium-Schwefel-Batterien genauer beleuchtet werden.<sup>[4]</sup>

### 2.3 Lithium-Schwefel-Batterien

Lithium-Schwefel-Batterien verfügen über eine hohe theoretische Energiedichte bei gleichzeitig guter Kosteneffizienz. Elementarer Schwefel ist reichlich verfügbar und kostengünstig und dadurch ideal um als Kathodenmaterial eingesetzt zu werden. Die theoretische Kapazität von Schwefel liegt bei ~1675 Ah/kg<sup>[18]</sup> und ist somit um das 10 fache höher als bei konventionell verwendeten Übergangsmetalloxid-Kathoden in Lithium-Ionen-Batterien. Die meist verwendeten Lithiumanoden besitzen eine theoretische Kapazität von 3860 Ah/kg. Eine hohe spezifische Energie ist für Lithium-Schwefel-Zellen möglich.<sup>[1, 19-25]</sup> Trotz einer vollkommen unterschiedlichen Zellchemie im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien, bieten Lithium-Schwefel-Batterien attraktive Eigenschaften für die nächste Generation an wieder aufladbaren Lithium-Batterien.<sup>[25]</sup>

Nicht hinreichend bekannt ist, dass Lithium-Schwefel-Batterien bereits in den 1960er Jahren von *D. Herbert* patentiert und als vielversprechendes tragbares Elektronikgerät gehandelt wurden.<sup>[26]</sup> Die Forschung im Bereich Lithium-Schwefel-Batterien geriet jedoch in den 1990er Jahren in Vergessenheit, durch den Vormarsch der Lithium-Ionen-Batterien (LIB).<sup>[19, 25-30]</sup> LIBs zeigten zu dieser Zeit eine stabilere Elektrochemie und höhere Lebensdauern. Einen erneuten Aufschwung erhielt die Batterieforschung im Bereich Lithium-Schwefel nach dem Jahr 2000, als die Nachfrage nach Batteriesystemen mit hohen Energiedichten in den Fokus trat (Transport- und Automobilbereich, sowie stationäre Energiespeicherung).<sup>[20, 25, 30-31]</sup> Die theoretische Energiedichte von kommerziellen LIBs (LiCoO<sub>2</sub>/C-Batterien) liegt, wie bereits unter 2.2.4 beschrieben, bei ~385 Wh/kg. Die theoretische Energiedichte von Lithium-Schwefel-Batterien ist mit einem Wert von ~2600 Wh/kg fünfmal höher.<sup>[19-23, 25, 32]</sup> Hierbei könnte durch Lithium-Schwefel-Batterien eine Fahrstrecke von rund 500 km erreicht werden,

was einer praktische Energiedichte von 400 - 600 Wh/kg entspricht und somit dem zwei bis dreifachen Wert von LIBs.<sup>[19-20, 25]</sup>

Es gibt jedoch weitere positive Aspekte neben der hohen Energiedichte und den geringeren Kosten. So ist Schwefel in der Natur reichlich verfügbar und ist ungiftig. Dies führt zu einer hohen Energieökonomie bei gleichzeitiger Umweltfreundlichkeit und guter Verfügbarkeit. Neben dem Bereich der Batterien stellen Lithium-Schwefel-Systeme auch attraktive Einsatzmöglichkeiten im Bereich der stationären Energiespeicherung von erneuerbaren Energien (Sonnen- oder Windenergie) dar. Die Umsetzung dieser Systeme erfordert jedoch eine lange Zyklenlebensdauer und hohe Systemeffizienzen.<sup>[19, 25, 31, 33]</sup> Verbesserte Zyklenstabilitäten wurden jedoch erst im Jahr 2009 durch *Nazar et al.* beschrieben.<sup>[21, 25]</sup>

Die Faktoren welche noch optimiert werden müssen, sollen an dieser Stelle nicht außer Acht gelassen werden. Hierzu zählt unter anderem die Löslichkeit entstandener Zwischenprodukte, die Lithium-Poly(sulfid)e ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ), in den verwendeten Elektrolyten. Auch der isolierende Charakter von Schwefel ist problematisch. Wichtig ist somit die Optimierung der Kathodenmaterialien, um die geringe elektrische Leitfähigkeit und die geringe Leistung/Kapazität von Schwefel zu verbessern. Im Hinblick auf Elektrolyte sollen hohe Energiedichten und eine lange Lebensdauer erreicht werden.<sup>[1]</sup>

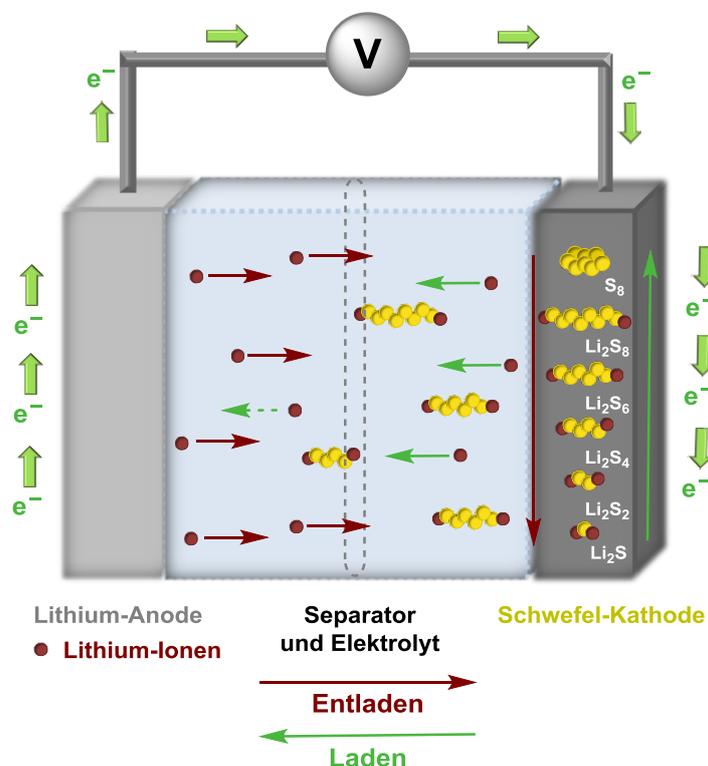
Auf dem Gebiet der Lithium-Schwefel-Batterien wurden mit den Jahren weitere Forschung und viele Bemühungen unternommen. Im folgenden Kapitel sollen daher die wichtigsten Komponenten und chemischen Eigenschaften sowie die bestehenden Herausforderungen und die Problematik dieser Systeme aufgezeigt werden. Das Ziel und die Aufgabenstellung der hier verfassten Arbeit soll hierdurch untermauert werden.

### **2.3.1 Elektrochemie und Herausforderungen der Lithium-Schwefel-Batterie**

Um den Unterschied in der Zellchemie von Lithium-Schwefel-Batterien und kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterien aufzuzeigen, soll im Folgenden zunächst näher auf die Elektrochemie von Lithium-Schwefel-Batterien eingegangen werden.

Die wichtigsten Teile der Lithium-Schwefel-Batterien sind die Lithiumanode, die Schwefelkathode und der Elektrolyt. Zwischen den Elektroden liegt auch bei diesen Zellen ein Separator, um einen Kurzschluss der Zelle zu verhindern (Abbildung 10). Lithium-Schwefel-Batterien liegen im geladenen Zustand vor. Beim Entladen reagiert Schwefel mit Lithium in einem zwei-Elektronen Reduktionsprozess, wobei Lithium-Poly(sulfid)e unterschiedlicher Kettenlänge ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $x = 1 - 8$ ) gebildet werden.

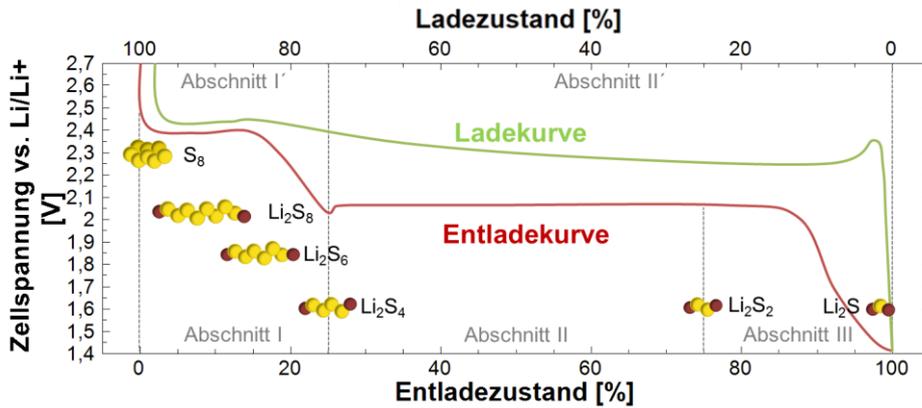
Das Endprodukt der Entladung ist Lithiumsulfid ( $\text{Li}_2\text{S}$ ), welches in den meisten organischen Lösemitteln nicht mehr löslich ist. Die Intermediate zwischen  $x = 2 - 8$  weisen eine unterschiedliche Löslichkeit in den Elektrolyten auf. Die langkettigen Lithium-Poly(sulfid)e zeigen hierbei meist eine bessere Löslichkeit in den Elektrolyten (organischen Lösemitteln) als die Kurzkettingen.



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung einer Lithium-Schwefel-Batterie (Darstellung in Anlehnung an die Literatur).<sup>[18, 34-35]</sup>

Wie bereits erwähnt, gibt es jedoch einige Herausforderungen, die die Chemie der Lithium-Schwefel-Batterie mit sich bringt und den bisherigen Einsatz solcher Systeme schwierig machen. Schwefel und die gebildeten Lithium-Poly(sulfid)e ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $x = 1 - 8$ ) weisen niedrige elektronische und ionische Leitfähigkeiten auf. Der interne Widerstand der Batterie ist somit hoch, gleichzeitig wird die Energieeffizienz herabgesetzt. Zusätzlich bildet sich während des Entladeprozesses eine Isolationsschicht ( $\text{Li}_2\text{S}$  und  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) auf den Schwefel-Partikeln aus. Somit ist der Schwefel nicht mehr vollständig für den Reduktionsprozess adressierbar.<sup>[20, 22, 25]</sup>

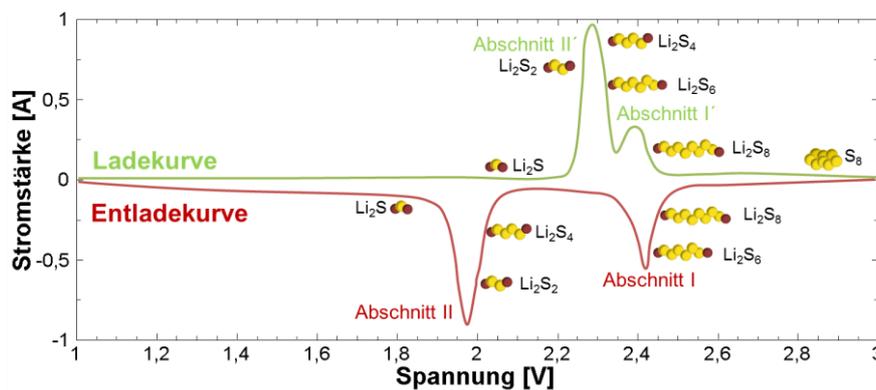
Im Folgenden sollte zunächst die Elektrochemie der Lithium-Schwefel-Batterie anhand von Abbildung 11 genauer erläutert werden. Zu Beginn und unter normalen Bedingungen liegt das Schwefelmolekül als  $\text{S}_8$ -Ring vor. Beim Entladeprozess wird der  $\text{S}_8$ -Ring geöffnet und durch Lithium reduziert.<sup>[25, 36-43]</sup>



**Abbildung 11:** Elektrochemische Prozesse einer Lithium-Schwefel-Batterie; Entlade- und Ladeprozess (Darstellung in Anlehnung an die Literatur).<sup>[4, 25]</sup>

Abschnitt I in Abbildung 11 zeigt die Umwandlung von  $S_8$  zu  $Li_2S_4$  mit einem kleinen Plateau bei  $\sim 2.35$  V bis zu einem Wert von 2.0 V. Abschnitt II beschreibt die Reduktion von  $Li_2S_4$  zu  $Li_2S_2$  durch ein Plateau bei  $\sim 2.0$  V. Abschnitt III zeigt letztlich die Reduktion von  $Li_2S_2$  zu  $Li_2S$ .<sup>[20, 22, 25, 37-38, 41-43]</sup> Der Ladeprozess wurde ebenfalls in Abbildung 11 dargestellt. Abschnitt II' beschreibt die Oxidation von  $Li_2S$  zu zunächst unterschiedlich niedermolekularen Poly(sulfid)en und die anschließende Oxidation zu hochmolekularen Lithium-Poly(sulfid)en. In Abschnitt I' erfolgt schließlich die Oxidation zum zyklischen  $S_8$ -Ring.

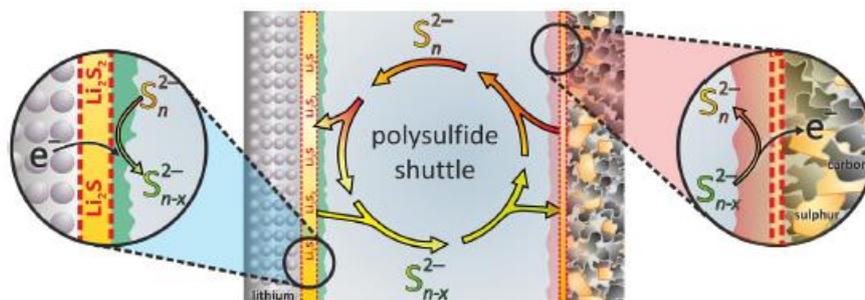
Der beschriebene Redoxprozess wurde zusätzlich durch ein Zyklovoltammogramm in Abbildung 12 aufgezeigt. Für das Entladen und Laden werden jeweils zwei Redoxpeaks erhalten. Diese können den Plateaus der Entlade-Lade-Profile in Abbildung 11 zugeordnet werden. Der Abschnitt III wird aufgrund der kleinen Spannungsdifferenz zwischen den Abschnitten II und III jedoch nicht im Zyklovoltammogramm ersichtlich.<sup>[25, 42]</sup>



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung eines Zyklovoltammogramms einer Lithium-Schwefel-Batterie (Darstellung in Anlehnung an die Literatur).<sup>[25]</sup>

Die Bildung der Lithium-Poly(sulfid)e ist jedoch nachteilig in Hinblick darauf, dass vorwiegend längerkettige Poly(sulfid)e ( $Li_2S_4$  bis  $Li_2S_8$ ) gut in organischen Lösemitteln löslich sind und somit auch mit dem Elektrolyten reagieren können. Dies kann zu einem irreversiblen

Kapazitätsverlust und Verlust an Aktivmaterial der Kathode führen.<sup>[20, 22-23, 25, 42-44]</sup> Auch der sogenannte „Shuttle-Effekt“ der Lithium-Poly(sulfid)e ist problematisch. Die löslichen Poly(sulfid)e können hierbei durch den Elektrolyten zur Lithium-Anode wandern. Die Folge ist die Ausbildung einer isolierenden, elektrochemisch inaktiven Schicht, bestehend aus  $\text{Li}_2\text{S}_2$  und  $\text{Li}_2\text{S}$  (Abbildung 13). Auch hierdurch kann die Entladungsrate und somit die Batterieleistung vermindert werden. Folge des „Poly(sulfid)-Shuttles“ ist somit eine geringe Coulomb-Effizienz und ein schneller Kapazitätsverlust.<sup>[1, 20, 22-23, 25, 40, 45-47]</sup>

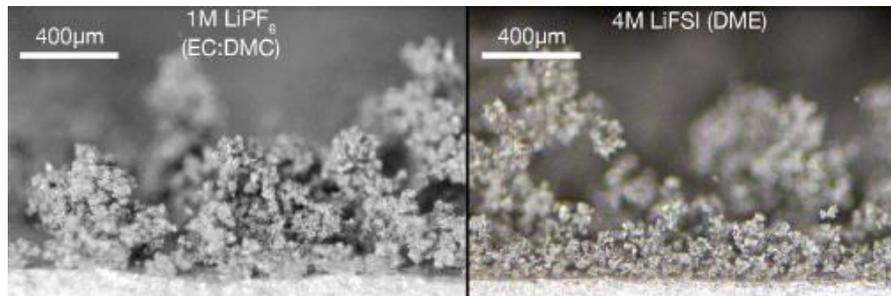


**Abbildung 13:** Schematische Darstellung des „Poly(sulfid)-Shuttle“ in einer Lithium-Schwefel-Batterie mit Flüssigelektrolyt.<sup>[48]</sup>

Wird nun die Schwefel-Kathode und die Lithium-Anode betrachtet, so bestehen auch hier noch einige Herausforderungen, die der Verbesserung bedürfen. Die Problematik hierbei soll jedoch nur kurz geschildert werden, da auf die Schwefel-Kathoden und Lithium-Anoden in folgenden Abschnitten explizit eingegangen wird. Die Schwefel-Kathode unterliegt einer drastischen Volumenänderung bei der Aufnahme von Lithium. Die Ausdehnung beträgt hierbei 79 % und ist auf die unterschiedlichen Stoffdichten von  $\alpha\text{-S}_8$  ( $2.07 \text{ g/cm}^3$ ) und  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $1.66 \text{ g/cm}^3$ ) zurückzuführen. Diese Volumenänderung kann zu sicherheitsrelevanten Problemen für den praktischen Einsatz von Lithium-Schwefel-Batterien führen.<sup>[25, 37, 49-50]</sup>

Auch die Verwendung von metallischen Lithium-Anoden zeigt eine sicherheitsrelevante Problematik auf. Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, können auch bei Lithium-Schwefel-Batterien sogenannte SEI-Schichten („Solid Electrolyte Interphase“) durch die Reaktion des Elektrolyten mit der Lithium-Oberfläche ausgebildet werden. Die Folge ist ein irreversibler Kapazitätsschwund mit gleichzeitig niedriger Ausscheidungseffizienz des Lithiums beim Ladevorgang. Die Ausbildung von Lithium-Dendriten stellt ein weiteres Sicherheitsproblem dar. Es handelt sich hierbei um eine ungleichmäßige Abscheidung von Lithium auf der Lithium-Anode. Lösliche Lithium-Poly(sulfid)e unterdrücken die Ausbildung von Lithium-Dendriten und wirken diesem Effekt somit positiv entgegen. Je geringer somit die Löslichkeit der Poly(sulfid)e, desto höher die Ausbildungsrate von Lithium-Dendriten.<sup>[13, 25, 40, 46, 51-54]</sup> Da es sich bei Lithium-Dendriten um kleinste Partikel von Lithium handelt, welche verzweigt aufgebaut sind, besteht eine erhöhte Reaktivität und somit ein höheres Sicherheitsrisiko.

Die Lithium-Dendriten können den Separator durchwachsen und einen Kurzschluss der Elektroden verursachen. Abbildung 14 zeigt mikroskopische Aufnahmen von Lithium-Dendriten.



**Abbildung 14:** Mikroskopische Aufnahme vom Dendriten-Wachstum in unterschiedlichen Elektrolytsystemen; 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (links) und 4 M LiFSI in DME (rechts).<sup>[55]</sup>

Eine weitere wichtige Komponente von Lithium-Schwefel-Batterien stellt der Elektrolyt dar, wobei die Wahl des Elektrolyten einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Batterie hat. Die Arbeitsspannung einer Lithium-Schwefel-Batterie liegt bei ~2.1 V und daher auch innerhalb des elektrochemischen Fensters der meisten Elektrolyten. Die bekanntesten Systeme sind Ether- oder Carbonat-basierte Elektrolyte. Ether-basierte Elektrolyten sind hierbei bekannt für die effektive Vermittlung der elektrochemischen Reaktion zwischen Lithium und Schwefel.<sup>[25, 56]</sup> Auf der anderen Seite weisen Ether-basierte Elektrolyte eine erhöhte Löslichkeit gegenüber Lithium-Poly(sulfid)en auf, was wiederum zu einem starken „Shuttle-Effekt“ führt. Die Ladekapazität liegt viel höher als die Entladekapazität bei diesen Elektrolyten.<sup>[25, 46, 53]</sup> Carbonat-basierte Elektrolyte hingegen können mit den Poly(sulfid)en (Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, x = 4 - 8) reagieren und somit in einer unvollständigen Reduktion des Schwefels resultieren.<sup>[25, 44]</sup> Weitere mögliche Elektrolyten stellen Festkörperelektrolyten oder ionische Flüssigkeiten dar. Hier ist jedoch zu beachten, dass eine verminderte Diffusion der Lithium-Ionen aufgrund der Viskosität bzw. Festkörpereigenschaften auftreten kann.<sup>[1, 25, 57-58]</sup>

In den folgenden Abschnitten soll genauer auf die erwähnten Komponenten Kathode, Anode und Elektrolyt von Lithium-Schwefel-Batterien eingegangen werden, um den Ansatzpunkt der hier verfassten Arbeit aufzuzeigen.

### 2.3.2 Die Schwefelkathode

Die Schwefelkathode verleiht der Lithium-Schwefel-Batterie eine hohe Energiedichte. Der Schwefel kann jedoch aufgrund des schlechten elektrochemischen Verhaltens nicht direkt als Kathodenmaterial eingesetzt werden. Der elektrische Kontakt kann jedoch durch die Zugabe eines elektronisch stark leitfähigen Substrats, wie Kohlenstoff, verbessert werden. Der Einsatz von porösen Substraten soll hierbei den Schwefel auf der Kathodenseite halten.

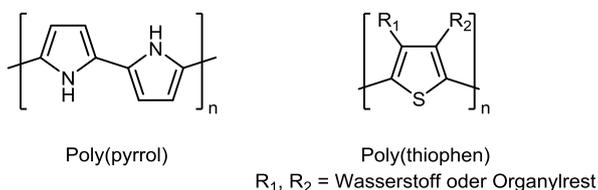
Die während des elektrochemischen Prozesses gebildeten Poly(sulfid)e sollen so absorbiert werden. Um der bereits beschriebenen Problematik der Volumenänderung entgegen zu wirken, werden elastische Substrate mit porösen Strukturen verwendet. Allgemein betrachtet sind Schwefelkathoden aufgrund der variierenden Struktur und Zusammensetzung in zwei Kategorien einzuteilen, nämlich in die Komposit- und die Sulfid-Kathoden.<sup>[20-22, 25, 59]</sup> In der hier verfassten Arbeit wurden jedoch fast ausschließlich Schwefelkomposit-Kathoden verwendet.

### 2.3.2.1 Die Schwefel/Komposit-Kathode

Um eine hohe Zyklenstabilität und eine hohe Leitfähigkeit zu erreichen, wird der Schwefel mit weiteren Materialien kombiniert, um somit ein Kompositmaterial zu erhalten. Zwei Ansätze, um eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit des Schwefels zu erreichen und gleichzeitig das Auflösen der Poly(sulfid)e zu verhindern, stellen die Oberflächenbeschichtung und die Schwefelbeladung dar.<sup>[25]</sup>

#### Oberflächenbeschichtungen

Zur Verwendung kommen verschiedene Materialien, in erster Linie Kohlenstoff. Grund hierfür sind eine hohe Leitfähigkeit, elastische Eigenschaften und eine dichte Struktur. PEG-Schwefel/Graphen-Komposite zeigten hohe spezifische Kapazitäten, jedoch ist der Anteil an inaktiven Komponenten wie PEG, Graphen und Ruß zu hoch. Hohe Schwefelgehalte können nicht erreicht werden. Es wurden Schwefel/Graphen-Komposite entwickelt, bei welchen die Partikel des Schwefels sehr nahe an der Graphenhülle liegen. Ein Schwefelgehalt von 87 Gew.-% konnte erreicht werden, wobei das Kompositmaterial frei von jeglichen Polymerpuffern ist. Hierbei wurde eine Anfangskapazität von 705 Ah/kg, eine gute Zyklierbarkeit des Schwefels und eine Coulomb-Effizienz von 93 % nach 50 Zyklen erreicht.<sup>[25, 59-63]</sup> Auch leitfähige Polymere wie Polypyrrol oder Polythiophen werden als Schwefelbeschichtung eingesetzt (Abbildung 15).



**Abbildung 15:** Struktur von Poly(pyrrol) und Poly(thiophen).

Die positiven Eigenschaften der Polymere liegen hierbei darin, dass der Elektronentransfer erleichtert, die Volumenänderung durch die elastischen Eigenschaften der Polymere ausgeglichen und der Schwefel samt der gebildeten Poly(sulfid)e adsorbiert gehalten wird.<sup>[25,</sup>

64-67]

Auch Oxide wie  $\text{TiO}_2$ -Schichten werden für die Oberflächenbeschichtung von Schwefel verwendet. Die Beschichtung erfolgt hierbei durch eine kontrollierte Hydrolyse auf monodispersen Schwefelnanopartikeln. Lithium-Ionen können die Schicht passieren, Lithium-Poly(sulfid)e werden jedoch nicht herausgelöst. Auch eine Ausdehnung des Schwefels ist möglich. Es wurden hohe Coulomb-Effizienzen von 98.4 % und eine Lebensdauer von über 1000 Zyklen erreicht. Nachteilig ist der hohe Einsatz an Kohlenstoffadditiv, um die Leitfähigkeit zu erhöhen.<sup>[25, 68-69]</sup> Vorteilig an Oberflächenbeschichtungen ist, dass eine Volumenänderung ausgeglichen wird und eine Diffusion von Poly(sulfid)en verhindert werden kann. Nachteilig ist eine schlechte Materialauslastung und eine erschwerte Beschichtung der Materialien.<sup>[25]</sup>

### Schwefelbeladung

Verwendet wurden poröse Substrate für die Einlagerung von Schwefel. Erstmals beschrieben von *Nazar et al.* im Jahr 2009, wurde hierbei Schwefel in geordneten mesoporösen Kohlenstoff (CMK-3) eingelagert (Abbildung 16). Hierbei wurde eine deutlich verbesserte Zyklierbarkeit der Lithium-Schwefel-Zelle erreicht.<sup>[21, 25]</sup>

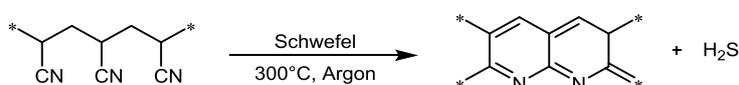


**Abbildung 16:** Mesoporöser Kohlenstoff (CMK-3) mit eingelagertem Schwefel (gelb).<sup>[21]</sup>

Ziel ist es, einen hohen Schwefelgehalt in der Kathode zu erreichen, um so eine möglichst hohe Schwefelspeicherkapazität zu ermöglichen. Das Substratmaterial von Schwefel/Komposit-Materialien trägt nicht zur Gesamtkapazität bei und sollte nur in geringem Anteil eingesetzt werden. Bei diesen Komposit-Materialien wird zwischen Mikroporen (Porendurchmesser  $<2$  nm), Mesoporen (2 - 50 nm) und Makroporen ( $>50$  nm) unterschieden. Makroporöse Substrate sind hierbei jedoch nachteilig, da nur eine geringe Einschränkung der Diffusion löslicher Poly(sulfid)e vorliegt. Hierbei können jedoch hochviskose Elektrolyte eingesetzt werden, um die Beweglichkeit der Lithium-Poly(sulfid)e in Makroporen einzuschränken.<sup>[25, 70]</sup>

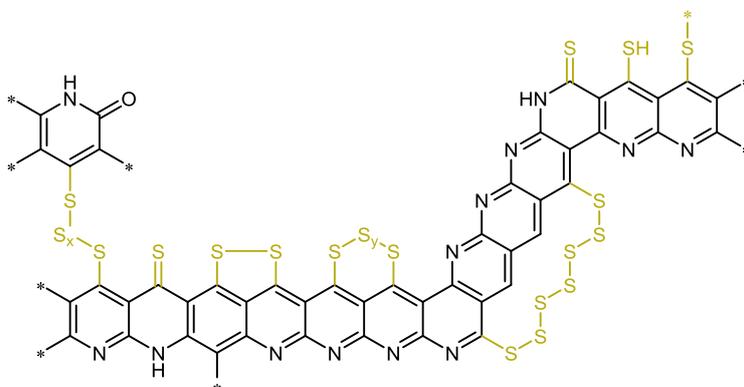
Neben den bereits beschriebenen Konzepten der Oberflächenbeschichtung und der Schwefelbeladung, gibt es Kompositmaterialien aus Schwefel und Polyacrylnitril (SPAN).<sup>[11, 66, 71-93]</sup> Die Grundlage dieser Materialien bildete *Wang et al.* im Jahr 2002. Bekannt ist, dass elementarer Schwefel ein starkes Dehydrierungsreagenz darstellt.

Die Kompositmaterialien wurden hergestellt, indem Polyacrylnitril und Schwefel von 280 °C bis 300 °C unter Argon-Schutzgasatmosphäre umgesetzt wurden. Untersuchungen der Zusammensetzung des erhaltenen Materials mittels Elementaranalyse zeigten einen Schwefelgehalt von 53.4 Gew.-%. Analytische Untersuchungen brachten *Wang et al.* zu der Vermutung, es seien keine C-S-Bindungen im Komposit vorhanden. *Wang et al.* folgerte daher, dass der im Komposit enthaltene Schwefel elementar vorliegt. Molekular betrachtet, dehydriert Schwefel-PAN und bildet eine leitfähige Hauptkette aus, gleichzeitig bilden sich thermisch stabile Heterozyklen durch die Nitril-Gruppen aus, in welchen der Schwefel interkaliert vorliegt. Die beschriebene Reaktion wurde in Schema 1 dargestellt.<sup>[66, 81, 91]</sup>



**Schema 1:** Ausbildung thermisch stabiler Heterozyklen im SPAN.

Das so erhaltene Aktivmaterial wurde in einer Zelle verbaut und konnte reversibel entladen und geladen werden. Es zeigte nach 50 Zyklen noch eine Kapazität von 600 Ah/kg.<sup>[66]</sup> *Yu et al.* zeigten jedoch schon ein Jahr später im Jahr 2004 durch Experimente die Existenz von S-C-Bindungen. Die Struktur der SPAN-Materialien wurde 2011 und 2017 von *Buchmeiser et al.* genauer untersucht und beschrieben.<sup>[72, 77]</sup>



**Abbildung 17:** Vorgeschlagene Struktur von SPAN nach *Buchmeiser et al.*<sup>[72, 77]</sup>

Hierbei wurde festgestellt, dass der Schwefel ausschließlich kovalent an Kohlenstoff gebunden vorliegt. Der Schwefel ist elektrochemisch aktiv und gleichzeitig fest in der Kathode gebunden. Der Schwefel wird hierbei sofort zu Lithiumsulfid reduziert.<sup>[84, 94]</sup>

### 2.3.2.2 Die Sulfid-Kathode

Bereits in den 1970er Jahren wurde Sulfid als mögliches Kathodenmaterial in wieder aufladbaren Batterien verwendet. Schichtförmiges Titandisulfid (TiS<sub>2</sub>) galt zu dieser Zeit als

gängiges Kathodenmaterial in Lithium-Batterien. *M. S. Whittingham* beschrieb hierbei erstmals den Interkalations-Mechanismus von Lithium-Ionen in die  $\text{TiS}_2$ -Schichten. Eine intrinsisch niedrige theoretische Kapazität machte jedoch den Einsatz als Hochenergiebatterien zu dieser Zeit unmöglich.<sup>[25, 33, 95-96]</sup> In den vergangenen Jahren wurde Lithiumsulfid ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) als vielversprechendes Kathodenmaterial für Lithium-Schwefel-Batterien gehandelt. Die theoretische Kapazität liegt bei 1166 Ah/kg. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass auch Silicium (Si), Zinn (Sn) und andere Legierungen, statt Lithium als Anodenmaterial verwendet werden können. Resultat ist eine deutlich erhöhte Batteriesicherheit. Probleme wie Lithium-Dendritbildung und eine niedrige Abscheidungseffizienz werden beseitigt.<sup>[25, 97-100]</sup> Nachteilig sind die hygroskopischen Eigenschaften von Lithiumsulfid. Auch ein hoher elektrischer Widerstand und eine schlechte Ionenleitfähigkeit von  $\sim 10\text{-}13\text{ S/cm}$  führen zu einer elektrochemisch inaktiven Kathode. Lithiumsulfid muss daher mit elektrischen Leitern wie Kohlenstoff kombiniert werden. Auch der „Shuttle-Effekt“ und somit die Poly(sulfid)-Auslösung in der Kathode dürfen nicht außer Acht gelassen werden.<sup>[25, 101-103]</sup> Eine Vielzahl an möglichen Materialien für Schwefelkathoden ist verfügbar. Jedes einzelne System steht aber noch vor Herausforderungen, um ein perfektes Kathodenmaterial darzustellen.

### 2.3.3 Die Lithiumanode

Für die Entwicklung der Materialien von Kathoden wurde im Vergleich zu der Entwicklung von Anoden-Materialien weitaus weniger Forschung betrieben. Die größte Problematik stellt hierbei die Reaktion der metallischen Lithium-Anode mit den gebildeten löslichen Poly(sulfid)en und dem Elektrolyten dar. Ein Lösungsansatz stellt hierbei die bereits im Kapitel Lithium-Ionen-Batterien unter Abschnitt 2.2.4 beschriebene SEI („Solid Electrolyte Interphase“), eine stabile Passivierungsschicht und somit feste Elektrolytgrenze, dar. Die SEI kann vor dem Zusammenbauen der Zelle durch eine Modifizierung der Anode oder durch geeignete Additive im Elektrolyten aufgebracht werden.<sup>[25, 104-106]</sup>

Für die Modifizierung der Lithium-Anode werden feste Polymerelektrolyte mit guter Lithium-Ionen-Leitfähigkeit eingesetzt. Hierbei wird durch Vernetzung von Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat in Gegenwart von Tetra(ethylenglykol)dimethylether (TEGDME), Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) und Methylbenzoylformiat als Photoinitiator die Elektrolytgrenze aufgebaut. Nachteilig ist bei dieser Methode jedoch ein langsamer Lithium-Ionen-Transport durch den Polymerelektrolyten, woraus eine niedrige Entladekapazität resultiert.<sup>[25, 107]</sup>

Der Einsatz von Schwefelpulver stellt eine weitere Möglichkeit dar die Lithium-Anode effizient zu modifizieren. Hierbei wird durch die Reduktion des Schwefels mit dem Elektrolyten eine SEI ausgebildet. Eine geringere Abscheidung von  $\text{Li}_2\text{S}$  an der Anode nach mehreren Zyklen konnte festgestellt werden.<sup>[25, 45]</sup>

Es gibt somit einige Möglichkeiten die Lithium-Anode mit einer SEI Schutzschicht auszustatten und diese effektiver zu machen. Nachteilig bleiben jedoch Effekte wie die Dendritenbildung.<sup>[108]</sup> Auch eine niedrige Abscheidungseffizienz des Lithiums und die Abscheidung von unlöslichem  $\text{Li}_2\text{S}_2$  und  $\text{Li}_2\text{S}$  lässt die Frage nach neuen Anodenmaterialien immer stärker aufkommen. Die Ansätze der Oberflächenmodifizierung erweisen sich durchaus als gut, um Lithiummetall-Anoden sicherer und effektiver zu machen, jedoch stellt die Oberflächenmodifizierung mit gleichzeitigem Erhalt guter Kapazitäten und Entladeraten immer noch eine große Herausforderung dar.<sup>[25]</sup>

Es gibt zwei Ansätze Anodenmaterialien frei von metallischem Lithium herzustellen. Zum einen durch Kombination einer lithiumhaltigen Anode mit einer Schwefelkathode, zum anderen durch Kombination einer lithiumfreien Anode mit einer lithiumhaltigen Kathode ( $\text{Li}_2\text{S}$ ). Lithiumlegierungen mit Zinn (Sn) und Silicium (Si) stellen hierbei mögliche Kandidaten dar.<sup>[25, 56]</sup> Yan *et al.* beschrieb eine Anode frei von Lithiummetall aus vorlithiertem Silicium (Si) und Kohlenstoff. Die Lithium-Schwefel-Zelle, bestehend aus einer Lithium-Si/C-Anode, einer S/C-Komposit-Kathode und einem RTIL-Elektrolyten (Room Temperature Ionic Liquid) aus *N*-Methyl-*N*-allylpyrrolidinium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (RTIL-P1A3TFSI) und einem Zusatz von 0.5 M  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  (LITFSI). Hierbei wurden hohe Entladekapazitäten von 1457 Ah/kg und eine stabile reversible Kapazität von 670 Ah/kg bei einer C-Rate von 0.1 C über 50 Zyklen erreicht.<sup>[25, 109]</sup> Zinn- oder Silicium- Anoden können mit lithiumhaltigen ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) Kathoden kombiniert werden. Hassoun *et al.* berichtet von einer  $\text{Li}_2\text{S}/\text{C}$ -Kathode mit einer Sn/C-Anode unter Einsatz eines thermisch stabilen Gelpolymerelektrolyten, Poly(ethylenoxid)/Lithium-(trifluoromethansulfonat) (PEO/ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ).  
[25, 99-100]

Es gibt somit einige sehr interessante Ansätze für Anodenmaterialien ohne die Verwendung von metallischem Lithium. Jedoch steht die Forschung auch bei diesen Materialien noch am Anfang. In den meisten Lithium-Ionen-Batterien finden somit immer noch Lithium-Anoden Verwendung.

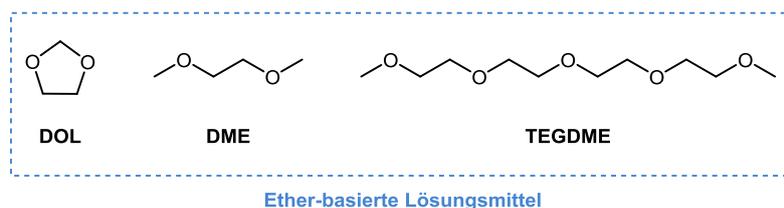
### 2.3.4 Der Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt einen der drei wichtigsten Bestandteile einer Lithium-Schwefel-Batterie dar. Dieser vermittelt den Transport von gebildeten Lithium-Ionen zwischen der Kathode und der Anode. Das elektrochemische Verhalten ist hierbei abhängig von den verwendeten Elektrolyten. Auch die Löslichkeit der gebildeten Poly(sulfid)e hängt, wie bereits beschrieben, von dem verwendeten Lösemittel ab. Generell kann zwischen Flüssigelektrolyten, RTIL-basierten Elektrolyten, Feststoffelektrolyten und Polymer-basierten Elektrolyten unterschieden werden.

Allen gemeinsam ist jedoch das Ziel die Lithium-Anode zu stabilisieren und zu schützen und den „Shuttle-Effekt“ zu unterdrücken.<sup>[25]</sup> Im Folgenden werden die einzelnen Elektrolytklassen genauer beleuchtet, um einen Überblick zu erhalten.

### 2.3.4.1 Die Flüssigelektrolyten

Die Flüssigelektrolyten stellen auch heute noch die bedeutendste Elektrolytklasse für Lithium-Schwefel-Batterien dar. Die hohe Löslichkeit der Poly(sulfid)e in den meisten Flüssigelektrolyten ist jedoch nach wie vor problematisch. Beeinflusst werden hierbei unter anderem das dynamische Gleichgewicht und die Redox-Chemie des Schwefels und der Lithium-Poly(sulfid)e durch Koordination der jeweiligen Lösemittelmoleküle.<sup>[25, 53, 110-113]</sup> Wie bereits für Lithium-Ionen-Batterien in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, stellen Carbonate und Ether zwei Hauptgruppen aprotischer Lösemittel für Elektrolyte dar. Die meisten Ether zeigen durch ihre hohe Basizität eine gute Löslichkeit gegenüber Poly(sulfid)en.<sup>[2, 53]</sup> Ether-basierte Elektrolyte werden gegenwärtig in großem Umfang in Lithium-Schwefel-Batterien eingesetzt. Die bekanntesten Vertreter sind hierbei DOL, DME und TEGDME.<sup>[25, 40, 47]</sup> Abbildung 18 zeigt die Strukturen der genannten Lösemittel.



**Abbildung 18:** Strukturen Ether-basierter Lösemittel.

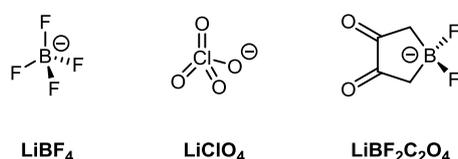
*Abruna et al.* zeigte, dass bei der Verwendung von S/C-Kathodenmaterialien niederviskose, Ether-basierte Lösemittel wie DOL und DME geeignete Elektrolytlösemittel darstellen. Während des Batteriebetriebs wird eine weitgehende Reduktion der gebildeten Poly(sulfid)e ermöglicht, was wiederum eine hohe Schwefelauslastung gewährleistet. Somit wird auch eine sehr gute elektrochemische Aktivität des Schwefels erreicht.<sup>[44, 114]</sup> Einen weiteren positiven Effekt stellt die Unterdrückung des Lithium-Dendriten-Wachstums durch die Löslichkeit der Poly(sulfid)e in Ether-basierten Lösemitteln dar. Die gute Löslichkeit bringt jedoch auch Nachteile wie die Korrosion der Lithium-Anode und ein verstärkter „Poly(sulfid)-Shuttle“. Dies kann zu schlechten Langzeitstabilitäten der Feststoff-Kathoden führen. Auch die hohe Flüchtigkeit von Lösemitteln, wie DME kann nachteilig in Betracht auf die Langlebigkeit und Sicherheit der Batterie sein.<sup>[25, 46, 114]</sup>

Carbonat-basierte Lösemittel finden breite Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien, werden jedoch selten in Lithium-Schwefel-Batterien eingesetzt. Begründet liegt dies in der Reaktion mit reduzierten, löslichen Poly(sulfid)en im ersten Entladevorgang. Hierbei können

Sulfonium- oder Thioether-Verbindungen gebildet werden. Die bekanntesten Vertreter organischer Carbonat-Lösemittel sind EC, PC, DMC und DEC.<sup>[1, 44, 115-116]</sup> Die Strukturen der beschriebenen Carbonate wurden bereits in Abbildung 5 unter Abschnitt 2.2.3 im Kapitel Lithium-Ionen-Batterien aufgezeigt.

Carbonate wurden jedoch durchaus auch erfolgreich in Lithium-Schwefel-Zellen getestet, wobei deutlich wurde, dass sowohl die Struktur des Schwefels, wie auch die reduzierten Zwischenstufen bei der Wahl des Elektrolyten beachtet werden müssen. Kettenförmige Schwefelmoleküle, welche in Mikroporen (0.5 nm) eingelagert sind, zeigen in Gegenwart von 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC (1:1 Gew.-%) interessante elektrochemische Messergebnisse. So wird nach 200 Zyklen noch eine Kapazität von über 1000 Ah/kg bei 0.1 C erreicht.<sup>[25, 115]</sup> Carbonat-basierte Elektrolyt-Lösemittel sollten somit für den Einsatz in Lithium-Schwefel-Batterien nicht außer Acht gelassen werden.

Eine weitere wichtige Komponente neben den Elektrolyt-Lösemitteln stellt das Leitsalz dar. Wie bereits unter dem Abschnitt 2.2.3 beschrieben, gewährleistet das Leitsalz den Lithium-Ionen-Transport zwischen den Elektroden. Die gebräuchlichsten Vertreter sind hierbei LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBOB, LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiFSI und LiTFSI.<sup>[25, 117]</sup> Die Strukturen der Anionen von LiPF<sub>6</sub>, LiBOB, LiFSI und LiTFSI wurden bereits in Abbildung 6 in Abschnitt 2.2.3 aufgeführt. Die Strukturen der Anionen von LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub> und LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sind in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** Strukturen der Anionen von LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub> und LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Die chemische Verträglichkeit von Lithiumsalzen mit den gebildeten Poly(sulfid)en ist von entscheidender Bedeutung. Konventionelle Salze wie LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub> und LiBOB sind hierbei nicht kompatibel mit den meisten Elektrolyten, welche in Lithium-Schwefel-Batterien eingesetzt werden. Grund hierfür sind Nebenreaktionen der Salze mit den gebildeten Poly(sulfid)en. Eines der meist eingesetzten Co-Lösemittel in Lithium-Schwefel-Zellen stellt DOL dar. Die genannten Salze sind auch mit DOL nicht verträglich, da durch die Lewis-Säure Eigenschaften der Salze ringöffnende Polymerisationen initiiert werden können. Die Verwendung von LiClO<sub>4</sub> bringt aufgrund der oxidativen Wirkung auch sicherheitsrelevante Gefahren mit sich. LiFSI und LiTFSI wurden als die kompatibelsten Leitsalze für die Elektrolyten von Lithium-Schwefel-Batterien beschrieben. Sie besitzen eine höhere thermische Stabilität und hydrolytische Beständigkeit.

LiTFSI wird aufgrund einer höheren ionischen Leitfähigkeit eine wichtigere Position zugeordnet, wobei der Einsatz von LiTFSI in den letzten Jahren stark angestiegen ist. Es zeigte sich jedoch auch, dass im Gegensatz zu den Elektrolytlösemitteln, welche einen deutlichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften einer Lithium-Schwefel-Batterie nehmen, die Art der Lithium-Salze kaum Auswirkungen auf die Eigenschaften der Batterie hatten.<sup>[25, 44, 117-118]</sup> Eine Erhöhung der Konzentration an Salz zeigte jedoch einen deutlichen Einfluss. Eine langsamere Korrosion des Lithiums und ein langsamerer „Poly(sulfid)-Shuttle“ konnten festgestellt werden.<sup>[46]</sup>

Interessant ist hierbei auch der Ansatz eines „Lösemittel-im-Salz“-Elektrolyten (SIS, Solvent in Salt). Entwickelt durch *Hu et al.* werden bei diesem Konzept sehr stark erhöhte Salzkonzentrationen eingesetzt bspw. 14 M LiTFSI in DOL/DME. Die Auflösung der Lithium-Poly(sulfid)e soll auf diese Weise gehemmt werden. Die Salzkonzentration liegt nahe an der Sättigungsgrenze, wobei die löslichen Poly(sulfid)e kaum noch in Lösung gehen können. Der „Shuttle-Effekt“ wird unterdrückt und die Lithium-Anode effektiv geschützt.<sup>[25, 119]</sup>

Zusätzliche Additive zum Flüssigelektrolyten sollen die Lithium-Anode durch eine Passivierungsschicht schützen. Die bekanntesten Vertreter sind hierbei  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{P}_2\text{S}_5$ .  $\text{LiNO}_3$  oxidiert hierbei die in Lösung befindlichen Poly(sulfid)e zu  $\text{Li}_x\text{SO}_y$ -Spezies und bildet eine Passivierungsschicht auf der Anode, wobei eine weitere Reaktion mit Lithium-Poly(sulfid)en verhindert wird.  $\text{P}_2\text{S}_5$  hingegen kann mit Lithium-Poly(sulfid)en zu löslichen Komplexen reagieren, wobei eine glasartige Passivierungsschicht aus  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  mit einer hohen Lithium-Ionen-Leitfähigkeit ausgebildet wird. Zusätzlicher Vorteil hierbei ist, dass keine unlöslichen Spezies wie  $\text{Li}_2\text{S}$  oder  $\text{Li}_2\text{S}_2$  auf der Anode abgelagert werden.<sup>[1, 25, 51, 105, 120]</sup>

Es wurden somit große Fortschritte im Bereich der Flüssigelektrolyte erzielt. Jedoch bleiben zwei gravierende Nachteile dieser Elektrolytsysteme bestehen, nämlich die Flüchtigkeit der Lösemittel und die hohe Löslichkeit der gebildeten Poly(sulfid)-Spezies. Dies setzt sowohl die Zyklenstabilität, wie auch die Sicherheit einer Lithium-Schwefel-Batterie herab. Der Einsatz viskoser Flüssigelektrolyten wie ionische Flüssigkeiten würde die Sicherheit der Batterien stark erhöhen.<sup>[25]</sup> Aufgrund der attraktiven Eigenschaften, wie ein geringer Dampfdruck und die thermische, elektrochemische Stabilität, stellen ionische Flüssigkeiten einen sehr attraktiven Ansatz für sichere Batterien dar.

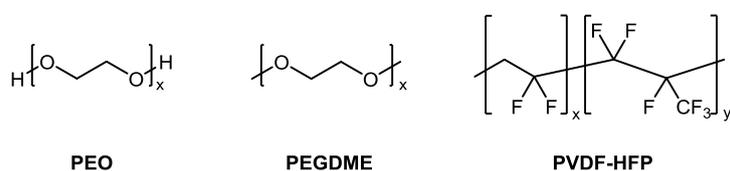
Bei ionischen Flüssigkeiten (Room Temperature Ionic Liquids, RTILs) handelt es sich um Verbindungen mit geringem Dampfdruck, welche nicht oder nur sehr schwer entzündlich sind und in den meisten Fällen bei Raumtemperatur in flüssigem Zustand vorliegen. Diese Eigenschaften machen die RTIL-Elektrolyten zu einem sehr attraktiven Ersatz für Flüssigelektrolyte in Lithium-Schwefel-Batterien.<sup>[25, 57, 121]</sup> Da ein großer Forschungsaufwand

im Bereich der ionischen Flüssigkeiten als mögliche Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Batterien betrieben wurde und diese auch Grundlage der hier verfassten Arbeit darstellen, wird im Kapitel 2.4 genauer auf ionische Flüssigkeiten und deren Einsatz als Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Batterien eingegangen.

### 2.3.4.2 Die Feststoffelektrolyte

Als aussichtsreichen Ersatz für Flüssigelektrolyten werden unter anderem auch Feststoffelektrolyte gehandelt. Sie bieten einige Vorzüge wie Leckfreiheit, Nicht-entflammbarkeit und die vollständige Unterdrückung von Lithium-Dendriten. Dies hat natürlich auch einen positiven Einfluss auf die Sicherheit der Batterie. Außerdem zeigen Feststoffelektrolyte sehr gute Spannungswerte bei gleichzeitig hoher Stabilität gegenüber Temperatur und mechanischen Einflüssen. Zusätzlich fungieren sie in Lithium-Schwefel-Zellen als Separatoren, wodurch die gebildeten Poly(sulfid)e an der Kathodenseite gehalten werden.<sup>[25, 122]</sup>

Einige bekannte Beispiele für gelierte Feststoffelektrolyte oder Feststoffpolymerelektrolyte sind Poly(ethylenoxid) (PEO), Poly(ethylenglycol)(dimethylether) (PEGDME) und Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (PVDF-HFP).<sup>[123-125]</sup> Die Strukturen der Feststoffelektrolyte wurden in Abbildung 20 dargestellt.



**Abbildung 20:** Strukturen von PEO, PEGDME und PVDF-HFP.

Nachteilig an Polymerelektrolyten ist eine aufgrund ihrer hohen Viskosität niedrige Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von RTILs zur Verflüssigung oder durch Zusatz von keramischen Füllstoff wie  $\text{ZrO}_2$  können die Transporteigenschaften und somit die Ionenleitfähigkeit verbessert werden. Die so erhaltenen Elektrolyte werden auch als Hybridelektrolyte bezeichnet. Ein Beispiel für solch einen Elektrolyte ist eine Kombination aus PEO-Polymer und der ionischen Flüssigkeit *N*-Methyl-(*N*-alkyl)pyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid.<sup>[25, 122, 126-127]</sup> Dennoch ist es schwierig mit Polymerelektrolyten eine hohe Ionenleitfähigkeit, bei gleichzeitig guter mechanischer Stabilität zu erreichen.

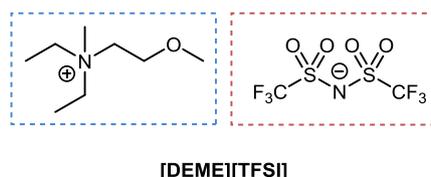
Neben den Polymerelektrolyten gibt es auch anorganische Festkörperelektrolyten, welche bei Raumtemperatur hohe Werte von über  $10^{-3}$  S/cm für die Leitfähigkeit zeigten. Ein Beispiel für einen anorganischen Festkörperelektrolyt ist das Sulfid-Glas bestehend aus  $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$ .<sup>[128]</sup>

Feststoffelektrolyte können somit einen attraktiven Ersatz für Flüssigelektrolyte darstellen, insbesondere da der „Shuttle-Effekt“ der Poly(sulfid)e unterdrückt wird und somit die Langlebigkeit und Sicherheit der Batterie erhöht werden. Das bestehende Problem der geringen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und der hohe Grenzflächenwiderstand zwischen Elektrolyt und der festen Elektrode stellt jedoch immer noch eine Herausforderung dar.<sup>[25]</sup>

Es lässt sich nicht abstreiten, dass alle beschriebenen Elektrolytsysteme Potential zeigen, gleichzeitig aber jedes System für sich Probleme und Herausforderungen mit sich bringt. Ein möglicher Ansatz wäre die guten Eigenschaften der Systeme zu kombinieren und gleichzeitig Nachteile zu beheben. Die Kombination verschiedener Elektrolytmaterialien könnte die Lösung in der Elektrolytentwicklung sein.

Ein Ansatz könnte darin bestehen, flüssige Elektrolyte dahingehend zu optimieren, dass sie die Löslichkeit von Lithium-Poly(sulfid)en ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ) verringert bzw. unterdrückt wird. Das Elektrolytlösemittel sollte somit als schlechtes Lösemittel für die redoxaktiven Spezies der Schwefel Kathode ( $\text{S}_8$  und  $\text{Li}_2\text{S}_x$ ) wirken. Gleichzeitig sollte durch das zugesetzte Leitsalz eine hohe Lithium-Ionen-Leitfähigkeit erhalten werden. Nicht zu unterschätzen ist hierbei der hydrophobe bis hydrophile Charakter der gebildeten aktiven Spezies. Dem elementaren Schwefel ( $\text{S}_8$ ) wird eine starke Hydrophobizität zugeschrieben, wobei dieser somit in unpolaren Lösemitteln wie Benzol oder Toluol eine hohe Löslichkeit zeigt. Die reduzierte Lithiumsulfid-Spezies ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) ist hingegen nur in hochpolaren Lösemitteln wie Wasser löslich. Ein Elektrolytlösemittel, welches elementaren Schwefel ( $\text{S}_8$ ) und Lithiumsulfid ( $\text{Li}_2\text{S}$ ), nicht jedoch gleichzeitig das verwendete Leitsalz löst, wäre von Vorteil.<sup>[1]</sup>

*Watanabe et al.* beschrieben eine ionische Flüssigkeit, welche diesen strengen Anforderungen gerecht zu werden scheint. Hierbei wurde eine Lithiumsalz dotierte ionische Flüssigkeit, *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid [DEME][TFSI] (Abbildung 21) als exzellentes Lösemittel für Lithium-Schwefel-Batterien getestet. Die Löslichkeit der gebildeten aktiven Poly(sulfid)-Spezies wurde durch den Lösemittelleffekt der ionischen Flüssigkeit unterdrückt.<sup>[1-2, 58, 70, 121]</sup>



**Abbildung 21:** Struktur der ionischen Flüssigkeit [DEME][TFSI].

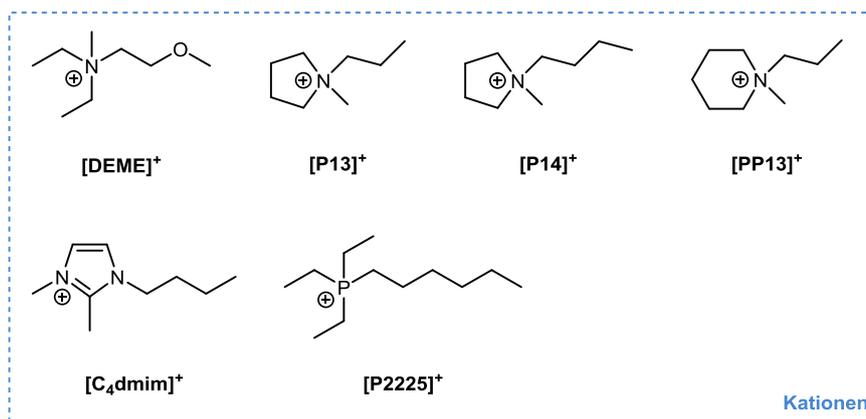
Ionische Flüssigkeiten zeigen somit ein großes Potential für den Einsatz als Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Batterien.<sup>[2, 58]</sup>

## 2.4 Ionische Flüssigkeiten

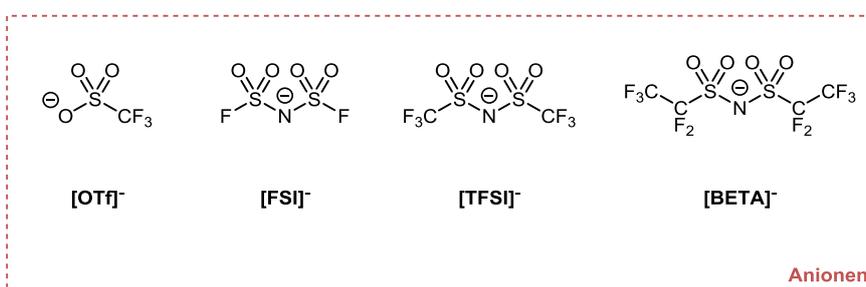
Ionische Flüssigkeiten beschreiben eine Gruppe von Salzen, welche unter Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegen und ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind. Im Allgemeinen liegt der Schmelzpunkt unter 100 °C. Typische ionische Flüssigkeiten weisen sehr interessante und attraktive Eigenschaften für die Verwendung als Alternative zu leicht flüchtigen Lösemitteln auf. <sup>[1, 129-132]</sup> Neben einer geringen Flüchtigkeit gibt es weitere positive Eigenschaften, wie eine geringe Entflammbarkeit und eine hohe thermische Stabilität. Im elektrochemischen Bereich überwiegen positive Eigenschaften, wie eine hohe ionische Leitfähigkeit und ein weites elektrochemisches Potential-Fenster. Diese Faktoren und auch sicherheitsrelevante Vorteile sprechen für den Einsatz als Elektrolyte in sekundären Batterien. <sup>[1, 132-142]</sup>

### 2.4.1 Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt

Der Einfluss der ionischen Struktur der ILs ist bisher nicht vollständig geklärt. Durch die hohe Anzahl an verschiedenen bekannten Anionen und Kationen sind sogenannte Designer-Lösemittel möglich, welche Einfluss auf die Eigenschaften der gewünschten ILs haben. <sup>[143]</sup> Die Gruppe um *Watanabe et al.* untersuchte zusätzlich den Einfluss binärer Systeme, wobei verschiedene Lithiumsalze mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten eingesetzt wurden. Hierbei wurde unter anderem die Löslichkeit der aktiven Spezies in den binären Elektrolytsystemen, sowie der Einfluss der ionischen Struktur auf die Kapazität und Zyklenstabilität von Lithium-Schwefel-Zellen untersucht. Hierbei zeigten *Watanabe et al.*, dass ionische Flüssigkeiten zwar die Fähigkeit besitzen den „Poly(sulfid)-Shuttle“ zu unterdrücken, jedoch auch, dass nicht jede IL für die Unterdrückung geeignet ist. Untersucht wurden die organischen Kationen *N,N*-Diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium [DEME]<sup>+</sup>, *N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium [P13]<sup>+</sup>, *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium [P14]<sup>+</sup>, *N*-Methyl-*N*-propyl piperidinium [PP13]<sup>+</sup>, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium [C<sub>4</sub>dmim]<sup>+</sup>, Triethyl-pentylphosphonium [P2225]<sup>+</sup> und die fluorinierten Anionen [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [OTf]<sup>-</sup>, [FSI]<sup>-</sup>, [TFSI]<sup>-</sup>, [BETA]<sup>-</sup>.<sup>[1]</sup> Die Strukturen der beschriebenen Kationen und Anionen wurden in Abbildung 22 und Abbildung 23 aufgezeigt.



**Abbildung 22:** Strukturen der beschriebenen Kationen ionischer Flüssigkeiten.



**Abbildung 23:** Strukturen der beschriebenen Anionen ionischer Flüssigkeiten.

Hierbei wurde beschrieben, dass die Löslichkeit der gebildeten Lithium-Poly(sulfid)e ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ) stark von der Struktur der Anionen und der Donor-Eigenschaften abhängt. So wurde auch festgestellt, dass die Löslichkeit der aktiven Schwefel-Spezies in der stark basischen IL [P14][OTf] vergleichbar mit der Löslichkeit eines TEGDME-Elektrolyten ist, wohingegen die Löslichkeit der Poly(sulfid)e in ILs mit großen, sperrigen Fluorosulfonylimid-Anionen unterdrückt wurde. Erklärt werden kann dieser Effekt mit schwachen Donor-Eigenschaften dieser Anionen und somit einer geringen Lösekraft gegenüber den Lithium-Poly(sulfid)en. Die aufgestellte Theorie wurde bestätigt, wobei Anionen wie [TFSA]<sup>-</sup>, [FSA]<sup>-</sup> und [BETA]<sup>-</sup> die geringste Löslichkeit gegenüber den Poly(sulfid)-Spezies aufzeigten.<sup>[1]</sup>

Untersucht wurde auch der Einfluss bei Variation der Kationen bei gleichbleibendem [TFSI]<sup>-</sup>-Anion, wobei kein signifikanter Einfluss auf die Löslichkeit der Poly(sulfid)e festgestellt wurde. Eine weitere Korrelation wurde bezüglich der Größe der Ionen aufgestellt, wobei ionische Flüssigkeiten mit größeren Ionen eine geringere Löslichkeit gegenüber den aktiven Poly(sulfid)-Spezies zeigten. Ionische Flüssigkeiten mit Triflat-Anionen wie [P14][OTf] zeigten einen schnelleren Kapazitätsverlust, einhergehend mit einer geringeren Coulomb-Effizienz. Begründet liegt dies in einer erhöhten Löslichkeit der Poly(sulfid)e.

Nachteilig für  $[\text{BF}_4]^-$ - und  $[\text{FSI}]^-$ -Anionen sind eine beobachtete Zersetzung durch die Reaktion mit den Poly(sulfid)en.  $[\text{PF}_6]^-$ -,  $[\text{TFSI}]^-$ - und  $[\text{BETA}]^-$ -Anionen zeigen hingegen eine hohe elektrochemische Stabilität bei gleichzeitig effektiver Unterdrückung der Löslichkeit der Lithium-Poly(sulfid)e.  $\text{LiPF}_6$  kann in organischen Lösemitteln mit  $\text{Li}_2\text{S}_x$ -Spezies zu Nebenreaktionen führen.<sup>[1, 117]</sup>

Für das System der ionischen Flüssigkeiten gibt es ebenfalls limitierende Faktoren. Da es sich um „flüssige Salze“ handelt, liegt die intrinsische Viskosität höher als bei organischen Lösemitteln. Somit sind leicht erhöhte Temperaturen von Vorteil, um den Lithium-Ionen-Transport hoch zu halten. Eine Temperaturerhöhung auf 60 °C ermöglichte eine erfolgreiche elektrochemische Messung bei einer C-Rate von 0.1 C. Die Temperatur darf jedoch auch nicht zu hoch gewählt werden, da sich die Löslichkeit der Poly(sulfid)e wieder erhöhen kann. *Watanabe et al.* kamen zu dem Schluss, dass es sich bei  $[\text{TFSI}]^-$ -Anionen, im Besonderen  $[\text{P13}][\text{TFSI}]$ , um das geeignetste Anion für die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in Lithium-Schwefel-Batterien handelt.<sup>[1]</sup>

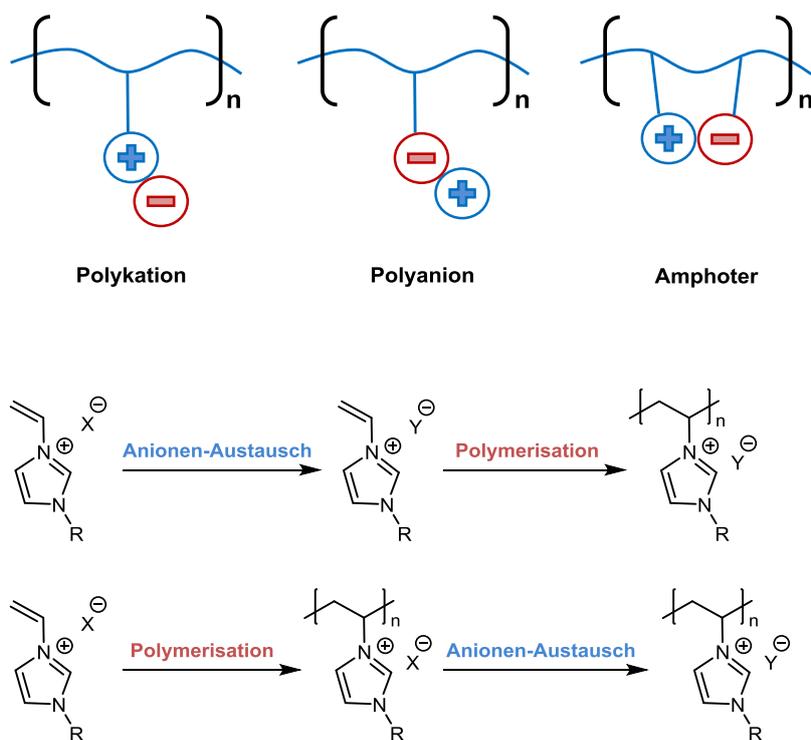
Untersucht wurden auch binäre Systeme aus ionischen Flüssigkeiten, wie  $\text{Li}[\text{TFSI}]/[\text{DEME}][\text{TFSI}]$  in Lithium-Schwefel-Batterien. Die Löslichkeit der Poly(sulfid)-Spezies ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $2 < x < 8$ ) konnten nachweislich unterdrückt werden. Hierbei beschrieben *Watanabe et al.* auch die schwache Lewis-Basizität des  $[\text{TFSI}]^-$ -Anions, die in schwachen Donor-Eigenschaften und in einer schlechten Lösekraft für Poly(sulfid)e resultiert. Elementarer Schwefel ( $\text{S}_8$ ) und die Lithiumsulfid-Spezies werden auf der Kathoden-Seite gehalten, wobei die elektrochemischen Prozesse nur in der Feststoffphase stattfinden. Ungünstige Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten werden verhindert. Nachteilig jedoch ist auch bei diesen Systemen eine erhöhte Viskosität und ein langsamerer Ionentransport.<sup>[2, 25]</sup>

Um die Viskosität herabzusetzen, kombinierte *Byon et al.* *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid  $[\text{PP13}][\text{TFSI}]$  mit DME. Es sollte so ein Kompromiss zwischen Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Poly(sulfid)e erreicht werden.<sup>[144]</sup> Durch diese Eigenschaft soll eine ausreichende Konzentration an Aktivmaterial zur Verfügung stehen. Auf der anderen Seite sorgt die ionische Flüssigkeit  $[\text{PP13}][\text{TFSI}]$  dafür, dass die Löslichkeit der Poly(sulfid)e eingeschränkt bleibt. Der ausgewogene Einsatz der beiden Komponenten soll zu einem perfekten Kompromiss der Eigenschaften führen. Für das beschriebene System konnten Entladekapazitäten von 1360 Ah/kg bei einer C-Rate von 0.1 C erreicht werden. Vergleicht man diese Werte mit denen der reinen ionischen Flüssigkeit  $[\text{PP13}][\text{TFSI}]$  oder reinen DME-Elektrolyten, so werden doppelt so hohe Werte erzielt.<sup>[144]</sup>

Die Kombination aus Flüssigelektrolyt und ionischer Flüssigkeit zeigt somit ein großes Potential im Einsatz für Lithium-Schwefel-Batterien. Diese Systeme besitzen großes Potential sichere und stabile Lithium-Schwefel-Batterien zu ermöglichen. Durch das Einstellen verschiedener Faktoren kann so ein spezifischer und angepasster Elektrolyt entwickelt werden.<sup>[1, 25, 58, 144]</sup>

## 2.4.2 Polyionische Flüssigkeiten als Elektrolyt

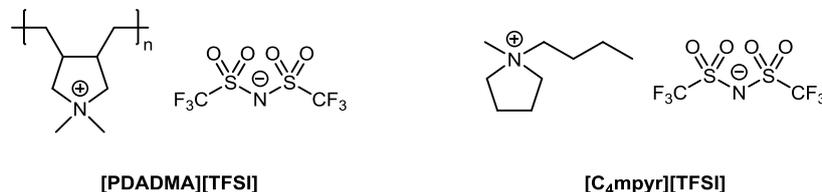
Bei polyionischen Flüssigkeiten handelt es sich um polymerisierte ionische Flüssigkeiten. Sie gelten als aussichtsreiches Matrix-Material für Gelpolymer-Elektrolyte, welche im Elektrolytsystem ionische Flüssigkeiten enthalten.<sup>[145]</sup> Polymerisierte ionische Flüssigkeiten zeigen im Vergleich zu Polymeren eine bessere Kompatibilität mit ionischen Flüssigkeiten.<sup>[146]</sup> Abbildung 24 zeigt eine schematische Darstellung und mögliche Varianten der Synthese polyionischer Flüssigkeiten.<sup>[147]</sup>



**Abbildung 24:** Schematische Darstellung der Struktur polyionischer Flüssigkeiten und generelle Synthesemethoden für polyionische Flüssigkeiten.

*Pon et al.* synthetisierten eine Gruppe von Pyrrolidinium-basierten polyionischen Flüssigkeiten, wobei die Anionen variiert wurden. Hierbei wurden für Poly(diallyldimethylammonium) bis(trifluormethansulfonyl)imid [PDADMA][TFSI] in Kombination mit LiTFSI und *N*-Methy-*N*-butyl-pyrrolidinium bis(trifluormethansulfonyl)imid [ $C_4$ mpyr][TFSI] sehr gute Resultate erhalten. Die Stabilität im elektrochemischen Fenster beträgt sogar bis zu ~5.0 V, wobei eine hohe Leitfähigkeit von  $>10^{-4}$  S/cm beschrieben wurde.

Es wird berichtet, dass [PDADMA][TFSI], das zur Zeit erfolgreichste Systeme für polyionische Flüssigkeiten, als Matrix für Gelpolymer-Elektrolyten für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien und Lithium-Schwefel-Batterien darstellt.<sup>[145, 148-151]</sup> Die Verbindungen [PDADMA][TFSI] und [C<sub>4</sub>mpyr][TFSI] wurden in Abbildung 25 gezeigt.



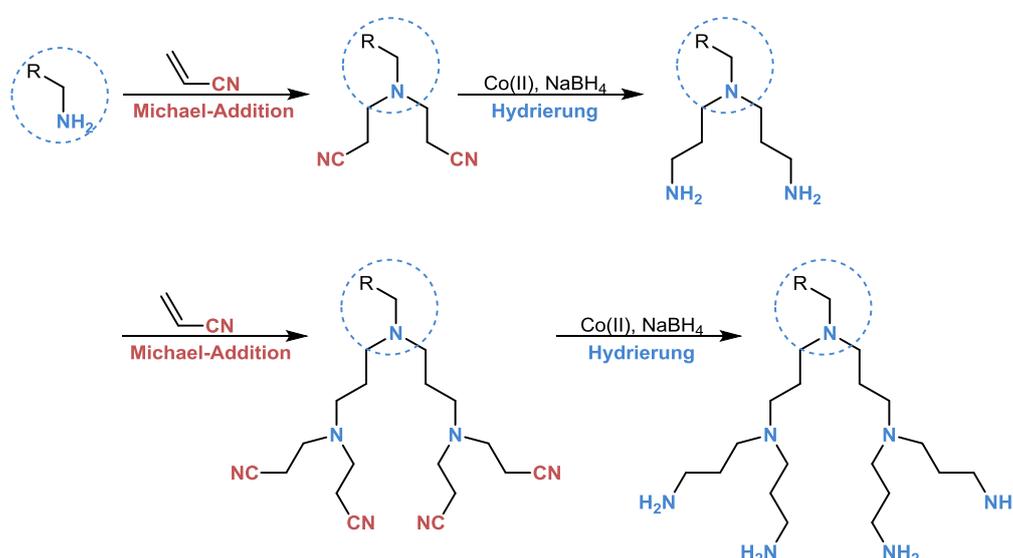
**Abbildung 25:** Strukturen der Verbindungen [PDADMA][TFSI] und [C<sub>4</sub>mpyr][TFSI].

Die drei Schlüsselkomponenten der Lithium-Schwefel-Batterie stellen somit die Schwefelkathode, die Lithium-Anode und der Elektrolyt dar. Wie beschrieben, sind für jede der einzelnen Komponente noch Verbesserungen möglich, wobei ein großer Aufwand in die Forschung jeder der Komponenten betrieben wird, um eine sichere und leistungsstarke Batterie zu generieren. Hinsichtlich der Elektrolyten, welche für die hier verfasste Doktorarbeit von essentieller Bedeutung sind, stellt die Verwendung ionischer Flüssigkeiten bzw. polyionischer Flüssigkeiten in Kombination mit weiteren Materialien einen interessanten Ansatz dar. Eine Kombination aus niederviskosen Lösemitteln wie DME oder DOL und einer ionischen Flüssigkeit vereinen positive Eigenschaften, wie eine hohe Materialauslastung des Aktivmaterials. Auf der anderen Seite wird der „Poly(sulfid)-Shuttle“ durch die hohe Viskosität der ionischen Flüssigkeit unterdrückt. Ionische Flüssigkeiten gelten zusätzlich als thermisch und elektrochemisch sehr stabil.<sup>[25]</sup> Eine Herausforderung stellt es dennoch dar, die Mischung der Komponenten so auszubalancieren, dass ein perfektes Gleichgewicht der positiven Eigenschaften erreicht wird und gleichzeitig eine hohe spezifischen Energie und eine gute Zyklenlebensdauer erreicht werden. Lithium-Schwefel-Batterien gelten somit als potentielle, vielversprechende und praktische Technologie für zukünftige Anwendungen im Bereich Energiespeicher in großen Stromnetzen oder auch für Anwendung im Verkehrswesen als Batterie-System im Automotive-Bereich.<sup>[25]</sup>

## 2.5 Dendrimere

Dendritische Moleküle stellen ein aktiv beforschtes Gebiete der modernen Chemie dar. Dies verdeutlichen nicht nur zahlreiche Veröffentlichungen, sondern auch die regelmäßigen Dendrimer-Symposien. Fast 30 Jahre nach der ersten Synthese im Jahr 1978 wurden ein exponentielles Wachstum und eine immer größere Aktualität des Forschungsgebietes der dendritischen Moleküle beobachtet. Bis 2007 wurden 10.000 Publikationen, seit 2004 sogar jährlich über 1000 Veröffentlichungen gezählt und hierzu jeweils 150 Patente.<sup>[152]</sup>

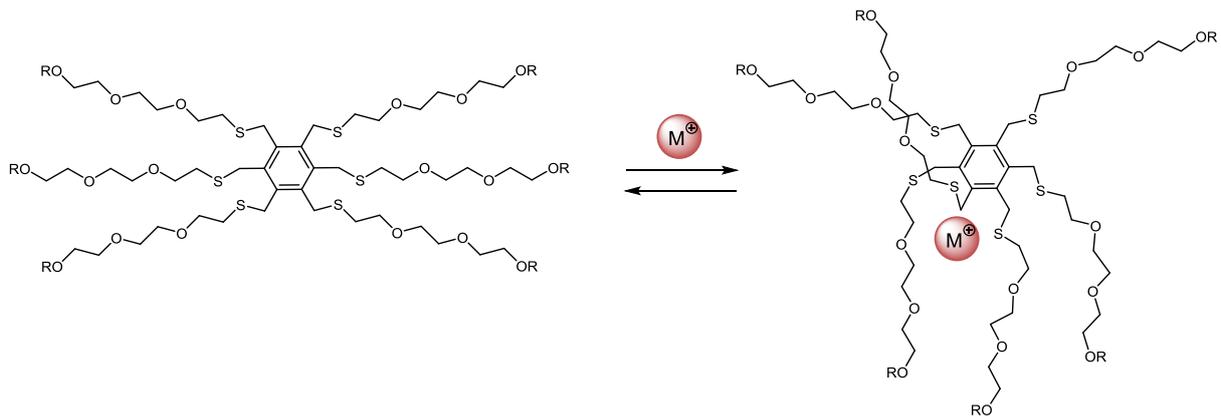
Vögtle *et al.* beschrieben 1978 zum ersten Mal die Synthese einer Serie an „Kaskaden-Molekülen“. Als Begriff zur Beschreibung der Moleküle wurde zunächst „Kaskade“ gewählt aufgrund der Analogie der sich immer wiederholenden Verzweigung der Molekülarme, wie bei der Wasserkaskade eines Brunnens.<sup>[152-153]</sup> Hierbei wurden ausgehend von primären Mono- und Diaminen, Spacer (Verlängerungs-Einheiten) mit Propylenamin-Strukturen angefügt. Die Stickstoff-Atome dienten hierbei als Verzweigungsstellen für jede Wiederholungseinheit.<sup>[154-157]</sup> Die erste und bekannteste Synthese zum Aufbau von Dendrimeren zeigte Vögtle *et al.* über eine zweifache Michael-Addition mittels Acrylnitril. Eine Reduktion der Nitril-Gruppen über eine Hydrierung mit Natriumborhydrid erbrachte die funktionellen Diamin-Gruppen. Diese Gruppen können anschließend durch eine weitere Michael-Addition erweitert werden, um verschiedene Generationen des Dendrimers aufzubauen (Abbildung 26).<sup>[152-153]</sup>



**Abbildung 26:** Syntheschema der ersten Kaskaden-Moleküle nach Vögtle *et al.* mit den jeweiligen repetitiven Reaktionsschritten der Michael-Addition und der Hydrierung.<sup>[152-153]</sup>

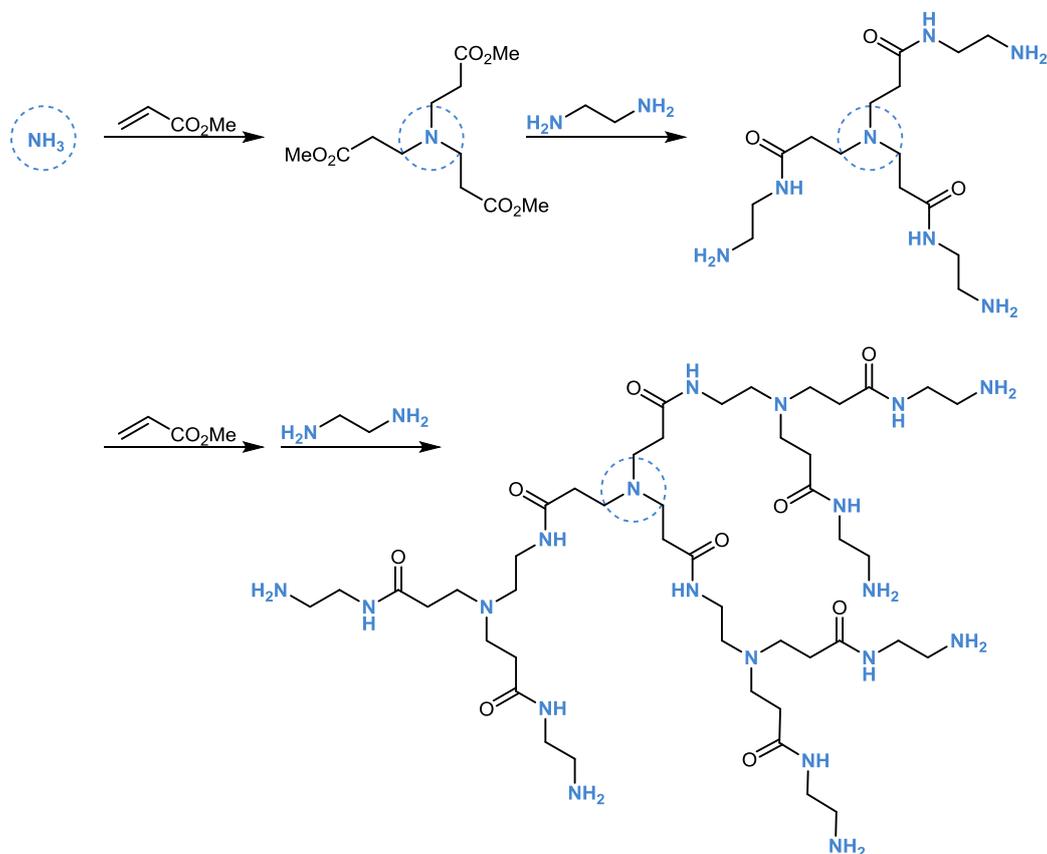
Das in Abbildung 27 dargestellte Molekül, auch als „Krakenmolekül“ bezeichnet, wurde bereits Jahre zuvor von derselben Gruppe beschrieben und gilt als Vorläufer der Kaskaden-Moleküle. Hierbei wurden auch die Fähigkeiten der Wirt-Gast-Wechselwirkung mit Metall-Ionen aufgezeigt.<sup>[152, 158-160]</sup>

In den folgenden Jahren verlief die Weiterentwicklung der neu entdeckten Kaskadenmoleküle jedoch eher schleppend. Problematisch zu dieser Zeit waren die synthetischen und analytischen Herausforderungen, die solche Verbindungen mit sich brachten. Diese wurden nicht zuletzt durch die Eigenschaft der Moleküle, an der Grenze zwischen nieder- und hochmolekularen Verbindungen zu liegen, verursacht.<sup>[152]</sup>



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung eines „Krakenmoleküls“ nach *Vögtle et al.* und die Wirt-Gast-Wechselwirkung zwischen „Krakenmolekül“ und Metall-Ionen.<sup>[152, 158-160]</sup>

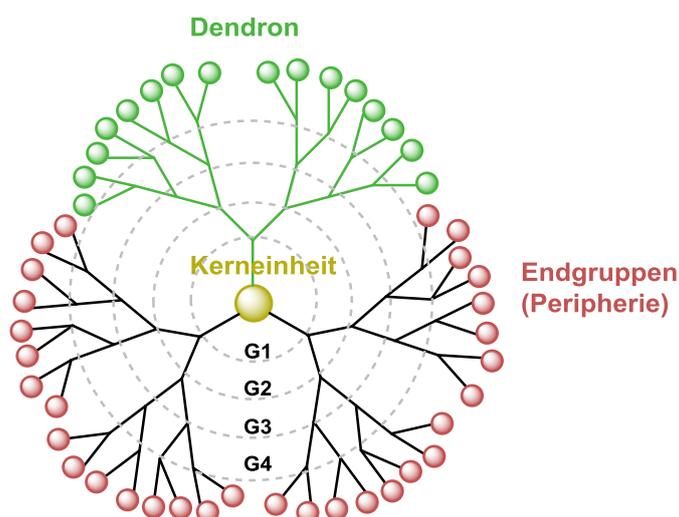
Im Jahr 1985 zeigten *Tomalia et al.* zum ersten Mal verzweigte Poly(amidoamine) (PAMAM), welche die Bezeichnung von „Starburst-Dendrimeren“ erhielten. Die Bezeichnung „Dendrimer“ leitet sich hierbei vom Griechischen *dendron* (Baum) und *meros* (Teil) ab. Der Aufbau der Moleküle erfolgte analog zur bereits beschriebenen Kaskaden-Synthese nach *Vögtle et al.*, wobei über eine Michael-Addition mittels Methylacrylat an Ammoniak die einzelnen Dendrimer-Generationen aufgebaut wurden (Abbildung 28).<sup>[161-162]</sup>



**Abbildung 28:** Synthese von Poly(amidoamin)-Dendrimeren (PAMAM) nach *Tomalia et al.*<sup>[161-162]</sup>

### 2.5.1 Dendritische Architektur

Dendrimer-Strukturen besitzen einen schalenförmigen Aufbau ausgehend von einer multifunktionellen Kerneinheit. Die beschriebenen Schalen werden in der Fachliteratur als Generationen bezeichnet und können zur Charakterisierung der Molekülgröße eines Dendrimer-Typs dienen. Die einzelnen Segmente, ausgehend von der Kerneinheit, werden als Dendron bezeichnet, die Oberfläche als Peripherie. Auf dieser befinden sich auch die Endgruppen, welche als terminale, funktionelle Endgruppen dienen und somit für die charakteristischen Eigenschaften eines Dendrimers verantwortlich sind. Der generelle schematische Aufbau eines Dendrimers ist in Abbildung 29 dargestellt. Es handelt sich hierbei jedoch nur um eine idealisierte Wiedergabe der Struktur. Bei konformativ flexiblen Dendrimeren (mit aliphatischem Gerüstaufbau) sind die Endgruppen oftmals ins Molekülinnere zurück gefaltet. Daher werden keine definierten Poren oder eine homogen äußere Schale ausgebildet.<sup>[152]</sup>



**Abbildung 29:** Schematische Darstellung der Dendrimer-Struktur mit den Generationen G1 - G4, Dendrons, Kerneinheit und die Peripherie mit Endgruppen (Darstellung in Anlehnung an die Literatur).<sup>[152]</sup>

Charakteristische Eigenschaften eines Dendrimers wie die Gestalt, konformative Rigidität bzw. Flexibilität, Stabilität, Löslichkeit und Viskosität variieren nach der Art der Endgruppen. Durch die Anpassung der Synthese und des Designs des Dendrimers können so gewünschte Eigenschaften ermöglicht werden.<sup>[152]</sup> Tabelle 4 zeigt den Einfluss der verschiedenen Struktur-Einheiten eines Dendrimers.

**Tabelle 4: Einfluss der Struktur-Einheiten von Dendrimeren.**<sup>[152]</sup>

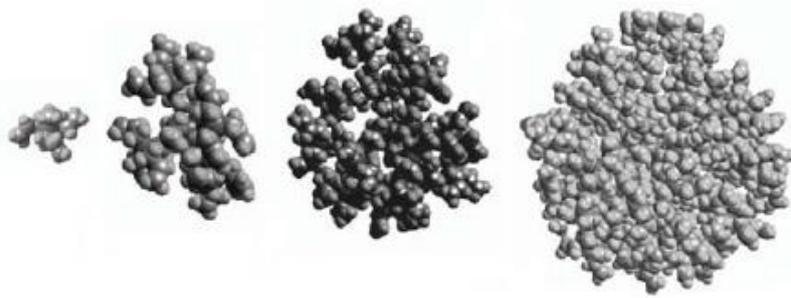
Kern	Verzweigungseinheit	Oberfläche	Endgruppe
Form	Form	Form	Form
Größe	Größe	Größe	Stabilität
Multiplizität	Dichte/Nischen	Flexibilität	Löslichkeit
Funktionen	Gastaufnahme	Eigenschaften	Viskosität

Eine weitere spezifische Eigenschaft dendritischer Moleküle ist es, in Lösung eine niedrigere Viskosität aufzuweisen, als entsprechend weniger verzweigte Verbindungen. Beschrieben wird dieser Effekt mit der charakteristischen Größe  $\eta$ , dem Staudinger-Index [mL/g]. In dessen Bestimmung wird zunächst die Änderung der Viskosität einer Lösung mit variierender Dendrimer- oder Polymerkonzentration bestimmt. Anschließend wird die Konzentration auf null extrapoliert. Durch die Mark-Houwink-Beziehung kann die Abhängigkeit des Staudinger-Index von der Molekularmasse, auch intrinsische Viskosität oder Grenzviskosität genannt, bestimmt werden.

$$[\eta] = KM^\alpha$$

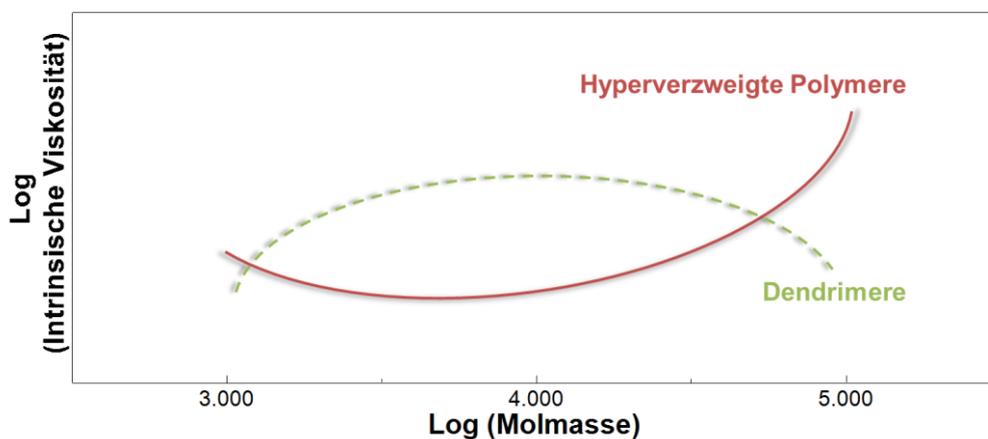
Der Staudinger-Index wird hierbei durch  $\eta$  beschrieben.  $K$  ist die systemabhängige Konstante,  $M$  die Molekülmasse und  $\alpha$  der Exponent, welcher von der Form des gelösten Dendrimers abhängt. Dieser kann zwischen einem Wert von 0 und 2 liegen.<sup>[152]</sup>

Eine Betrachtung der intrinsischen Viskosität linearer Polymere und Dendrimere zeigt, dass die Viskosität von Dendrimeren nicht linear mit ihrer Molmasse, wie bei linearen Polymeren, verläuft. Auch bei hyperverzweigten Polymeren steigt diese ebenfalls mit zunehmendem Molekulargewicht. Bei Dendrimeren wird bei einer bestimmten Grenzgeneration ein Maximum der intrinsischen Viskosität erreicht, welches bei höheren Generationen wieder abnimmt. Dieser Effekt wird als Dendrimer-Effekt bezeichnet.<sup>[152, 163-165]</sup> Begründet liegt dieser Unterschied in der Tatsache, dass Dendrimere die spezifische Eigenschaft besitzen einen Übergang einer nahezu offenen Struktur der kleinen Generationen zu einer globulären Struktur der höheren Generationen aufzuweisen (Abbildung 30).<sup>[131, 152, 166-168]</sup>



**Abbildung 30:** Genration 0 bis 3 eines Carbosilan-Dendrimers mit zunehmend globulärer Gestalt.<sup>[152, 169-171]</sup>

Der schematische Vergleich der Intrinsic Viskosität von Dendrimern und hyperverzweigten Polymeren in Abhängigkeit der Molmasse ist in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31:** Vergleich des schematischen Verlaufs der Intrinsic Viskosität von Dendrimern und hyperverzweigten Polymeren (Darstellung in Anlehnung an die Literatur).<sup>[152, 169-171]</sup>

Der Dendrimer-Effekt führt zu weiteren spezifischen Eigenschaften von Dendrimern. So nehmen höhere Generationen ein kleineres Volumen im Vergleich zu linearen Polymeren ein. Die Löslichkeit von Dendrimern in organischen Lösemitteln steigt mit zunehmender Generation und die Struktur der Dendrimere sorgt zusätzlich für eine erschwerte Kristallisation.

Die Struktur und die funktionellen Gruppen der Dendrimere beeinflussen signifikant die chemischen Eigenschaften. So können alleine durch den Aufbau eher starre oder flexible Dendrimere synthetisiert werden. Bei Poly(propylenimin) (POPAM) oder Poly(amidoamin) (PAMAM) handelt es sich um eher flexible Dendrimere, wobei Polyphenylen-Dendrimere eher starre Eigenschaften aufweisen. Eine wichtige Tatsache beim Aufbau von Dendrimern ist, dass ab Erreichen einer bestimmten Dendrimer-Größe bzw. Generation ein defektfreier Aufbau der Dendrimer-Struktur nicht mehr möglich ist.<sup>[152]</sup> Ein Grund hierfür ist die wachsende sterische Hinderung bei Zunahme der Generationen. Auch die Abstoßung von funktionellen Gruppen an der Peripherie kann eine Ursache sein.<sup>[152]</sup> Beschrieben wird dieser

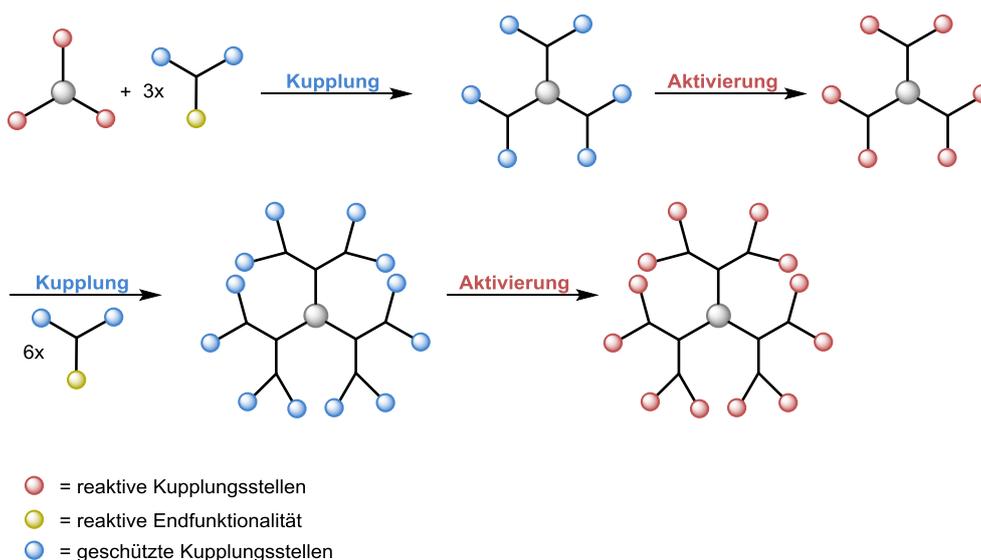
Effekt als „Starbust-Limit-Effekt“.<sup>[172]</sup> Nach *Tomalia et al.* sind Polyethylenimin-Dendrimere (PEI) mit ideal verzweigtem Aufbau der 5. Generation<sup>[171]</sup> nicht möglich.

## 2.5.2 Synthesemethoden

Im Allgemeinen wird in der Dendrimer-Synthese zwischen zwei Synthesewegen unterschieden, der divergenten und der konvergenten Synthese.<sup>[173]</sup>

### 2.5.2.1 Divergente Synthese

Die divergente Synthese erfolgt schrittweise, ausgehend von einem Kernbaustein mit funktionellen Gruppen. Diese reaktiven Gruppen stellen Kupplungspunkte dar, an welchen neue Verzweigungseinheiten mit reaktiver Endfunktionalität für den weiteren Aufbau von Generationen angefügt sind. Die Syntheseschritte sind schematisch in Abbildung 32 dargestellt.<sup>[152]</sup>



**Abbildung 32:** Schematische Darstellung einer divergenten Dendrimer-Synthese. Die Kupplungs- und Aktivierungsschritte beschreiben jeweils einen repetitiven Synthese-Schritt zum Aufbau der weiteren Generationen.<sup>[152]</sup>

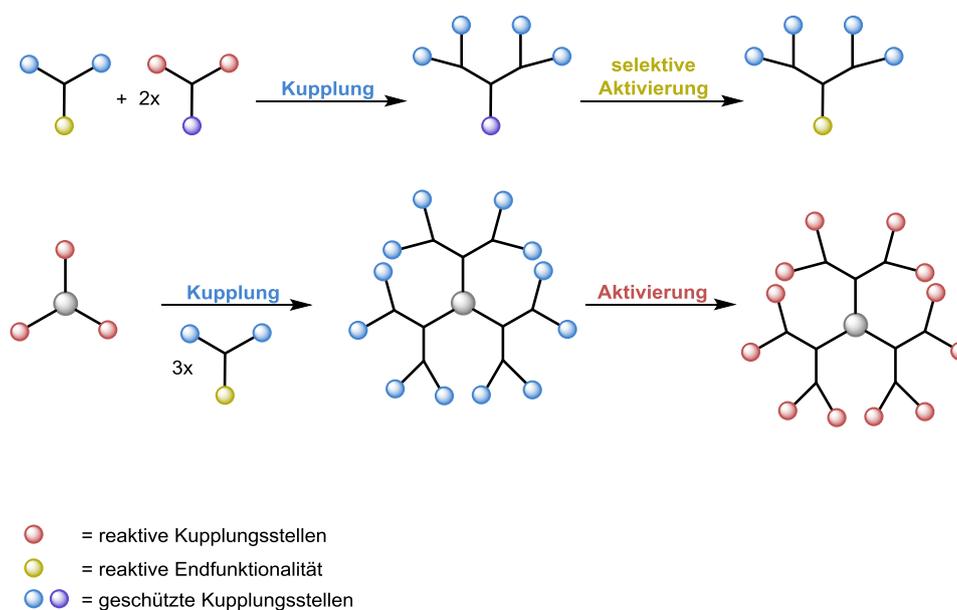
Zunächst erfolgt die erste Kupplungsreaktion reaktiver Verzweigungseinheiten (gelb) an die Kerneinheit mit den aktiven Kupplungsstellen (rot). Weitere funktionelle Gruppen der Verzweigungseinheit liegen geschützt vor (blau). Nach der ersten Kupplungsreaktion erfolgt die Aktivierung der geschützten funktionellen Gruppen, welche wiederum im nächsten Schritt als Kupplungsstellen fungieren können. Hierbei wird jeweils eine höhere Generation aufgebaut, wobei das Dendrimer von innen nach außen wächst.<sup>[152]</sup>

Kommerziell erhältliche POPAM- und PAMAM-Dendrimere werden nach der divergenten Synthesemethode hergestellt. Auch die ersten Synthesemethoden nach *Vögtle et al.*<sup>[153]</sup>,

*Newkome et al.*<sup>[174]</sup> und *Tomalia et al.*<sup>[161]</sup> wurden über divergente Synthesen realisiert. Von Vorteil ist das Erreichen einer hochmolekularen Gerüststruktur, wobei die Möglichkeit der Automatisierung der repetitiven Schritte besteht. Nachteilig an der divergenten Synthesemethode ist die exponentiell ansteigende Zahl an funktionellen Endgruppen. Bei höheren Generationen können so leicht Strukturdefekte auftreten, nicht zuletzt durch sterische Hinderung. Zusätzlich ist eine Isolierung und Aufreinigung strukturperfekter von fehlerhaften Dendrimeren aufgrund der ähnlichen Eigenschaften schwierig.<sup>[152]</sup>

### 2.5.2.2 Konvergente Synthese

Bei der konvergenten Synthese erfolgt der Aufbau des Dendrimers von der Peripherie zum Kern. Hierbei werden zunächst die Dendrons in verschiedenen Generationen aufgebaut und mittels reaktiver Endgruppen an einer funktionellen Kerneinheit angeknüpft.<sup>[152]</sup> Die einzelnen Syntheseschritte einer konvergenten Synthese sind in Abbildung 33 schematisch dargestellt.



**Abbildung 33:** Schematische Darstellung einer konvergenten Dendrimer-Synthese.<sup>[152]</sup>

Zunächst erfolgt der Aufbau der Dendrons, welcher für verschiedene Generationen möglich ist. Hierbei wird zunächst eine Kupplungsreaktion zweier reaktiver Verzweigungseinheiten durchgeführt. Einige der funktionellen Gruppen liegen hierbei geschützt vor (blau, dunkelblau), um einen Aufbau verschiedener Dendrimer-Generationen zu ermöglichen. Durch eine selektive Aktivierung können nun die Dendrons an die reaktive multifunktionelle Kerneinheit gekuppelt werden und so die angestrebte Dendrimer-Struktur erhalten werden.

Vorteil der konvergenten Synthese ist, dass eine geringere Anzahl an reaktiven Endgruppen pro Dendron vorzufinden ist. Die sterische Hinderung ist somit geringer und Strukturdefekte im Vergleich zur divergenten Synthesemethode kaum vorhanden. Zusätzlich können die

Moleküle in äquimolaren Mengen eingesetzt werden, was einen Vorteil in der Isolierung und Aufreinigung der Produkte darstellt. Jedoch sind dem Dendrimer-Wachstum auch hier Grenzen gesetzt. Es können auch hier nur Dendrimere niedriger Generation aufgebaut werden, da an der Peripherie bei zu hohen Generationen ebenfalls eine sterische Hinderung auftreten kann.<sup>[175-181]</sup> Zusätzlich müssen die Verzweigungseinheiten unterschiedlich geschützte funktionelle Gruppen aufweisen, um einen Aufbau der höheren Dendrimer-Generationen zu ermöglichen. Dies erschwert die eigentliche Synthese, wobei zusätzlich die Variation einsetzbarer funktioneller Gruppen eingeschränkt ist.

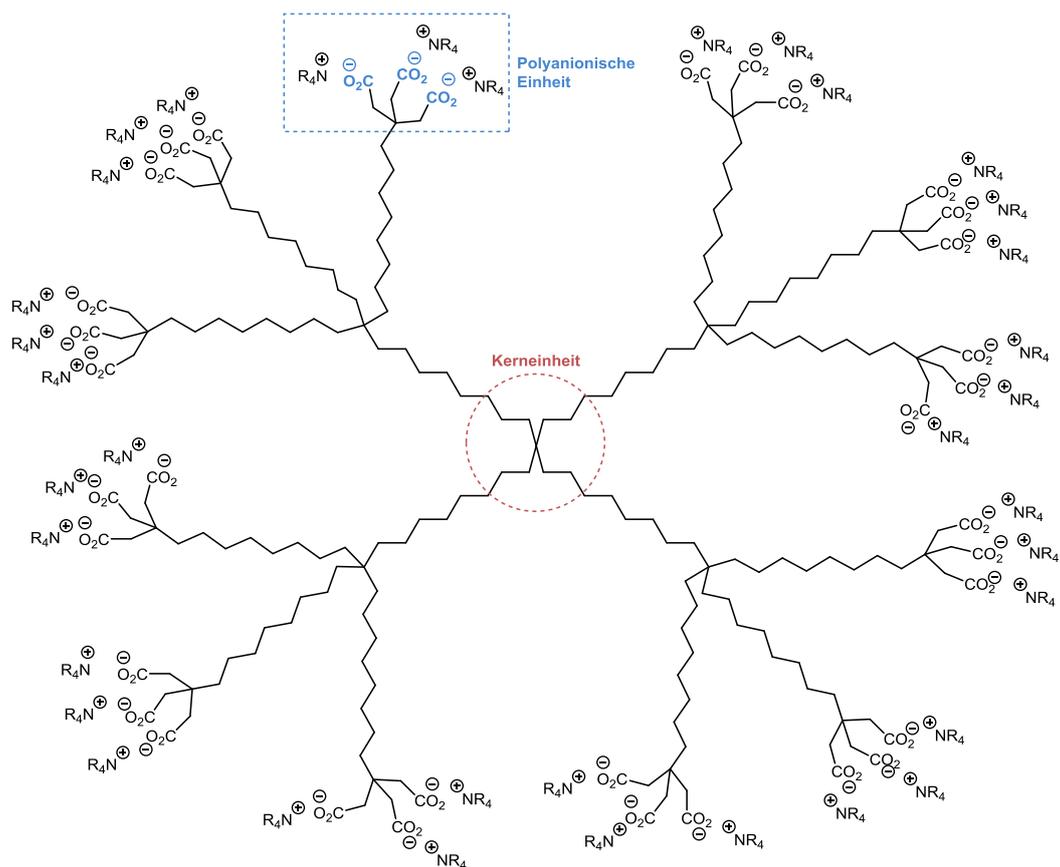
Neben der divergenten und der konvergenten Synthese-Methode von Dendrimeren gibt es weitere, neuartige Möglichkeiten der Synthese von Dendrimeren. Ein Beispiel für neuartige Synthese-Methoden stellen Click-Reaktionen dar, welche 2001 durch *Sharpless et al.*<sup>[182]</sup> vorgeschlagen wurde.<sup>[152]</sup> Eine der bekanntesten Reaktionen stellt hierbei die Kupfer-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition dar. Hierbei reagieren funktionelle Azid-Gruppen mit Alkinen, wobei ein Triazol-Dendrimer erhalten werden kann.

Es besteht auch die Möglichkeit der Synthese dendronisierter linearer Polymere. Es handelt sich hierbei um Polymere, welche an ihrem Rückgrat in regelmäßigen Abständen Dendrons tragen. Durch den Aufbau der Struktur werden diese den Kamm-Polymeren zugeordnet.<sup>[183-185]</sup> Vereinfacht ausgedrückt, werden hierbei Dendrons unterschiedlicher Generation an ein lineares Polymer mit funktionellen Gruppen gekuppelt. Hierbei gibt es verschiedene Synthesemethoden wie die Makromonomer-Methode, die „Grafting-to“- und die „Grafting-from“-Methode.<sup>[152, 186-189]</sup>

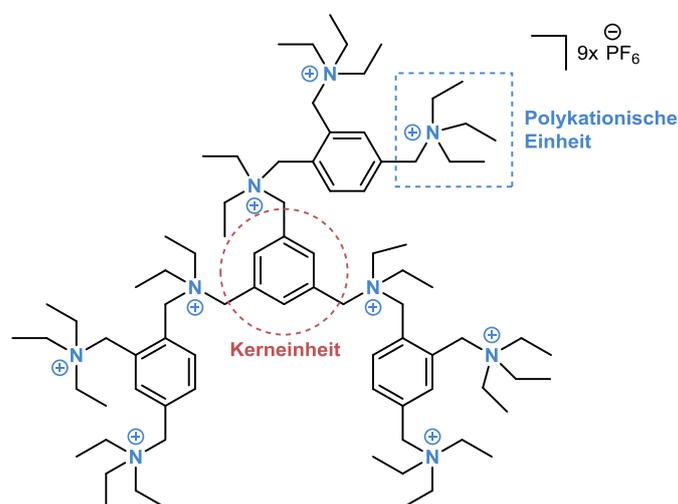
### 2.5.3 Ionische Dendrimere

Ionische Dendrimere<sup>[173]</sup> besitzen positive oder negative Ladungen im Kern des Dendrimers oder als funktionelle Gruppen an der Peripherie.

Polyanionische Dendrimere können als Mizellen fungieren.<sup>[190]</sup> *Newkome et al.* beschrieben zuerst mizellenartige, wasserlösliche Kaskadenpolymere, welche hydrophobe Nischen in der Struktur ausbilden und Gast-Moleküle einlagern können (Abbildung 34).<sup>[191]</sup> Die Synthese polykationischer Dendrimere ist auf unterschiedliche Weise möglich. Hierbei können Übergangsmetall-Ionen in die Dendrimer-Struktur eingebaut, neutrale funktionelle Gruppen in kationische Gruppen überführt oder positive Zentren während der Synthese eingeführt werden.<sup>[152]</sup> Polykationische Dendrimere, aufgebaut aus Mesitylen-Einheiten, wurden durch *Stoddart et al.* beschrieben. Die Generationen werden hierbei über eine Menschutkin-Reaktion aufgebaut (Abbildung 35).<sup>[192]</sup> Von Bedeutung könnten solche Verbindungen in der Entwicklung von Analyseverfahren oder katalytischer Prozesse sein.<sup>[193]</sup>



**Abbildung 34:** Mizellares Kaskadenmolekül nach *Newkome et al.* mit anionischen funktionellen Gruppen an der Peripherie.<sup>[191]</sup>



**Abbildung 35:** Polykationisches Dendrimer nach *Stoddart et al.*<sup>[192]</sup>

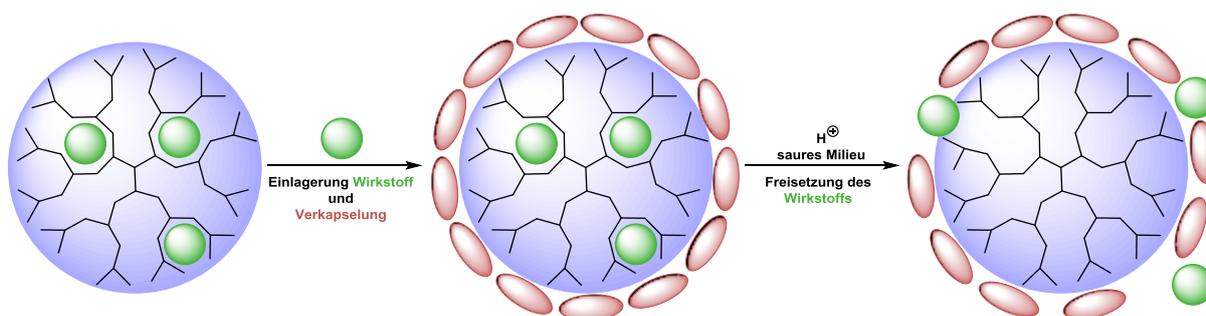
Amphiphile Dendrimere aufgebaut aus quaternären Ammoniumverbindungen wurde durch *Ford et al.* beschrieben.<sup>[194]</sup> Hierbei wurden Poly(propylenimin)-Dendrimere (DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_{32}$ ) bis zur 4. Generation aufgebaut und mittels Methyljodid zum quaternären Amin alkyliert. Die so erhaltenen Verbindungen sollen organische Substanzen in Wasser löslich machen und somit als nanoskopische Transportmaterialien oder Katalysatoren verwendet werden.<sup>[194]</sup>

## 2.5.4 Anwendungsgebiete von Dendrimeren

Dendrimere besitzen in der Molekülstruktur Zonen verschiedener Dichte. Sie bilden daher unterschiedlich große und flexible Nischen und Hohlräume aus und können so Lösemittel in die Struktur aufnehmen und als selektive Wirtverbindungen für Gastmoleküle wirken. Aus diesem Grund finden Dendrimere überwiegend Anwendung im biomedizinischen Bereich. Dendrimere finden daher auch Anwendung als Additive, in der Katalyse, der Sensorik und der medizinischen Diagnostik.<sup>[152]</sup>

In der Medizin finden Dendrimere als Transportsysteme für Cytostatika Anwendung. Dendritische „Drug-Delivery-Systeme“ gewinnen bei der Entwicklung neuer, nebenwirkungsarmer Krebstherapeutika immer größere Bedeutung.<sup>[195]</sup> Die definierte Kern-Schale-Struktur<sup>[196-198]</sup> ermöglicht, dass die Wirkstoffe in die Dendrimere (Endorezeptor) eingebracht werden oder an die Peripherie (Exorezeptor) gebunden werden können. Durch diesen Einsatz von Dendrimeren können Cytostatika im Tumorgewebe angereichert werden (Passives Targeting), wobei gleichzeitig die toxische Auswirkung auf das gesunde Zellgewebe gering gehalten wird.<sup>[152]</sup>

Für die gezielte Freisetzung der Wirkstoffe wird der Einfluss des pH-Wertes genutzt. In Tumorzellen liegt ein pH-Wert von 5.5 vor, wohingegen das gesunde Gewebe einen pH-Wert von 7.4 aufweist. Der Wirkstoff wird im Dendrimer durch eine kovalente, säurelabile Bindung eingelagert. Das Cytostatikum kann somit gezielt in der Tumorzelle freigesetzt werden.<sup>[152]</sup> Eine schematische Darstellung dieses Mechanismus ist in Abbildung 36 dargestellt.



**Abbildung 36:** Aufnahme von Cytostatika in die Dendrimer-Struktur, Verkapselung und gezielte Freisetzung des Wirkstoffs im sauren Milieu.<sup>[197]</sup>

Einige wenige Publikationen beschreiben den Einsatz von Dendrimeren als Elektrolyte, auch in Anwendungen für Lithium-Ionen-Batterien.<sup>[199-202]</sup> *Bozkurt et al.* verwendeten in ihren Studien Bor-haltige PAMAM-Dendrimere, welche eine beeindruckende thermische Stabilität von bis zu 200 °C erreichen konnten. Es wurden ionische Leitfähigkeiten von  $1.6 \times 10^{-4}$  S/cm bei erhöhten Temperaturen erreicht. Hintergrund der Verwendung dieser Materialien ist das Ziel einer sicheren, flexiblen und umweltfreundlichen Batterie, welche zusätzlich gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Leitfähigkeit aufweist.<sup>[200]</sup>

### 3 Synthese neuartiger, polyionischer Dendrimere

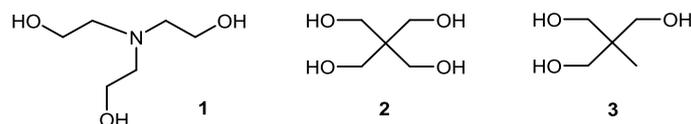
Die Synthese von Dendrimeren ist hinreichend durch die Literatur bekannt und umfasst ein sehr breites Forschungsgebiet.<sup>[152-162, 171, 203]</sup> Wie bereits unter 2.2.5 beschrieben gibt es bis zum jetzigen Zeitpunkt nur sehr wenig Literatur über die Verwendung von Dendrimeren als Elektrolytmaterialien.<sup>[199-202]</sup> Ein neuartiger Ansatz sollte somit die Verwendung ionischer Dendrimere im Bereich der Energiespeicherung darstellen. *Aydin et al.*<sup>[200]</sup> beschrieben hierbei PAMAM-Dendrimere als mögliche Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien. Hierbei wurden zwar Leitfähigkeiten von  $1.6 \cdot 10^{-4}$  S/cm bei 100 °C erreicht, dennoch wurden keine expliziten elektrochemischen Messungen, die einen Schluss über die Leistungsfähigkeit der Systeme zulässt, aufgezeigt.

Dendrimere scheinen jedoch theoretisch ein großes Potential für sichere, thermisch und elektrochemisch stabile Materialien für den Einsatz als Elektrolyten aufzuzeigen. Hohe ionische Leitfähigkeiten und flexible, mechanische Eigenschaften stellen weitere positive Faktoren dar.<sup>[200]</sup> Die im Entladeprozess gebildeten Lithium-Poly(sulfid)e sollen durch die ionischen Dendrimere abgefangen und reversibel gebunden werden. Durch die ionische Bindung der Poly(sulfid)e werden so große Ionenpaare oder ionische Netzwerke ausgebildet, welche den „Poly(sulfid)-Shuttle“ effektiv unterdrücken sollen. Somit wird auch der Lithiumsulfid-Ablagerung ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) auf der Anode entgegengewirkt. Die hohe Ladungsdichte am Dendrimer soll zusätzlich einen hohen Lithium-Ionen-Transport und somit eine hohe Leitfähigkeit ermöglichen. Die ionischen Dendrimere sollen ebenfalls sicherheitsrelevante Faktoren wie eine geringe Entflammbarkeit ermöglichen. Die beschriebenen Effekte sollen letztendlich zu einer sicheren, langlebigen und leistungsstarken Batterie führen.

Der erste Teil der Arbeit bestand darin, geeignete, neuartige, polyionische Dendrimere zu synthetisieren und diese vollständig zu charakterisieren. Hierbei wurde der Fokus zunächst auf die Synthese ionischer Dendrimere der 1. Generation gelegt. Bei einer erfolgreichen Synthese sollten die Verbindungen im zweiten Teil der Arbeit auf ihren Einsatz als Elektrolyten getestet und die Systeme gegebenenfalls optimiert werden.

### 3.1 Hydroxy-funktionalisierte Kernmoleküle

Zu Beginn sollten Dendrimer-Strukturen über 3- und 4-gliedrige Kernmoleküle, funktionalisiert mit Hydroxygruppen, über eine divergente Synthesemethode synthetisiert werden. Verwendet wurden hierbei zunächst Triethanolamin (**1**), Pentaerithritol (**2**) und 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (**3**) (Abbildung 37).



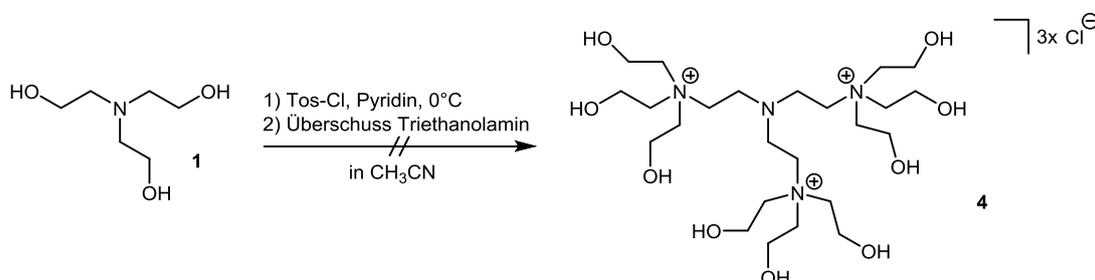
**Abbildung 37:** Struktur von Triethanolamin (**1**), Pentaerithritol (**2**) und 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (**3**).

Hierbei sollten die funktionellen Hydroxygruppen zunächst tosyliert und anschließend über eine Substitution in eine polyionische dendritische Verbindung überführt werden. Durch das Wiederholen der Tosylierungs- und Substitutionsreaktionen sollten so auch die höheren Generationen aufgebaut werden. Die folgenden Reaktionen orientierten sich an der Synthese nach *Rengan et al.*<sup>[204]</sup>

#### 3.1.1 Kernmolekül: Triethanolamin (**1**)

Zunächst wurde Triethanolamin (**1**) als Kernmolekül für den Aufbau ionischer Dendrimere eingesetzt (Abbildung 37).

Wie bereits erwähnt beschäftigte sich bereits *K. Rengan* und *R. Engel* mit der Synthese von quaternären Ammonium-Dendrimern. In der hierbei veröffentlichten Publikation wurden jedoch keine detaillierten Reaktionsbedingungen oder Analytik der dargestellten Verbindungen aufgeführt. Somit wurde zu Beginn der Versuch unternommen Triethanolamin (**1**) direkt zu tosylieren und mittels Substitutionsreaktion in eine mehrfach geladene quaternäre Ammoniumverbindung zu überführen (Schema 2).<sup>[204]</sup>



**Schema 2:** Tosylierung und Alkylierung des Kernmoleküls Triethanolamin (**1**).

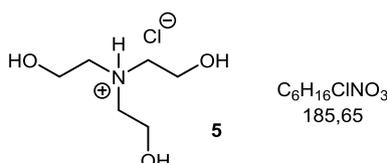
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des isolierten Produkts (s. Anhang Abbildung 107) zeigte deutlich tieffeldverschobene Signale im Vergleich zu der Ausgangsverbindung Triethanolamin (**1**) (s. Anhang Abbildung 108).

Die deutliche Signalverschiebung zeigte, dass eine Umsetzung stattgefunden hatte. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden, ob es sich bei der erhaltenen Verbindung um das gewünschte Produkt handelte. Für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen neben den jeweiligen OH-Gruppen wurde jedoch durch den Effekt der Sauerstoff-Atome eine höhere chemische Verschiebung erwartet. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte kein eindeutiger Hinweis auf die Umsetzung zu dem gewünschten Produkt festgestellt werden (s. Anhang Abbildung 109). Erwartet wurden vier Kohlenstoff-Signale, erhalten wurden jedoch nur zwei Kohlenstoff-Signale bei 55.1 ppm und 55.4 ppm. Vielmehr lässt die Signalaufspaltung vermuten, dass es sich nicht um Verbindung **4** handelte. Mittels ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse (Tabelle 5) konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem erhaltenen Produkt nicht um Verbindung **4** handelte.

**Tabelle 5:** Elementaranalyse der Verbindung **4** im Vergleich zu den berechneten Werten der Verbindung **5**.

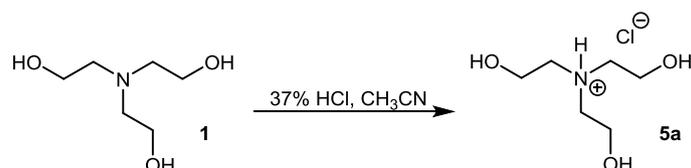
	<b>Verbindung 4</b> Ber. [%]	<b>Gef. [%]</b>	<b>Verbindung 5</b> Ber. [%]
<b>C</b>	<b>44.20</b>	39.01	<b>38.82</b>
<b>H</b>	<b>8.80</b>	8.75	<b>8.69</b>
<b>N</b>	<b>8.60</b>	7.52	<b>7.54</b>
<b>Cl</b>	<b>16.30</b>	19.18	<b>19.10</b>

Die im ESI-MS-Spektrum erhaltene Masse von  $m/z = 150.1$  für das Kation und die Werte der Elementaranalyse deuteten auf eine Umsetzung zur der Verbindung **5** hin. Es wurde somit vermutlich die protonierte Verbindung von Triethanolamin (**1**) erhalten.



**Abbildung 38:** Struktur der vermutlich erhaltenen Verbindung **5**.

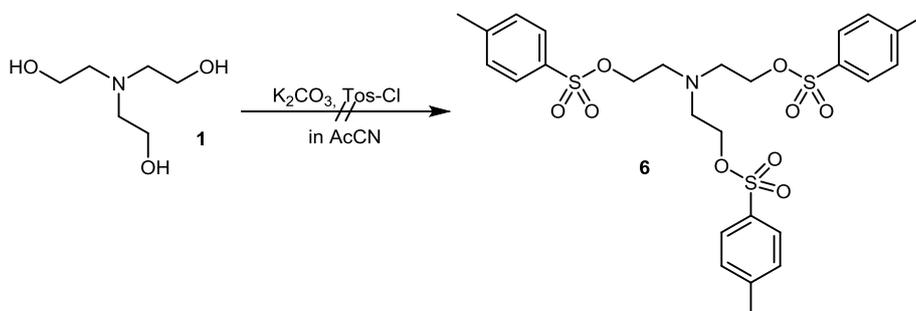
Somit konnte festgestellt werden, dass während der Tosylierung bzw. der folgenden Substitutionsreaktion eine nahezu quantitative Nebenreaktion stattgefunden hatte, wobei das zentrale Stickstoff-Atom protoniert wurde. Die Protonierung wurde im Folgenden gezielt durchgeführt (Schema 3) und die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten mit denen von Verbindung **5** verglichen.



**Schema 3:** Umsetzung der Ausgangsverbindung Triethanolamin (**1**) mit Salzsäure (37%).

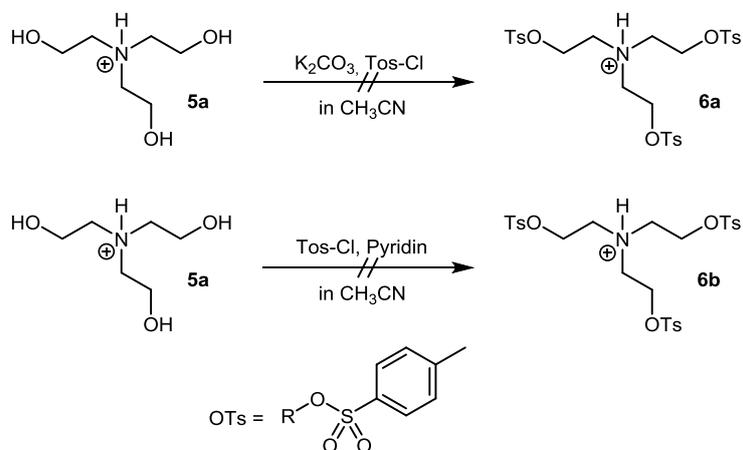
Ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **5** und **5a**, zeigte eine identische Signalaufspaltung (s. Anhang Abbildung 110). Diese Ergebnisse bestätigten nochmals die Umsetzung zum beschriebenen Nebenprodukt.

Die Tosylierung und die darauf folgende Substitutionsreaktion wurden aus diesem Grund anschließend einzeln durchgeführt. Mit Kaliumcarbonat sollten hierbei die OH-Gruppen deprotoniert und anschließend mit Toluolsulfonylchlorid (Tos-Cl) in die tosylierte Verbindung **6** überführt werden (Schema 4).



**Schema 4:** Tosylierung der Ausgangsverbindung Triethanolamin (**1**) mit Toluolsulfonylchlorid (Tos-Cl).

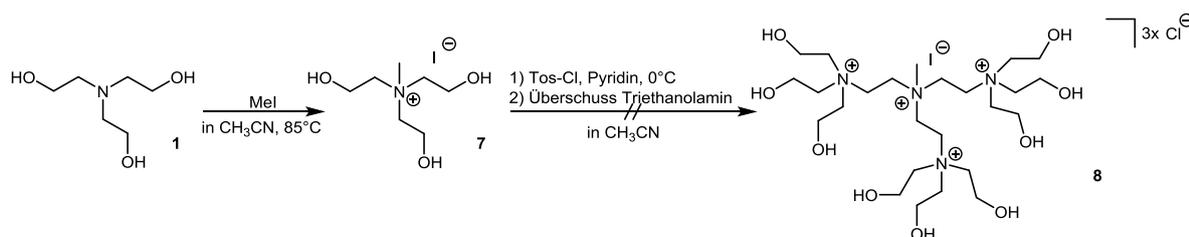
$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten zeigten jedoch, dass keine Umsetzung zu der Verbindung **6** stattgefunden hatte. Im Weiteren wurde versucht die protonierte Verbindung **5a** zu tosylieren (Schema 5).



**Schema 5:** Tosylierung der Verbindung **5a** mit Toluolsulfonylchlorid (Tos-Cl).

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass für beide Reaktionen kein tosyliertes Produkt erhalten werden konnte.

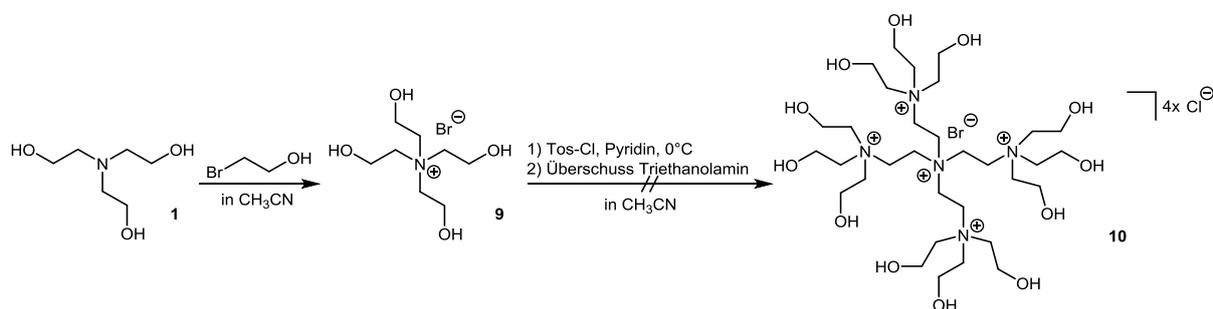
*K. Rengan* und *R. Engel* beschrieben ebenfalls die Möglichkeit das zentrale Stickstoff-Atom zunächst über eine Methylierung zum quaternären Ammonium-Ion zu überführen.<sup>[204]</sup> Die Tosylierung und Substitutionsreaktionen wurden der Methylierungs-Reaktion direkt angeschlossen (Schema 6).



**Schema 6:** Methylierung der Ausgangsverbindung Triethanolamin (**1**) mit anschließender Tosylierung und Substitutionsreaktion.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem erhaltenen, farblosen Feststoff um Verbindung **7** handelte (s. Anhang Abbildung 111). Die erhaltenen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[205]</sup> Die anschließende Tosylierung und Substitutionsreaktion führte jedoch auch bei dieser Reaktion nicht zu Verbindung **8**. NMR-spektroskopische Daten zeigten, dass vermutlich eine thermisch induzierte Dealkylierung stattgefunden hatte, mit anschließender Protonierung des zentralen Stickstoffs zur bereits beschriebenen Verbindung **5**.

*K. Rengan* und *R. Engel* beschrieben neben der Methylierung eine Alkylierung mit einem Bromalkohol zum quaternären Ammonium-Ion.<sup>[204]</sup> Hierfür wurde Triethanolamin (**1**) zunächst mit 2-Bromethanol umgesetzt (Schema 7).

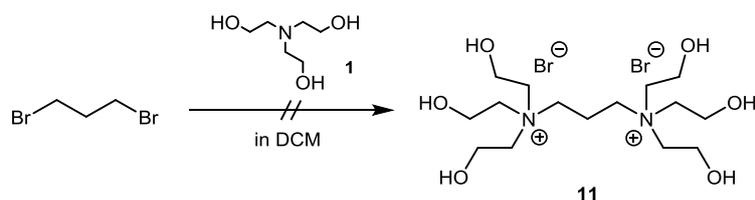


**Schema 7:** Alkylierung der Ausgangsverbindung Triethanolamin (**1**) mit anschließender Tosylierung und Substitutionsreaktion.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **9** (s. Anhang Abbildung 112) liegen die Signale im Vergleich zur Ausgangsverbindung Triethanolamin (**1**) deutlich tieffeldverschoben vor (s. Anhang Abbildung 113). Die erhaltenen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[131]</sup>

Die anschließende Tosylierungs-Reaktion zu Verbindung **10** wurde mit und ohne Zusatz von Acetonitril als Lösemittel durchgeführt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch auch für diese Reaktionen keinen Umsatz zur tosylierten Verbindung.

Neben den Tosylierungs-Reaktionen wurden Substitutionsreaktionen mit Halogen-Verbindungen getestet. Hierbei sollte der Tosylierungs-Schritt umgangen werden und eine direkte Alkylierungsreaktion mit einer Halogen-Verbindung zur quaternären Ammonium-Verbindung führen. Als Kernmolekül wurde hierbei 1,3-Dibrompropan eingesetzt (Schema 8). Die Reaktion sollte zeigen, ob eine direkte Synthese mit tertiären Aminen zu quaternären Ammonium-Verbindungen möglich ist.



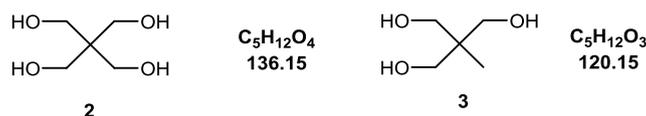
**Schema 8:** Direkte Alkylierung von Triethanolamin (**1**) zur quaternären Ammonium-Verbindung **11** mittels 1,3-Dibrompropan.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte die Signale der Ausgangsverbindungen 1,3-Dibrompropan und Triethanolamin (**1**). NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten somit, dass keine Umsetzung zu Verbindung **11** stattgefunden hatte.

Zusammenfassend konnte bei den durchgeführten Reaktionen mit Triethanolamin (**1**) als Kernmolekül nicht die gewünschten ionischen Dendrimere erhalten werden. Die Problematik könnte hierbei in der Basizität des Stickstoffzentrums von Triethanolamin (**1**) liegen und zu unerwünschten Nebenreaktionen des Stickstoffzentrums führen. Wie bereits beschrieben konnte bei einigen der durchgeführten Reaktionen eine Protonierung des Stickstoffzentrums festgestellt werden. Eine weitere Problematik könnte hierbei auch in der Hofmann-Eliminierung liegen. Um die unerwünschten Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden im weiteren Vorgehen Kernmoleküle ohne zentrales Stickstoffatom eingesetzt.

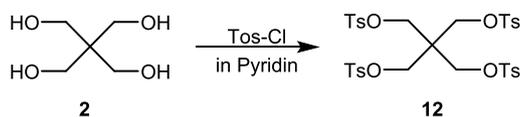
### 3.1.2 Kernmoleküle: Pentaerythrit (**2**)

Pentaerythrit (**2**) und Trimethylolethan (**3**) wurden als neue Kernmoleküle für den Aufbau ionischer Dendrimere eingesetzt (Abbildung 39). Hierbei sollen wie beschrieben Nebenreaktionen eines reaktiven Stickstoff-Zentrums verhindert werden.



**Abbildung 39:** Strukturen, Summenformel und Molekulargewicht der Kernmoleküle Pentaerythrit (**2**) und Trimethylolpropanetriol (**3**).

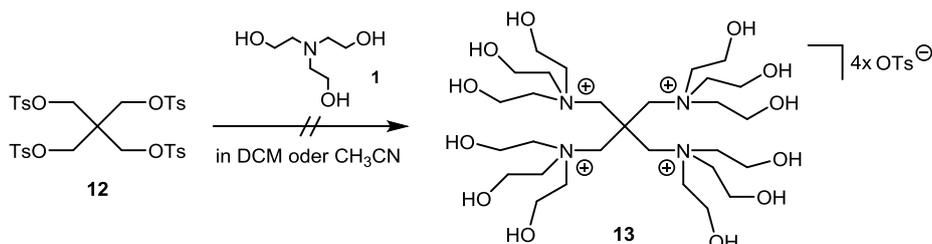
Zunächst sollten auch bei diesen Verbindungen die Hydroxygruppen in gute Abgangsgruppen überführt werden. Hierfür wurde Pentaerythrit (**2**) ebenfalls mit Toluolsulfonylchlorid in Pyridin und Acetonitril umgesetzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, dass wie bei den unter 3.1.1 beschriebenen Reaktionen mit Triethanolamin (**1**) kein Umsatz zu den tosylierten Verbindungen erhalten wurde. *Hoogenboom et al.* beschrieb eine weitere Möglichkeit Pentaerythrit (**2**) zu tosylieren.<sup>[206]</sup> Die Synthese wurde hierfür in reinem Pyridin ohne Zusatz weiterer Lösemittel durchgeführt (Schema 9).



**Schema 9:** Tosylierung des Kernmoleküls Pentaerythrit (**2**) mit Toluolsulfonylchlorid (Tos-Cl).

Anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnte die Umsetzung zur gewünschten Verbindung **12** bestätigt werden (s. Anhang Abbildung 114). Die Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[206]</sup>

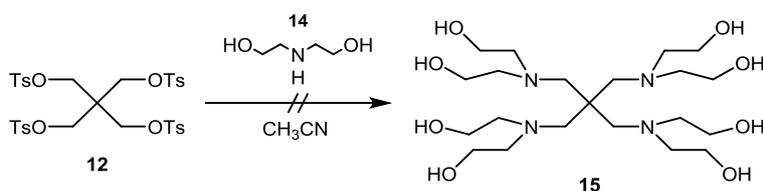
Im Folgenden wurde wie unter 3.1.1 beschrieben versucht tertiäre Amine über eine Substitutionsreaktion in die Struktur einzuführen. Hierfür sollte Triethanolamin (**1**) eingesetzt werden. Auch sekundäre Amine wurden für die Substitutionsreaktion in Betracht gezogen. Hierbei würde zunächst eine nicht ionische Dendrimer-Verbindung erhalten werden, welche über Alkylierungsreaktionen in ionische Verbindungen überführt werden könnten. Vorteil wäre eine geringere sterische Hinderung während der Substitutionsreaktion im Vergleich zu der Verwendung von tertiären Aminen. Zunächst wurde jedoch Triethanolamin (**1**) für die Synthese ionischer Dendrimere eingesetzt (Schema 10).



**Schema 10:** Substitutionsreaktion der tosylierten Verbindung **12** mittels Triethanolamin (**1**).

Hierbei konnte über die erhaltenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weder in Dichlormethan, noch in Acetonitril ein Umsatz zu der Verbindung **13** festgestellt werden. Vermutet wurde, dass der sterische Anspruch der Tosylatgruppen einen nukleophilen Angriff des ebenfalls sterisch anspruchsvollen Triethanolamin (**1**) erschwerte.

Um eine bessere Zugänglichkeit der Reagenzien zu erreichen, wurde im weiteren Vorgehen ein sekundäres Amin für diese Reaktion eingesetzt. Verwendet wurde hierbei Diethanolamin (**14**) (Schema 11). Vorteil dieser Reaktion ist, dass zunächst keine ionische Verbindung vorliegt und somit die Isolierung und Aufreinigung vereinfacht wird. Die Synthese orientierte sich an der Literatur nach *R. A. Schultz*.<sup>[207]</sup>



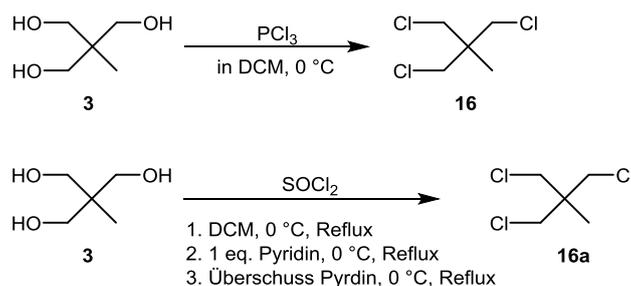
**Schema 11:** Substitutionsreaktion der tosylierten Verbindung **12** mittels Diethanolamin (**14**).

Für die beschriebene Reaktion konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt festgestellt werden. Auch bei diesen Reaktionen könnte die sterische Hinderung der Tosylatgruppen am Kernmolekül zu groß sein. Zusätzlich könnte die gezielte Deprotonierung des sekundärenamins ein Problem darstellen.

### 3.1.3 Kernmolekül: Trimethylolethan (**3**)

Um die Problematik der sterischen Hinderung der Tosylatgruppen zu minimieren sollten die Hydroxygruppen in kleinere Abgangsgruppen wie Chlorid oder Bromid überführt werden. Organische Halogenverbindungen zeigen eine hohe Reaktivität in Substitutions- und Alkylierungsreaktionen. Zusätzlich wurde Trimethylolethan (**3**) statt Pentaerythrit (**2**) als neues Kernmolekül eingesetzt. Diese Verbindung weist statt vier nur drei Hydroxygruppen auf und besitzt somit eine geringere sterische Hinderung.

Bei den verwendeten Syntheseansätzen sollten die Hydroxygruppen von Trimethylolethan (**3**) mittels Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid in Chlorid-Gruppen überführt werden. Die Synthesen orientierten sich hierbei an *Murugan et al.*<sup>[208]</sup>, *Hahn et al.*<sup>[209]</sup> und *Urry et al.*<sup>[210]</sup> (Schema 12).

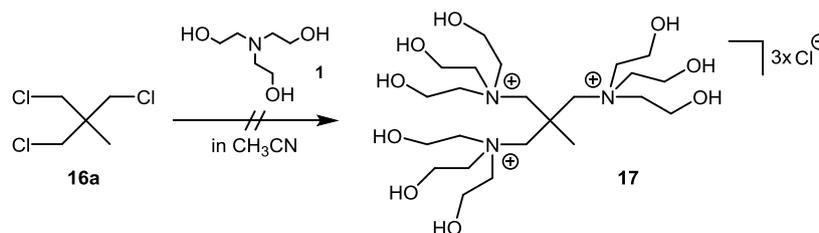


**Schema 12:** Umsetzung von Trimethylolethan (**3**) mit Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid zu den Chlorid-Verbindungen **16** und **16a**.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde durch die Anzahl an Signalen deutlich ersichtlich, dass eine Zersetzung oder die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten stattgefunden hatte. Hierbei konnten einige Signale auch den Edukten zugeordnet werden. Eine Umsetzung zu Verbindung **16** konnte nicht festgestellt werden.

Im Folgenden wurde Phosphortrichlorid durch Thionylchlorid ersetzt. Hierbei handelt es sich zwar auch um eine hochreaktive Verbindung, jedoch lässt sich diese kontrollierter einsetzen. Die NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionen 1 und 2 (Schema 12) nach *Hahn et al.*<sup>[209]</sup> und *Urry et al.*<sup>[210]</sup> zeigten nicht die gewünschte Umsetzung zu Verbindung **16a**. Die beschriebenen Reaktionen wurden anschließend modifiziert, wobei ein weiterer Ansatz unter Verwendung eines Überschusses an Pyridin (Reaktion 3, Schema 12) angesetzt wurde. Erhalten wurde eine klare, leicht viskose Flüssigkeit welche mittels NMR-Spektroskopie, GC-MS und IR-Spektroskopie untersucht wurde.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Anhang Abbildung 115) können die erhaltenen Signale der Verbindung **16a** zugeordnet werden. Im GC-MS-Spektrum wird ein Hauptsignal bei einer Masse von  $m/z = 174$  erhalten. Dies kann der Verbindung **16a** zugeordnet werden. Mittels IR-Spektroskopie wurde das Produkt auf die OH-Schwingung und somit auf die vollständige Umsetzung zur Chlorid-Verbindung hin untersucht. Der Vergleich des IR-Spektrums von Trimethylolethan (**3**) (s. Anhang Abbildung 116) und Verbindung **16a** (s. Anhang Abbildung 117) zeigte, dass im Bereich der OH-Bande kein Signal mehr vorzufinden war. Die Hydroxygruppen hatten somit vollständig abreagiert. Die Verbindung **16a** wurde anschließend testweise für eine Substitutionsreaktion eingesetzt. Hierbei sollte die Chlorid-Verbindung mit Triethanolamin (**1**) umgesetzt werden (Schema 13). Mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen wurde gezeigt, dass keine Umsetzung zu Verbindung 17 stattgefunden hatte.



**Schema 13:** Umsetzung der Verbindung **16a** mit Triethanolamin (**1**).

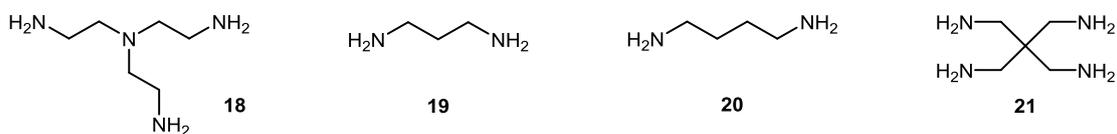
Zusammenfassend wurde mittels verschiedener Syntheseansätze versucht ein ionisches Dendrimer aufzubauen. Hierbei wurden verschiedene Kernmoleküle eingesetzt. Zunächst wurde mit Triethanolamin (**1**) als Kerneinheit gearbeitet. Verschiedene Versuche die Verbindung zu tosylieren schlugen jedoch fehl. Hierbei wurde als Nebenprodukt Triethanolamin-Hydrochlorid (**5**) (Abbildung 38) erhalten. Um Nebenreaktionen des Stickstoffzentrums zu vermeiden, wurden anschließend Kernmoleküle ohne zentrales Stickstoffatom eingesetzt. Verwendet wurden hierbei Pentaerythrit (**2**) und Trimethylolethan (**3**). Die Verbindungen konnten zwar erfolgreich tosyliert werden, eine Umsetzung mit tertiären oder sekundären Aminen führte jedoch nicht zu ionische Dendrimern. Statt der Tosylatgruppen wurden reaktive Halogengruppen eingeführt, um die Reaktivität in einer Alkylierungs- bzw. Substitutionsreaktion zu erhöhen. Die Umsetzung zur Chlorid-Verbindung konnte zwar realisiert werden, dennoch erwiesen sich auch diese Verbindungen in Substitutionsreaktionen mit Triethanolamin (**1**) als unreaktiv. Der Aufbau höherer Dendrimer-Generationen war somit mit den beschriebenen Substitutionsreaktionen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde auf bekannte Synthesen zurückgegriffen, bei welchen Amin-Dendrimere in höheren Generationen aufgebaut werden können.

Die bekanntesten Methoden für den Aufbau von Amin-Dendrimern wurde von *F. Vögtle*<sup>[152]</sup>, *E. M. M. de Brabander-van den Berg*<sup>[169]</sup>, *R. Moors*<sup>[211]</sup> und *C. Wörner*<sup>[203]</sup> beschrieben. Auf Grundlage dieser Literatur sollten Dendrimere verschiedener Generation aufgebaut werden. Die einzelnen Dendrimer-Generationen sollten anschließend mittels Alkylierungsreaktionen zu quaternären Ammonium-Dendrimern überführt werden. Die entsprechenden Anionen der so erhaltenen Dendrimere sollten bei erfolgreicher Synthese durch Ionenaustausch-Reaktionen in für Ionische Flüssigkeiten typische Ionen überführt werden. Aufgrund der breiten und erfolgreichen Anwendung in Lithium-Ionen- und Lithium-Schwefel-Batterien wurde hierbei das [TFSI]-Anion favorisiert.<sup>[4, 25, 44, 117-118]</sup>

### 3.2 Amin-funktionalisierte Kernmoleküle

Da auch nach Variation der Reaktionsbedingungen und Kernmoleküle nicht die gewünschten dendritischen Verbindungen mit den beschriebenen Synthesemethoden erhalten werden

konnten, wurden im weiteren Vorgehen Amin-funktionalisierte Kernmoleküle für den Aufbau ionischer Dendrimere in Betracht gezogen. Strukturen möglicher Kernmoleküle wurden in Abbildung 40 aufgeführt.



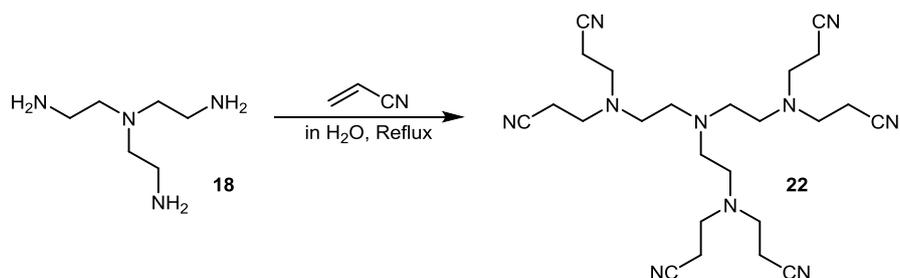
**Abbildung 40:** Strukturen möglicher Kernmoleküle für den Aufbau von Amin-Dendrimeren.

Der Fokus wurde hierbei zunächst auf das Kernmolekül Tris(2-aminoethyl)amin (**18**) gelegt. Grund hierfür war die schon zu Beginn bestehende dreifache Verzweigung der Verbindung **18** im Vergleich zu Verbindung **19** oder Verbindung **20**. Verbindung **21** weist eine vierfache Verzweigung auf. Dies könnte eine erhöhte sterische Hinderung während der Synthese höherer Generationen verursachen. Auch die erhöhte Ladungsdichte bei Alkylierungsreaktionen könnte zu einer unvollständigen Alkylierung führen.

Es wurden zunächst ionische Dendrimere der 1. Generation synthetisiert, um den Einsatz dieser Verbindungen als Elektrolyte zunächst zu überprüfen. Sollte dieses Vorhaben Erfolg zeigen, könnte der Effekt höherer Generationen mit in Betracht gezogen werden. Verschiedene Synthese-Ansätze wurden durchgeführt, um die gewünschten Zielverbindungen zu erhalten. Nachfolgend wurden die einzelnen Synthesen und Reaktionsbedingungen bis hin zur Zielverbindung beschrieben und diskutiert. Zunächst wurde dennoch getestet, ob der Aufbau höherer Generationen Amin-funktionalisierter Dendrimere mittels Michael-Addition realisiert werden kann.

### 3.2.1 Aufbau höherer Dendrimer-Generationen mittels Michael-Addition

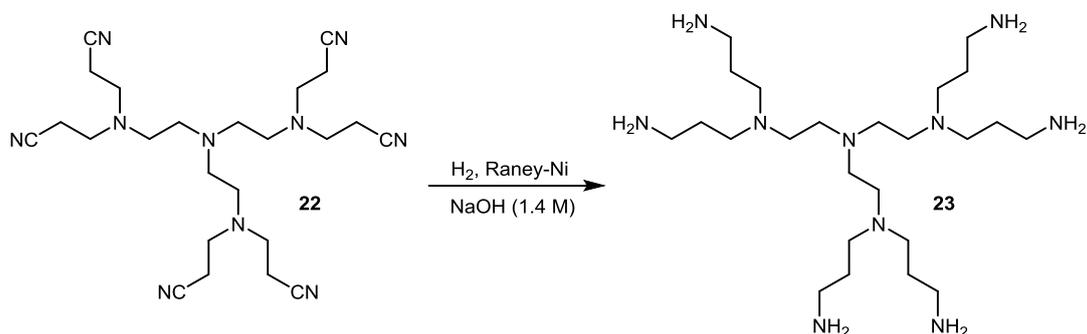
Der Aufbau höherer Dendrimer-Generationen orientierte sich an der Literatur nach *R. Moors*<sup>[211]</sup> und *E. M. M. de Brabander van den Berg*<sup>[169]</sup>. Hierfür wurde die Michael-Addition nach *R. Moors* neben Tris(2-aminoethyl)amin (**18**) und Acrylnitril, auch mit konzentrierter Essigsäure durchgeführt. Im Vergleich zu der Reaktion nach *E. M. M. de Brabander van den Berg*, bei welcher statt konzentrierter Essigsäure, nur demin. Wasser für die Reaktion eingesetzt wurde, konnten deutlich reinere Produkte erhalten werden. Beide Reaktionen wurden mehrfach nach der beschriebenen Literatur durchgeführt und miteinander verglichen. Bei der Synthese nach *R. Moors* wurde die Aufreinigung der Zielverbindungen durch die Nebenprodukte der konzentrierten Essigsäure erschwert. Daher wurde nach der Methode von *E. M. M. de Brabander van den Berg* gearbeitet. Hierbei wurde das Kernmolekül Tris(2-aminoethyl)amin (**18**) mit Acrylnitril in demin. Wasser umgesetzt (Schema 14).



**Schema 14:** Aufbau höherer Generationen Amin-funktionalisierter Dendrimer-Verbindungen mittels Michael-Addition.

Erhalten wurde ein farbloser Feststoff, welcher NMR-spektroskopisch untersucht wurde (s. Anhang Abbildung 118, Abbildung 120). Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[211]</sup> Im IR-Spektrum wurden die C-N-Schwingungen der Nitril-Gruppen deutlich ersichtlich (s. Anhang Abbildung 121).

Im nächsten Schritt erfolgte die Hydrierung der Nitril-Gruppen zu primären Amin-Gruppen durch den Einsatz von Wasserstoff in einem Hydrierreaktor (Schema 15). Hierfür wurden verschiedene Ansätze nach *E. M. M. de Brabander van den Berg*<sup>[169]</sup> und *C. Wörner*<sup>[203]</sup> auf ihre Umsetzbarkeit und die Produktbildung hin untersucht.



**Schema 15:** Hydrierung der Verbindung **22** mittels Wasserstoff und Raney-Nickel (Raney-Ni).

Die Reaktionsbedingungen wurden in verschiedenen Versuchen optimiert. Die aussichtsreichsten Bedingungen für die Hydrierungsreaktionen wurden in Tabelle 6 aufgeführt. Bei der Hydrierung wurde in einem Hochdruck-Stahlreaktor unter mechanischem Rühren gearbeitet.

**Tabelle 6:** Reaktionsbedingungen der Hydrierung von Verbindung **22**.

Reaktion	MeOH:H <sub>2</sub> O	Druck [bar]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Drehzahl [rpm]
<b>1</b>	1:1	40	RT	3h	830
Reaktion	EtOH:H <sub>2</sub> O	Druck [bar]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Drehzahl [rpm]
<b>2</b>	9:1	40	40 - 58	1.5	580 - 600
<b>3</b>	19:1	8 - 15	RT	22	400 - 520

Die Verbindung **22** wurde in den jeweiligen Lösemittel-Gemischen gelöst. Zu den Lösungen der Reaktionen 2 und 3 wurde jeweils wie bei C. Wörner<sup>[203]</sup> beschrieben Natriumhydroxid zugegeben bis eine 1.4 M Lösung vorlag. Die Zugabe erhöht die Aktivität des Raney-Nickel-Katalysators, gleichzeitig wird die Ausbildung von Nebenprodukten unterdrückt.<sup>[203, 212]</sup> Die Reaktionslösung wurde mit Raney-Nickel in den Stahlreaktor überführt und die Hydrierung nach den in

Tabelle 6 aufgeführten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Bei einem konstant bleibenden Druck während der Reaktion, konnte die Reaktion beendet werden. Erhalten wurde eine nahezu farblose viskose Flüssigkeit, welche NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten (s. Anhang Abbildung 123, Abbildung 124) stimmen mit der Literatur überein.<sup>[211]</sup> Auch im IR-Spektrum konnten im Bereich von 2260 - 2200  $\text{cm}^{-1}$  keine C-N-Schwingungen der Nitril-Gruppen mehr beobachtet werden (s. Anhang Abbildung 125).

Zusammenfassend konnte erfolgreich eine höhere Generation von Amin-funktionalisierten Dendrimern synthetisiert werden. Das Amin-Dendrimer der 2. Generation steht somit für mögliche Alkylierungsreaktionen zur Verfügung. Deutlich ersichtlich wurde jedoch auch, dass die Reaktionsbedingungen bei der Dendrimer-Synthese so genau wie möglich eingestellt werden müssen, um Strukturdefekte zu vermeiden. Auch bei der Hydrierung müssen die Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden, um eine vollständige Umsetzung der Nitril-Gruppen zu gewährleisten.

Die ersten Alkylierungsreaktionen wurden mit der kleinsten Amin-funktionalisierten Moleküleinheit durchgeführt. Hierbei sollte wie bereits beschrieben überprüft werden, ob ein ionisches Dendrimer synthetisiert und soweit aufgereinigt werden kann, dass es den Anforderungen für den Einsatz als Elektrolyt gerecht wird. Hierfür sollte Tris(2-aminoethyl)amin (**18**) alkyliert und ein ionisches Dendrimer 1. Generation erhalten werden. Durch den Ionenaustausch sollte anschließend ein System generiert werden, dass die positiven Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten, wie eine schwere Entflammbarkeit, mit einer hohen Ladungsdichte und somit einer guten Leitfähigkeit der ionischen Dendrimere kombiniert.

### 3.2.2 Synthese quaternärer Ammonium-Dendrimere 1. Generation

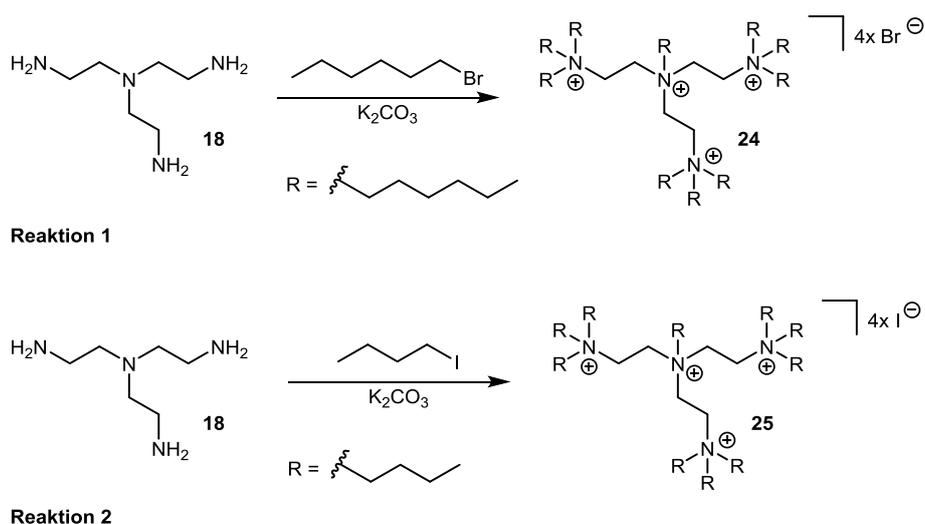
Im Falle der Amin-Dendrimere sollen aus den einzelnen Generationen quaternäre Ammonium-Dendrimere hergestellt werden. Dies sollte zunächst durch direkte Alkylierungsreaktionen der primären Amin-Gruppen mit Halogenalkanen erreicht werden. Die jeweiligen Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Anionen sollten anschließend durch einen

Ionenaustausch in ein für ionische Flüssigkeiten spezifisches Anion, wie das [TFSI]-Anion<sup>[1]</sup> überführt werden, um schließlich polyionische Flüssigkeiten zu erhalten.

Die Alkylierung kann theoretisch über zwei Synthesewege realisiert werden. Zum einen die direkte Quaternisierung, wobei die entsprechenden primären Amin-Gruppen direkt zu quaternären Ammonium-Gruppen umgesetzt werden. Dies wird ermöglicht durch die steigende Nucleophilie des Stickstoffatoms während der Alkylierung. Zum anderen können die primären Amine zunächst in tertiäre Amine überführt werden und anschließend über eine Alkylierung quaternisiert werden.

### 3.2.2.1 Direkte Alkylierung der primären Amin-Gruppen

Zunächst wurden direkte Alkylierungsreaktionen als Ansatz genommen, wobei anorganische Basen wie Kaliumcarbonat verwendet wurden. Als Alkylierungsreagenzien wurden Methyljodid, Methyltrifluormethansulfonat (Methyltriflat) oder variierende Alkylhalogene verwendet. Schema 16 zeigt einen Überblick über die durchgeführten direkten Alkylierungsreaktionen mit langkettigen Halogenalkanen.



**Schema 16:** Alkylierung der Verbindung **18** mit verschiedenen langkettigen Halogenalkanen.

Zu Beginn wurde hierbei mit Alkylierungsreagenzien wie 1-Bromhexan oder 1-Iodbutan gearbeitet. Als Base wurde bei den Reaktionen 1 und 2 Kaliumcarbonat eingesetzt. Reaktion 1 wurde hierbei in 1,2-Dichlorethan und in einem weiteren Ansatz in Dimethylformamid, angelehnt an die Literatur nach *E. Murugan*<sup>[213]</sup> durchgeführt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Reaktion 1 in Dimethylformamid deutete auf eine Zersetzung des Produktes hin. Eine Zuordnung der Signale war nicht möglich. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Reaktion 1 in 1,2-Dichlorethan wurden Signale erhalten, welche der gewünschten Verbindung **24** zugeordnet werden konnten (s. Anhang Abbildung 126). Die Integration der

Signale zeigte jedoch, dass keine vollständige Umsetzung stattgefunden hatte. Bei dem erhaltenen Rohprodukt handelte es sich somit um eine unvollständig quaternisierte Verbindung.

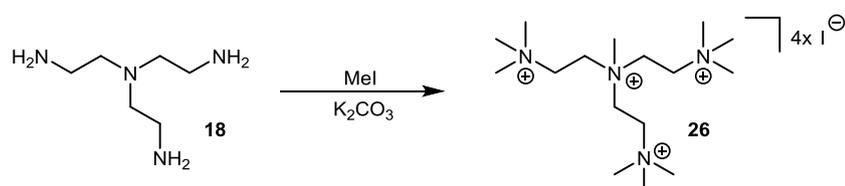
Eine höhere Reaktivität sollte durch den Einsatz eines kürzeren Halogenalkans erreicht werden. Hierfür wurde 1-Iodbutan eingesetzt (Reaktion 2, Schema 16). Iodalkane sind zusätzlich reaktiver im Vergleich zu Bromalkanen und können somit eine vollständige Peralkylierung der Amine ermöglichen. Auch die Löslichkeit der ionischen Dendrimere wird durch die Seitenketten der Peripherie und das Anion bestimmt. Die Synthese orientierte sich an der Literatur nach *V. F. Anikin*<sup>[214]</sup>. Das erhaltene Rohprodukt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Der Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Verbindung 25 und des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von 1-Iodbutan zeigte deutlich, dass eine Reaktion stattgefunden hatte (s. Anhang Abbildung 128). Jedoch wurde auch hier anhand der Signale ersichtlich, dass keine quantitative Umsetzung zum Produkt erfolgt ist. Die Signale deuteten auf eine unvollständige Alkylierung, eine Zersetzung oder die Ausbildung von Nebenprodukten hin. Eine konkrete Zuordnung oder Integration der Signale war aus diesem Grund nicht möglich. Die hohe Reaktionstemperatur von 90 °C könnte auch zu Zersetzungen während der Reaktion geführt haben.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von noch kürzeren Halogenalkanen. Verwendet wurden hierbei zunächst Methyljodid und anschließend Methyltrifluormethansulfonat (Schema 17). Vorteil bei der Verwendung dieser Reagenzien ist, dass eine höhere Reaktivität wie bei 1-Bromhexan oder 1-Iodbutan vorliegt. Somit kann bei niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden. Methyljodid wurde als Alkylierungsreagenz in Reaktion 3 eingesetzt. Die Reaktionen wurden in Ethanol durchgeführt, wobei sich diese an der Literatur nach *J. B. Edson*<sup>[215]</sup> orientierten. Es wurde eine geringe Menge an gelblich, orangenem Feststoff erhalten, welcher NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Reaktion 3 wurde ebenfalls in 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Isoliert werden konnte jeweils nur eine sehr geringe Menge an Substanz. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten der isolierten Substanzen der Reaktion 3 ergaben jedoch keinen Hinweis auf die Umsetzung zu Verbindung **26**.

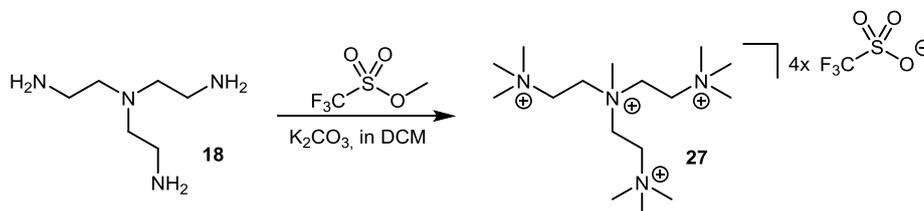
Als letzte Möglichkeit ionische Dendrimere über eine direkte Alkylierung zu synthetisieren, wurden die Alkylierungsreaktionen mit Methyltriflat durchgeführt (Schema 17). Hierbei handelte es sich um das stärkste hier verwendete Alkylierungsreagenz. Eine Per-Alkylierung sollte durch die hohe Reaktivität des Reagenzes erreicht werden, wobei durch das Triflat-Anion zusätzlich eine veränderte Löslichkeit des Produktes erhalten wird. Die Isolierung des Produktes könnte somit vereinfacht möglich sein. Reaktion 4 wurde mittels Methyltriflat in Dichlormethan durchgeführt.

Eine geringe Menge eines gelblichen Feststoffes wurde isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums konnte festgestellt werden, dass keine vollständige Umsetzung zu Verbindung **27** stattgefunden hatte (s. Anhang Abbildung 129).

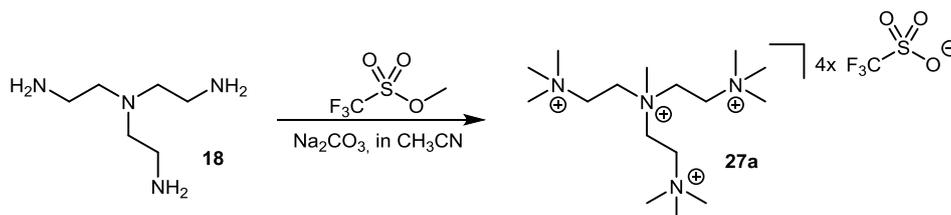
Die Alkylierung mittels Methyltriflat wurde bei Reaktion 5 in Acetonitril mit Natriumcarbonat durchgeführt. Acetonitril wurde hierbei verwendet, da davon ausgegangen wurde, dass die Verbindung **27a** durch das Triflat-Anion in Acetonitril löslich ist und somit eine bessere Alkylierung und Isolierung ermöglicht werden könnte. Erhalten wurde eine stark viskose Substanz, welche ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des isolierten Produkts (s. Anhang Abbildung 130) zeigte auch hier, dass keine vollständige Umsetzung zu Verbindung **27a** stattgefunden hatte. Aufgrund der ähnlichen Löslichkeit der verwendeten Basen und der Produkte war eine vollständige Isolierung dieser nicht möglich.



Reaktion 3



Reaktion 4



Reaktion 5

**Schema 17:** Alkylierung der Verbindung **18** mit Methyljodid und Methyltriflat.

Zusammenfassend stellten sich somit einige Herausforderungen mit der direkten Quaternisierung dar. Zunächst erschien die Isolierung und Aufreinigung der ionischen Dendrimer-Verbindungen von den verwendeten anorganischen Basen Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat aufgrund der ähnlichen Löslichkeit ( $\text{H}_2\text{O}$ , DMSO, MeOH) als sehr schwierig dar. Dies verdeutlichten auch die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten. Hierbei wurden zwar mögliche Produktsignale beobachtet, jedoch wurden diese von weiteren Signalen der

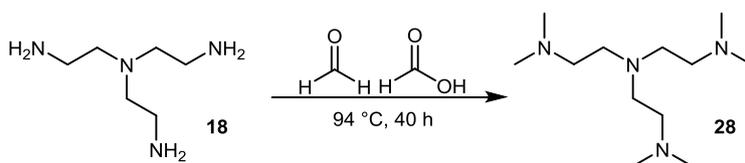
Zersetzungsprodukte oder Nebenprodukte überlagert. Eine unvollständige Per-Alkylierung konnte aus diesem Grund nicht ausgeschlossen werden.

Auf Basis der beschriebenen Problematik wurde eine neue Herangehensweise erarbeitet. Hierbei sollten zunächst nicht ionische Zwischenstufen generiert werden, welche eine vereinfachte Aufreinigung und Charakterisierung ermöglichen sollen. Der Einsatz einer anorganischen Base während der Alkylierung könnte so umgangen werden. Hierzu sollten die primären Amin-Gruppen des Kernmoleküls zunächst in tertiäre Amin-Gruppen überführt werden. Realisiert werden sollte dies durch eine *Eschweiler-Clarke* Reaktion. Es handelt sich hierbei um einen Spezialfall der *Leuckart-Wallach* Reaktion, wobei Formaldehyd als Alkylierungsreagenz eingesetzt wird.

### 3.2.2.2 Synthese tertiärer Amin-funktionalisierter Dendrimere über die Eschweiler-Clarke Reaktion

Im Folgenden wurde ein neues Synthesekonzept entwickelt, welches eine bessere Aufreinigung und analytische Charakterisierung ermöglichen sollte. Hierbei wurde ein Zwischenschritt in der Synthese eingeführt. Das primäre Amin sollte zunächst über die Eschweiler-Clarke Reaktion in ein tertiäres Amin überführt werden. Formaldehyd wird bei dieser Reaktion als Alkylierungsreagenz eingesetzt und kann zur Methylierung von primären oder sekundären Aminen verwendet werden. Über die Eschweiler-Clarke Reaktion sollte eine kontrollierte Alkylierung zum tertiären Amin-Dendrimer ermöglicht werden. Die so erhaltenen Zwischenstufen sollten anschließend eine vereinfachte Aufreinigung und analytische Charakterisierung ermöglichen.

Die Reaktion zur tertiären Amin-Verbindung **28** wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit, Temperatur, Äquivalente) durchgeführt, bis eine kontrollierte Synthese von Verbindung **28** ermöglicht wurde (Schema 18). Die Synthese orientierte sich hierbei an der Literatur nach *Döbbelin et al.*<sup>[216]</sup> und *Chen et al.*<sup>[217]</sup> Beschrieben wurde Verbindung **28** bereits 1998 durch *Matyjaszewski et al.*<sup>[218]</sup>



**Schema 18:** Synthese der tertiären Amin-Verbindung **28** über eine Eschweiler-Clarke Reaktion von Tris(2-aminoethyl)amin (**18**).

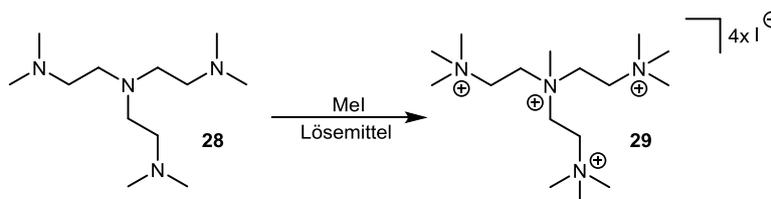
Das erhaltene Produkt wurde über fraktionierte Destillation (95 - 100°C, 0.02 mbar) oder Kugelrohrdestillation (120 - 127°C, 0.02 mbar) aufgereinigt, wobei eine farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Beachtet werden sollte jedoch, dass für höhere Generationen eine Aufreinigung über Destillation nur erschwert möglich sein könnte. In diesem Fall könnte eine Dialyse (> 1000 Dalton) eine Möglichkeit der Aufreinigung darstellen. Die farblose Flüssigkeit wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des aufgereinigten Produkts zeigten, dass Verbindung **28** in hoher Reinheit erhalten wurde (s. Anhang Abbildung 131 und Abbildung 132). Auch über GC-MS und IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 133) konnte der Erhalt von Verbindung **28** bestätigt werden. Die Verbindung **28** konnte somit als Zwischenstufe isoliert, aufgereinigt und vollständig charakterisiert werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt in der Tatsache, dass keine anorganische Base zugesetzt werden muss, um die Amin-Gruppen für die Alkylierung zu deprotonieren. Zusätzlich besitzen die nun erhaltenen tertiären Amin-Gruppen eine erhöhte Reaktivität gegenüber Alkylierungsreaktionen. Hierbei gilt die Reihenfolge der Reaktivität tertiäre Amine > sekundäre Amine > primäre Amine.

Im weiteren Vorgehen sollte nun Verbindung **28** zu einem ionischen Dendrimer der 1. Generation umgesetzt werden. Hierfür wurden verschiedene Alkylierungsreagenzien und variierende Reaktionsbedingungen verwendet, um eine vollständige Alkylierung zum quaternären Amin-Dendrimer zu erreichen.

### 3.2.2.3 Quaternisierung der tertiären Amin-Gruppen

Zu Beginn wurde Methyljodid als Alkylierungsreagenz eingesetzt. Das Vorgehen orientierte sich hierbei an der Literatur nach *Döbbelin et al.*<sup>[216]</sup>.



**Schema 19:** Alkylierung der Verbindung **28** mittels Methyljodid (MeI).

Schema 19 zeigt hierbei das allgemeine Reaktionsschema der Alkylierung von Verbindung **28** mit Methyljodid und der erwarteten Struktur der Produkt-Verbindung **29**. Für die Methylierung wurde zwischen Lösungsmitteln, Äquivalenten, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit variiert. Die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Reaktionen wurde in Tabelle 7 aufgeführt.

**Tabelle 7:** Reaktionsbedingungen der durchgeführten Methylierungs-Reaktionen.

Reaktion	Solvent	Mel [eq.]	Temp. [°C]	Zeit [h]	Verbindung
1	THF	5	RT	60	29a
2	DCM	46	RT	60	29b
3	DMF	20	65 - 70	46	29c
4	Toluol	20	120	60	29d

Die Reaktionen wurden unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Bei Reaktion 1 wurde zunächst die Verbindung **28** in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und anschließend unter Lichtausschluss Methyljodid zugetropft. Während der Reaktion fiel ein farbloser Feststoff aus. Das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des isolierten Produktes zeigte eine unvollständige Umsetzung (s. Anhang Abbildung 134, Abbildung 135). ESI-MS-Messungen zeigten im positiven Messmodus eine starke Fragmentierung. Einzelne Fragmente konnten jedoch dem Dendrimer-Kation zugeordnet werden. Im negativen Messmodus wurde das Iodid-Anion mit einer Masse von  $m/z = 126.91$  festgestellt.

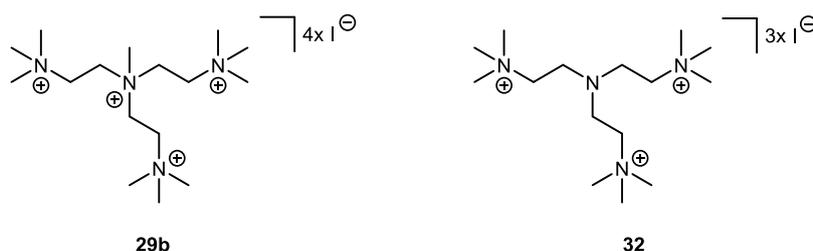
Um eine vollständige Alkylierung der Verbindungen zu erreichen wurden weitere Versuche in verschiedenen Lösemitteln und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen durchgeführt (Tabelle 7). Problematisch könnte hierbei die Löslichkeit der ionischen Dendrimer-Verbindungen in den Lösemitteln sein. Durch die Einführung der Ladung werden die polyionischen Dendrimere in den meisten organischen Lösemitteln nicht mehr löslich sein. Ein frühzeitiges Ausfallen der polyionischen Verbindungen könnte zu einer unvollständigen Alkylierung führen. Die Reaktionen können jedoch nicht oder nur schlecht in Lösemitteln wie Dimethylsulfid, Wasser oder Methanol, in welchen sich die ionischen Dendrimere lösen würden durchgeführt werden, da es sich um hochreaktive Alkylierungsreaktionen handelt und dies zu Nebenreaktionen führen würde. Aus den beschriebenen Gründen wurden die Reaktionsbedingungen in den folgenden Reaktionen angepasst.

Bei Reaktion 2 wurde das Lösemittel variiert und die Äquivalente an Methyljodid erhöht, um eine vollständige Alkylierung zu erreichen (Tabelle 7). Auch bei dieser Reaktion fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus. Werden das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mit den Spektren der Verbindung **29a** verglichen, so wird eine nahezu gleiche Signalaufspaltung erhalten (s. Anhang Abbildung 136 und Abbildung 137). Durch die Integration der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **29b** wird auch hier ein deutlicher Hinweis auf eine unvollständige Alkylierung erhalten. Durch eine Elementaranalyse sollte das erhaltene Produkt genauer untersucht werden (Tabelle 8).

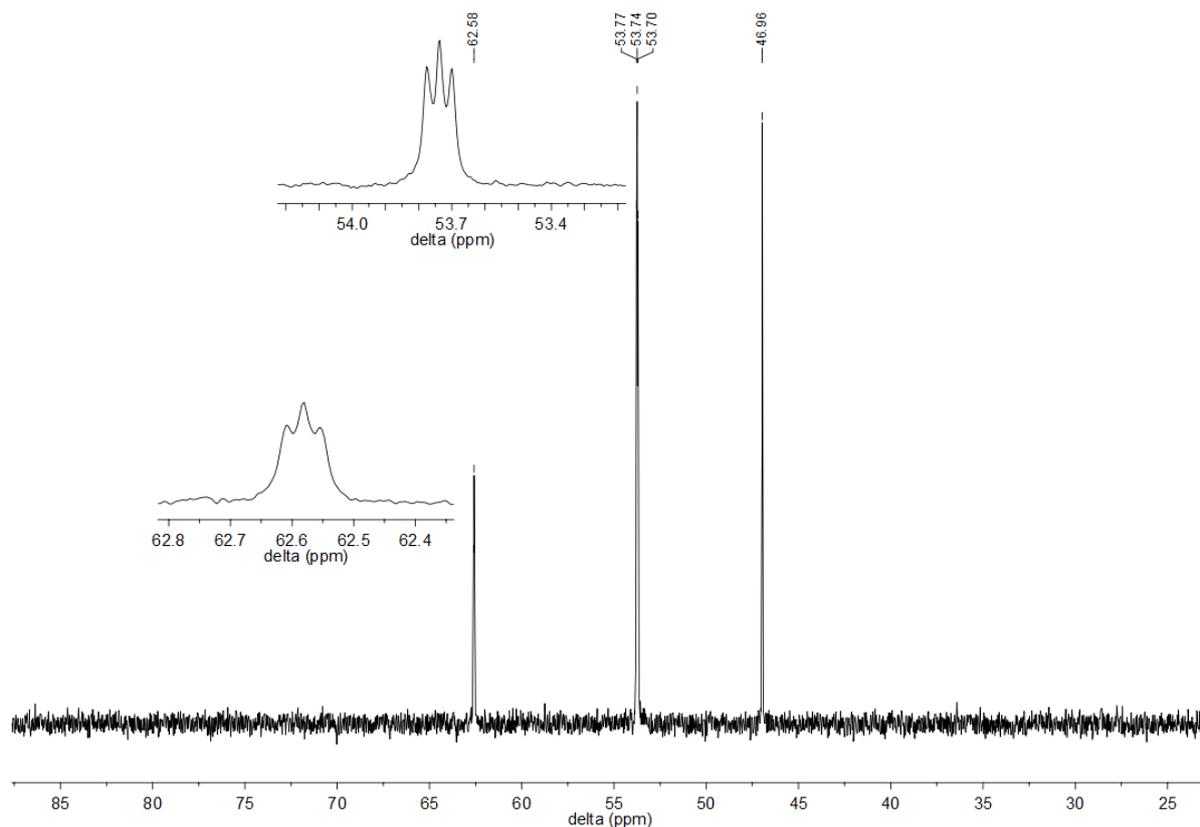
**Tabelle 8:** Elementaranalyse der Verbindung **29b** und berechnete Werte der angenommenen dreifach alkylierten Verbindung **32**.

	Verbindung <b>29b</b>	Gef. [%]	Verbindung <b>32</b>
	Ber. [%]		Ber. [%]
<b>C</b>	<b>24.08</b>	27.17	<b>27.46</b>
<b>H</b>	<b>5.30</b>	5.83	<b>5.99</b>
<b>N</b>	<b>7.02</b>	8.44	<b>8.54</b>

Der gefundene Kohlenstoffgehalt liegt hierbei mit über 3 % deutlich über dem berechneten Wert für Verbindung **29b**. Die durch die Elementaranalyse erhaltenen Daten ergeben somit einen Hinweis auf die bereits vermutete unvollständige Alkylierung. Abbildung 41 zeigt die erwartete Struktur (Verbindung **29b**) und die mögliche Struktur des unvollständig alkylierten dendritischen Moleküls (Verbindung **32**). Auch die Werte der Elementaranalyse verdeutlichen, dass es sich bei dem isolierten Produkt um eine dreifach alkylierte Verbindung handelte.

**Abbildung 41:** Erwartete Struktur (Verbindung **29b**) und mögliche Struktur des unvollständig alkylierten dendritischen Moleküls (Verbindung **32**) des isolierten Produkts der Alkylierungs-Reaktion.

In Reaktion 3 wurde neben dem Lösemittel auch die Temperatur variiert (Tabelle 7). Hierbei wurde Dimethylformamid als Lösemittel gewählt, wobei erwartet wurde, dass das Produkt während der Reaktion in Lösung bleibt. Erhalten wurde ein nahezu farbloser Feststoff, welcher ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Auch hier sind das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (s. Anhang Abbildung 138, Abbildung 139) vergleichbar mit denen der Reaktion 1 und 2. Die Anzahl der Signale und die Integrale weisen auch hier auf eine unvollständige Alkylierung hin. Zusätzlich weist die Kopplung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum darauf hin, dass das zentrale Stickstoff-Atom nicht alkyliert vorliegt (Abbildung 42). Die Kohlenstoff-Atome in direkter Nachbarschaft zu quaternären Stickstoff-Atomen weisen hierbei eine Kopplung auf.



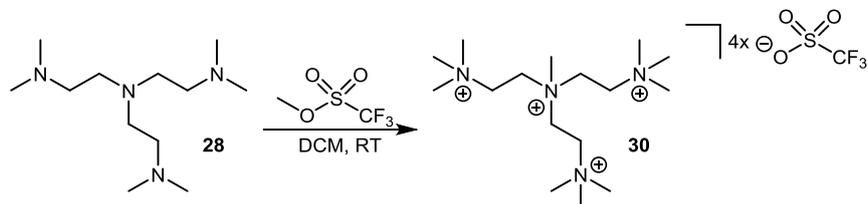
**Abbildung 42:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **29c** (in D<sub>2</sub>O).

Um die Signale auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum integrieren zu können, wurde zusätzlich ein Inverse-Gated <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen (s. Anhang Abbildung 140). Die Integrale und die Kopplung der Signale zeigten, dass ein Stickstoff-Atom nicht quaternisiert vorliegt und es sich hierbei um das zentrale Stickstoff-Atom handelte. ESI-MS-Messungen zeigten auch für Verbindung **29c** im positiven Messmodus Fragmente, welche dem Kation zugeordnet werden konnten. Im negativen Messmodus wurde das Iodid-Anion mit einer Masse von  $m/z = 126.91$  festgestellt.

In Reaktion 4 wurde ein höher siedendes Lösemittel eingesetzt, um so höhere Reaktionstemperaturen während der Methylierung zu ermöglichen (Tabelle 7). Der so erhaltene nahezu farblose Feststoff wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte auch nach Erhöhung der Reaktionstemperatur keine vollständige Alkylierung auf (s. Anhang Abbildung 141).

Zusammenfassend wurden somit definierte polyionische dendritische Verbindungen der 1. Generation in hoher Reinheit erhalten. Es wurde jedoch keine vollständige Per-Alkylierung der Stickstoff-Atome erreicht. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten zeigten, dass die Stickstoff-Atome der Peripherie hierbei quaternisiert vorlagen, dass zentrale Stickstoff-Atom jedoch nicht.

Im weiteren Vorgehen wurden daher stärkere Alkylierungsreagenzien eingesetzt, um so die Alkylierung des zentralen Stickstoff-Atoms zu erreichen. Zusätzlich sollte durch das Triflat-Anion eine verbesserte Löslichkeit des Produkts in organischen Lösemitteln erreicht werden. Für die Reaktion wurde Methyltriflat als Alkylierungsreagenz eingesetzt (Schema 20).



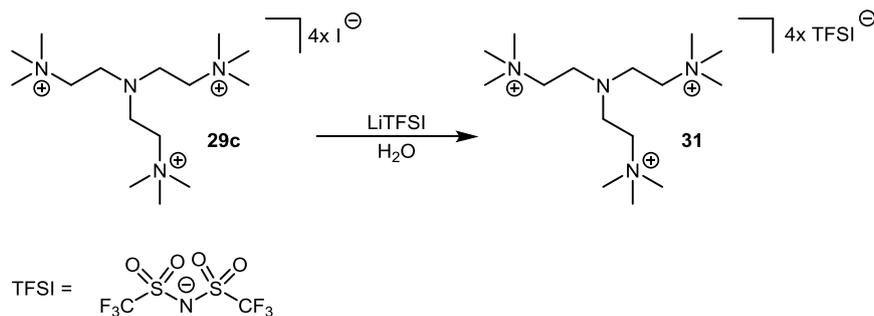
**Schema 20:** Alkylierung der Verbindung **28** mittels Methyltriflat in Dichlormethan (DCM).

Durch das Einführen der Triflat-Anionen verblieb das erhaltene Produkt bis zum Entfernen des Lösemittels in Lösung. Das erhaltene Produkt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigten, dass eine definierte Verbindung mit hoher Reinheit erhalten werden konnte (s. Anhang Abbildung 142, Abbildung 143). Die Anzahl der Signale und die Integrale zeigten jedoch auch bei der Reaktion mit Methyltriflat eine unvollständige Alkylierung auf. Auch eine Temperaturerhöhung während der Reaktion erzielte nicht den Effekt einer vollständigen Alkylierung (s. Anhang Abbildung 144).

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten der beschriebenen Alkylierungsreaktionen mit Methyljodid und Methyltriflat führten zu den gleichen definierten Produkten mit variierendem Anion, wobei jeweils das zentrale Stickstoff-Atom nicht quaternisiert vorlag. Dies sollte für das weitere Vorgehen und die elektrochemischen Messungen jedoch nicht von Nachteil sein.

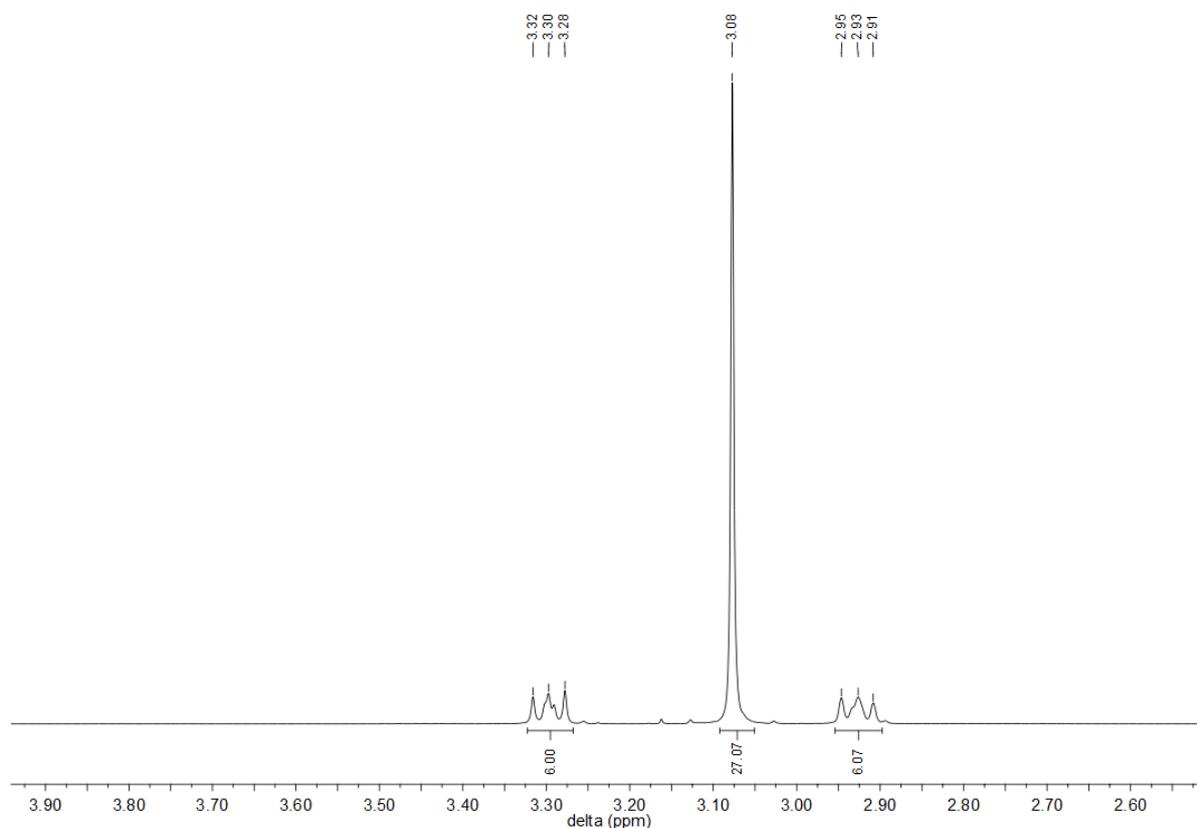
Für den nachfolgenden Ionenaustausch wurden polyionische dendritische Verbindungen mit Iodid-Anion gewählt. Vorteil ist ein leichter Austausch des Iodid-Anions im Vergleich zum Triflat-Anion. Für den Ionenaustausch wurde Lithium bis(trifluoromethyl)sulfonylimid (LiTFSI) verwendet. Das [TFSI]<sup>-</sup>-Anion wurde im Einsatz für Elektrolyten sowohl bei ionischen Flüssigkeiten und polyionischen Flüssigkeiten, wie auch beim Einsatz als Lithium-Leitsalz als das geeignetste Anion beschrieben. Es zeigt eine sehr hohe thermische und elektrochemische Stabilität in Lithium-Schwefel-Batterien.<sup>[1, 25, 44, 117-118, 145, 148-151]</sup>

Die folgenden Reaktionen orientierten sich an der Literatur nach *Döbbelin et al.*, *Li et al.* und *Chen et al.*<sup>[216-217, 219]</sup> Der Austausch des Iodid-Anions gegen das [TFSI]<sup>-</sup>-Anion sollte eine genauere Analytik und eine höhere Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösemitteln ermöglichen. Gleichzeitig sollte gezeigt werden, ob ein Ionenaustausch quantitativ möglich ist. Für die Reaktionen wurde LiTFSI in demin. Wasser eingesetzt (Schema 21).



**Schema 21:** Ionenaustausch-Reaktion der Verbindung **29c** mittels LiTFSI in Wasser.

Bei der beschriebenen Ionenaustausch-Reaktion wurde ein farbloser Feststoff erhalten, welcher NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Produktsignale deutlich ersichtlich, wobei eine Verbindung mit hoher Reinheit erhalten wurde (Abbildung 43). Bei den Multipletts bei 2.93 ppm und 3.30 ppm handelt es sich hierbei um die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der dendritischen Verbindung. Die Integrale zeigten jeweils 6 Protonen für jedes der Signale, was mit Verbindung **31** übereinstimmt. Das Singulett bei 3.08 ppm beschreibt die Methylgruppen. Das Integral zeigt 27 Protonen und somit folglich 9 Methylgruppen an der polyionischen dendritischen Verbindung.

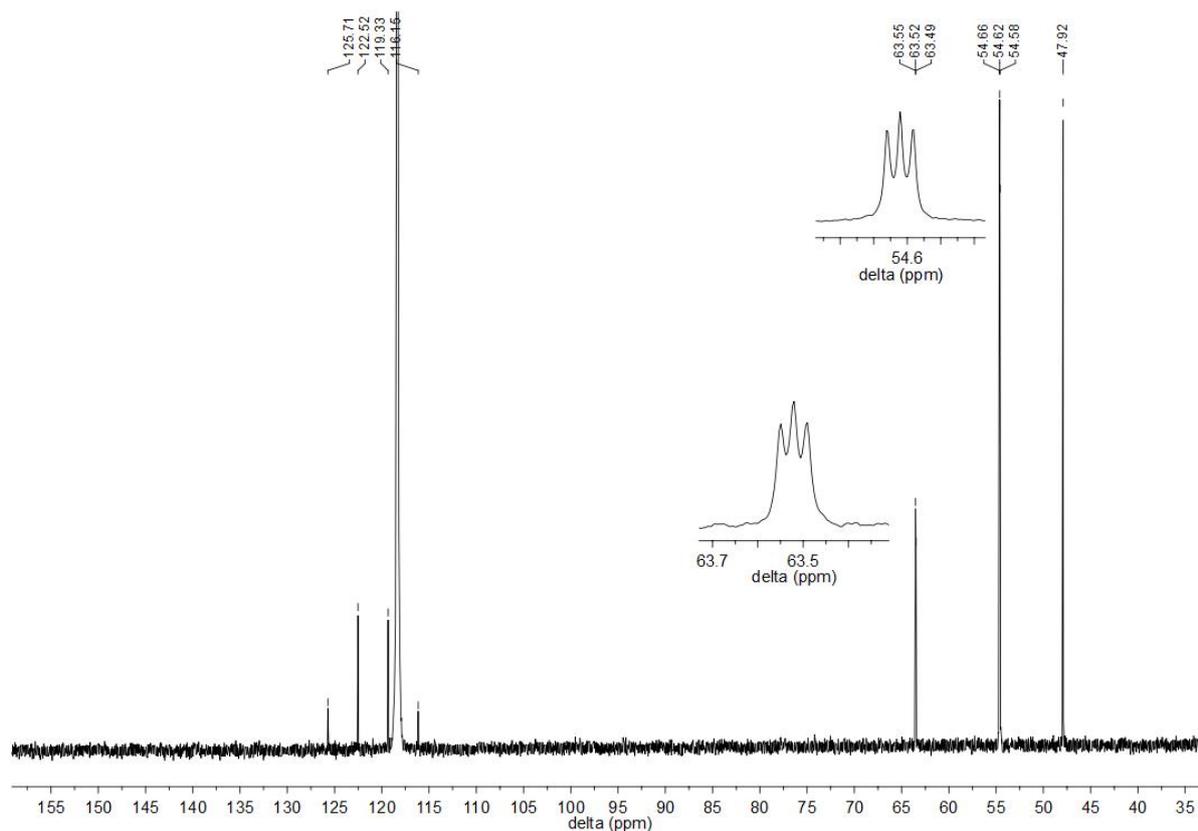


**Abbildung 43:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **31** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Angenommen wurde eine sterische Hinderung durch die Peripherie um das zentrale Stickstoff-Atom. Diese Stickstoff-Atome werden hierbei vermutlich zuerst alkyliert. Durch die zusätzlichen Gruppen und die Ladung am Stickstoff entsteht eine weitere Abschirmung des Zentrums. Zusätzlich besitzen die drei funktionellen Gruppen eine hohe Flexibilität und können so das zentrale Stickstoff-Atom für eine Alkylierung blockieren.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum verdeutlichte nochmals den Erhalt einer Verbindung mit hoher Reinheit. Die Signale können der Verbindung **31** eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 44). Das Signal bei 54.6 ppm ist den Kohlenstoff-Atomen der Methylgruppen zuzuordnen. Die Signale bei 47.9 ppm 63.5 ppm sind den Kohlenstoff-Atomen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zuzuordnen. Hierbei liegt die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in direkter Nachbarschaft zum zentralen Stickstoff bei 47.9 ppm. Die Signale der [TFSI]-Gruppen sind hierbei bei 116.2, 119.3, 122.5 und 125.7 ppm vorzufinden und verdeutlichen den Umsatz zur dendritischen Verbindung **32** mit [TFSI]<sup>-</sup>-Anion.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigte das Fluorsignal der [TFSI]-Gruppen bei -80.11 ppm (s. Anhang Abbildung 145). Eine Elementaranalyse bestätigte ebenfalls den Erhalt der Verbindung **31**. Mittels ESI-MS konnte im negativen Messmodus das [TFSI]<sup>-</sup>-Anion mit einer Masse von  $m/z = 279.9$  nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass der Ionenaustausch quantitativ verlief. Es wurde kein Signal des Iodid-Anions bei einer Masse von  $m/z = 126.9$  vorgefunden. Im positiven Messmodus konnten einzelne Fragmente der Dendrimer-Verbindung **32** zugeordnet werden. Der Schmelzpunkt wurde mittels Schmelzpunktmessung auf  $\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt.



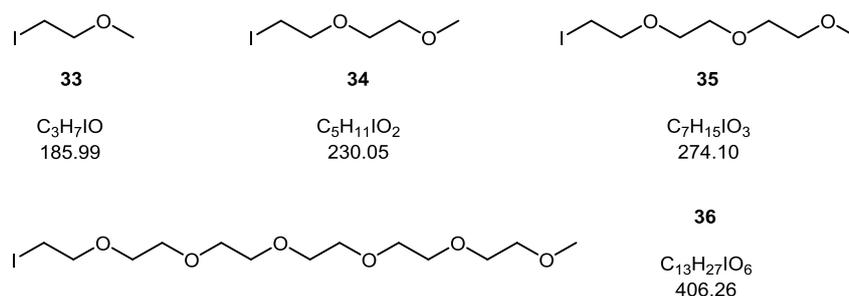
**Abbildung 44:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **31** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Sowohl die Verwendung von unterschiedlich starken Alkylierungsreagenzien wie auch die Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Äquivalente an Methylierungsreagenz, Lösemittel) führten nicht zu einer vollständigen Alkylierung der Verbindungen. Erhalten wurden definierte Verbindungen mit hoher Reinheit, bei welchen das zentrale Stickstoff-Atom nicht quaternisiert vorlag. Mit den erhaltenen Verbindungen konnte anschließend erfolgreich der Ionenaustausch durchgeführt werden, bei welchem das für die Elektrochemie vorteilhafte  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion eingeführt wurde.

Eine Möglichkeit um die Reaktionsbedingungen zu verbessern und die Eigenschaften der ionischen Dendrimer-Verbindungen zu optimieren, könnte in der Verwendung einer neuen Seitenkette liegen. Wie unter 2.5 beschrieben besitzen die Seitenketten der Peripherie eines Dendrimers großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Moleküle.<sup>[152]</sup> Durch die Variation der Seitenketten soll so eine verbesserte Löslichkeit und verbesserte chemische Eigenschaften erhalten werden. Die Methylgruppen sollten hierbei durch Poly(ethylenglykol)-Einheiten unterschiedlicher Länge ausgetauscht werden.

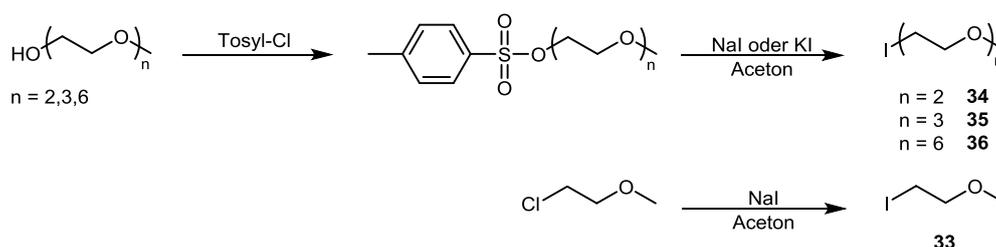
### 3.2.3 Einführen von Poly(ethylenglykol)-Seitenketten an der Peripherie der Dendrimere

Die verbesserten physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen Verbindungen sollten eine vollständige Alkylierung durch eine erhöhte Löslichkeit ermöglichen und gleichzeitig Eigenschaften wie den Schmelzpunkt positiv beeinflussen. Bei den Ethylenglykol-Einheiten der Seitenketten wurde hierbei zwischen 1 und 6 Einheiten variiert. Die verwendeten Alkylierungsreagenzien mit den unterschiedlich langen Poly(ethylenglykol)-Seitenketten wurden in Abbildung 45 dargestellt.



**Abbildung 45:** Alkylierungsreagenzien mit unterschiedlich langen Poly(ethylenglykol)-Seitenketten.

Hierbei wurde zunächst Verbindung **34** synthetisiert, um erste Testreaktionen durchzuführen. Es sollte untersucht werden, ob eine Alkylierung mit den vorgeschlagenen Verbindungen **33** bis **36** quantitativ möglich ist. Die Synthese der Verbindungen wurde nach *Döbbelin et al.*<sup>[216]</sup> durchgeführt. Hierbei wurde der Alkohol zunächst in eine aktive Tosylat-Gruppe überführt, um anschließend über ein anorganisches Iodsalz die Iodid-Gruppe einzuführen. Für die Synthese von Verbindung **33** wurde eine einfache *Finkelstein-Reaktion* verwendet, wobei das Chlor-Atom gegen ein Iod-Atom ausgetauscht wurde (Schema 22).



**Schema 22:** Synthese der Alkylierungsreagenzien **33** - **36** mittels Substitutionsreaktion.

Die Tosylierung wurde hierbei in Substanz oder in Lösung durchgeführt. Die jeweiligen tosylierten Produkte wurden als nahezu farblose, teils viskose Flüssigkeiten erhalten. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[216, 220]</sup> GC-MS-Messungen bestätigten zusätzlich die Umsetzung zu den tosylierten Produkten.

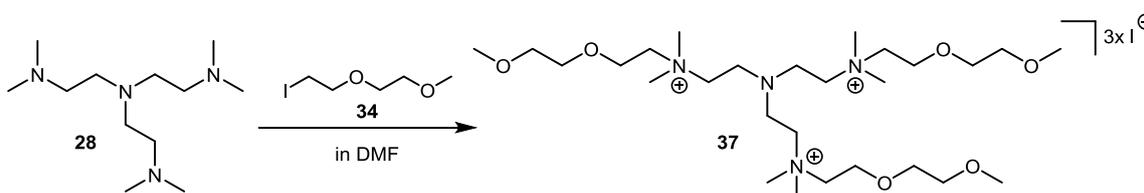
Für die Umsetzung zu den jeweiligen Iodid-Verbindungen wurden die tosylierten Produkte in Aceton gelöst und unter Lichtausschluss Kaliumiodid oder Natriumiodid zugegeben und für mindestens 24 h gerührt. Es wurden nahezu farblose bis leicht gelbliche, teils viskose Flüssigkeiten erhalten. Verbindung **33** wurde in einem Syntheseschritt über eine *Finkelstein-Reaktion* und als nahezu farblose Flüssigkeit erhalten. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen auch hier mit den Literaturdaten überein.<sup>[216, 221-223]</sup> GC-MS-Messungen bestätigten zusätzlich die Umsetzung zu den Iodid-Verbindungen.

### 3.2.3.1 Alkylierung zum polyionischen Dendrimer

Wie bereits beschrieben sollten die synthetisierten Poly(ethylenglykol)-Verbindungen **33** bis **36** als Alkylierungsreagenz verwendet werden, um ionische Dendrimere zu erhalten. Hierfür wurde zunächst für erste Alkylierungsreaktionen die Iodverbindung **34** verwendet. Da es sich bei den nachfolgend beschriebenen Synthesen um keine literaturbekannten Synthesen handelt, wurden die Reaktionsbedingungen wie Lösemittel, Äquivalente an Alkylierungsreagenz, Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur soweit optimiert, dass eine bestmögliche Synthese erreicht wurde. Hierfür wurde in Lösemitteln wie Dimethylformamid, Toluol und Dichlormethan gearbeitet. Die Reaktionen wurden ausschließlich unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

#### Synthese der Verbindung **37**: 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethylammonium] triethylamin triiodid

Die Optimierungsversuche durch Variation der Reaktionsparameter erzielten die besten Synthese-Ergebnisse bei Raumtemperatur und durch Einsatz von Dimethylformamid als Lösemittel (Schema 23).



**Schema 23:** Alkylierung der Verbindung **28** mittels Verbindung **34** in Dimethylformamid (DMF).

Hierbei wurde Verbindung **28** mit 6 Äquivalenten der Verbindung **34** in Dimethylformamid umgesetzt. Erhalten wurde ein nahezu farbloser Feststoff mit einer hohen Ausbeute von 92 %. Das so erhaltene Produkt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Bereits an diesem Punkt konnten erste Unterschiede zu dem Lösungsverhalten im Vergleich zu Verbindung **29a** festgestellt werden. Verbindung **29a** zeigte nur eine sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Hierbei wurde die beste Löslichkeit in Wasser, Dimethylsulfoxid

und Methanol beobachtet. Verbindung **37** ist hingegen sowohl in Wasser, Dimethylsulfoxid, Methanol, wie auch in Dichlormethan löslich. Diese Eigenschaft ermöglichte eine verbesserte Aufreinigung des erhaltenen Produkts.

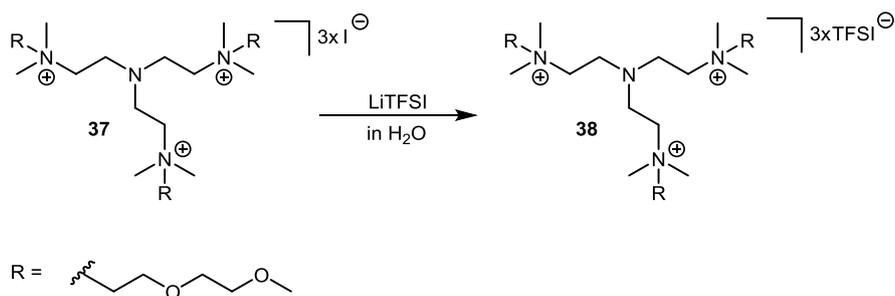
Auch an dieser Stelle sollte nochmals erwähnt sein, dass die Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyten in Lithium-Schwefel-Batterien eine hohe Reinheit aufweisen müssen, daher ist auch die Aufreinigung der Vorstufen ein nicht zu vernachlässigender Faktor.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **37** wurde der Umsatz zu dem gewünschten Produkt ersichtlich (s. Anhang Abbildung 146). Durch die Integration der Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde jedoch auch gezeigt, dass bei dieser Reaktionsführung ebenfalls keine Alkylierung des zentralen Stickstoff-Atoms erreicht werden konnte. Die Alkylierung wurde wie bereits erwähnt unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Bei keiner der durchgeführten Reaktionen konnte eine Alkylierung des zentralen Stickstoff-Atoms erreicht werden. Zu hohe Reaktionstemperaturen zeigten sogar in einigen Fällen einen negativen Einfluss auf die Synthese. Die Ausbildung von Neben- oder Zersetzungsprodukten konnte hierbei beobachtet werden. Für das weitere Vorgehen und den Einsatz der ionischen Dendrimere als Elektrolyten sollte die unvollständige Alkylierung des zentralen Stickstoff-Atoms jedoch keinen Nachteil darstellen. Auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **37** können acht Signale für die Kohlenstoff-Atome der Verbindung festgestellt werden (s. Anhang Abbildung 147).

Die NMR-spektroskopischen Daten zeigten zusätzlich eine sehr hohe Reinheit der erhaltenen Verbindung **37**. Anhand von ESI-MS-Messungen wurde mit einem Wert von  $m/z = 126.9$  im negativen Messmodus das Iodid-Anion nachgewiesen. Im positiven Messmodus wurde eine starke Fragmentierung erhalten. Eine konkrete Zuordnung zum Dendrimer-Kation war aus diesem Grund nicht möglich. Einzelne Fragmente konnten jedoch dem Dendrimer-Kation der Verbindung **37** zugeordnet werden. IR-Messungen waren aufgrund des stark hygroskopischen Charakters der Verbindung **37** nicht möglich.

### **Synthese der Verbindung 38: 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]-ammonium] triethylamin tribis-(trifluoromethyl)sulfonylimid**

Da es sich bei polyionischen Dendrimer-Verbindungen mit Iodid-Anion um sehr hygroskopische und vermutlich auch lichtempfindliche Verbindungen handelt, sollte eine weiterführende Analytik mit den Dendrimer-Verbindungen mit [TFSI]-Anion durchgeführt werden. Diese Verbindungen sollten eine höhere Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit und Lichteinfluss aufweisen. Im nächsten Schritt wurde somit der Ionenaustausch durchgeführt. Hierbei wurde wie bei der Synthese von Verbindung **31** LiTFSI für den Ionenaustausch eingesetzt (Schema 24).

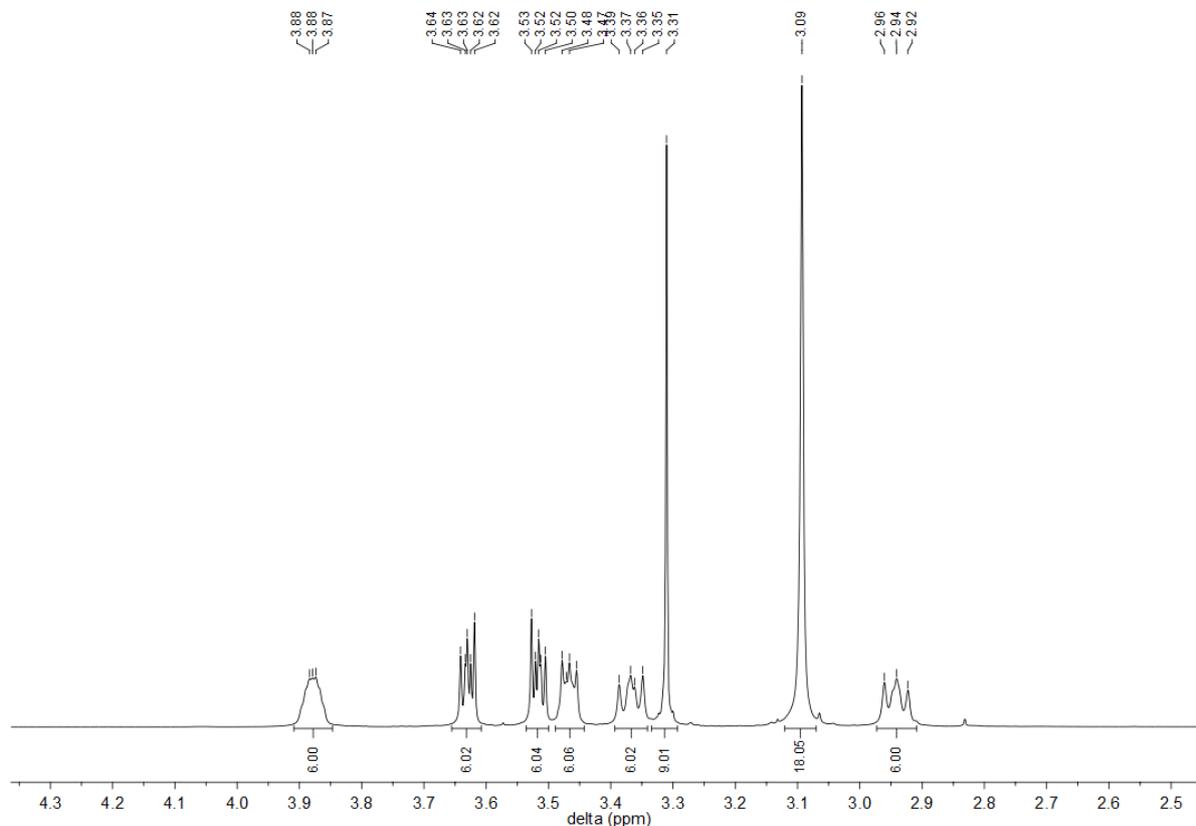


**Schema 24:** Ionenaustausch der Verbindung **37** mittels LiTFSI in Wasser.

Hierbei wurde Verbindung **37** mit 8 Äquivalenten LiTFSI in demin. Wasser umgesetzt. Erhalten wurde eine farblose viskose Flüssigkeit. Für den Einsatz der Verbindungen als Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Batterien, ist eine hohe Reinheit und Trockenheit Voraussetzung. Durch die Poly(ethylenglykol)-Seitenketten und hierdurch resultierenden erhöhten hygroskopischen Eigenschaften der Verbindungen, stellte die Trocknung der Verbindungen einen wesentlichen Teil der Synthese dar. Nach Isolierung der Verbindung **38** von der wässrigen Phase wurde die Substanz zunächst im Vakuum vorgetrocknet und mittels Acetonitril isoliert. Die organische Phase wurde zunächst über Magnesiumsulfat vorgetrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Da sich kleinste Wasserspuren in der Lithium-Schwefel-Zelle negativ auswirken würden und somit die Leistung und die Lebensdauer reduziert werden würden, wurden nachfolgend weitere Trocknungsschritte durchgeführt. Die Substanz wurde in eine Argon-Schutzgasbox überführt, mit trockenem Acetonitril versetzt und für 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Nach Filtrieren wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Verbindung für weitere 2 Tage an einer Ultrahochvakuumpumpe ( $10^{-6}$  mbar), unter leichtem Erwärmen auf 50 °C, getrocknet. Erhalten wurde eine nahezu farblose, viskose Flüssigkeit welche NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

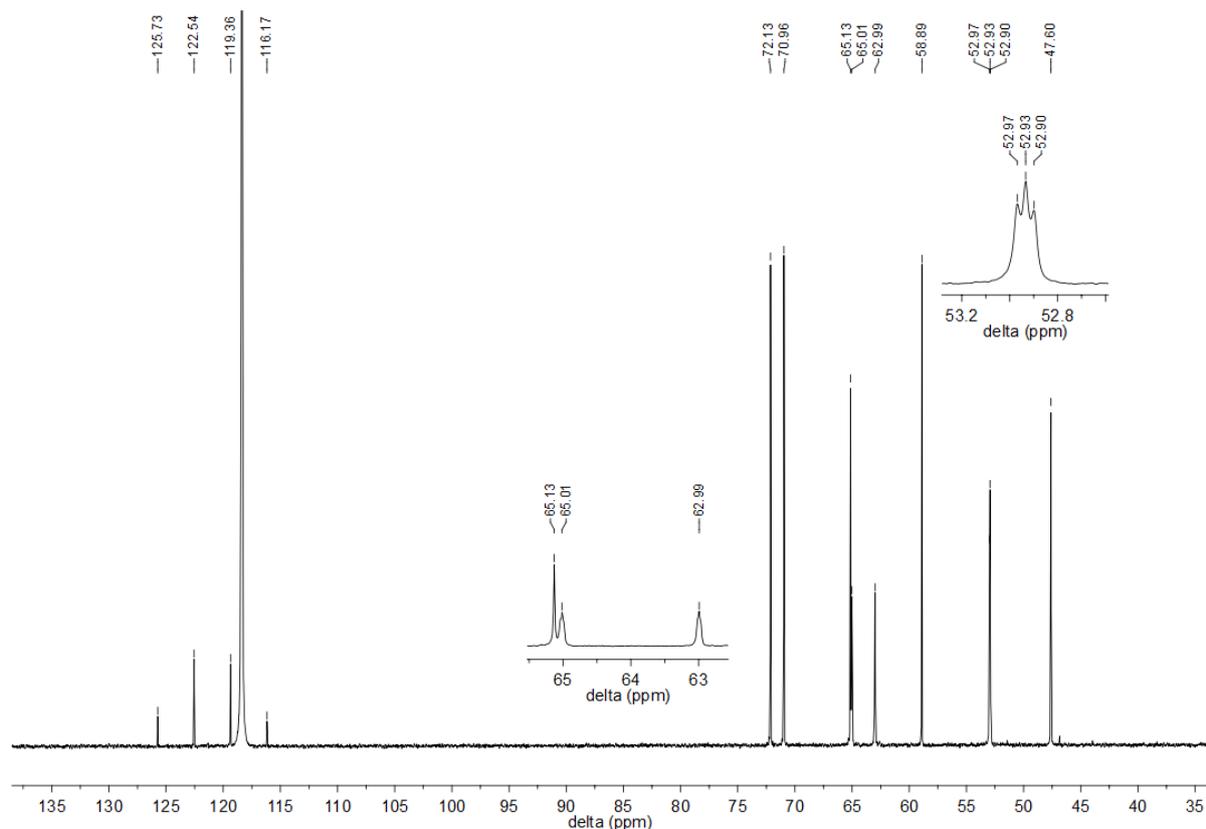
Die Signale der Verbindung **38** konnten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 46). Die Multipletts bei 2.94 ppm und 3.37 ppm beschreiben die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Kerneinheit. Hierbei liegen die  $\text{CH}_2$ -Gruppen am kationischen Stickstoff tieffeldverschoben bei 3.37 ppm vor. Das Singulett bei 3.09 ppm beschreibt die Protonen der Methylgruppen der kationischen Stickstoff-Atome, das Singulett bei 3.31 ppm hingegen die Methylgruppen der Seitenketten. Das Multiplett bei 3.47 ppm kann den  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen Sauerstoff und kationischen Stickstoff zugeordnet werden, wobei die  $\text{CH}_2$ -Gruppen benachbart zum kationischen Stickstoff liegen. Das Multiplett bei 3.88 ppm ist ebenfalls den  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen Sauerstoff und kationischen Stickstoff zuzuordnen, wobei diese  $\text{CH}_2$ -Gruppen jedoch benachbart zum Sauerstoff liegen und somit im Vergleich stark tieffeldverschoben sind. Bei den Multipletts bei 3.52 ppm und 3.63 ppm handelt es sich um die  $\text{CH}_2$ -Gruppen,

welche zwischen den Sauerstoff-Atomen der Seitenketten liegen. Auch die Integration der Signale stimmt mit der Anzahl an Protonen der Verbindung **38** überein.



**Abbildung 46:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **38** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **38** sind die zugehörigen Signale der Kohlenstoff-Atome vorzufinden (Abbildung 47). Eine konkrete Zuordnung aller Signale zu der Verbindung **38** war jedoch nicht möglich. Die Signale bei 47.6 ppm und 62.9 ppm sind den Signalen der Kohlenstoff-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Kerneinheit zuzuordnen. Das Signal bei 65.0 ppm beschreibt die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in direkter Nachbarschaft des kationischen Stickstoffs der Seitenkette. Die Kohlenstoff-Atome der Methylgruppen der Seitenketten sind bei 58.8 ppm und die Methylgruppen am kationischen Stickstoff bei 52.9 ppm vorzufinden. Die Signale bei 65.1, 70.9 und 72.1 ppm sind den restlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Seitenketten zuzuordnen. Deutlich ersichtlich werden auch die vier neuen Signale bei 125.7, 122.5, 119.4 und 116.2 ppm welche den Kohlenstoff-Atomen der  $[\text{TFSI}]^-$ -Anionen zuzuordnen sind. Diese Signale verdeutlichen die Umsetzung zu Verbindung **38**. Wie bereits beim  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **31** (Abbildung 44) beschrieben weisen auch hier die Kohlenstoff-Atome in direkter Nachbarschaft zum kationischen Stickstoff eine Kopplung auf.



**Abbildung 47:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **38** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Es wurde ebenfalls ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **38** aufgenommen, um das Fluor-Signal der  $[\text{TFSI}]^-$ -Anionen zu überprüfen (s. Anhang Abbildung 150). Die Verbindung **38** weist auch eine deutlich verbesserte Löslichkeit in organischen Lösemitteln auf. So ist die Verbindung neben Acetonitril auch in Dimethylformamid und Aceton löslich. ESI-MS Messungen, IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 151) und die Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Umsetzung zu Verbindung **38**. Das  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion wurde mit einem Wert von  $m/z = 279.9$  im ESI-MS-Spektrum nachgewiesen. Zusätzlich konnte anhand des Spektrums gezeigt werden, dass im Bereich von  $m/z = 126.9$  kein Signal mehr vorzufinden war. Dies zeigte, dass die Umsetzung zur polyionischen dendritischen Verbindung mit  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion vollständig verlaufen ist und keine Rückstände an Iodid in der Verbindung mehr vorzufinden sind. Auch die im Folgenden synthetisierten polyionischen dendritischen Verbindungen mit  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion wurden anhand von ESI-MS-Messungen auf Iodid überprüft. Auch bei dieser und den nachfolgend synthetisierten polyionischen dendritischen Verbindungen wurde eine starke Fragmentierung für das Dendrimer-Kation im ESI-MS-Spektrum erhalten. Einzelne Fragmente konnten dem Dendrimer-Kation jedoch zugeordnet werden. Eine detailliertere Analyse wurde jedoch anhand der NMR-Spektroskopie und der Elementaranalyse erhalten.

Die ESI-MS-Messungen sind hierbei im negativen Messmodus wichtig, um einen quantitativen Ionenaustausch zu bestätigen. Die polyionische dendritische Flüssigkeit wurde ebenfalls mittels DSC-Messung auf den Schmelzpunkt hin untersucht. Für die Verbindung **38** wurde ein Schmelzpunkt von - 44 °C ermittelt.

Für den späteren Einsatz der polyionischen dendritischen Verbindungen als Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Zellen dürfen die Verbindungen keine Spuren von Feuchtigkeit aufweisen, um eine negative Reaktion mit der Lithium-Anode zu vermeiden. Bereits im IR-Spektrum (s. Anhang Abbildung 151) und anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums wurde kein Hinweis auf Wasserrückstände in der Verbindung erhalten. Da die Nachweisgrenze jedoch nicht ausschließen lässt, dass kleinste Spuren von Wasser in der Verbindung verblieben sind, wurde ein Lithium-Test durchgeführt. Hierbei wurde ein poliertes Stück Lithium mit der Verbindung **38** versetzt und für mehrere Tage gelagert. Das Lithium zeigte auch nach Tagen der Lagerung eine glänzende Metalloberfläche. Die Verbindung **38** reagierte somit nicht mit dem Lithium-Metall. Die polyionische dendritische Flüssigkeit konnte somit in Verbindung mit einer Lithium-Anode als Elektrolyt eingesetzt werden.

Erste elektrochemische Messungen zeigten, dass Verbindung **38** im Einsatz als Elektrolyt in Lithium-Schwefel-Zellen erfolgreich elektrochemisch entladen und geladen werden konnten. In Abschnitt 4 wurde im Detail auf die Elektrochemie eingegangen. Nach der erfolgreichen Synthese der Verbindung **38** wurden im Folgenden die weiteren polyionischen dendritischen Verbindungen mit variierender Poly(ethylenglykol)-Seitenkette synthetisiert.

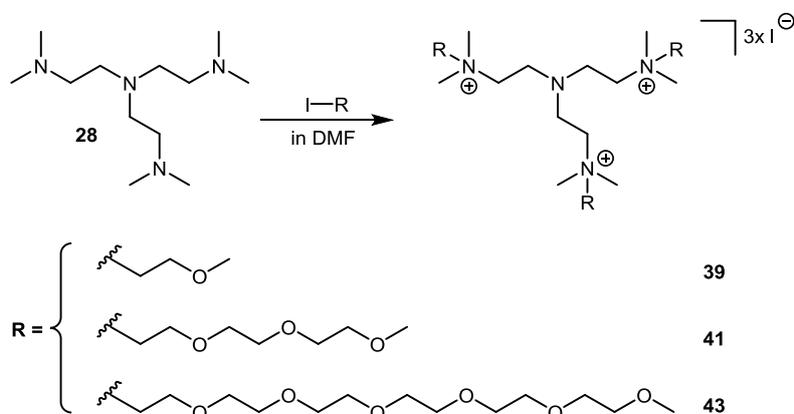
### **3.2.4 Synthese weiterer polyionischer Dendrimere mit Poly(ethylenglykol)-Seitenketten**

Die Synthese der folgenden polyionischen dendritischen Verbindungen basieren auf dem Synthesekonzept, welches für Verbindung **38** erarbeitet wurde. Variiert wurde bei den verschiedenen Reaktionen die Kettenlänge der Poly(ethylenglykol)-Einheiten im Alkylierungsreagenz. Die so erhaltenen Verbindungen sollten bei späteren elektrochemischen Messungen den Einfluss der Peripherie der Dendrimere auf die Elektrochemie aufzeigen.

#### **3.2.4.1 Alkylierungs-Reaktion**

Das folgende Schema 25 zeigt im Überblick die Synthese der polyionischen dendritischen Verbindungen mit Iodid-Anion und variierender Poly(ethylenglykol)-Seitenkette. Hierbei wurde Verbindung 28 mit jeweils 6 Äquivalenten der Alkylierungsreagenzien in Dimethylformamid umgesetzt. Beachtet werden musste, dass jede Variation der Seitenkette

auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des ionischen Dendrimers verändert hinsichtlich Schmelzpunkt, Löslichkeit und Stabilität der Verbindung. Daher musste jede Synthese spezifisch an die jeweilige Seitenkette angepasst werden.



**Schema 25:** Synthese polyionischer dendritischer Verbindungen mit Iodid-Anion und variierender Seitenkette.

**Synthese von Verbindung 39: 2,2',2''-Tris[*N*-(2-methoxyethyl)-*N,N*-dimethyl]-ammonium] triethylamin triiodid**

Isoliert wurde ein Feststoff, welcher zunächst 3x mit Diethylether und anschließend 2x mit Diethylether/Aceton (2:1) gewaschen wurde. Anschließend wurde das aufgereinigte Produkt im Ultrahochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) vollständig getrocknet. Erhalten wurde ein nahezu farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 98 %. Das erhaltene Produkt wurde zunächst NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **39** (s. Anhang Abbildung 152, Abbildung 153). ESI-MS Messungen und eine Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Umsetzung zu Verbindung **39**. Das Iodid-Anion wurde im ESI-MS-Spektrum mit einem Wert von  $m/z = 126.9$  nachgewiesen.

**Synthese der Verbindung 41: 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin triiodid**

Isoliert wurde eine viskose Flüssigkeit, welche zunächst mit kaltem Diethylether gewaschen wurde. Der Rückstand wurde nochmals in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet. Nach Abdekantieren der Lösemittelphase wurde noch 3x mit Diethylether gewaschen. Nach vollständigem Trocknen im Ultrahochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) wurde eine leicht orangene, viskose Flüssigkeit erhalten. Die verlängerten Seitenketten erschwerten das Entfernen des Lösemittels, zusätzlich konnte die Verbindung nicht mit einer Ether/Aceton-Mischung wie bei den Verbindungen zuvor gewaschen werden, da die Verbindung eine gute Löslichkeit in Aceton zeigte.

Trocknungsversuche an der Ultrahochvakuumpumpe und mittels Gefriertrocknung führten nicht zu einer Verfestigung der Substanz. Das erhaltene Produkt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **41** (s. Anhang Abbildung 154, Abbildung 155). Das Iodid-Anion wurde mittels ESI-MS nachgewiesen.

Es wurde ersichtlich, dass die Durchführung der Synthese und der Aufreinigung individuell an jede der Reaktionen angepasst werden musste. So zeigten die Verbindungen **37** und **39** kaum eine Empfindlichkeit gegenüber Erhöhung der Temperatur. Bei Verbindung **41** wurde jedoch schnell gezeigt, dass eine zu hohe Temperatur während der Reaktionsführung zu der Ausbildung von Nebenprodukten führte. Je länger und höher die Reaktion zu Verbindung **41** erhitzt wurde, desto deutlicher wurden Signale im olefinischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ersichtlich. Eine mögliche Nebenreaktion stellt hierbei die Hofmann-Eliminierung dar, wobei olefinische Verbindungen als Abspaltungsprodukte erhalten werden können.

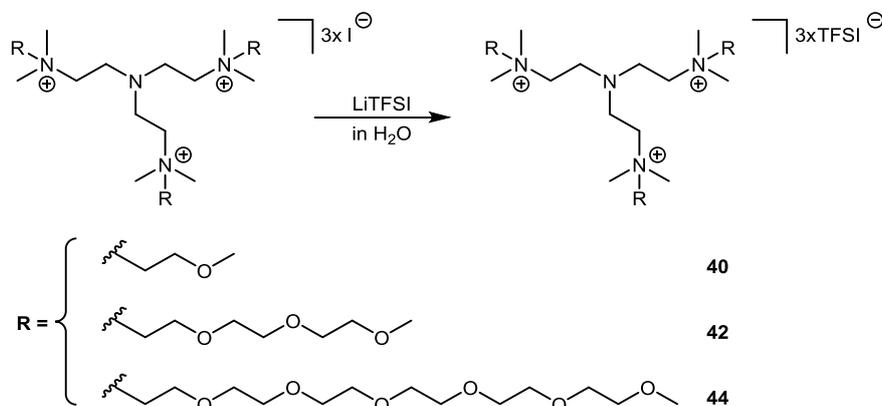
**Synthese der Verbindung 43: 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl)ammonium] triethylamin triiodid**

Isoliert wurde eine hochviskose Substanz, welche zunächst mit kaltem Diethylether gewaschen wurde. Der Rückstand wurde noch 2x in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet. Nach Abdekantieren wurde noch 3x mit Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde anschließend im Ultrahochvakuum ( $10^{-6}$  mbar) getrocknet, wobei eine gelbliche, hochviskose Flüssigkeit erhalten wurde. Das Produkt wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **41** (s. Anhang Abbildung 156, Abbildung 157). Das Iodid-Anion wurde auch bei dieser Verbindung mittels ESI-MS nachgewiesen.

Bei Betrachtung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde deutlich, dass die Integration des Multipletts bei 3.57 ppm eine zu hohe Anzahl an Protonen aufzeigte. Unter den Signalen können sich noch Signale von Lösemittelresten oder Edukt-Rückständen befinden. Durch die sechs Ethylenglykol-Einheiten und der somit stark hygroskopischen Eigenschaften der polyionischen dendritischen Verbindung, wurde die Isolierung, Aufreinigung und Trocknung erschwert. Kleinere Verunreinigungen durch Lösemittel- oder Edukt-Reste sollten für die weitere Umsetzung nicht von Bedeutung sein, da der Ionenaustausch in demin. Wasser durchgeführt wird und somit die löslichen Bestandteile in der Wasserphase verbleiben sollten.

### 3.2.4.2 Ionenaustausch-Reaktion

Das folgende Schema 26 zeigt im Überblick die nach der Alkylierungsreaktion durchgeführte Ionenaustausch-Reaktion. Hierbei wurden die entsprechenden Verbindungen mit Iodid-Anion mit 6 Äquivalenten LiTFSI in demin. Wasser umgesetzt.



**Schema 26:** Ionenaustausch-Reaktionen der polyionischen dendritischen Verbindungen mit Iodid-Anion mittels LiTFSI in demin. H<sub>2</sub>O.

#### Synthese der Verbindung 40: **2,2',2''-Tris[N-(2-methoxyethyl)-N,N-dimethyl-ammonium] triethylamin tribis-(trifluoromethyl)sulfonylimid**

Isoliert wurde eine viskose Substanz, welche noch 5 - 10x mit demin. Wasser gewaschen wurde. Die wässrige Phase wurde mittels Silbernitrat-Lösung auf Iodid überprüft. Die isolierte viskose Flüssigkeit wurde zunächst im Vakuum vorgetrocknet. Der Rückstand wurde mit Acetonitril isoliert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurde die Substanz in eine Argon-Schutzgasbox überführt, mit trockenem Acetonitril versetzt und für 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Nach Filtrieren wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Verbindung für weitere 2 Tage an einer Ultrahochvakuumpumpe (10<sup>-6</sup> mbar), unter leichtem Erwärmen auf 50 °C, getrocknet. Erhalten wurde ein farbloser Feststoff, welcher NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Das <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, und das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **40** (s. Anhang Abbildung 158, Abbildung 159, Abbildung 160) und zeigten eine hohe Reinheit des erhaltenen Produkts. ESI-MS Messungen, IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 161) und eine Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Umsetzung zu Verbindung **40**. Der Schmelzpunkt wurde mittels DSC-Messung auf ~12 °C bestimmt. Beobachtet wurde jedoch auch, dass nach einmaligen Schmelzen der Verbindung **40**, die Kristallisation sehr viel später eintrat.

**Synthese der Verbindung 42: 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethylammonium] triethylamin tribis-(trifluoromethyl)sulfonylimid**

Isoliert wurde eine viskose Substanz, welche wie bei Verbindung **40** beschrieben aufgereinigt und getrocknet wurde. Es wurde eine farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. Diese wurde zunächst NMR-spektroskopisch untersucht.

Das  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **42** (s. Anhang Abbildung 162, Abbildung 163, Abbildung 164) und zeigten eine hohe Reinheit des erhaltenen Produkts. ESI-MS Messungen, IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 165) und die Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Umsetzung zu Verbindung **42**. Der Schmelzpunkt wurde mittels DSC-Messung auf  $\sim -44$  °C bestimmt.

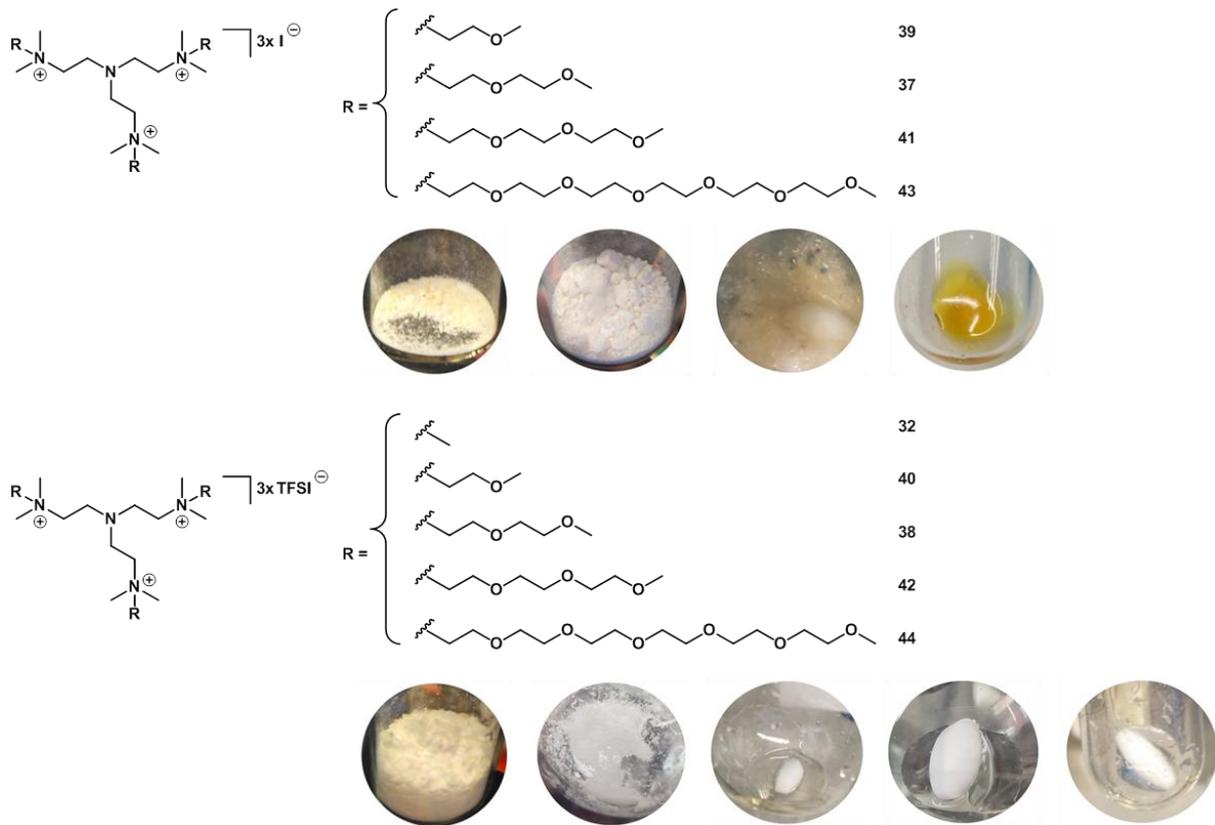
**Synthese der Verbindung 44: 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethylammonium] triethylamin tribis-(trifluoromethyl)sulfonylimid**

Das Ausfällen der polyionischen Dendrimer-Verbindung mit [TFSI]<sup>-</sup>-Anion in demin. Wasser sollte dazu führen, mögliche Edukt- oder Lösemittelreste der Verbindung **43** in der Wasserphase zu halten und somit ein reines Produkt zu erhalten. Beachtet werden musste hierbei jedoch, dass aufgrund der sechs Ethylenglykol-Einheiten der Seitenkette eine erhöhte Löslichkeit in Wasser vorlag. Für die Aufreinigung musste somit eine alternative Methode gewählt werden, um einen zu hohen Produktverlust zu vermeiden.

Das Produkt fiel während der Reaktion als farblose, viskose Flüssigkeit aus. Nach Zentrifugieren und Abdekantieren wurde der Rückstand nochmals mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert und anschließend das Wasser im Vakuum entfernt. Der getrocknete Rückstand wurde noch 5 - 10x mit Diethylether gewaschen und zentrifugiert, um überschüssiges LiTFSI und gebildetes Lithiumiodid zu entfernen. Anschließend wurde noch 2x mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Erhalten wurde eine farblose, klare viskose Flüssigkeit, welche zunächst NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Das  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **44** (s. Anhang Abbildung 166, Abbildung 167, Abbildung 168) und zeigten eine hohe Reinheit des erhaltenen Produkts. ESI-MS Messungen, IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 169) und eine Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Umsetzung zu Verbindung **44**. Der Schmelzpunkt wurde mittels DSC-Messung auf  $\sim -45$  °C bestimmt.

Zusammenfassend konnten neuartige, ionische Dendrimer-Verbindungen erfolgreich synthetisiert, aufgereinigt und vollständig charakterisiert werden. Eine Übersicht der Verbindungen ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Synthese und Aufreinigung der Iodid-Verbindungen gestaltete sich teilweise als schwierig, da die Reaktionsbedingungen für jede der durchgeführten Alkylierungsreaktionen angepasst werden musste, um Nebenprodukte durch Reaktionen wie die Hofmann-Eliminierung zu vermeiden. Hierbei mussten die Reaktionsbedingungen, vor allem aber die Reaktionstemperatur in einem bestimmten Bereich gehalten werden. Vorteilhaft an den Alkylierungsreaktionen war jedoch auch, dass nahezu jede der Alkylierungsreagenzien **33** bis **36** eine hohe Reaktivität in der Alkylierungsreaktion aufwies und die Reaktionen somit bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnten. Lediglich bei Verbindung **43** wurde eine leicht erhöhte Temperatur eingesetzt um eine vollständige Alkylierung zu erreichen. Erstaunlich hierbei war, dass eine Alkylierung zu Verbindung **41** mit drei Ethylenglykol-Einheiten bei erhöhter Temperatur verstärkt zu Hofmann-Eliminierung führte, wobei eine Erhöhung der Temperatur bei der Reaktion zu Verbindung **43** keinerlei Signale im olefinischen Bereich aufzeigten. Auch das Entfernen des Lösemittels der Iodid-Verbindungen wurde bei zunehmender Kettenlänge erschwert. Die polyionischen Dendrimer-Verbindungen mit [TFSI]<sup>-</sup>-Anion zeigten jedoch eine sehr hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Erwärmen. In den DSC-Messungen wurde jeweils bis über 80 °C erhitzt wobei bei keiner der Verbindungen eine Zersetzung stattgefunden hatte. Somit konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die Verbindungen auch in einem höheren Temperaturbereich stabil sind, was für den Einsatz als Elektrolyten sehr von Vorteil ist und gleichzeitig eine erhöhte Sicherheit der Zelle ermöglichen kann.



**Abbildung 48:** Strukturen der synthetisierten, neuartigen polyionischen Dendrimer-Verbindungen mit Abbildung der jeweiligen Substanzen.

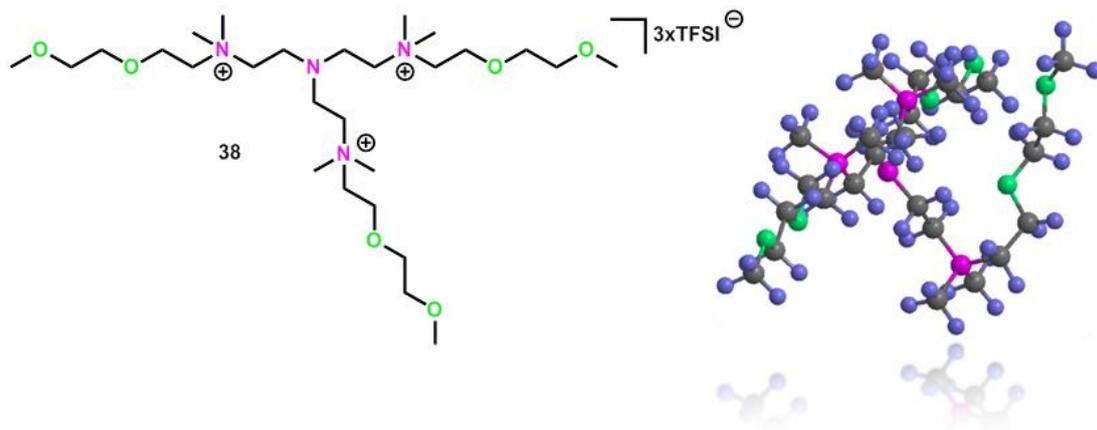
Die erhaltenen polyionischen dendritischen Verbindungen mit [TFSI]<sup>-</sup>-Anion wiesen alle eine sehr hohe Reinheit auf. Dies ist essentiell für den Einsatz als Elektrolyten, da kleinste Verunreinigungen einen negativen Einfluss auf die elektrochemischen Messungen nehmen könnten. Mittels Lithium-Test wurden die polyionischen Flüssigkeiten auf die Verträglichkeit mit der Lithium-Anode und auf Spuren von Wasser hin untersucht. Die Verbindungen zeigten keinerlei Reaktionen mit der Lithium-Anode. Im Folgenden sollte der mögliche Einfluss der Struktur genauer betrachtet werden. Hierfür wurde eine strukturähnliche, lineare polyionische Flüssigkeit synthetisiert, welche in den elektrochemischen Messungen einen Vergleich mit den polyionischen dendritischen Verbindungen zulassen sollte. Der Einfluss der Struktur auf das elektrochemische Verhalten sollte hierbei untersucht werden.

### 3.3 Einfluss der Struktur der polyionischen Verbindungen

Die synthetisierten polyionischen dendritischen Verbindungen weisen im Vergleich zu linearen Verbindungen eine flexiblere, sphärische Struktur auf. Hierdurch soll ermöglicht werden, dass sich während dem elektrochemischen Prozess große Ionenpaare der polyionischen dendritischen Verbindungen mit den gebildeten Lithium-Poly(sulfid)en ausbilden können, welche ein reversibles, ionisches Netzwerk ausbilden und so den

„Poly(sulfid)-Shuttle“ und weitere nachteilige Reaktionen der Poly(sulfid)e auf der Anoden- wie auch auf der Kathoden-Seite unterbinden sollen.

Die 3D-Betrachtung des polyionischen Kations der Verbindung **38** mit angewandeter *MMFF94* Energieminimierung (Chem3D 16.0) zeigt die berechnete Struktur auf (Abbildung 49). Die Energieminimierung beschreibt hierbei den Prozess eine Anordnung der Atome innerhalb der Molekülstruktur zu finden, bei welcher die interatomaren Kräfte jedes Atoms nahezu bei einem Wert von Null liegen. Die Atome liegen so vor, dass die geringste Abstoßung zwischen den einzelnen Atomen stattfindet.

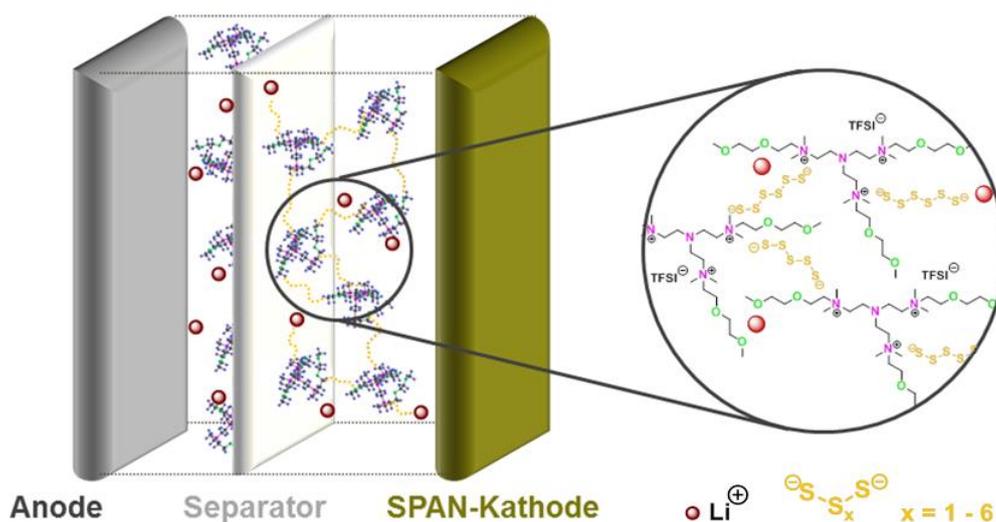


**Abbildung 49:** 3D-Struktur der Verbindung **38** dargestellt in Chem3D 16.0 (*MMFF94* Minimierung); pink: kationischer Stickstoff, grün: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, blau: Wasserstoff.

Aus der 3D-Simulation wurde die berechnete sphärische Struktur deutlich ersichtlich. Wird nun diese Verbindung oder Verbindungen ähnlicher Struktur als Elektrolyten eingesetzt so kann die zu Beginn des Kapitels 3 postulierte Theorie wie folgt nochmals verdeutlicht werden.

Während dem Entladeprozess in Lithium-Schwefel-Batterien werden Poly(sulfid)e ausgebildet. Diese können mit den polyionischen dendritischen Verbindungen ionische Wechselwirkungen eingehen und somit zu der Ausbildung großer Ionenpaare oder eines reversiblen, ionischen Netzwerkes führen. Diese können nicht durch die Separatoren diffundieren und halten die Poly(sulfid)e im Kathoden-Raum. Nachteilige Reaktionen mit dem Elektrolyten oder der Anode, wie der „Poly(sulfid)-Shuttle“ sollen so effektiv unterdrückt werden. Hierbei entstehen jedoch keine festen kovalenten Bindungen, sondern zeitweilig ausgebildete Ionen-Wechselwirkungen. Gleichzeitig besitzen die Strukturen eine sehr hohe Ladungsdichte, was einen positiven Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit zeigen soll. Der Einsatz von Poly(ethylenglykol)-Einheiten in der Peripherie der Dendrimere soll zusätzlich die Ionenleitfähigkeit verbessern. Die Sauerstoff-Atome der Poly(ethylenglykol)-Einheiten sind hierbei dafür bekannt über Ionen-Dipol-Wechselwirkungen mit den Lithium-Ionen zu wechselwirken.

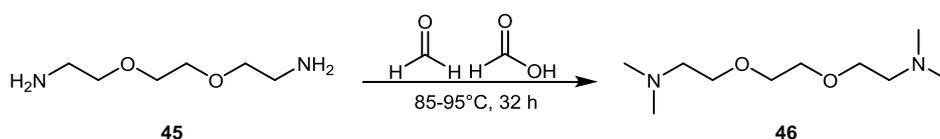
Die Kronenether-artige Struktur kann die Lithium-Ionen komplexieren und somit ein „freies“ Lithium-Ion erzeugen. Durch diese Faktoren kann die Ionenleitfähigkeit erhöht werden.<sup>[1, 121, 224]</sup> Durch die sphärische Struktur wird im Vergleich zu linearen polyionischen Molekülen der Aufbau großer Ionenpaare, oder eines ionischen Netzwerkes ermöglicht. Die postulierte Ausbildung dieser Ionenpaare bzw. des ionischen Netzwerkes soll durch die nachfolgende schematische Darstellung verdeutlicht werden (Abbildung 50).



**Abbildung 50:** Schematische Darstellung der postulierten Ausbildung eines reversiblen, ionischen Netzwerkes der polyionischen Dendrimer-Verbindung 38 mit den gebildeten Poly(sulfid)en.

### 3.3.1 Synthese neuartiger, linearer polyionischer Flüssigkeiten

Um den Einfluss der Struktur auf die Elektrochemie zu untersuchen wurde neben den polyionischen dendritischen Verbindungen eine dieser Struktur vergleichbare lineare, polyionische Flüssigkeit mit zwei [TFSI]-Anionen synthetisiert. Für die Seitenketten wurde wie bei Verbindung **38** eine Poly(ethylenglykol)-Kette mit zwei Ethylenglykol-Einheiten gewählt. Als Kerneinheit wurde 2,2'-(Ethylendioxy)bis(ethylamin) (**45**) eingesetzt. Die Reaktionen wurden nach dem Syntheschema der polyionischen Dendrimer-Verbindungen durchgeführt. Zunächst wurden die primären Amin-Gruppen in tertiäre Amin-Gruppen überführt. Anschließend erfolgten die Alkylierungsreaktion und der Ionenaustausch. Die primären Amin-Gruppen wurden mittels Eschweiler-Clarke Reaktion zu tertiären Amin-Gruppen umgesetzt (Schema 27).

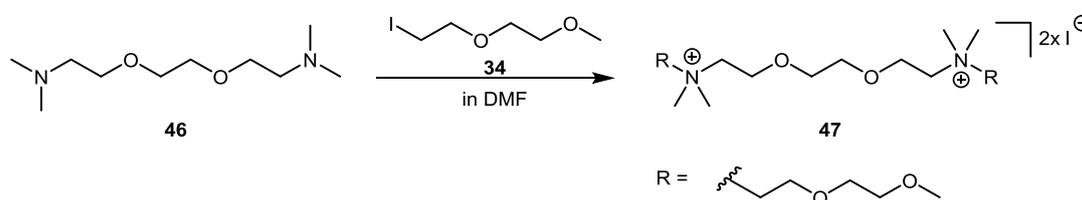


**Schema 27:** Synthese der tertiären Amin-Verbindung **46** über eine Eschweiler-Clarke Reaktion von 2,2'-(Ethylendioxy)bis(ethylamin) (**45**).

Die isolierte Substanz wurde über eine Kugelrohrdestillation (110 - 120 °C, 0.13 mbar) aufgereinigt. Erhalten wurde eine farblose, klare Flüssigkeit. Das erhaltene Produkt wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand des  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums (s. Anhang Abbildung 170, Abbildung 171) wurde der Umsatz zu Verbindung **46** bestätigt. Die Spektren zeigten eine hohe Reinheit des erhaltenen Produkts. Die Umsetzung wurde ebenfalls durch GC-MS und IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 172) bestätigt.

**Synthese der Verbindung 47: 3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl-bis[N-(2-(2-methoxyethoxy)-ethyl)-N,N-dimethyl]ammonium diiodid**

Im nächsten Schritt erfolgte wie bei den Synthesen der polyionischen dendritischen Verbindungen eine Alkylierungsreaktion zur quaternären Amin-Verbindung **47** (Schema 28).

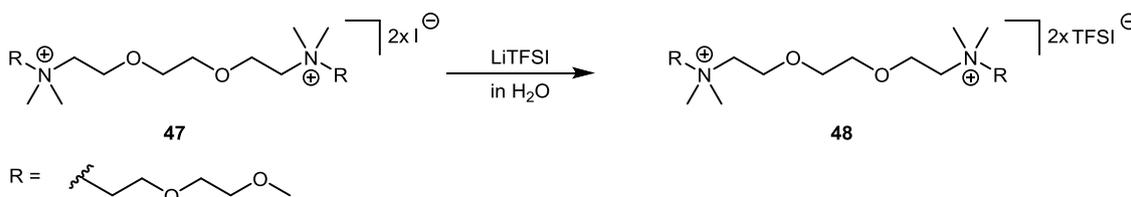


**Schema 28:** Alkylierung der Verbindung **46** mittels Verbindung **34** in Dimethylformamid (DMF).

Hierfür wurde Verbindung **46** mit 4 Äquivalenten der Verbindung **34** in Dimethylformamid umgesetzt. Nach Aufreinigen der Verbindung wurde eine gelbliche, viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von über 90 % erhalten. Die so erhaltene Verbindung **47** wurde zunächst NMR-spektroskopisch untersucht. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (s. Anhang Abbildung 173, Abbildung 174) bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **47**. Das Iodid-Anion wurde mittels ESI-MS nachgewiesen.

**Synthese der Verbindung 48: 3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl-bis[N-(2-(2-methoxyethoxy)-ethyl)-N,N-dimethyl]ammonium dibis-(trifluoromethyl)sulfonylimid**

Der Ionenaustausch wurde auch bei Verbindung **48** mittels LiTFSI in demin. Wasser durchgeführt (Schema 29).

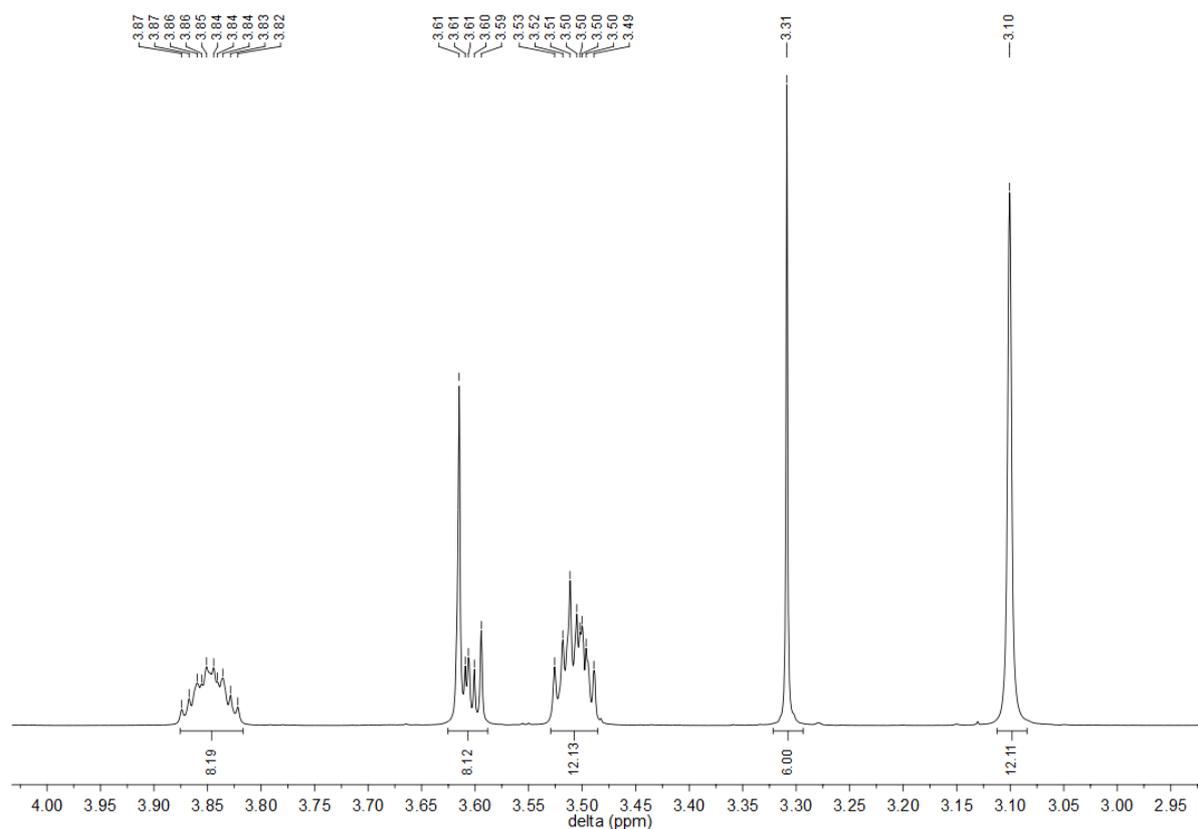


**Schema 29:** Ionenaustausch der Verbindung **47** mittels LiTFSI in Wasser.

Hierfür wurde Verbindung **47** mit 4 Äquivalenten LiTFSI in demin. Wasser umgesetzt. Die Aufreinigung und Trocknung wurde vergleichbar der Verbindung **44** durchgeführt. Erhalten wurde eine farblose, viskose Flüssigkeit, welche zunächst NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

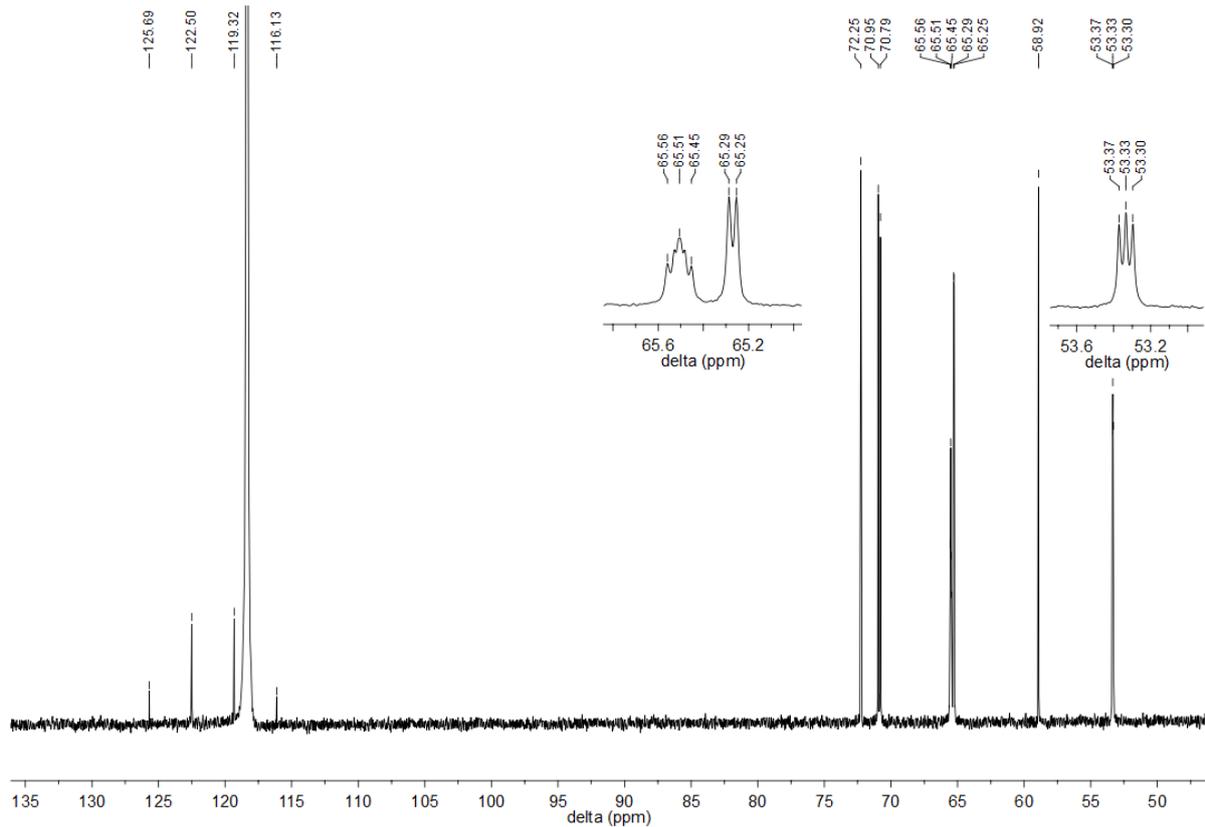
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können die Signale der Verbindung **48** zugeordnet und ebenfalls eine sehr hohe Reinheit der Verbindung festgestellt werden (Abbildung 51). Die Signale bei 3.10 ppm und 3.31 ppm sind auch hier den Protonen der Methylgruppen am quaternären Stickstoff und der Seitenkette zuzuordnen. Die Methylgruppen der Seitenkette liegen hierbei tieffeldverschoben bei einem Wert von 3.31 ppm vor. Bei dem Multiplett bei 3.85 ppm handelt es sich um die  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen den Sauerstoff- und quaternären Stickstoff-Atomen, direkt benachbart zum Sauerstoff. Die Multipletts bei 3.51 ppm und 3.61 ppm beschreiben die restlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Verbindung. Eine konkrete Zuordnung ist auf Grund der ähnlichen chemischen Verschiebung nicht möglich. Auch die Integration der Signale stimmt mit der Anzahl der Protonen von Verbindung **48** überein.

Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist eine sehr hohe Reinheit der Verbindung **48** ersichtlich (Abbildung 52). Die erhaltenen Signale können der Verbindung zugeordnet werden. Bei den Signalen bei 53.3 ppm und 58.9 ppm handelt es sich um die Kohlenstoff-Atome der Methylgruppen am quaternären Stickstoff und der Seitenkette. Die Methylgruppen liegen aufgrund der benachbarten Sauerstoff-Atome tieffeldverschoben bei 58.9 ppm vor. Bei den Signalen bei 65.2 ppm und 65.5 ppm handelt es sich um die Kohlenstoff-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen quaternärem Stickstoff und dem jeweiligen Sauerstoff-Atom. Die Signale bei 70.7, 70.9 und 72.2 ppm sind den restlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Verbindung **48** zuzuordnen. Die Signale der [TFSI]<sup>-</sup>-Anionen werden deutlich ersichtlich bei 116.1, 119.3, 122.5 und 125.6 ppm. Auch in diesem Spektrum wird, vergleichbar der polyionischen dendritischen Verbindungen mit [TFSI]<sup>-</sup>-Anion, eine Kopplung der Kohlenstoff-Atome beobachtet, welche in unmittelbarer Nachbarschaft der kationischen Stickstoff-Atome liegen.



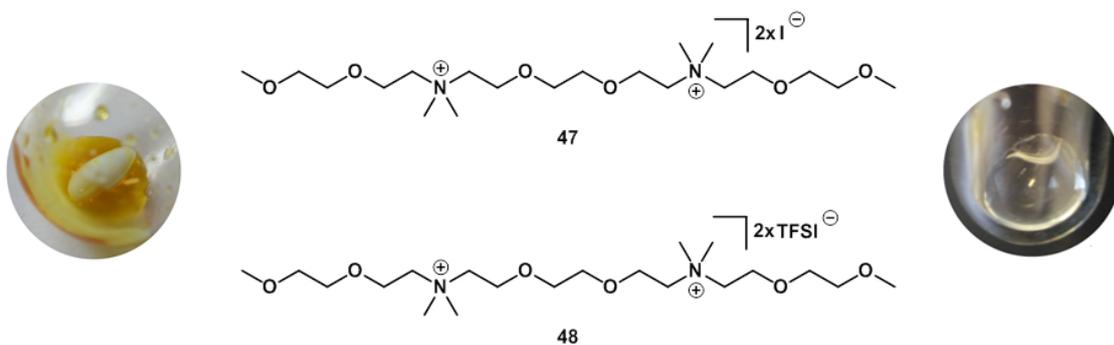
**Abbildung 51:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **48** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Ebenfalls wurde ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **38** aufgenommen, um das Fluor-Signal der  $[\text{TFSI}]^-$ -Anionen zu überprüfen (s. Anhang Abbildung 177). ESI-MS Messungen, IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 178) und eine Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Umsetzung zu Verbindung **48**. Das  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion wurde mit einem Wert von  $m/z = 279.9$  im ESI-MS-Spektrum nachgewiesen. Die lineare polyionische Flüssigkeit wurde mittels DSC-Messung ebenfalls auf den Schmelzpunkt hin untersucht. Für die Verbindung **38** wurde ein Schmelzpunkt von  $-60.5\text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt



**Abbildung 52:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **48** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Durch das Synthesekonzept der polyionischen Dendrimer-Verbindungen konnte somit erfolgreich eine neuartige lineare polyionische Flüssigkeit, vergleichbar der Struktur der polyionischen dendritischen Verbindungen, synthetisiert werden. Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen wurden nochmals in Abbildung 53 aufgeführt.

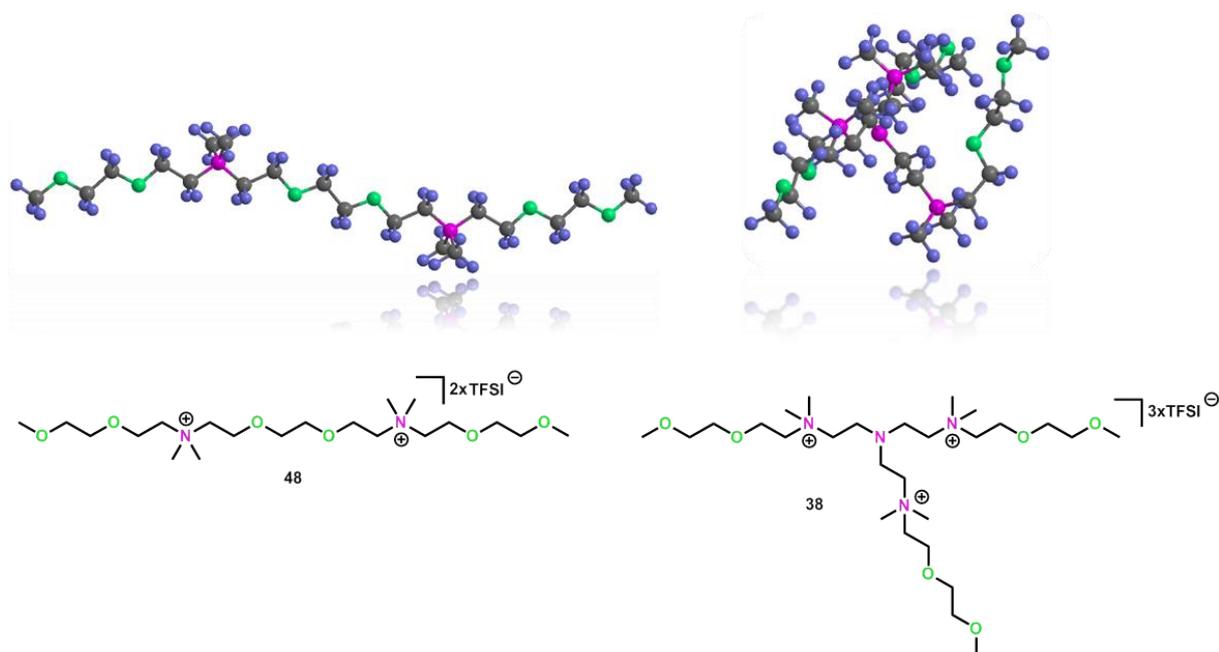


**Abbildung 53:** Darstellung der Strukturen von Verbindung **47** und Verbindung **48** und Abbildung der jeweiligen Substanzen.

Die lineare polyionische Flüssigkeit wurde im weiteren Vorgehen mit den polyionischen dendritischen Verbindungen auf die elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Die Struktur der Verbindungen sollte hierbei einen deutlichen Einfluss auf die Elektrochemie zeigen.

### 3.3.2 Einfluss der Strukturen im Vergleich

Der Vergleich der 3D-Strukturen mit durchgeführter *MMFF94* Energieminimierung (Chem3D 16.0) zeigt den Unterschied des strukturellen Aufbaus der Verbindung **48** und der Verbindung **38** (Abbildung 54). Die sphärische Struktur der polyionischen Dendrimer-Verbindung **38** wurde bereits aufgezeigt (Abbildung 49). Die postulierte Theorie der Ausbildung reversibler, großer Ionenpaare bzw. eines ionischen Netzwerkes soll durch die sphärische, dendritische Struktur ermöglicht werden. Die lineare Struktur der Verbindung **48** sollte hingegen den Aufbau eines solchen ionischen Netzwerkes nicht ermöglichen und daher auch in den elektrochemischen Messungen ein verändertes Verhalten aufzeigen.



**Abbildung 54:** 3D-Struktur der Verbindung **48** und der Verbindung **38** dargestellt in Chem3D 16.0; pink: kationischer Stickstoff, grün: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, blau: Wasserstoff.

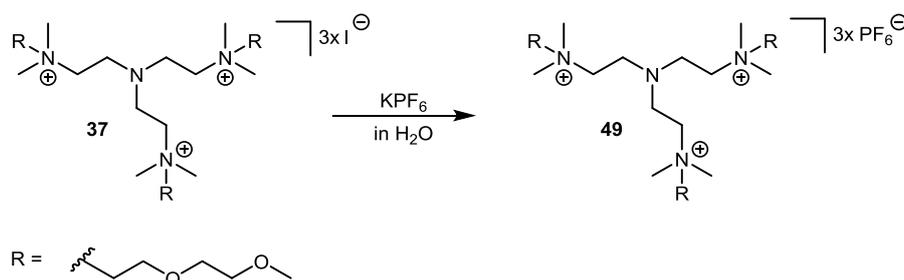
### 3.4 Einfluss der Anionen

Für die Untersuchung des Einflusses der Anionen, wurde Verbindung **37** mit unterschiedlichen Gegenionen modifiziert. Hierbei wurde die Synthese mit variierenden Anionen untersucht. Es sollten  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ -Anionen in der Synthese eingeführt werden. Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden jedoch nur die Verbindungen mit  $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen und  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen verwendet. Dies lag zum einen daran, dass nur bei diesen Verbindungen eine hohe Reinheit durch die Synthese und Aufreinigung erhalten wurde und zum anderen größere Mengen einfach hergestellt werden konnten. Zusätzlich binden die genannten Anionen stärker an das Kation als das  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion. Eine stärkere ionische Bindung zum Dendrimer-Kation sollte einen

unterschiedlichen Einfluss auf den Ionenaustausch mit den Poly(sulfid)en und somit auch auf das elektrochemische Verhalten zeigen.

**Synthese der Verbindung 49: 2,2',2''-Tris[N-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-N,N-dimethylammonium] triethylamin trihexafluorophosphat**

Die Synthese der genannten Verbindungen wurde durch einen Anionen-Austausch der polyionischen dendritischen Verbindung **37** mit Iodid-Anion durchgeführt.<sup>[225]</sup> Im Folgenden wurde zunächst die Synthese der polyionischen dendritischen Verbindung mit  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion beschrieben (Schema 30).



**Schema 30:** Anionen-Austausch der Verbindung **37** mit Kaliumhexafluorophosphat ( $\text{KPF}_6$ ) in Wasser.

Hierfür wurde Verbindung **37** mit 3.5 Äquivalenten Kaliumhexafluorophosphat in demin. Wasser umgesetzt. Nach Trocknen über Gefriertrocknung wurde ein farbloser Feststoff erhalten, welcher zunächst NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

Das  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bestätigten die Umsetzung zu Verbindung **49** (s. Anhang Abbildung 179, Abbildung 180, Abbildung 181) und zeigten eine hohe Reinheit des erhaltenen Produkts. Das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigten hierbei eine vergleichbare Signalaufspaltung zu den Spektren der Verbindung **38** (s. Abbildung 46, Abbildung 47). ESI-MS Messungen, IR-Spektroskopie (s. Anhang Abbildung 182) und eine Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die Umsetzung zu Verbindung **49**. Das  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion wurde mit einem Wert von  $m/z = 144.96$  im ESI-MS-Spektrum nachgewiesen. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass der Ionenaustausch vollständig verlief und keine Signale des Iodid-Anions im Spektrum vorzufinden waren.

**Synthese der Verbindung 50: 2,2',2''-Tris[N-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-N,N-dimethylammonium] triethylamin tridicyanamid**

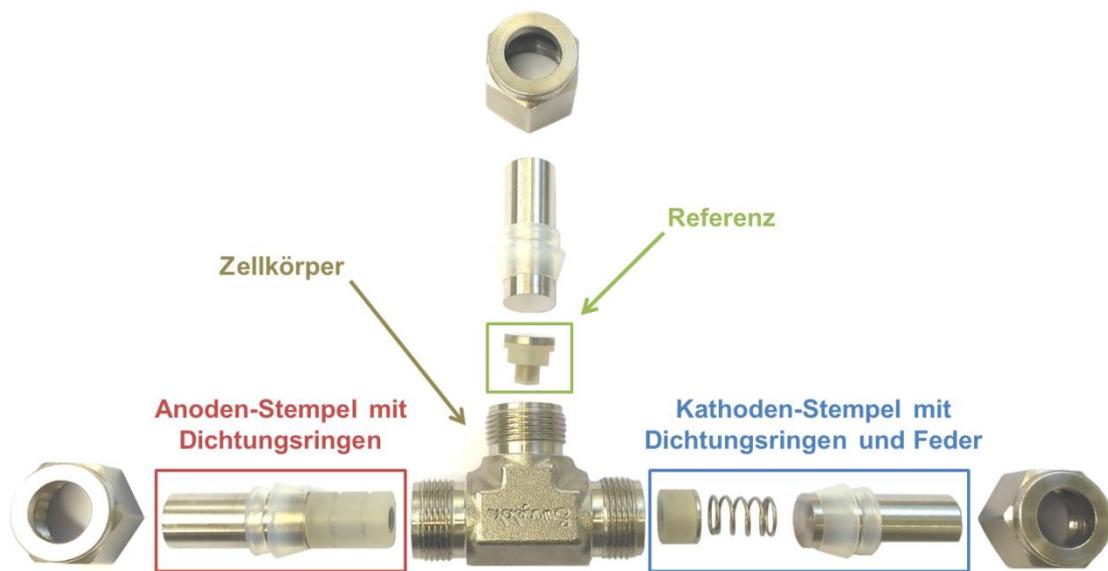
Die polyionische Dendrimer-Verbindung **50** mit  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Anion wurde ebenfalls durch eine Ionenaustausch-Reaktion synthetisiert (Schema 31).



## 4 Elektrochemische Charakterisierung

In Kapitel 3 wurde die Synthese, Aufreinigung und analytische Charakterisierung neuer ionischer Dendrimer-Verbindungen der 1. Generation, beschrieben. Diese Verbindungen wurden vor dem Hintergrund eines Einsatzes in Lithium-basierten Zellsystemen, in dieser Arbeit Lithium-Schwefel-Zellen, entwickelt. Die dendritischen Strukturen sollten den reversiblen Aufbau eines ionischen Netzwerkes bzw. großer Ionenpaare aus Dendrimeren und Poly(sulfid)en ermöglichen. Diese Strukturen sollten die Diffusion der Poly(sulfid)e durch die Separatoren verhindern. Die Poly(sulfid)e sollen so auf der Seite der Kathode gehalten werden und negative Effekte wie den „Poly(sulfid)-Shuttle“ unterdrücken. Die hohe Ladungsdichte der Moleküle und die [TFSI]<sup>-</sup>-Anionen sollten zusätzlich eine hohe Ionenleitfähigkeit ermöglichen.

In Kapitel 4 wird der Einsatz der synthetisierten, polyionischen dendritischen Verbindungen als Elektrolyte in Lithium-Schwefel-Zellen getestet und die postulierten Annahmen in der Praxis untersucht. Für die elektrochemische Charakterisierung von Lithium-Schwefel-Zellen wurden Swagelok<sup>®</sup>-T-Zellen verwendet. Abbildung 56 zeigt den Aufbau einer Testzelle.



**Abbildung 56:** Aufbau einer Swagelok<sup>®</sup>-T-Zelle mit Anoden-Stempel, Kathoden-Stempel und Referenz.

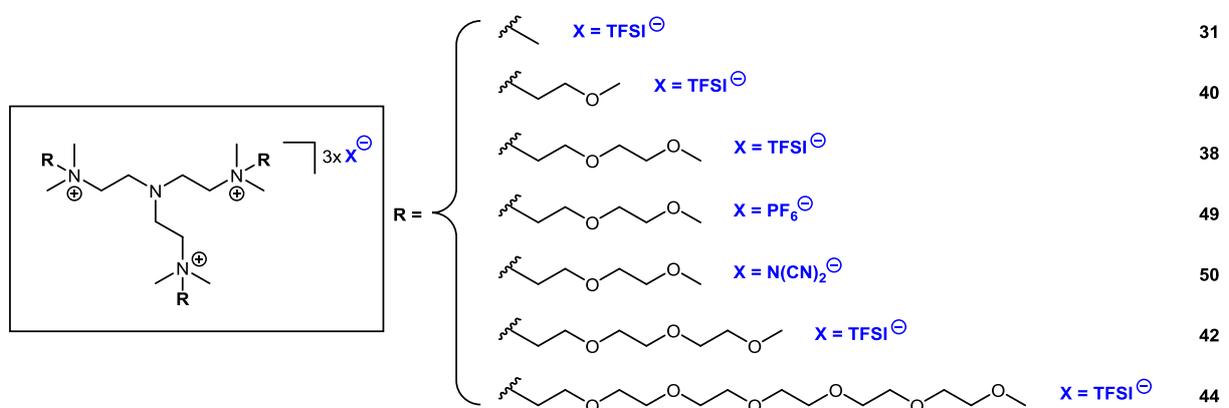
Die Testzellen bestehen aus einem Anoden-Vollstempel, einem Kathoden-Stempel mit Feder und einer Referenz. Die Feder auf der Kathoden-Seite soll einen möglichst gleichmäßigen Druck innerhalb der Zelle ermöglichen. Um einen elektrischen Kontakt mit dem Zellkörper zu verhindern wurde das Innere der Zelle mit einer Mylar<sup>®</sup>-Folie isoliert.

Als Anode wurden frisch polierte Lithium-Scheiben mit einem Durchmesser von  $d = 12$  mm verwendet. Die Lithium-Anode wurde durch den Einsatz von zwei bis drei Separatoren von der Kathode getrennt. Die Wahl der Separatoren ist wichtig bei der Verwendung unterschiedlicher Elektrolyt-Systeme, da die Lösemittel eine unterschiedliche Benetzung der Separatoren aufweisen können und somit die Funktionsfähigkeit der Zelle beeinflussen. Die Separatoren wurden mit den jeweiligen Elektrolyten getränkt, anschließend in die Kathode eingesetzt und die Zelle verschlossen. Es wurden ausschließlich SPAN-Kathoden nach *Fanous et al.* verwendet.<sup>[11]</sup> Die elektrochemischen Messungen der Zellen wurden mittels eines Batteriemessgerätes *CTS LAB* der Firma *BaSyTec* durchgeführt.

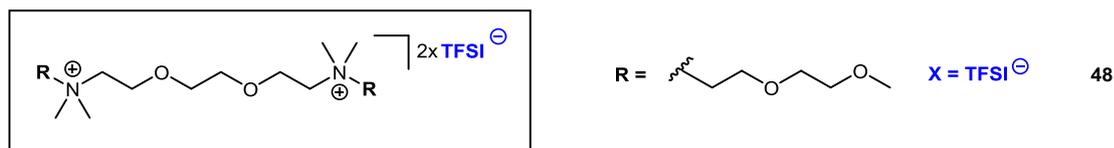
#### 4.1 Elektrolytherstellung

Bei den synthetisierten, polyionischen dendritischen Verbindungen handelte es sich bei Raumtemperatur um Feststoffe oder viskose Flüssigkeiten. Zum Zeitpunkt der Durchführung der elektrochemischen Messungen war an der Messapparatur nur ein Messen bei Raumtemperatur möglich, die Viskosität der Verbindungen lag somit zu hoch um diese direkt als Elektrolyte einzusetzen. Daher wurden zunächst geeignete Elektrolyt-Lösemittel gesucht. Analog zu Leitsalzen ermöglicht das Lösen der Substanzen die Ionenleitfähigkeit. Prinzipiell könnten die reinen polyionischen Flüssigkeiten auch bei erhöhter Temperatur elektrochemisch vermessen werden.

In Abbildung 57 und Abbildung 58 wurden nochmals alle synthetisierten Verbindungen aufgeführt, welche als Elektrolyte oder Additive in Lithium-Schwefel-Zellen getestet wurden. Bei den Verbindungen **31**, **40** und **49** handelte es sich um Feststoffe, bei den Verbindungen **38**, **42**, **44**, **48** und **50** um viskose bzw. hochviskose polyionische Flüssigkeiten.



**Abbildung 57:** Synthetisierte, polyionische Dendrimere 1. Generation mit unterschiedlicher Länge der Poly(ethylenglykol)-Seitenketten und variierenden Anionen.



**Abbildung 58:** Synthetisierte lineare polyionische Flüssigkeit mit Poly(ethylenglykol)-Seitenketten und [TFSI]<sup>-</sup>-Anion.

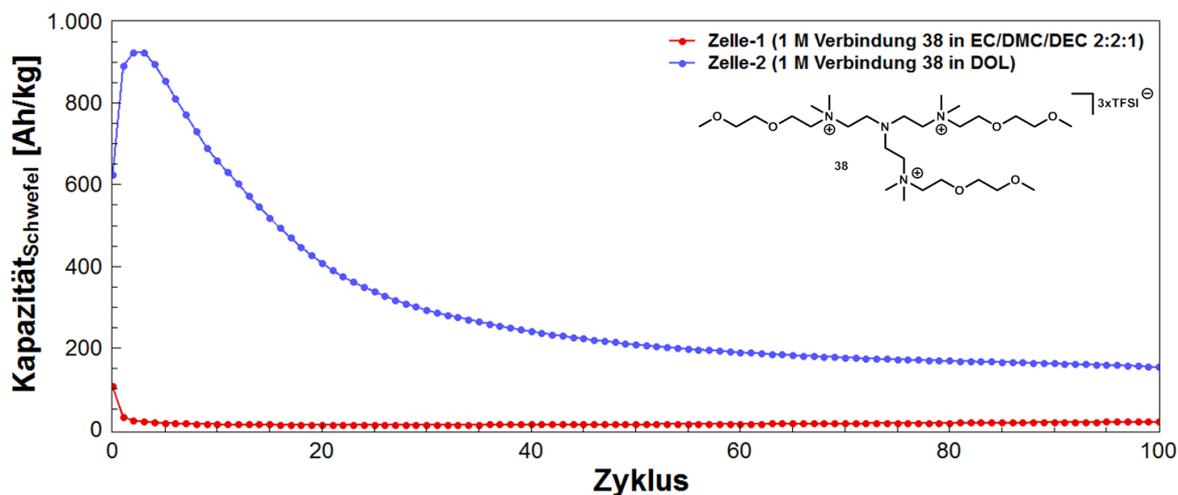
Die Verbindungen wurden zunächst in Ether-basierten Lösemitteln wie 1,3-Dioxolan (DOL) und Dimethoxyethan (DME), sowie in Carbonat-basierten Lösemitteln wie Ethylen-carbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) und Diethylcarbonat (DEC) getestet.

Hierbei zeigten die Verbindungen **38**, **42**, **44** und **48** in den verwendeten Lösemitteln eine sehr gute Löslichkeit. Neben dem [TFSI]<sup>-</sup>-Anion lag dieses Verhalten auch begründet in den Poly(ethylenglykol)-Seitenketten, welche durch die Zunahme der Ethylenglykol-Einheiten auch eine erhöhte Löslichkeit zeigten. Die Verbindungen **31**, **40**, **49** und **50** hingegen zeigten nur in Ether-basierten Lösemitteln oder Mischungen aus Ether-basierten und Carbonat-basierten Lösemitteln eine gute Löslichkeit. Die Löslichkeit der Verbindungen stellt einen essentiellen Faktor für das elektrochemische Verhalten dar. Besteht die Möglichkeit, dass eine Verbindung während des elektrochemischen Prozesses ausfällt, so würde dies zu einer schlechten Zyklenstabilität und somit zu einer abnehmenden Leistung der Zelle führen. Die Verbindungen wurden in verschiedenen Konzentrationen und mit variierender Lösemittel-zusammensetzung elektrochemisch untersucht.

## 4.2 Einfluss der Lösemittel auf die Elektrochemie

### 4.2.1 Carbonat- und Ether-basierte Lösemittel

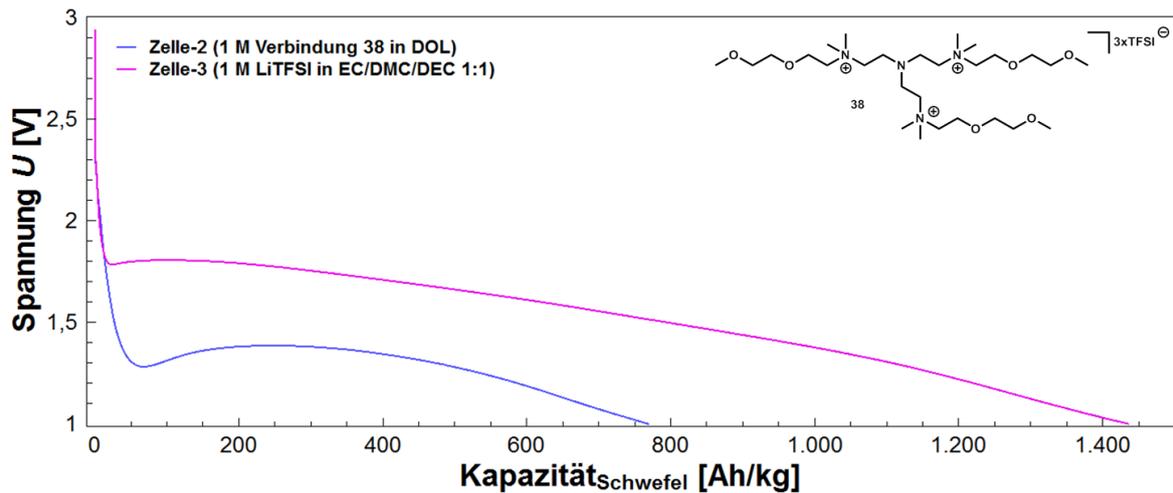
Für die ersten elektrochemischen Messungen in Lithium-Schwefel-Zellen wurde Verbindung **38** eingesetzt, da es sich bei dieser Verbindung um die erste dendritische, polyionische Flüssigkeit handelte, welche in größerem Maßstab synthetisiert, aufgereinigt und komplett charakterisiert wurde. Hierfür wurde Verbindung **38** in einem von *Fanous et al.*<sup>[11, 72-74]</sup> für SPAN-Kathoden verwendetes Lösemittel-Gemisch aus EC/DMC/DEC (2:2:1) und in DOL mit einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L gelöst. Die Konzentration bezieht sich hierbei auf die TFSI-Gruppen der Verbindung **38**. Zum Vergleich wurde zusätzlich ein LiTFSI-Elektrolyt mit ebenfalls einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L in EC/DMC/DEC (2:2:1) verwendet. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse der ersten elektrochemischen Messungen.



**Abbildung 59:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70% SPAN (49% S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DMC/DEC (2:2:1) und DOL, 1 M LiTFSI in EC/DMC/DEC (2:2:1); 0.5 C; 3 - 1 V.

Für die Zelle-2 wurden zu Beginn hohe Kapazitäten von bis zu 920 Ah/kg erreicht, obwohl keine lithiumhaltigen Leitsalze wie LiTFSI oder LiPF<sub>6</sub> zugefügt wurden. Dennoch sank die Entladekapazität der Zelle mit fortlaufender Zyklenzahl stark ab. Bereits nach 50 Zyklen wurde nur noch eine Entladekapazität von etwa 200 Ah/kg erreicht. Das Ansteigen der Kapazität bis zu einem Maximum in den ersten vier Zyklen kann über eine noch nicht vollständige Benetzung der Kathode durch den Elektrolyten erklärt werden. Die Zelle-1 hingegen zeigte kaum eine elektrochemische Aktivität. Der Initialzyklus lag hierbei bereits nur bei etwa 100 Ah/kg. In den folgenden Zyklen sank die Entladekapazität auf 10 Ah/kg. Die verwendeten Lösemittel zeigten somit einen starken Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Zelle.

Abbildung 60 zeigt im Vergleich die Initialzyklen der Zelle-2 (1 M Verbindung **38** in DOL) und der Zelle-3 mit einem Standardelektrolyten für SPAN-Kathoden (1 M LiTFSI in EC/DMC/DEC (2:2:1)). Das Vorhandensein von elementarem Schwefel würde durch ein Plateau bei 2.4 V ersichtlich werden.<sup>[35, 226]</sup> Dies war jedoch bei Zelle-2 nicht der Fall. Die Spannung sank hierbei sehr schnell bis auf einen Wert von 1.3 V ab, wobei das für SPAN-Kathoden spezifische Plateau der initialen Entladekurve erreicht wurde.<sup>[72]</sup> Erst nach einer Spannungsdifferenz von ~ 1.3 V zeigte der verwendete Elektrolyt eine Leitfähigkeit.



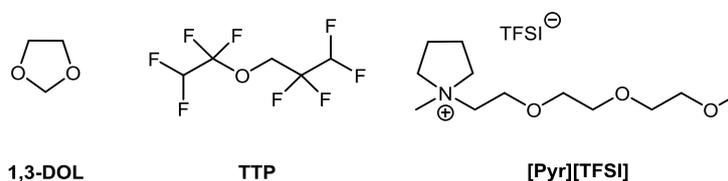
**Abbildung 60:** Initiale Entladekapazität einer SPAN-Kathode (70% SPAN (49% S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DMC/DEC (2:2:1) und DOL, 1 M LiTFSI in EC/DMC/DEC (2:2:1); 0.5 C; 3 - 1 V.

Werden die Lade- und Entladekapazitäten über die ersten 10 Zyklen betrachtet, so wird ersichtlich, dass die Ladereaktion mit einem Anteil von bis zu 100 % vollständig abläuft. Die zuvor entladene Kapazität kann wieder vollständig geladen werden. Die Entladekapazität hingegen sinkt um ~ 6 % pro Zyklus innerhalb der ersten 10 Zyklen. Zusätzlich wurde mit einer maximalen Entladekapazität von 920 Ah/kg nur knapp 50 % der theoretischen Kapazität erreicht. Die Ursache des konstanten Absinkens und der geringen maximalen Entladekapazität war somit in der Entladereaktion zu suchen. Es wird angenommen, dass eine mögliche Diffusionshemmung im Elektrolyten vorlag. Der Verlauf der initialen Entladekapazität der Zelle-2 zeigte, dass vermutlich eine höhere Kapazität erreicht werden könnte, dies aber durch die Abbruchkriterien der Entladespannung nicht möglich war.

Anhand der erhaltenen Messdaten konnte jedoch grundsätzlich gezeigt werden, dass die polyionischen dendritischen Verbindungen als Elektrolyt in Lithium-Schwefel-Zellen eingesetzt werden können und ein reversibles Entladen und Laden der Zelle möglich ist. Rein Carbonat-basierte Lösemittel erschienen jedoch für den Einsatz als Elektrolyt-Lösemittel als nicht geeignet. Das DOL-basierte Elektrolyt-System zeigte zwar hohe Initialkapazitäten dennoch wurde mit steigender Zyklenzahl durch eine kontinuierlich ansteigende Hemmung der Entladereaktion ein stetiger Kapazitätsverlust beobachtet. Im Folgenden wurden weitere Lösemittel-Systeme auf den Einfluss der Elektrochemie und die Stabilisierung der Kapazität getestet.

#### 4.2.2 Fluorierte Ether und ionische Flüssigkeiten als Lösemittel

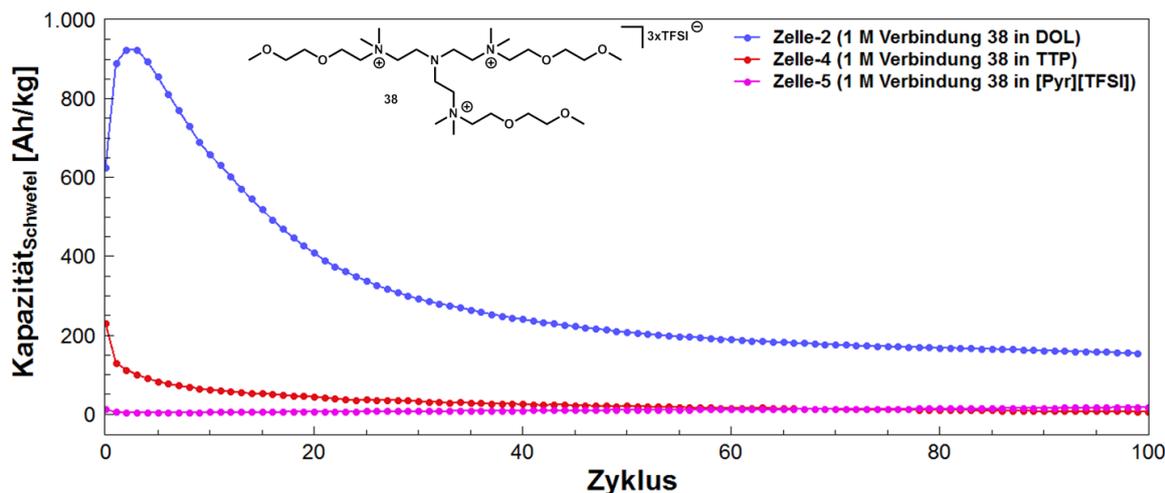
Neben 1,3-Dioxolan (DOL) wurden fluorierte Ether-basierte Lösemittel eingesetzt. Verwendet wurde hierbei 1,1,2,2-Tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)propan (TTP). Fluorierte Ether besitzen den Vorteil durch die in der Struktur enthaltenen Fluor-Atome die Brennbarkeit des Elektrolyten herabzusetzen. Auch die Löslichkeit von Poly(sulfid)en kann durch den Einsatz von fluorierten Ethern unterdrückt werden.<sup>[227-228]</sup> Neben den Ether-basierten Lösemitteln wurde auch eine ionische Flüssigkeit 1-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethylsulfon)imid [Pyr][TFSI]<sup>[229]</sup> als Lösemittel eingesetzt. Die Mischung aus polyionischen Flüssigkeiten wie der Dendrimer-Verbindung **38** und ionischen Flüssigkeiten könnte eine gute Kombination in Hinblick auf die Ionenleitfähigkeit mit einer zusätzlich geringen Entflammbarkeit darstellen. Die Strukturen der Lösemittel wurden in Abbildung 61 dargestellt.



**Abbildung 61:** Strukturen Ether-basierter Lösemittel und ionischer Flüssigkeiten.

Für die Herstellung der Elektrolyten wurde wiederum Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in den jeweiligen Lösemitteln gelöst. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

Sowohl für das TTP-basierte (Zelle-4), wie auch für das [Pyr][TFSI]-basierte Elektrolyt-System (Zelle-5) wurde kaum eine elektrochemische Aktivität festgestellt. Begründet könnte dies in den Lösungseigenschaften von TTP liegen. Die Zugabe der ionischen Flüssigkeit [Pyr][TFSI] konnte zwar die Viskosität der Dendrimer-Verbindung **38** herabsetzen, jedoch besitzt die Kombination aus polyionischer Flüssigkeit und ionischer Flüssigkeit vermutlich immer noch eine zu hohe Viskosität, um eine ausreichende Diffusion der Ionen zu gewährleisten. Im Falle von TTP könnten Lösungseigenschaften einen Grund für die geringe elektrochemische Aktivität sein. Durch die Fluor-Atome besitzt TTP andere Lösungseigenschaften wie vergleichbare, nicht fluorierte Lösemittel.

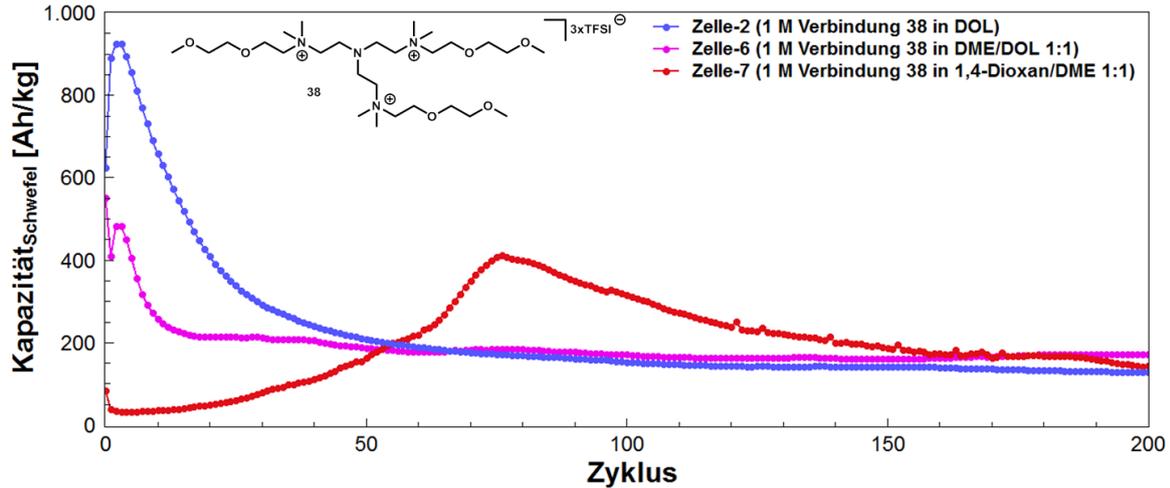


**Abbildung 62:** Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DOL, TTP und [Pyr][TFSI]; 0.5 C; 3 - 1 V.

#### 4.2.3 Lösemittel-Gemische

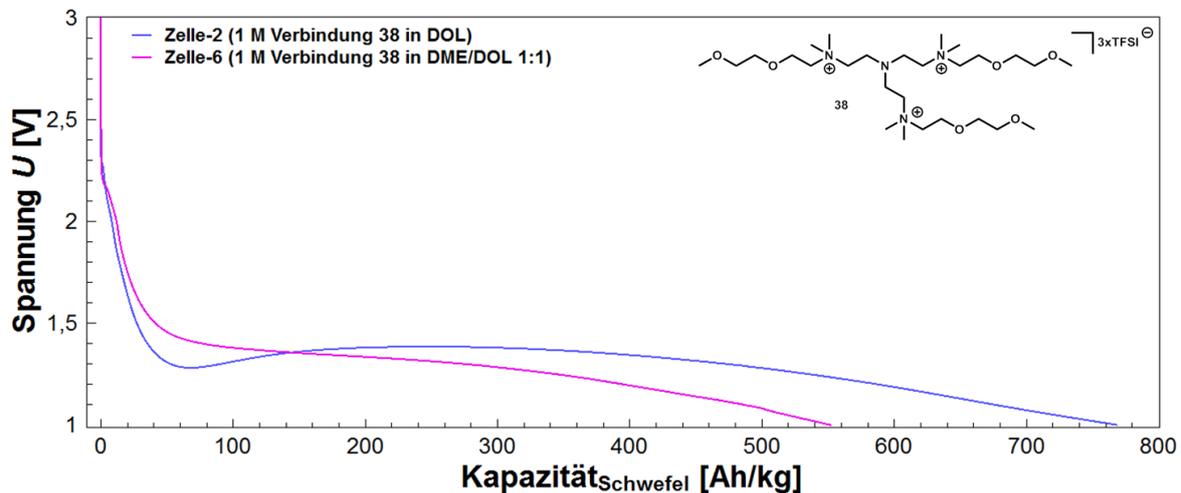
Eine Kombination aus Lösemitteln, welche verschiedene Lösungseigenschaften sowohl bezogen auf die verwendeten Dendrimer-Verbindungen, wie auch auf die während des Entladeprozesses gebildeten Poly(sulfid)e besitzen, könnte die Elektrochemie in der Zelle stabilisieren.

Für die elektrochemischen Messungen wurden bekannte Elektrolyt-Lösemittel für Lithium-Schwefel-Batterien wie DME und DOL eingesetzt.<sup>[25, 40, 47]</sup> Zusätzlich wurde 1,4-Dioxan als weiterer cyclischer Ether zum Vergleich eingesetzt. Ein Vorteil bei 1,4-Dioxan könnte bei einer veränderten Löslichkeit gegenüber den gebildeten Poly(sulfid)en liegen. Gleichzeitig stellt die erhöhte Siedetemperatur von 101 °C, im Vergleich zu DME und DOL einen erhöhten Sicherheitsfaktor für die Zelle dar. Die Verbindung **38** wurde in den Lösemittel-Gemischen DME/DOL (1:1), 1,4-Dioxan/DOL (1:1) und DOL mit einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L gelöst. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 63 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen. Für die Zelle-6 mit dem Lösemittel-System DME/DOL (1:1) wurde eine Initialkapazität von ~ 580 Ah/kg und ein stabiler Verlauf der Entladekapazität von 200 Ah/kg über 300 Zyklen erreicht. Dennoch ist auch bei diesem Lösemittel-System ein starkes Absinken der Entladekapazität in den ersten 10 Zyklen festzustellen.



**Abbildung 63:** Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DME/DOL (1:1), 1,4-Dioxan/DME (1:1) und DOL; 0,5 C; 3 - 1 V.

Werden die Initialzyklen der Zelle-6 mit der DOL-basierten Zelle-2 verglichen so wird der Einfluss des Lösemittels deutlich ersichtlich (Abbildung 64). Die Spannung sank schnell auf einen Wert von 2.2 V bei welchem ein erstes Plateau festzustellen war. Dieses Plateau könnte auf die Bildung langkettiger Poly(sulfid)-Spezies hindeuten. Anschließend sank die Kapazität auf 1.5 V, bis ein zweites Plateau erreicht wurde. Auch der Elektrolyt der Zelle-6 wurde somit erst nach einer großen Spannungsdifferenz leitfähig.



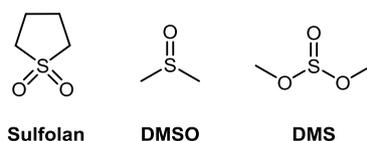
**Abbildung 64:** Initiale Entladekapazität einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DME/DOL (1:1) und DOL; 0,5 C; 3 - 1 V.

Das verwendete Lösemittel-System DME/DOL zeigte somit einen deutlichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten. Dennoch konnte auch durch dieses System keine Stabilisierung der Kapazität erreicht werden.

Im Elektrolyten der Zelle-7 wurde DOL durch 1,4-Dioxan ersetzt und der Einfluss elektrochemisch untersucht (Abbildung 63). Der Verlauf der Kapazität zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zu Zelle-6 und Zelle-2. Die Entladekapazität der Zelle-7 baute mit steigender Zyklenzahl auf, vermutlich durch andere Lösungs- und Benetzungseigenschaften des Elektrolyten. Bei Zyklus 76 wurde eine maximale Kapazität von ~ 410 Ah/kg erreicht. Mit fortlaufender Zyklenzahl baute auch dieser Elektrolyt ab, jedoch sehr viel langsamer als es mit einem reinen DME/DOL-System der Zelle-6 der Fall war. Grund hierfür war vermutlich eine veränderte Löslichkeit gegenüber den gebildeten Poly(sulfid)en.

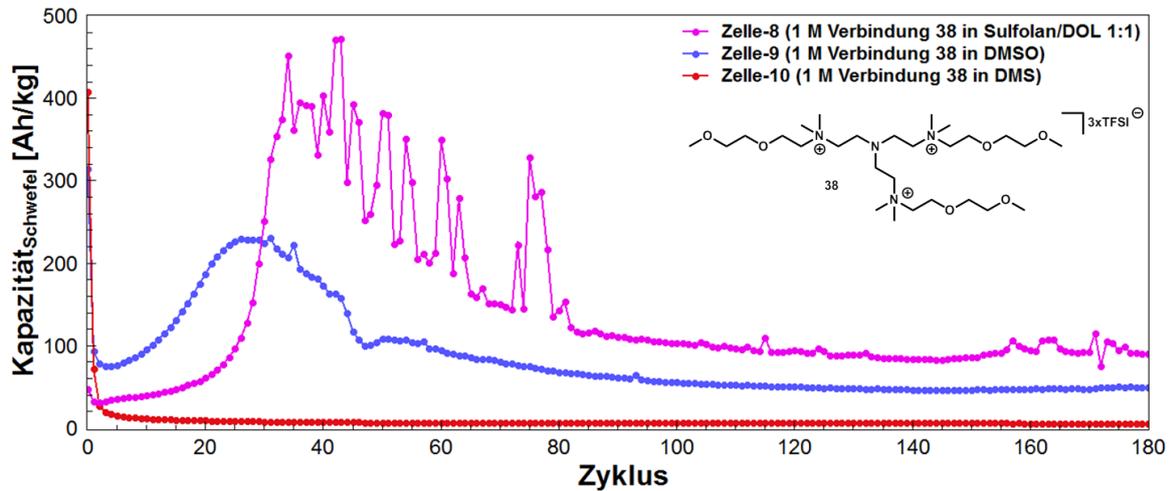
#### 4.2.4 Schwefelhaltige Lösemittel-Systeme

Weitere Lösemittel-Systeme wurden auf ihren Einfluss auf die Elektrochemie untersucht. In Publikationen der letzten Jahre wurden auch Lösemittel-Systeme, welche Schwefel-Atome in der Struktur besitzen, für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien beschrieben.<sup>[230-235]</sup> Für elektrochemische Messungen in Verbindung mit der Verbindung **38** wurden unter anderem Sulfolan, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylsulfid (DMS) verwendet. Sulfolan besitzt ein hohes Oxidationspotential von > 6.5 V bei einem gleichzeitig hohen Siedepunkt von 166 °C. Der Schmelzpunkt liegt bei 27 °C. Auch bei Mischung mit anderen Lösemitteln, um die hohe Viskosität herabzusetzen, zeigt Sulfolan hohe Leitfähigkeiten und ein gutes elektrochemisches Verhalten.<sup>[230]</sup> Die Strukturen der verwendeten Lösemittel wurden in Abbildung 65 aufgeführt.



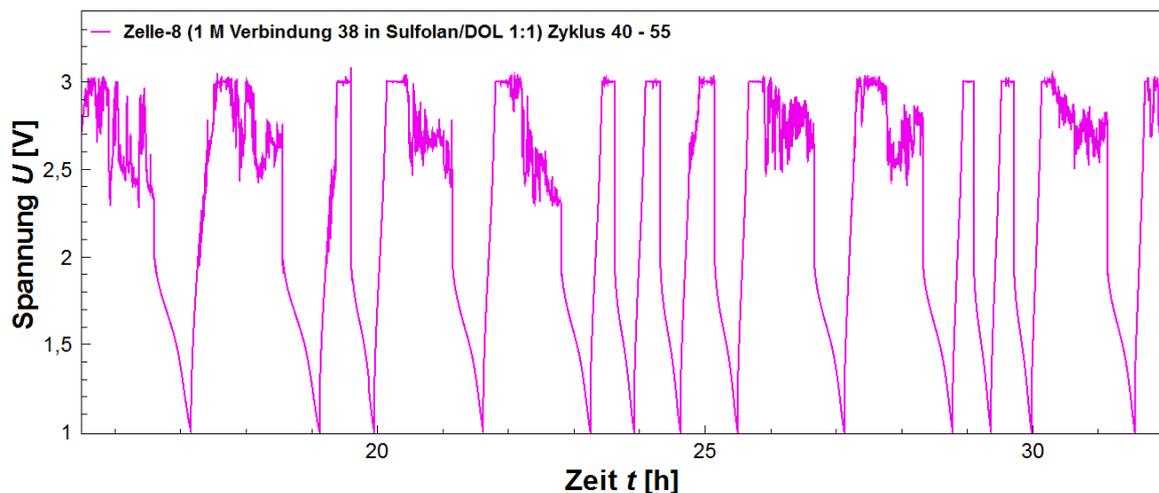
**Abbildung 65:** Strukturen der Lösemittel Sulfolan, DMSO und DMS.

Die Verbindung **38** wurde in den Lösemitteln Sulfolan/DOL (1:1), DMSO und DMS mit einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L gelöst. Sulfolan wurde aufgrund des hohen Schmelzpunktes und der hohen Viskosität mit DOL gemischt. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 66 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen. Für die Zelle-8 mit dem Lösemittel-System Sulfolan/DOL (1:1) wurde ein sehr instabiler Verlauf der Entladekapazität zwischen den Zyklen 40 und 80 ersichtlich (Abbildung 66).



**Abbildung 66:** Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in Sulfolan/DOL (1:1), DMSO und DMS; 0,5 C; 3 - 1 V.

Wird der Spannungs-Zeit-Verlauf der Zelle-8 betrachtet, wird der Grund für die Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Entladekapazitäten deutlich (Abbildung 67). Die Entladekurven zeigten einen kontinuierlichen Verlauf. Die Ladekurven hingegen zeigten parasitäre Ladeströme im Verlauf. Sowohl beim galvanostatischen Laden, jedoch vorwiegend beim potentiostatischen Laden wurden parasitäre Ladeströme beobachtet. Diese Überspannungen wurden den Kapazitäten zugerechnet und verursachten die Unregelmäßigkeiten. Begründet könnte dies in einer Reaktion der Dendrimer-Verbindung mit Sulfolan oder einer Zersetzung des Elektrolyten liegen.



**Abbildung 67:** Spannungs-Zeit-Verlauf einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in Sulfolan/DOL (1:1); Zyklus 40 - 55; 0,5 C; 3 - 1 V.

Nachdem Zelle-8 nach dem Zykeln geöffnet wurde, konnte eine starke Verfärbung des Elektrolyten bis ins Bräunliche festgestellt werden, ein deutlicher Hinweis auf Zersetzungsreaktionen.

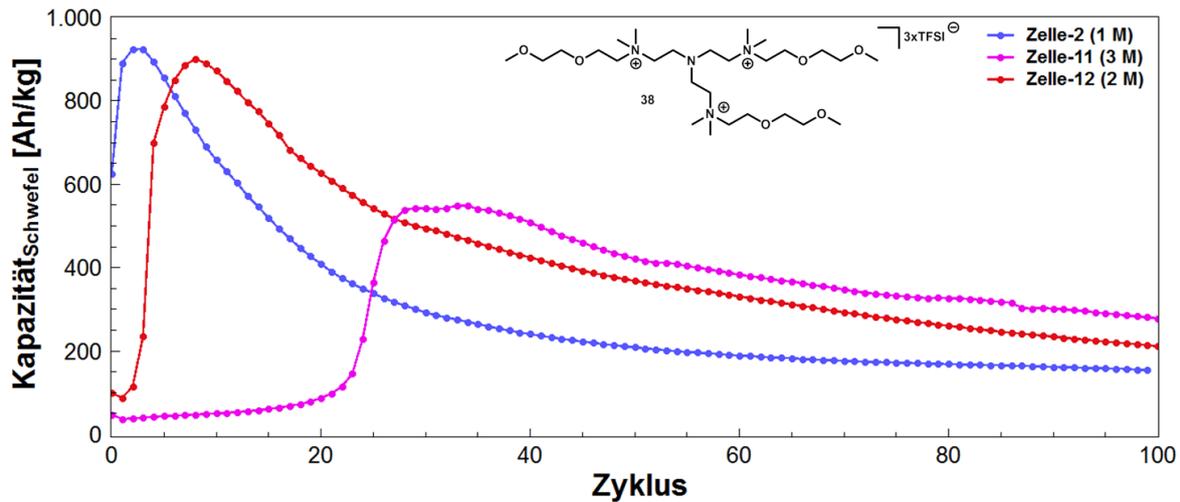
Der Verlauf der Entladekapazität von Zelle-9 mit DMSO als Elektrolyt-Lösemittel zeigte in den ersten 20 Zyklen einen Anstieg der Entladekapazität. Nach Erreichen einer maximalen Kapazität von  $\sim 240$  Ah/kg sinkt die Kapazität wieder ab bis auf einen Wert von 50 Ah/kg. Der Anstieg der Kapazität in den ersten Zyklen kann durch eine unvollständige Benetzung der Kathode durch den Elektrolyten verursacht werden. Zusätzlich besitzt DMSO eine höhere Viskosität als DME oder DOL. In Verbindung mit der viskosen Dendrimer-Verbindung **38** könnte die Viskosität des Elektrolyten zu einer geringen Ionenleitfähigkeit führen. Für die Zelle-10 mit DMS als Elektrolyt-Lösemittel wurde zwar eine Initialkapazität von  $\sim 400$  Ah/kg erreicht, jedoch zeigte die Zelle schon nach dem ersten Zyklus kaum noch eine elektrochemische Aktivität.

### 4.3 Optimierungsversuche DOL-Elektrolyt-System

Im Abschnitt 4.2 wurden verschiedene Lösemittel-Systeme in Kombination mit Verbindung **38** getestet, um eine hohe Zyklenstabilität zu erreichen. Hierbei wurde bei einigen der Lösemittel-Systeme zwar eine elektrochemische Aktivität festgestellt, jedoch zeigte der Verlauf der Entladekapazitäten über die Zyklen immer ein starkes Absinken der Kapazität. Das Elektrolyt-System aus DOL und der Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L zeigte hierbei die höchste Initialkapazität und wurde aus diesem Grund für weitere Optimierungsversuche in Betracht gezogen. Hierbei wurden der Einfluss der Dendrimer-Konzentration und der Einfluss der Struktur mit Variation der Seitenketten auf die Elektrochemie untersucht.

#### 4.3.1 Einfluss höherer Konzentrationen an ionischem Dendrimer im Elektrolyten

Bisher wurde mit einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L an Verbindung **38** in DOL gearbeitet. Eine Erhöhung der Konzentration könnte zum einen die Ionenleitfähigkeit erhöhen und zum anderen die Zyklenstabilität verbessern. Der positive Einfluss einer starken Erhöhung der Salz-Konzentration wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[25, 46, 119]</sup> Die Dendrimer-Verbindung **38** wurde in DOL mit den Konzentrationen  $c = 1$  mol/L,  $c = 2$  mol/L und  $c = 3$  mol/L gelöst. Hierbei wurde eine sehr gute Löslichkeit der Verbindungen, auch in erhöhten Konzentrationen, festgestellt. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 68 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.



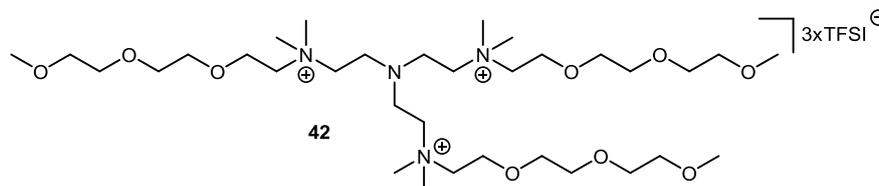
**Abbildung 68:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M, 2 M und 3 M Verbindung **38** in DOL; 0.5 C; 3 - 1 V.

Die Messergebnisse zeigten, dass die Konzentration einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Kapazität nahm. Bereits eine Erhöhung auf 2 M (Zelle-12) zeigte eine erhöhte Entladekapazität und eine verbesserte Zyklenstabilität über die ersten 100 Zyklen. Die maximale Kapazität lag hierbei im Bereich von 900 Ah/kg bei Zelle-2. Eine Erhöhung der Konzentration auf 3 M (Zelle-11) zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Elektrochemie. Es wurde noch eine Entladekapazität von ~ 540 Ah/kg erreicht. Angenommen wurde, dass die erhöhte Viskosität zu einer schlechteren Ionenleitfähigkeit führte. Der Verlauf der Entladekapazität war im Vergleich zu der Zelle-2 und Zelle-12 stabiler. Bei allen Zellen wurde zunächst eine niedrige Initialkapazität erhalten, welche über mehrere Zyklen bis zu einer maximalen Entladekapazität aufgebaut wurde. Begründet liegt dies in der erhöhten Viskosität durch die Erhöhung der Konzentration. Die Benetzung der Separatoren und der Kathode nahm vermutlich mehr Zeit in Anspruch. Am deutlichsten ersichtlich wurde dies bei Zelle-11, bei welcher die Entladekapazität erst nach 20 Zyklen aufgebaut wurde. Das stetige Absinken der Entladekapazität mit den Zyklen konnte durch die Konzentrationserhöhung zunächst verbessert, jedoch nicht vollständig unterbunden werden. Eine weitere Erhöhung der Konzentration dürfte bei Messungen bei Raumtemperatur durch die steigende Viskosität und somit sinkende Ionenleitfähigkeit nicht von Vorteil sein. Dennoch wurde bei Raumtemperatur eine Testmessung einer reinen Dendrimer-Verbindung durchgeführt, um die elektrochemische Aktivität zu überprüfen.

#### 4.3.2 Polyionische dendritische Verbindung als reiner Elektrolyt

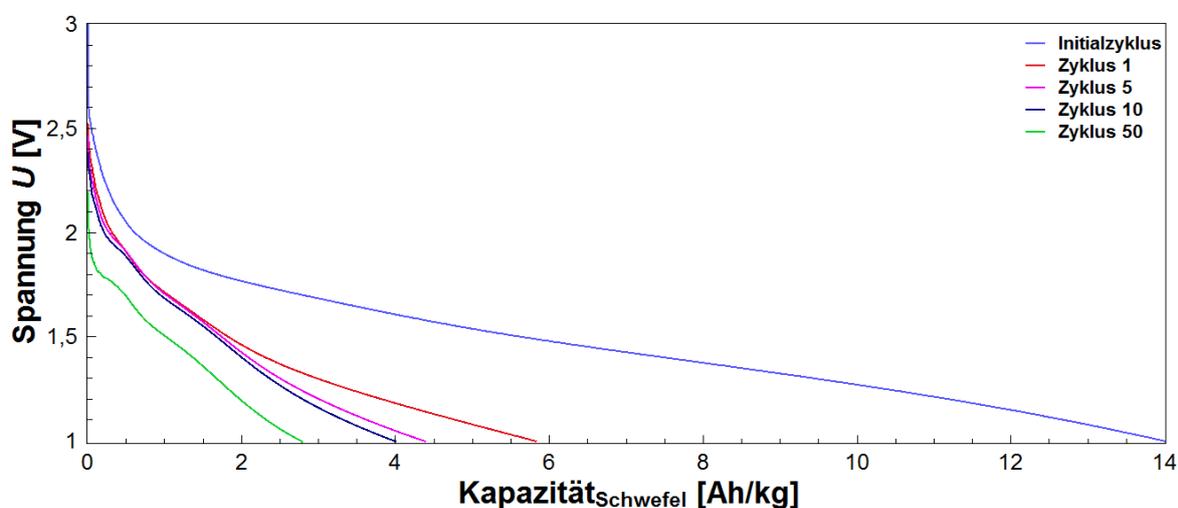
Für die elektrochemische Messung wurde eine Dendrimer-Verbindung mit verlängerter Poly(ethylenglykol)-Seitenkette ausgewählt. Ausschlaggebend hierbei war die geringere

Viskosität und somit einfachere Verarbeitung in der Zelle. Die verwendeten Separatoren wurden mit der Dendrimer-Verbindung **42** (Abbildung 69) benetzt und verbaut.



**Abbildung 69:** Struktur der polyionischen Dendrimer-Verbindung **42**.

Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 70 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messung.



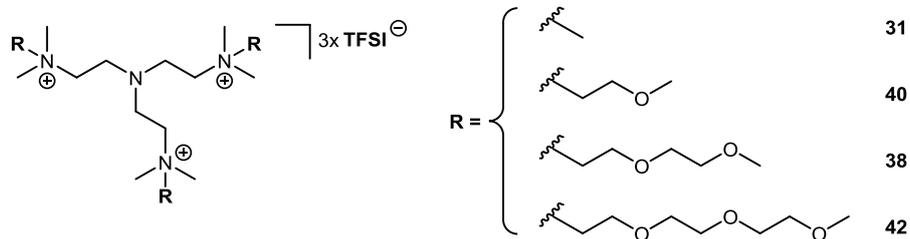
**Abbildung 70:** Initiale Entladekapazität und Entladekapazitäten der Zyklen 1, 5, 10, 50 einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: Verbindung **42**; 0.5 C; 3 - 1 V.

Eine elektrochemische Aktivität konnte festgestellt werden. Diese lag jedoch für den Initialzyklus bei nur 14 Ah/kg und sank mit fortschreitender Zyklenzahl weiter ab. Die sehr hohe Viskosität unterbindet eine ausreichende Diffusion der Lithium-Ionen und führte somit zu einer sehr geringen Ionenleitfähigkeit. Ein Messen bei erhöhter Temperatur war jedoch an der Messapparatur nicht möglich. Dennoch könnten die reinen Dendrimer-Systeme bei erhöhter Messtemperatur großes Potential zeigen und durch die Eigenschaften polyionischer Flüssigkeiten, Zellen mit hohem Sicherheitsaspekt ermöglichen.

### 4.3.3 Einfluss der Länge der Seitenketten

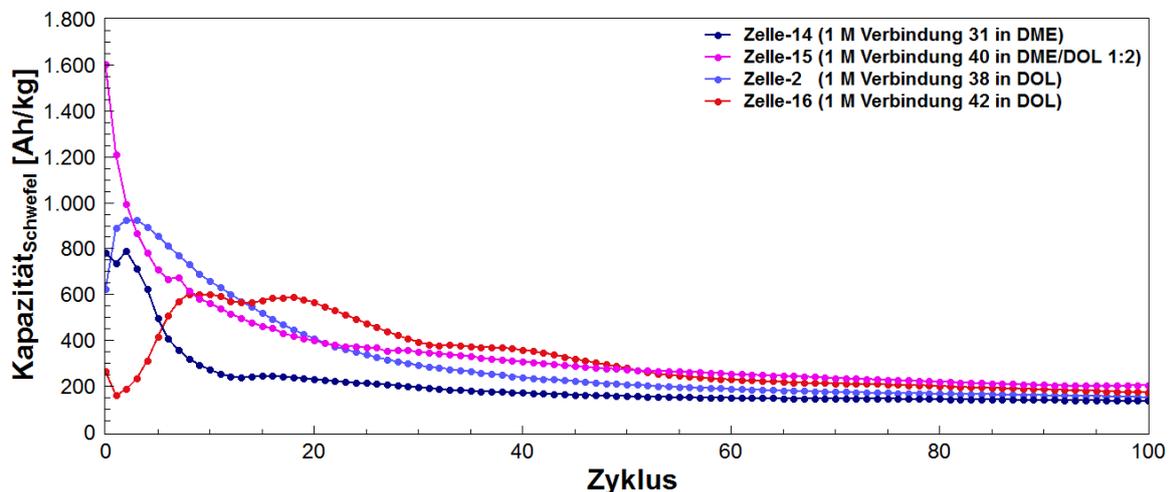
Neben dem Einfluss der Konzentration wurde auch der Einfluss der Dendrimer-Struktur auf die Elektrochemie untersucht. Bekannt ist, dass die Peripherie von Dendrimeren starken Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen nehmen kann.<sup>[152]</sup>

Die Seitenkette wurde hierbei von einer einfachen Methyl-Gruppe, bis hin zu einer Seitenkette mit 3 Ethylenglykol-Einheiten variiert. Die Strukturen der verwendeten Dendrimer-Verbindungen wurde in Abbildung 71 dargestellt.



**Abbildung 71:** Strukturen der Dendrimer-Verbindungen mit variierender Seitenkette.

Die Dendrimer-Verbindungen wurden mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in DME, DME/DOL und DOL gelöst. Die Verbindung **31** wurde hierbei aufgrund der schlechten Löslichkeit in DOL oder DME/DOL in reinem DME gelöst. Verbindung **40** wurde aufgrund der ebenfalls eingeschränkten Löslichkeit in DME/DOL (1:2) gelöst. Die Verbindungen **38** und **42** wurden in DOL gelöst. Bei den Löslichkeits-Versuchen wurde bereits der Einfluss der Seitenketten auf die Löslichkeit deutlich. Je kürzer die Seitenketten und je weniger Ethylenglykol-Einheiten, desto schlechter die Löslichkeit in DOL. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 72 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

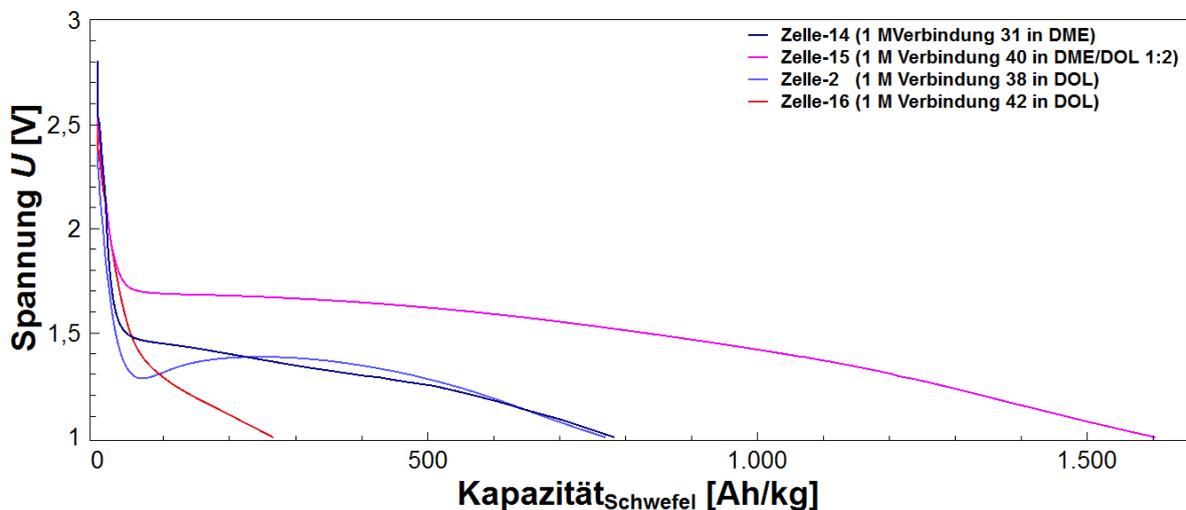


**Abbildung 72:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **31** in DME, 1 M Verbindung **40** in DME/DOL (1:2), 1 M Verbindung **38** in DOL, 1 M Verbindung **42** in DOL; 0.5 C; 3 - 1 V.

Im Bereich der ersten 40 Zyklen konnte ein deutlicher Einfluss der variierenden Seitenketten auf die Elektrochemie verzeichnet werden. Wurde der Kurvenverlauf über 100 Zyklen betrachtet so konnte festgestellt werden, dass die Variation der Seitenketten kaum einen Einfluss auf die endgültige Entladekapazität und somit auf die Zyklenstabilität zeigten. Jede

der Zellen zeigte, wie bereits anhand von Zelle-2 veranschaulicht (Abbildung 59), ein starkes Absinken der Kapazität in den ersten 20 bis 40 Zyklen.

Die Betrachtung der initialen Entladekapazitäten (Abbildung 73) zeigte eine erstaunlich hohe Entladekapazität von 1600 Ah/kg der Zelle-15 mit dem Elektrolyten 1 M Verbindung **40** in DME/DOL (1:2). Der verwendete Elektrolyt zeigte somit die höchste elektrochemische Aktivität. Die geringste Entladekapazität wurde für Zelle-16 mit dem Elektrolyten 1 M Verbindung **42** in DOL erhalten. Die Initialzyklen der Zellen zeigen einen typischen Verlauf für Schwefel-Komposit-Kathoden (Abbildung 73). Es wurde kein Plateau bei 2.4 V festgestellt, welches auf elementaren Schwefel in der Kathode hinweisen würde.<sup>[35, 226]</sup>



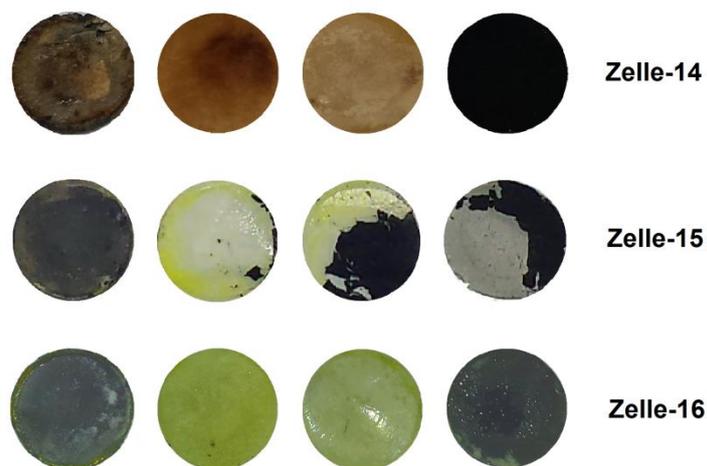
**Abbildung 73:** Initiale Entladekapazität einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **31** in DME, 1 M Verbindung **40** in DME/DOL (1:2), 1 M Verbindung **38** in DOL, 1 M Verbindung **42** in DOL; 0.5 C; 3 - 1 V.

Für die Zelle-2, -16 und -15 wurde ein schnelles Absinken der Spannung zu Beginn beobachtet, wobei erst zwischen 1.3 und 1.5 V die Ausbildung eines Plateaus beobachtet wurde. Die in den Zellen verwendeten Elektrolyten wurden somit erst bei einer großen Spannungsdifferenz leitfähig. Die Zelle-15 hingegen zeigte bereits bei 1.7 V die Ausbildung eines Plateaus.

Der Initialzyklus der Zelle-15 lag zwar mit 1600 Ah/kg sehr hoch, die Betrachtung des Verlaufs der Entladekapazitäten der Zelle (Abbildung 72) zeigte jedoch auch, dass die Kapazität in den ersten 10 Zyklen sehr stark absank. Es handelte sich hierbei um das Dendrimer mit nur einer Ethylenglykol-Einheit in der Seitenkette (Verbindung 40, Abbildung 71). Zelle-16 mit dem Dendrimer mit drei Ethylenglykol-Einheiten in der Seitenkette erreichte im Vergleich nur eine maximale Kapazität von 600 Ah/kg, der Verlauf der Entladekapazitäten zeigte jedoch höhere Kapazitäten in den ersten 30 Zyklen.

Die kurzkettige Verbindung **40** in Zelle-15 erschien somit zu Beginn der Messung elektrochemisch aktiver zu sein im Vergleich zu den anderen Verbindungen. Die Ionenleitfähigkeit war somit für die Zelle-15 am höchsten, gleichzeitig wurde jedoch ein starkes Absinken der Entladekapazität in den ersten Zyklen beobachtet. Durch geringere sterische Hinderung in der Peripherie der Dendrimere wurde eine erhöhte Mobilität der Moleküle ermöglicht. Das zusätzlich verwendete Lösemittel DME könnte einen zusätzlichen Einfluss auf die Lösungseigenschaften der Dendrimer-Moleküle, wie auch auf die Löslichkeit der Poly(sulfid)e gehabt haben. Die erhöhte Mobilität durch die Struktur und die verbesserte Löslichkeit könnten der Grund für die erhöhte elektrochemische Aktivität und somit den hohen Initialzyklus sein. Eine verbesserte Löslichkeit der Poly(sulfid)e durch die Zugabe von DME könnte jedoch auch zu einem irreversiblen Verlust von Aktivmaterial geführt haben und somit den starken Kapazitätsverlust der ersten Zyklen begründen. Der sterische Anspruch der Verbindung **42** in der Zelle-16 und die veränderten Lösungseigenschaften durch die drei Ethylenglykol-Einheiten der Seitenketten, könnten der Grund für einen stabileren Verlauf der Entladekapazitäten sein. Die Mobilität der ionischen Dendrimere ist aufgrund des sterischen Anspruches eingeschränkt, wodurch eine geringere Ionenleitfähigkeit und somit niedrigere Entladekapazitäten erreicht wurden. Gleichzeitig könnte die Löslichkeit der Poly(sulfid)e herabgesetzt sein, wobei eine höhere Zyklenstabilität ermöglicht wurde. Die Dendrimer-Verbindung **31** zeigte die geringste elektrochemische Aktivität. Das Fehlen der Ethylenglykol-Einheiten in der Peripherie der ionischen Dendrimere, sowie die eingeschränkte Löslichkeit zeigten einen deutlich negativen Einfluss auf die Elektrochemie.

Zusammenfassend wurde bei keinem der verwendeten Elektrolyten ein durchgehend stabiler Verlauf der Entladekapazitäten erreicht. Nach Betrachten der Zellbestandteile der gezykelten Zellen wurde eine Gelbfärbung der Separatoren festgestellt (Abbildung 74). Dies gibt einen deutlichen Hinweis auf freie Poly(sulfid)e im Elektrolyten. Dies könnte die Ursache für das starke Absinken der Kapazität schon nach den ersten Zyklen sein. Die Poly(sulfid)e verbleiben gelöst im Elektrolyt-System und können an der elektrochemischen Reaktion nicht mehr teilnehmen.



**Abbildung 74:** Anode (links), Separatoren (mittig) und Kathode (rechts) der Zelle-14, Zelle-15 und Zelle-16 nach jeweils 700 Zyklen.

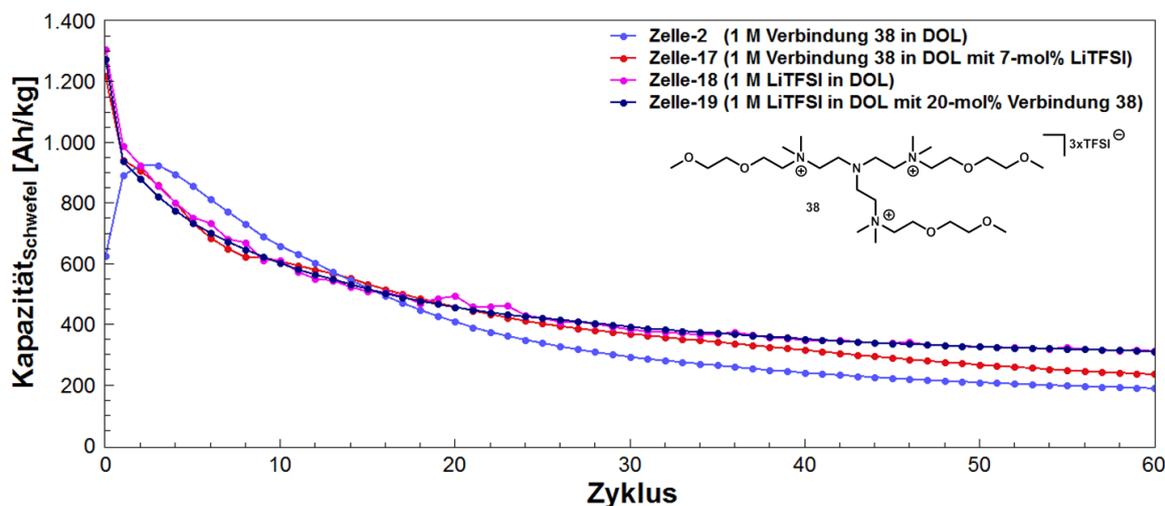
#### 4.3.4 Polyionisches Dendrimer vs. LiTFSI als Additiv

In der Literatur ist beschrieben, dass bei Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyt zur Stabilisierung des Systems und zur verbesserten Ionenleitung Lithiumsalze zugegeben werden.<sup>[1-2]</sup> Die Stabilisierung der hier beschriebenen Systeme sollte ebenfalls durch Zugabe von Lithiumsalzen als Additiv überprüft werden. Im Vergleich hierzu sollten zu den bestehenden Standard-Elektrolyten die polyionischen Dendrimer-Verbindungen als Additiv eingesetzt werden.

Die Dendrimer-Verbindung **38** wurde mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in DOL gelöst. Für eine Zelle wurden  $\sim 7\text{-mol\%}$  LiTFSI (bezogen auf die [TFSI]-Gruppen des Dendrimers) zu dem Elektrolyten hinzugegeben. Zum Vergleich wurde LiTFSI mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in DOL gelöst. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von  $0.5 \text{ C}$  zwischen  $3$  und  $1 \text{ V}$  gezykelt. Abbildung 75 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

Durch Zugabe von  $7\text{-mol\%}$  LiTFSI wurden zu Beginn höhere Initialkapazitäten von  $1200 \text{ Ah/kg}$  erreicht (Zelle-17). Der Zusatz zeigte jedoch bei Betrachtung des Verlaufs der Entladekapazitäten keinen nennenswerten Effekt. Auch hier wurde nach den ersten Zyklen ein Absinken der Kapazität beobachtet. Bei Zusatz von  $20\text{-mol\%}$  der Verbindung **38** zu einer  $1 \text{ M}$  LiTFSI-Lösung in DOL (Zelle-19), wurden ebenfalls keine Effekte im Kapazitätsverlauf beobachtet. Der Vergleich mit einer Zelle mit  $1 \text{ M}$  LiTFSI in DOL (Zelle-18) zeigte ebenfalls schon nach dem initialen Entladezyklus ein starkes Absinken der Kapazität. Da bei diesem Elektrolyten keine organischen Verbindungen wie die Verbindung **38** zugesetzt wurden, kann das Absinken der Kapazität durch das Lösen der Poly(sulfid)e in DOL erklärt werden. Die Poly(sulfid)e bleiben gelöst und sind für die elektrochemische Reaktion nicht mehr verfügbar.

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass DOL als reines Lösemittel in Verbindung von SPAN-Kathoden als nicht geeignet erscheint.



**Abbildung 75:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DOL mit Zusatz ~7-mol% LiTFSI, 1 M Verbindung **38** in DOL, 1 M LiTFSI in DOL, 1 M LiTFSI in DOL mit Zusatz 20-mol% Verbindung **38**; 0.5 C; 3 - 1 V.

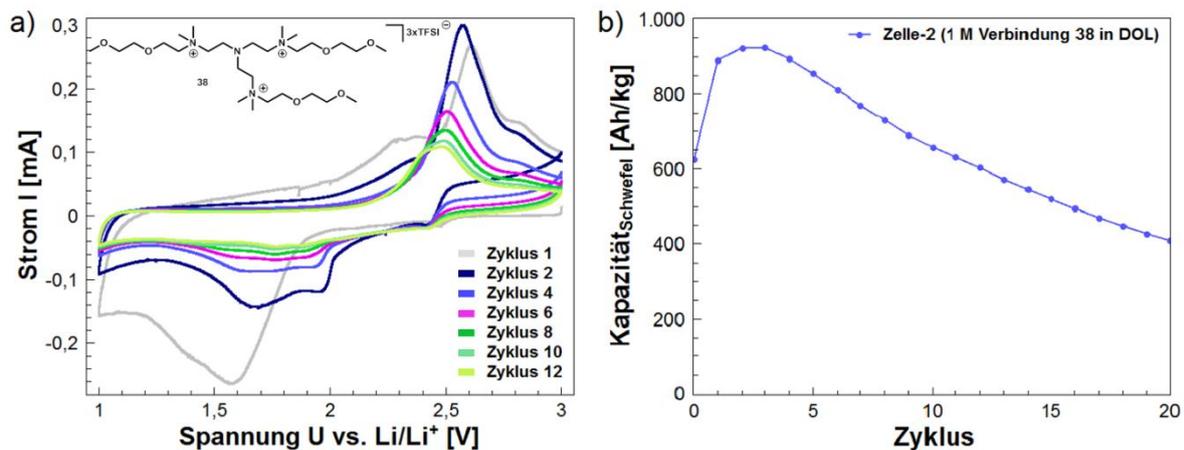
#### 4.4 Analyse DOL-Elektrolyt-System

Die Optimierungsversuche in Abschnitt 4.3 zeigten einen Einfluss der Konzentration und der Dendrimer-Struktur auf die Elektrochemie der Lithium-Schwefel-Zellen. Die Variation der Seitenketten an der Peripherie zeigten vorwiegend in den ersten 40 Zyklen einen Unterschied im elektrochemischen Verhalten. Durch die Konzentrationserhöhung konnte die Zyklenbeständigkeit zwar verbessert und die Kapazitäten erhöht werden, dennoch wurde sowohl bei Variation der Seitenketten, wie auch nach Erhöhung der Konzentration ein stetiges Absinken der Entladekapazität festgestellt.

Das starke Absinken im Verlauf der ersten Zyklen sollte daher im Folgenden genauer untersucht werden. Wird die Entlade- und Ladekapazität betrachtet, so könnte die Ursache hierfür in der unvollständigen oder abnehmenden Adressierbarkeit des Aktivmaterials liegen. Es wird vermutet, dass die in der Entladereaktion gebildeten Poly(sulfid)e irreversibel mit dem Elektrolyten reagieren und somit einer weiteren elektrochemischen Reaktion entzogen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zersetzung des Elektrolyten. Um diese Prozesse genauer zu untersuchen wurden verschiedene elektrochemische Messungen, eine optische Analyse der Zellbestandteile und NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Um eine Zersetzung des Elektrolyten im Spannungsbereich der Zelle zwischen 1 und 3 V auszuschließen, wurde ein Zyklovoltammogramm aufgenommen.

#### 4.4.1 Zyklovoltammetrie

Für die Durchführung der Zyklovoltammetrie wurde die Dendrimer-Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in DOL gelöst. Die Zellen wurden mit  $0.05 \text{ mV/s}$  zwischen  $3$  und  $1 \text{ V}$  elektrochemisch vermessen. Anhand des Kurvenverlaufs könnte eine mögliche Zersetzungsreaktion ermittelt und gleichzeitig durch die Oxidation und die Reduktion des Schwefels Rückschlüsse auf die gebildeten Poly(sulfid)-Spezies gezogen werden. Abbildung 76 zeigt das erhaltene Zyklovoltammogramm und zum Vergleich den Kapazitätsverlauf einer Zelle mit dem beschriebenen Elektrolyten. Der erhaltene Kurvenverlauf verdeutlichte zunächst, dass alle Schwefelspezies elektrochemisch erreichbar waren<sup>[35]</sup> und dass keine Zersetzung des Elektrolyten stattgefunden hatte. Mit fortlaufender Zyklenzahl konnten besonders die langkettigen Poly(sulfid)e bei einer Spannung von  $2.5$  bis  $2.6 \text{ V}$  bei der Oxidation festgestellt werden.<sup>[226]</sup> Auch bei der Reduktion können die langkettigen Poly(sulfid)e jedoch bei einem nur gering ausgeprägten Signal bei  $2.5 \text{ V}$  festgestellt werden. Die kurzkettigen Poly(sulfid)e konnten dagegen deutlich zwischen  $1.6 \text{ V}$  und  $2 \text{ V}$  erkannt werden. Auffällig war, dass die Stromstärke mit fortlaufender Zyklenzahl abnahm, vergleichbar mit dem beobachteten Absinken der Entladekapazität.



**Abbildung 76:** a) Zyklovoltammogramm einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DOL;  $0.05 \text{ mV/s}$  zwischen  $3 - 1 \text{ V}$ . b) Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DOL;  $0.5 \text{ C}$ ;  $3 - 1 \text{ V}$ .

Das Signal zwischen  $1.4$  und  $1.5 \text{ V}$  im ersten Zyklus ist der Reduktion des Schwefels im SPAN zu Lithiumsulfid zuzuordnen.<sup>[226, 236]</sup> Nach dem ersten Zyklus waren diese Signale nicht mehr vorzufinden, was auf eine irreversible Reaktion oder Lösung dieser Spezies im Elektrolyten hindeutete. Somit waren diese für den elektrochemischen Prozess nicht mehr verfügbar. Mit fortlaufender Zyklenzahl nahm somit der Anteil an adressierbarem Schwefel ab. Eine Korrelation zwischen der Abnahme der Stromstärke und der Abnahme der Kapazität mit fortschreitender Zyklenzahl konnte festgestellt werden.

Die erhaltenen Messergebnisse gaben einen ersten Hinweis darauf, dass die gebildeten Poly(sulfid)e irreversibel mit dem Elektrolyten oder der im Elektrolyt enthaltenen ionischen Dendrimer-Moleküle reagierten. Es wurden jedoch keine Zersetzungsreaktionen festgestellt. Das elektrochemische Verhalten ist stimmig zu der in Abschnitt 3.3 postulierten Theorie. Die Poly(sulfid)-Anionen könnten hierbei mit den [TFSI]<sup>-</sup>-Anionen austauschen. Durch die zweifache Ladung an den Poly(sulfid)en könnten große Ionenpaare oder ein ionisches Netzwerk mit den Dendrimeren aufgebaut werden. Wäre dieser Vorgang nun irreversibel, so könnte der Schwefel, welcher durch die ausgetauschten Poly(sulfid)e im Netzwerk mittels ionischer Wechselwirkungen gebunden vorliegt, nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Dieser irreversible Austausch könnte sowohl für die Abnahme der Stromstärke im Zyklovoltammogramm, wie auch für die Abnahme der Entladekapazität mit fortschreitender Zyklenzahl sein. Stimmt die Annahme, dass sich durch den Anionen-Austausch mit den Poly(sulfid)en ein ionisches Netzwerk ausbildet, so sollte dies anhand eines Anstiegs der Viskosität beobachtet werden. Durch eine Erhöhung der Viskosität nimmt die Ionenleitfähigkeit ab, wodurch die Kapazität absinkt. Dies wurde auch unter 4.4.3 über den Widerstand mittels Impedanz-Spektroskopie genauer untersucht.

#### 4.4.2 Analyse der Zellbestandteile und NMR-Spektroskopie

Bereits unter dem Abschnitt 4.3.3 wurden die gezykelten Zellen auf die Optik der Bestandteile hin untersucht. Die Separatoren wiesen hierbei deutliche Verfärbungen des Elektrolyten auf, was auf freie Poly(sulfid)e im Elektrolyten hinwies. Auch für das Elektrolyt-System mit der Dendrimer-Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  wurden nach dem Zykeln der Zelle mit  $0.5 \text{ C}$  zwischen  $3$  und  $1 \text{ V}$  die Optik der Zellbestandteile untersucht (Abbildung 77).



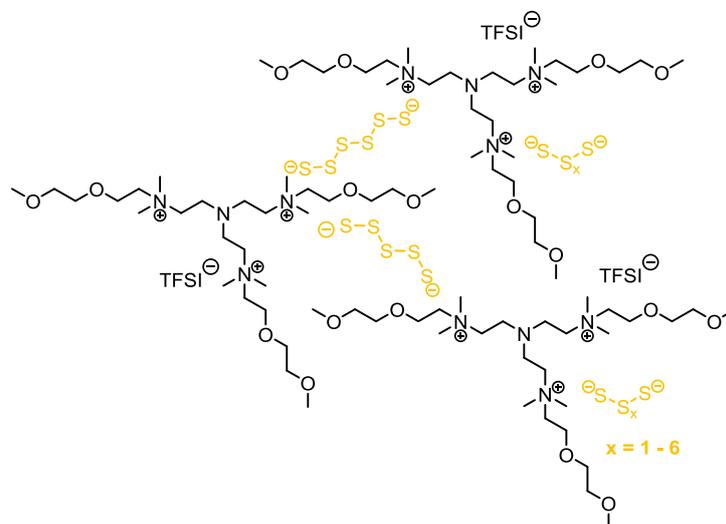
**Abbildung 77:** Anode, Separatoren und Kathode einer gezykelten Zelle (Elektrolyt:  $1 \text{ M}$  Verbindung **38** in DOL) nach  $600$  Zyklen.

Die SPAN-Kathode zeigte nach dem Zykeln keine optischen Veränderungen. Die Oberfläche der Lithium-Anode erschien nicht mehr metallisch glänzend, was nach einer Zyklenzahl von über  $600$  Zyklen nicht ungewöhnlich war. Die Separatoren hingegen zeigten eine deutliche Gelfärbung. Auch für diese Zelle war dies der Hinweis auf freie Poly(sulfid)e im Elektrolyten und somit Ursache für einen möglichen „Poly(sulfid)-Shuttle“.

Eine gelbliche Feststoffablagerung wurde nicht entdeckt, somit hatte sich auch nach 600 Zyklen kein elementarer Schwefel,  $\text{Li}_2\text{S}$  oder  $\text{Li}_2\text{S}_2$  abgelagert.

Um die Aussagen der Zyklovoltammetrie, dass keine Zersetzung des Elektrolyten stattgefunden hat zu bestätigen, wurde der Elektrolyt isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Eine Zersetzung des eingesetzten Elektrolyten konnte durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ausgeschlossen werden (Abbildung 186). Die Signalaufspaltung im Spektrum entsprach der Signalaufspaltung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der reinen Dendrimer-Verbindung **38** (Abbildung 46). Zersetzungsprodukte wurden im Spektrum nicht festgestellt. Die zwei zusätzlichen Singulets bei 3.80 ppm und 4.80 ppm sind dem Elektrolyt-Lösemittel DOL zuzuordnen. Anhand der beschriebenen elektrochemischen Messungen und der durchgeführten Analytik konnte eine Zersetzung des Elektrolyten im Spannungsbereich zwischen 3 und 1 V ausgeschlossen werden.

Die Abnahme der Entladekapazität bei fortlaufender Zyklenzahl, die Abnahme der Stromstärke im Zyklovoltammogramm und die deutliche Gelbfärbung der Separatoren schienen die Vermutung zu bestätigen, dass die im Entladeprozess gebildeten Poly(sulfide) in dem Elektrolyten löslich sind und in diesen diffundieren. Eine irreversible Reaktion mit den Dendrimer-Verbindungen durch einen Anionen-Austausch lag somit nahe (Abbildung 78).

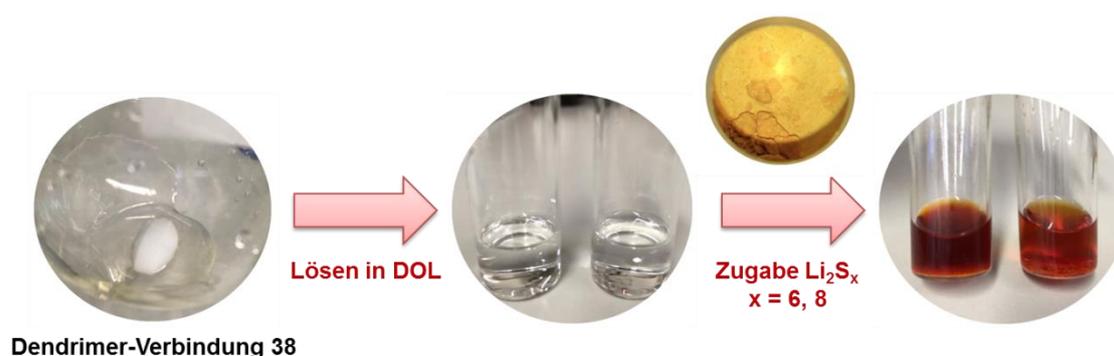


**Abbildung 78:** Schematische Darstellung der Ausbildung des postulierten ionischen Netzwerks bzw. großer Ionenpaare, durch den Anionen-Austausch von Poly(sulfid)en mit den [TFSI]<sup>⊖</sup>-Anionen der Dendrimer-Verbindung **38**.

Der Einfluss von Lithium-Poly(sulfid)en wurde auch außerhalb der Zelle untersucht. Hierfür wurden Lithium-Poly(sulfid)e mit unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert. Eine mögliche Reaktion der polyionischen Dendrimer-Verbindungen mit den Poly(sulfid)en sollte untersucht werden. Durch den postulierten Ionenaustausch der dianionischen Poly(sulfid)e gegen die [TFSI]<sup>⊖</sup>-Anionen der Dendrimer-Verbindung könnten große Ionenpaare oder ein ionisches

Netzwerk an Molekülen entstehen, welches nicht mehr im Lösemittel löslich sein könnte und ausfällt. Ein Verlust an Aktivmaterial wäre die Folge.

Für die Synthese wurde Lithiumsulfid ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) mit elementarem Schwefel umgesetzt. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in THF durchgeführt. Die Länge der Poly(sulfid)e wurde über das stöchiometrische Verhältnis der Komponenten gesteuert. Durch die einsetzende Gleichgewichtsreaktion konnten diese jedoch nicht bestimmt werden. Es wurde angenommen, dass die gewünschten Poly(sulfid)e durch die Einwaage erhalten wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die getrockneten Lithium-Poly(sulfid)e ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $x = 6, 8$ ) mit einer 1 M Lösung der Dendrimer-Verbindung **38** in DOL umgesetzt (Abbildung 79).



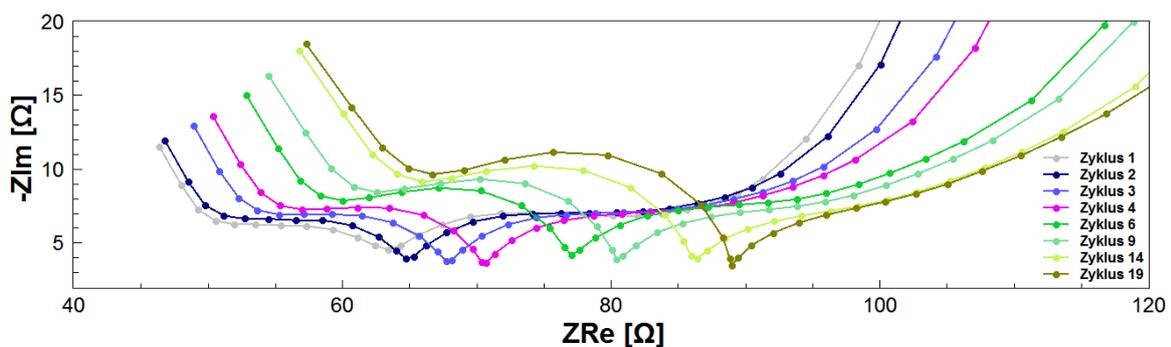
**Abbildung 79:** Umsetzung von 1 M Verbindung **38** in DOL mit langkettigen Poly(sulfid)en  $\text{Li}_2\text{S}_x$  ( $x = 6, 8$ ).

Nach Zugabe der Poly(sulfid)e wurde auch nach mehreren Stunden Reaktionszeit keine Ausfällung in der Reaktionslösung beobachtet. Lediglich eine leichte Zunahme der Viskosität konnte beobachtet werden. Der beschriebene Versuch wurde ebenfalls mit  $\text{Li}_2\text{S}$  durchgeführt, wobei keine signifikanten Veränderungen des Elektrolyten festgestellt wurden. Dies lässt den Schluss zu, dass das durch den Ionenaustausch gebildete ionische Netzwerk zwar eine Zunahme der Viskosität zur Folge hatte, jedoch die Löslichkeit in DOL noch hochgenug lag, um nicht aus der Reaktionslösung auszufallen. Dies war in Hinblick darauf, dass die aktiven Spezies noch in Lösung vorlagen positiv zu deuten. Dennoch legte die Abnahme der Kapazität in einer gezykelten Zelle nahe, dass die Poly(sulfid)e irreversibel in diesem Netzwerk gebunden waren und somit nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen konnten. Die Gelbfärbung der Separatoren zeigte, dass auch freie Poly(sulfid)e in dem Elektrolyten vorlagen. Liegt die Löslichkeit so hoch, dass auch diese Spezies nicht mehr für den elektrochemischen Prozess adressierbar ist, so stellt dies auch einen bedeutenden Faktor für das Absinken der Entladekapazitäten dar.

### 4.4.3 Impedanz-Spektroskopie (EIS)

Mittels Impedanz-Spektroskopie kann der Übergangszustand zwischen unterschiedlichen Phasen gemessen werden. Die Ausbildung großer Ionenpaare oder eines ionischen Netzwerkes sollte anhand der Spektren zu beobachten sein. Die resultierende Zunahme der Viskosität durch diesen Prozess erniedrigt die Ionenleitfähigkeit, wobei der Innenwiderstand der Zelle zunehmen sollte. Die unterschiedliche Phasen-Zusammensetzung des Systems werden durch eine Nyquist-Auftragung wiedergegeben.<sup>[237-239]</sup>

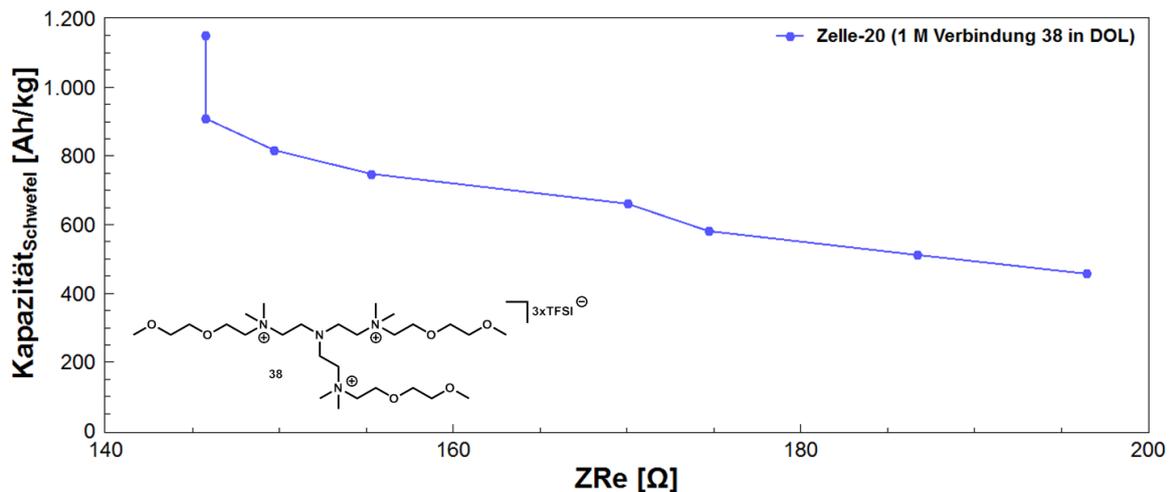
Für die Durchführung der Impedanz-Spektroskopie wurde die polyionische Dendrimer-Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L in DOL gelöst. Die Zelle wurde mit einer C-Rate von 0.5 C gezykelt. Ein galvanostatisches Impedanz-Spektrum wurde nach jedem Entladezyklus zwischen 100 kHz und 0.01 Hz aufgenommen. Abbildung 80 zeigt die Messergebnisse der Impedanz-Spektroskopie in Form einer Nyquist-Auftragung mit durchgeführter symmetrischer Achsenskalierung, um die charakteristischen Halbkreisprozesse deutlich erkennbar darzustellen. Aufgetragen wurden jedoch nur vereinzelte Zyklen, um eine gute Übersicht des Spektrums zu gewährleisten. Hierbei wurde eine deutliche Zunahme des Zellwiderstandes mit fortschreitender Zyklenzahl festgestellt. Begründet liegt dies vermutlich wie beschrieben in der Zunahme der Viskosität, durch die Ausbildung eines ionischen Netzwerkes oder großer Ionenpaare.



**Abbildung 80:** Nyquist-Auftragung (mit symmetrischer Achsenskalierung) einer Impedanz-Messung nach Entladeprozess der jeweiligen Zyklen einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DOL; 0.5 C, 3 - 1 V; Impedanz galvanostatisch 100 kHz - 0.01 Hz.

Die Auftragung der Kapazität gegen den Widerstand  $Z_{Re}$  bei 1000 Hz (Abbildung 81) zeigte nach dem ersten Zyklus einen linearen Zusammenhang zwischen der Zunahme des Innenwiderstandes und der Abnahme der Entladekapazität. Der mit den Zyklen fortschreitende Anionen-Austausch der Poly(sulfid)e gegen die [TFSI]<sup>-</sup>-Anionen der Dendrimere führt zu einer zunehmenden ionischen Vernetzung zwischen den Dendrimern.

Die Ausbildung dieses ionischen Netzwerkes und somit der irreversible Einbau der Poly(sulfid)e in diese Struktur hatte eine stetige Abnahme der Entladekapazitäten zur Folge.

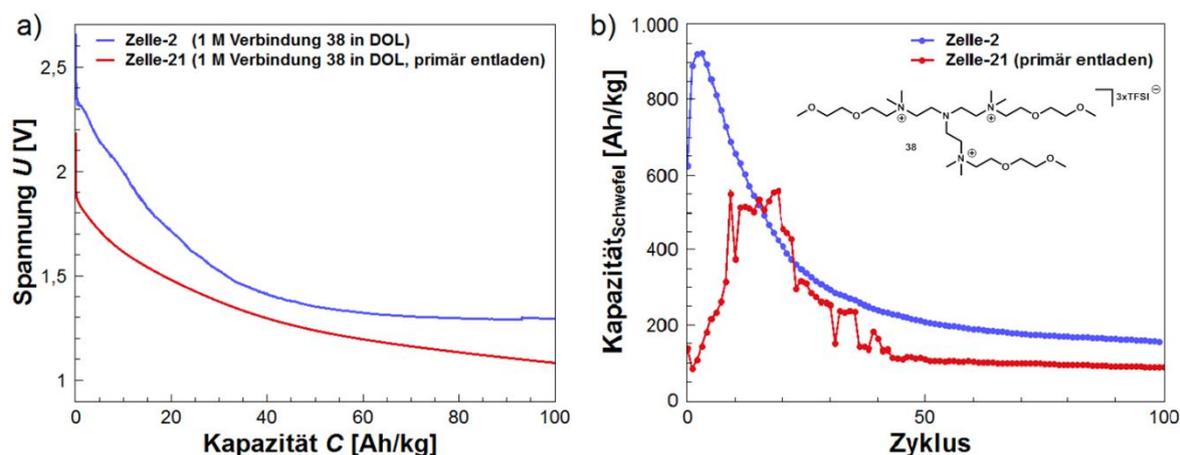


**Abbildung 81:** Auftragung der Entladekapazität gegen den Realteil  $Z_{Re}$  des jeweiligen Entladezyklus einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung 38 in DOL; 0.5 C, 3 - 1 V; Impedanz galvanostatisch 100 kHz - 0.01 Hz.

#### 4.4.4 Einfluss langkettiger Poly(sulfid)e

Um den Einfluss langkettiger Poly(sulfid)e auf die beschriebenen Prozesse zu untersuchen, wurde eine SPAN-Kathode zunächst primär entladen und wieder geladen. Hierbei sollte durch das Fluorethylencarbonat (FEC) eine stabile SEI auf der Kathode ausgebildet und somit die Lebensdauer der Zelle verlängert werden.<sup>[4]</sup> Hierfür wurde LiTFSI mit einer Konzentration von  $c = 3 \text{ mol/L}$  in Fluorethylencarbonat (FEC) und DOL in einem Verhältnis von 1:1 gelöst. Die Zelle wurde mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V zunächst primär entladen und dann wieder geladen.

In einer Argon-Schutzgasbox wurde die gezykelte Zelle vorsichtig auseinandergebaut und die Elektrode mit DOL gewaschen, um mögliche freie Poly(sulfid)e zu entfernen. Die SPAN-Kathode wurde anschließend im Vakuum getrocknet und wieder in eine Zelle verbaut. Als Elektrolyt wurde bei dieser Zelle die Dendrimer-Verbindung **38** wieder mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  gelöst. Die Zelle wurde mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt und die erhaltenen Messergebnisse mit denen einer Zelle ohne primär-entladene Kathode verglichen. Abbildung 82 zeigt die erhaltenen elektrochemischen Messergebnisse.



**Abbildung 82:** a) Initiale Entladekapazitäten und b) Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung 38 in DOL mit primär entladender SPAN-Kathode und nicht primär-entladener SPAN-Kathode; 0.5 C; 3 - 1 V.

Ein Vergleich der Initialzyklen zeigte deutlich, dass langkettige Poly(sulfid)e welche sich im Bereich von 2.4 V ausbilden in der Zelle mit einer primär-entladenen SPAN-Kathode im Initialzyklus nicht mehr vorzufinden waren. Die Betrachtung des Verlaufs der Entladekapazitäten zeigte für die primär-entladene Zelle einen sehr ungleichmäßigen Verlauf. Die Entladekapazitäten nahmen zwar in den ersten Zyklen zu, sanken jedoch schon nach 20 Zyklen wieder ab. Im Vergleich zu der Zelle mit nicht primär-entladener SPAN-Kathode wurde auch eine geringere elektrochemische Aktivität und somit eine niedrigere Kapazität erhalten. Die erhaltenen Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass nicht nur langkettige Poly(sulfid)e an dem postulierten Ionenaustausch beteiligt sind. Das Primärentladen in FEC/DOL und die Ausbildung der SEI führten in Kombination mit dem Elektrolyt-System 1 M Verbindung 38 in DOL nicht zu einer verbesserten Zyklusbeständigkeit.

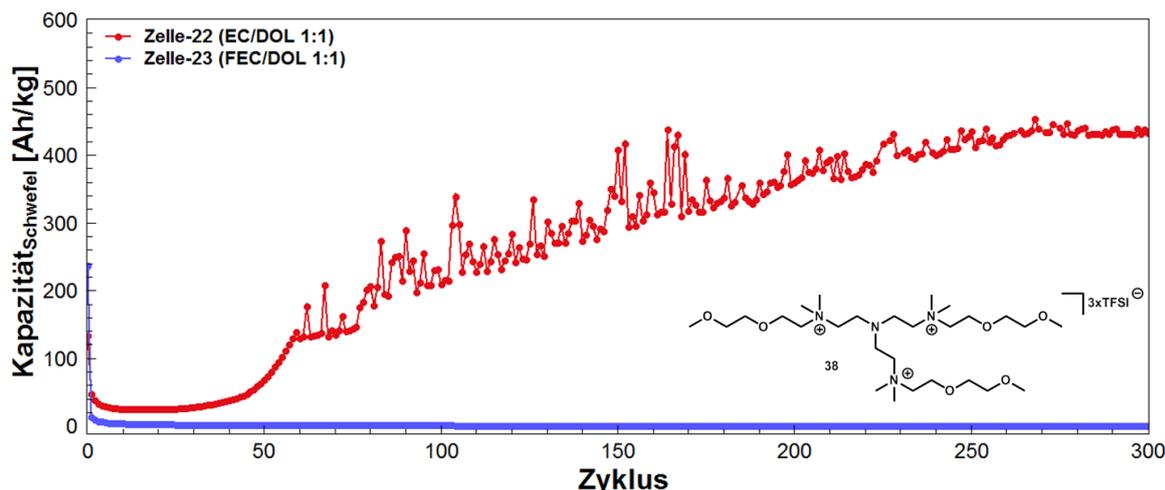
Die elektrochemischen Messungen gaben einen deutlichen Hinweis auf die postulierten Prozesse. Bei diesen wurde ein Anionen-Austausch der im Entladeprozess gebildeten Poly(sulfid)e gegen die [TFSI]-Anionen der polyionischen dendritischen Verbindungen angenommen. Der dianionische Charakter der Poly(sulfid)e könnte zusätzlich die Vernetzung unter den Dendrimer-Molekülen ermöglichen. Eine Vernetzung der Moleküle führt zu einer erhöhten Viskosität und somit zu einer geminderten Ionenleitfähigkeit. Zusätzlich wurde durch die Gelbfärbung der Separatoren gezeigt, dass Poly(sulfid)e im DOL-Elektrolyten in Lösung bleiben. Dies führte bei den elektrochemischen Messungen zu einem irreversiblen Verlust an Aktivmaterial, welches schließlich für den elektrochemischen Prozess nicht mehr verfügbar war. Hierdurch sank die Entladekapazität stetig ab.

Im weiteren Vorgehen dieser Arbeit wurde auf Basis der erhaltenen Informationen versucht den Ionenaustausch zu kontrollieren und in eine reversible Richtung zu führen. Eine zusätzliche Variation der Lösemittel sollte die Stabilisierung der Systeme ermöglichen.

#### 4.5 Ether- und Carbonat-basierte Lösemittel-Gemische

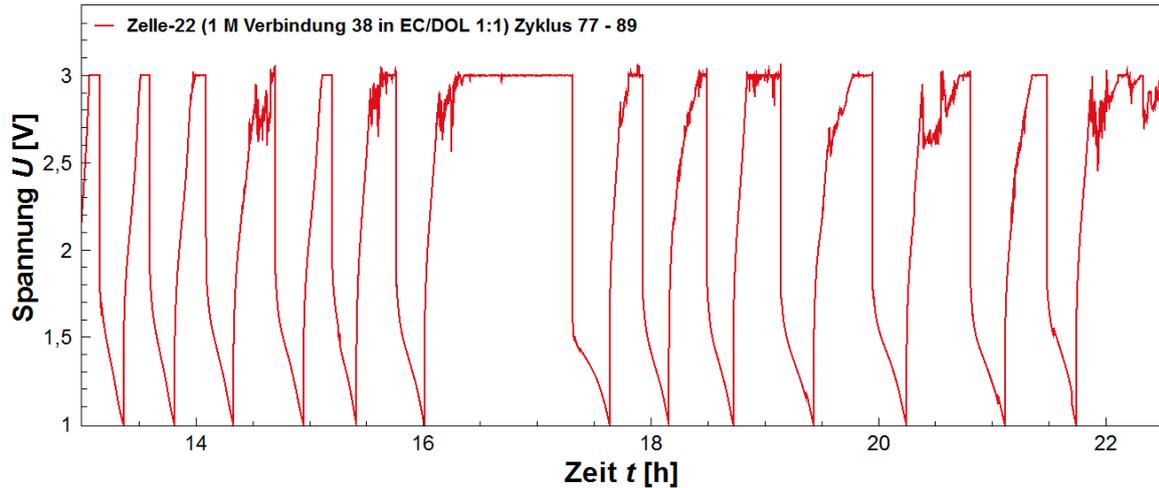
Die in den Abschnitten 4.2 bis 4.4 beschriebenen elektrochemischen Messungen verdeutlichten, dass die elektrochemischen Eigenschaften Dendrimer-basierter Elektrolyte in Lithium/SPAN-Zellen signifikant vom verwendeten Lösemittel abhängig waren. Dies wurde bereits von *Fanous et al.* bei Verwendung von Standard-Elektrolyten mit SPAN-Kathoden beschrieben.<sup>[11]</sup> In Abschnitt 4.2.3 wurde beschrieben, dass in reinen oder Mischungen aus Ether-basierten Lösemitteln wie DOL oder DME in Kombination mit den polyionischen dendritischen Verbindungen, hohe Initialkapazitäten von bis zu 1600 Ah/kg erreicht werden konnten (Abbildung 73). Nach den ersten Zyklen wurde jedoch ein stetiges Absinken der Entladekapazität bis hin zu ~ 200 Ah/kg festgestellt. Angenommen wurde, dass der postulierte Ionenaustausch und die Ausbildung des ionischen Netzwerkes irreversibel verlaufen sind und somit eine hohe Auslastung des Aktivmaterials verhindert wurde. Zusätzlich sind Poly(sulfid)e sehr gut in Ether-basierten Lösemitteln löslich und können im Elektrolyten gelöst bleiben.<sup>[2, 53]</sup> Rein Carbonat-basierte Elektrolyt-Lösemittel wurden ebenfalls mit der Dendrimer-Verbindung **38** getestet (Abbildung 59). Hierbei wurde jedoch kaum eine elektrochemische Aktivität festgestellt. Carbonat-basierte Lösemittel besitzen eine geringere Lösekraft für kurzkettige Poly(sulfid)e.<sup>[72, 80, 84]</sup> Neue Erkenntnisse in der Forschung lassen vermuten, dass kein elementarer Schwefel in SPAN-Kathoden vorliegt.<sup>[226]</sup> Die kurzkettigen, kovalent gebundenen Poly(sulfid)e sollen hierbei direkt zu kurzkettigen Poly(sulfid)en ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $x \leq 4$ ) umgesetzt werden.<sup>[226]</sup> In Bezug auf die Elektrolyt-Systeme mit polyionischen dendritischen Verbindungen, stellen jedoch die Lösemittel-Eigenschaften der Carbonate ein Problem dar.

Um eine perfekte Balance zwischen der Löslichkeit der polyionischen dendritischen Verbindungen und der Löslichkeit der Poly(sulfid)e zu erreichen, wurden Lösemittelgemische auf Basis von Ethern und Carbonaten getestet. Die Löslichkeit der Poly(sulfid)e wäre somit nicht gänzlich unterdrückt, soll jedoch durch Zugabe von Carbonaten eingeschränkt werden. Hierbei sollte eine stabile Elektrochemie der Lithium/SPAN-Zellen ermöglicht werden. Verwendet wurden FEC, EC und DOL. Für die elektrochemischen Messungen wurde die Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in FEC/DOL (1:1) und EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zellen wurden ebenfalls wie zuvor mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 83 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.



**Abbildung 83:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) und in FEC/DOL (1:1); 0,5 C; 3 - 1 V.

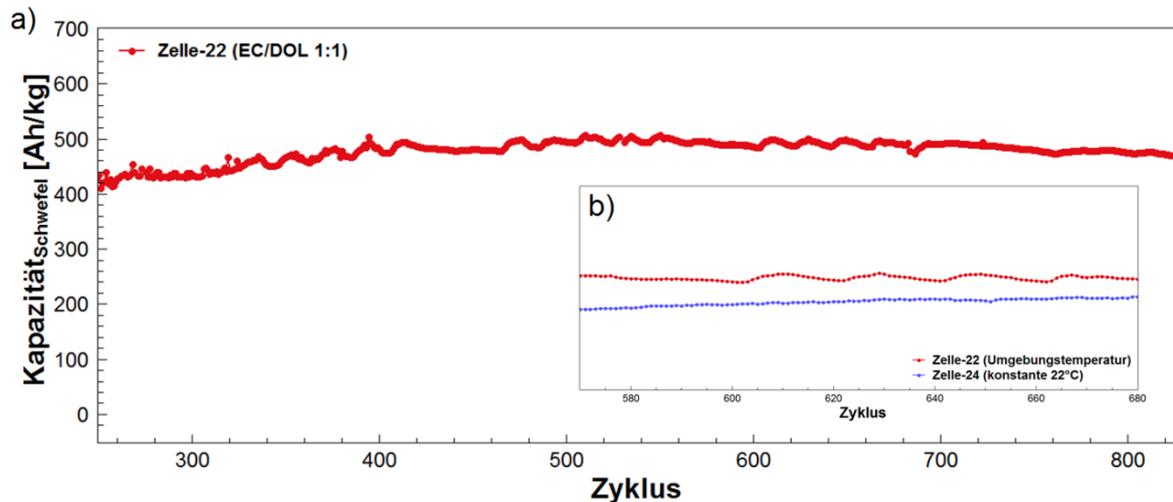
Der FEC-basierte Elektrolyt zeigte zwar einen Initialzyklus von 240 Ah/kg sank jedoch in den folgenden Zyklen auf nahezu Null ab. Der EC-basierte Elektrolyt zeigte hingegen mit fortschreitender Zyklenzahl eine sehr interessante Entwicklung im Verlauf der Entladekapazitäten. Vergleichbar mit Zelle-8 (Abbildung 66), bei welcher Verbindung **38** in Sulfolan/DOL (1:1) eingesetzt wurde, konnte ein sehr unregelmäßiger Verlauf der Entladekapazitäten festgestellt werden. Im Spannungs-Zeit-Verlauf wurden ebenfalls wie bei Zelle-8 (Abbildung 67) parasitäre Ladeströme beobachtet (Abbildung 84). Diese waren jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei dem Sulfolan/DOL-Elektrolyten. Zunächst wurde daher auch bei dem EC/DOL-Elektrolyten von einer Zersetzung des Elektrolyten ausgegangen. Anders wie bei der Zelle-8 wurde jedoch statt eines Absinkens der Kapazität ein stetiger Aufbau beobachtet, was kaum auf eine Zersetzung rückschließen ließ. Nachdem eine geringe Initialkapazität von ~ 140 Ah/kg erreicht wurde, sank die Entladekapazität zunächst auf 25 Ah/kg ab, wonach jedoch ein stetiger Aufbau der Kapazität zu verzeichnen war.



**Abbildung 84:** Spannungs-Zeit-Verlauf einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1); Zyklus 77 - 89; 0,5 C; 3 - 1 V.

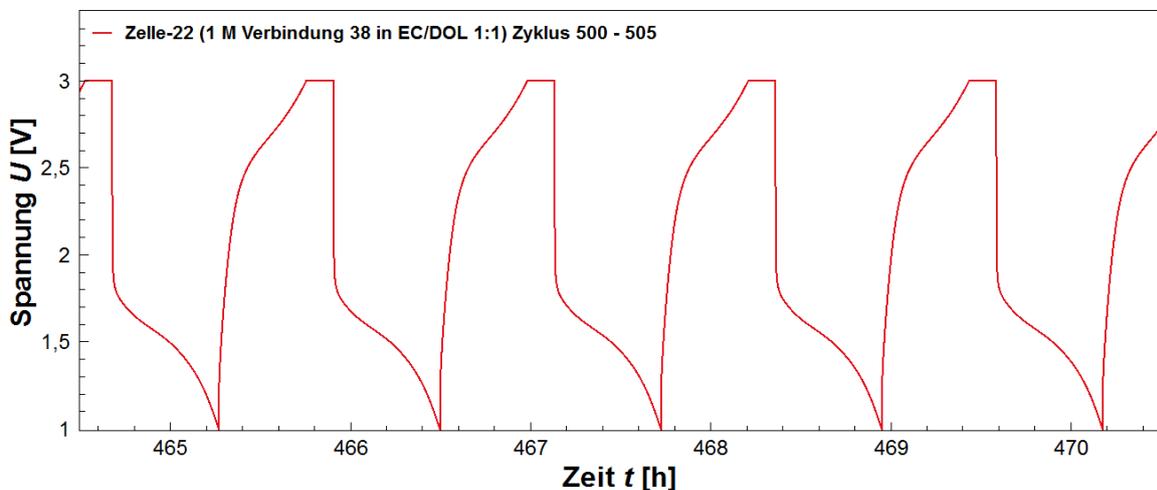
Die Entladekurven (Abbildung 84) zeigten hierbei einen sehr gleichmäßigen und konstanten Verlauf. Die parasitären Ladeströme wurden nur während dem Ladeprozess vorwiegend in einem Spannungsbereich von  $> 2,5$  V beobachtet. Der Aufbau eines stabilen ionischen Netzwerks könnte durch die veränderten Lösemittel-Komponenten gestört sein und die parasitären Ladeströme auslösen. Eine mögliche Erklärung stellte hierbei der Einfluss des neuen Lösemittel-Systems auf den postulierten Ionenaustausch und die Ausbildung des ionischen Netzwerks dar. Eine weitere Möglichkeit bestand in der Reaktion der Poly(sulfid)e mit dem Elektrolyten oder in Zersetzungsreaktionen.

Das Ansteigen der Entladekapazitäten und der konstante Verlauf wurden für weitere 500 Zyklen bei derselben Zelle beobachtet (Abbildung 85). Die erhaltenen Messdaten zeigten, dass auch nach 800 Zyklen eine konstante Kapazität von  $\sim 500$  Ah/kg erreicht wurde. Die sinusförmigen Schwankungen im Verlauf der Entladekapazitäten konnten durch Temperatureffekte erklärt werden. Hierzu wurde eine weitere Zelle mit dem beschriebenen Elektrolyten 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) in einer Klimakammer bei konstanten  $22$  °C elektrochemisch vermessen. Grafik b) in Abbildung 85 zeigt den Vergleich der gezykelten Zelle bei Umgebungstemperatur (rot) und der gezykelten Zelle bei konstanten  $22$  °C (blau). Die bei konstanter Temperatur vermessene Zelle (blau) zeigte einen eindeutig konstanten Verlauf der Kapazität ohne sinusförmige Schwankungen.



**Abbildung 85:** a) Zyklusbeständigkeit und b) Temperaturabhängigkeit der Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung 38 in EC/DOL (1:1); 0,5 C; 3 - 1 V.

Der Spannungs-Zeit-Verlauf der Zelle-22 zeigte, dass nachdem ein konstanter Verlauf der Kapazität erreicht wurde, keinerlei parasitäre Ladeströme mehr in der Ladekurve beobachtet wurden. Abbildung 86 zeigt 5 Zyklen aus dem Bereich gleichbleibender Entladekapazitäten des Spannungs-Zeit-Verlaufes.



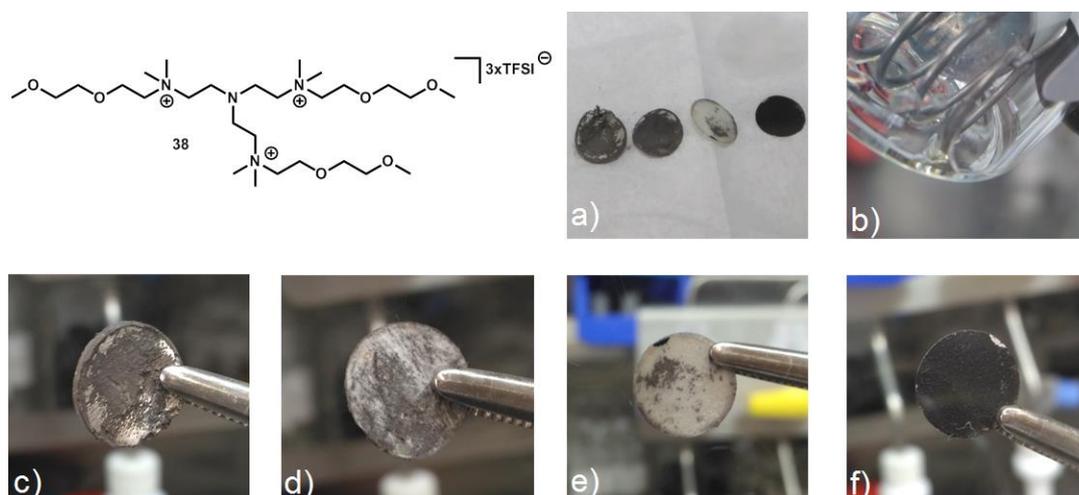
**Abbildung 86:** Spannungs-Zeit-Verlauf einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (49 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1); Zyklus 500 - 505; 0,5 C; 3 - 1V.

Durch das Lösemittel-System EC/DOL (1:1) konnte somit eine höhere Zyklusbeständigkeit erreicht werden. Die Entladekapazität konnte bei rund 500 Ah/kg bei einer C-Rate von 0,5 C in einem Spannungsbereich von 3 und 1 V konstant gehalten werden. Eine Analyse der Zellbestandteile und die NMR-spektroskopischen Daten sollten weiteren Aufschluss über das verwendete Elektrolyt-System und das daraus resultierende elektrochemische Verhalten ermöglichen.

#### 4.5.1 Analyse der Zellbestandteile und NMR-Spektroskopie

Bereits unter dem Abschnitt 4.4.2 wurden die Zellbestandteile der mit DOL-Elektrolyten gezykelten Zellen untersucht. Die Separatoren wiesen hierbei eine deutliche Gelbfärbung auf. Zurückgeführt wurde dies auf freie Poly(sulfid)e im Elektrolyten.

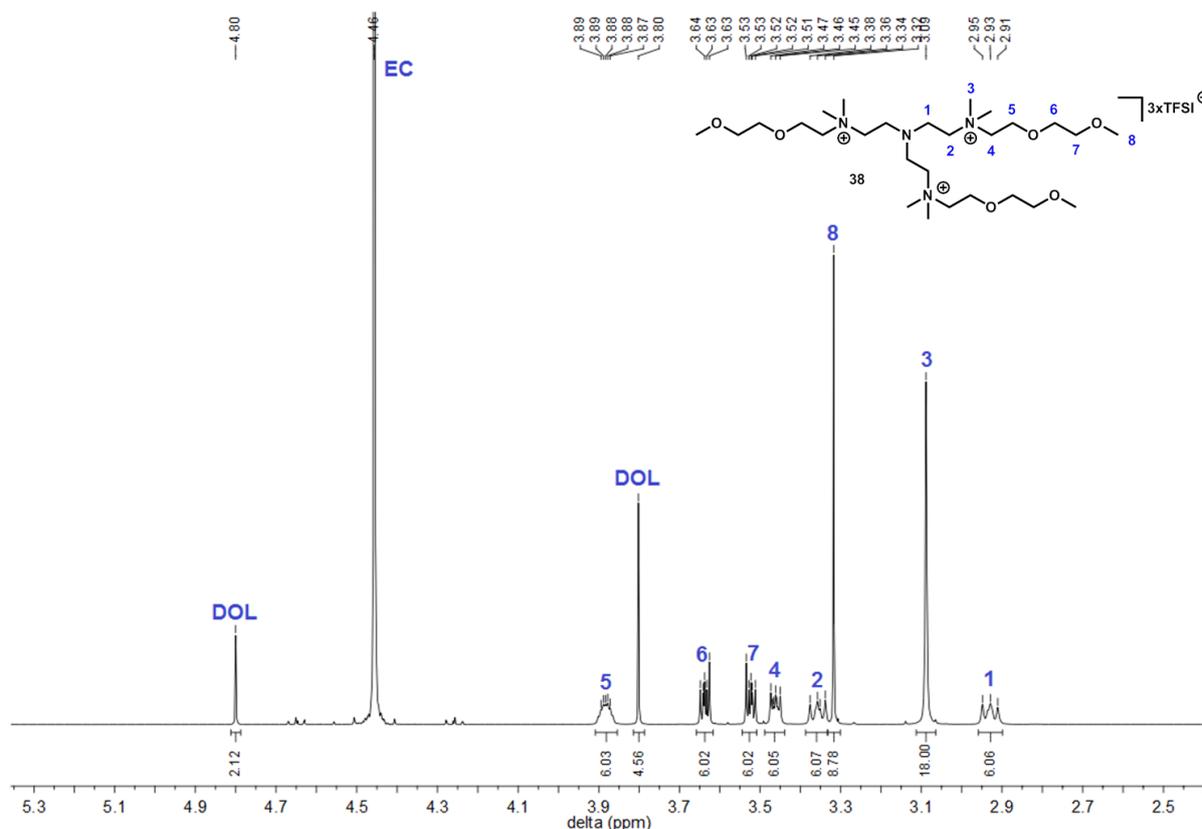
Auch für das unter Abschnitt 4.5 beschriebene EC/DOL-Elektrolytsystem wurden die Zellbestandteile nach dem Zyklern untersucht. Hierbei sollte ebenfalls gezeigt werden, dass die verwendete polyionische dendritische Verbindung **38** noch ohne Zersetzungserscheinungen im Elektrolyten vorhanden ist. Analysiert wurde hierbei der Elektrolyt der mit über 900 Zyklen gezykelten Zelle-22 auf optische Veränderungen. Als Elektrolyt wurde Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) verwendet. Abbildung 87 zeigt hierbei die Struktur der verwendeten Verbindung **38** und die Zellbestandteile der gezykelten Zelle-22.



**Abbildung 87:** Struktur der im Elektrolyten verwendeten Dendrimer-Verbindung **38** und Bestandteile der gezykelten Zelle-22. a) Zellbestandteile, b) isolierter Elektrolyt, c) Anode, d) Separator e) Separator und f) SPAN-Kathode.

Die SPAN-Kathode schien nach dem Zyklern noch vollständig in Takt zu sein. Die Oberfläche der Lithium-Anode erschien kaum noch metallisch glänzend, dies ist jedoch nach einer Zyklenzahl von rund 900 Zyklen nicht ungewöhnlich. Die Separatoren zeigten keine Gelbfärbung, was darauf schließen ließ, dass keine oder kaum freie Poly(sulfid)e im Elektrolyten vorhanden waren. Auch der isolierte Elektrolyt aus der Zelle zeigte eine nahezu farblose, klare Optik ohne jegliche Feststoffbestandteile. Lithiumsulfid ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) oder cyclo- $\text{S}_8$  wurden somit nicht abgelagert. Lediglich die Viskosität schien etwas höher zu sein als beim reinen Elektrolyten. Dies könnte auch bei diesem Lösemittel-System auf die postulierte Ausbildung großer Ionenpaare oder eines ionischen Netzwerkes hindeuten.

Da das Elektrolyt-System mit zunehmender Zyklenzahl eine steigende Kapazität aufwies, wurde eine Zersetzung des Elektrolyten nahezu ausgeschlossen. Dies wurde anhand eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 88) und eines  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 187) des isolierten Elektrolyten der gezykelten Zelle-22 bestätigt.

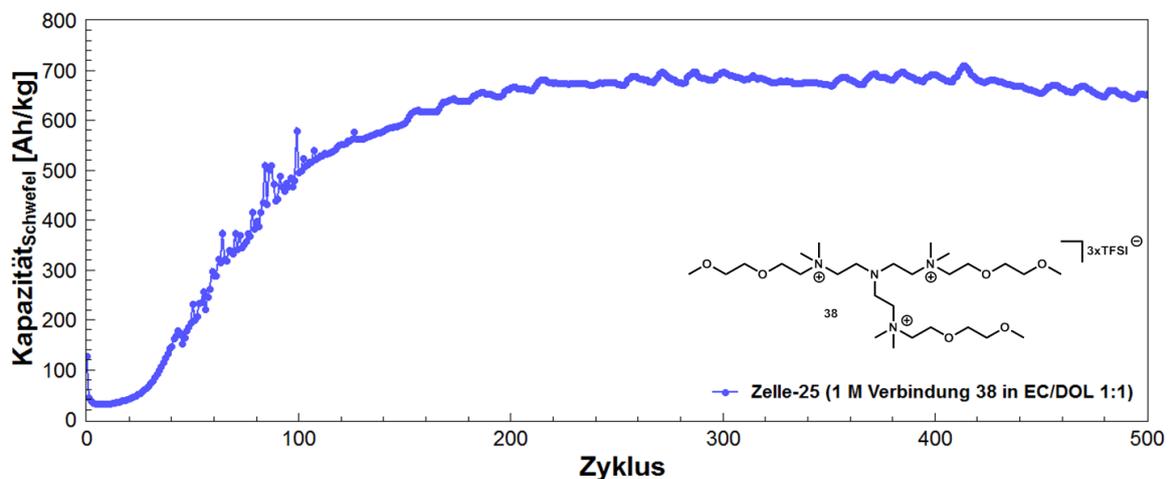


**Abbildung 88:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) des Elektrolyten der gezykelten Zelle-22 (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Die Signalaufspaltung im Spektrum entsprach der Signalaufspaltung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der reinen Dendrimer-Verbindung **38** (Abbildung 46). Auch die Integration der Signale stimmte mit der Anzahl an Protonen der Verbindung **38** überein. Die zwei zusätzlichen Singulets bei 3.80 und 4.80 ppm sind dem Elektrolyt-Lösemittel DOL zuzuordnen. Die zwei benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen liegen hierbei bei 3.80 ppm, wobei die  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen den Sauerstoff-Atomen tieffeldverschoben bei 4.80 ppm vorzufinden sind. Das Singulett bei 4.46 ppm hingegen ist den  $\text{CH}_2$ -Gruppen der zweiten Lösemittel-Komponente EC zuzuordnen. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 187) ist das Fluor-Signal der [TFSI]-Gruppen bei -80.13 ppm zu erkennen. Ob es sich hierbei um LiTFSI oder um das Anion der Dendrimer-Verbindung **38** handelte, konnte anhand des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums nicht bestimmt werden, da beide Fluor-Signale eine ähnliche Verschiebung im Spektrum aufweisen.

Im weiteren Vorgehen wurde eine neue Charge an SPAN-Kathoden hergestellt und für weitere elektrochemische Messungen eingesetzt. Hierbei wurde die Beschichtung des Aktivmaterials optimiert. Ersichtlich wurde dies anhand einer feineren und homogeneren Oberfläche der erhaltenen SPAN-Kathoden. Die elektrochemischen Messungen mit dem Elektrolyt-System 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1), bei einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V, wurden mit den neuen SPAN-Kathoden wiederholt (Abbildung 89).

Die elektrochemischen Messungen zeigten, dass auch bei den neuen SPAN-Kathoden mit dem Elektrolyten bestehend aus Verbindung **38** (1 M) in EC/DOL (1:1), der gleiche Verlauf der Entladekapazitäten erhalten wurde (Abbildung 89). Die Entladekapazität stieg zunächst an und zeigte nach 50 Zyklen Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Entladekapazitäten. Anschließend wurde eine verbesserte Zyklenbeständigkeit und ein konstanter Verlauf der Entladekapazitäten erreicht. Die Qualität der neuen SPAN-Kathoden zeigte nun insoweit einen Einfluss, indem eine deutlich kürzere Phase des unregelmäßigen Kapazitätsverlaufs festgestellt wurde. Zusätzlich wurden konstante Entladekapazitäten von ~ 690 Ah/kg erreicht. Auch die Betrachtung des Spannungs-Zeit-Verlaufs zeigte schon nach 100 Zyklen keine parasitären Ladeströme mehr im Verlauf der Ladekurven.



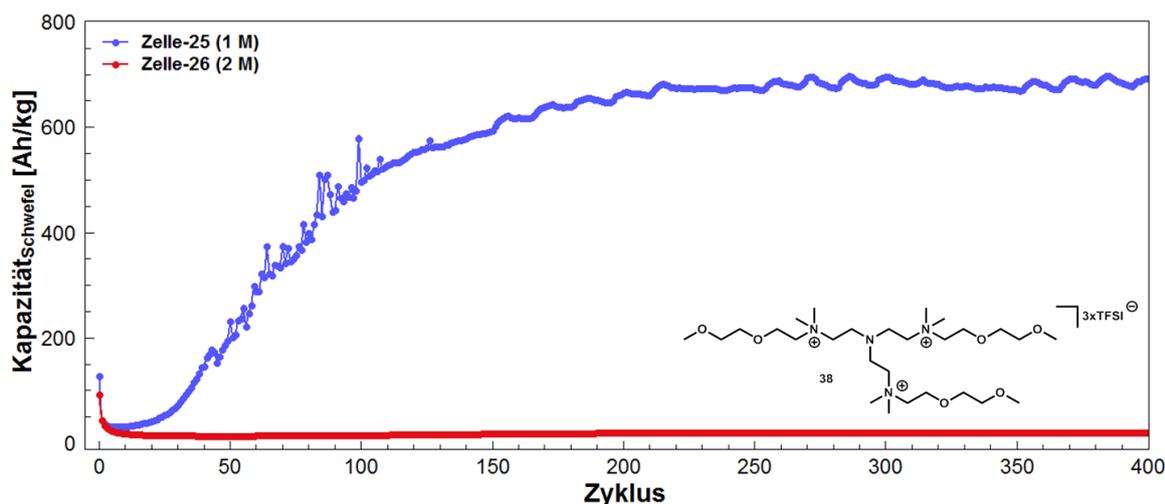
**Abbildung 89:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15% CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) und in FEC/DOL (1:1); 0.5 C; 3 - 1 V.

Mit der erreichten Zyklenbeständigkeit bei ~ 680 Ah/kg wurde jedoch nur ein Teil des Aktivmaterials (theoretische Kapazität von Schwefel 1675 Ah/kg)<sup>[18]</sup> angesprochen. Im Folgenden wurden daher verschiedene Optimierungsversuche durchgeführt, um einen größeren Anteil des Schwefels zu adressieren. Hierbei wurde der Einfluss der Dendrimer-Konzentration, der Einfluss der Struktur durch Variation der Seitenketten und der Einfluss der Lösemittel-Zusammensetzung auf das elektrochemische Verhalten von EC/DOL-Elektrolyten in Lithium/SPAN-Zellen untersucht.

#### 4.5.2 Einfluss höherer Konzentrationen an ionischen Dendrimer im Elektrolyten

Bisher wurde mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  an Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) gearbeitet. Die Erhöhung der Konzentration könnte die Ionenleitfähigkeit erhöhen und somit zu höheren Kapazitäten führen. Die Dendrimer-Verbindung **38** wurde mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  und  $c = 2 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) gelöst. Das Lösen benötigte bei der erhöhten Konzentration länger, jedoch löste sich die Dendrimer-Verbindung vollständig im Elektrolyt-Lösemittel. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 90 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

Die Erhöhung der Konzentration erzielte keinen positiven Effekt auf den Verlauf der Entladekapazität. Es wurde kaum eine elektrochemische Aktivität festgestellt. Die Zunahme der Viskosität durch die Konzentrationserhöhung könnte die Ursache für eine geringe Ionenleitfähigkeit sein. Auch die verminderte Löslichkeit der Verbindungen könnte einen negativen Effekt auf das Elektrolyt-System ausgeübt haben.

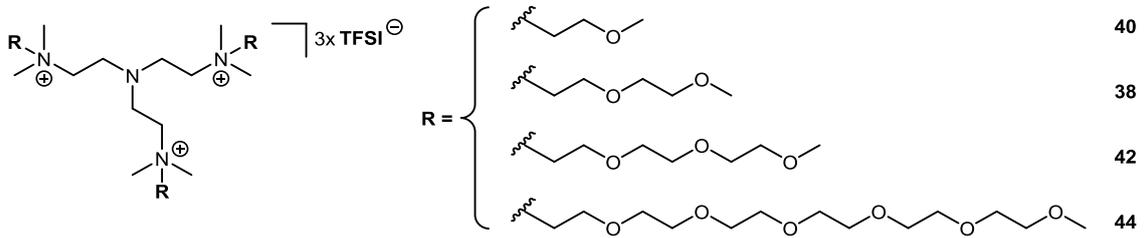


**Abbildung 90:** Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M und 2 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1); 0.5 C; 3 - 1 V.

#### 4.5.3 Einfluss der Länge der Seitenkette

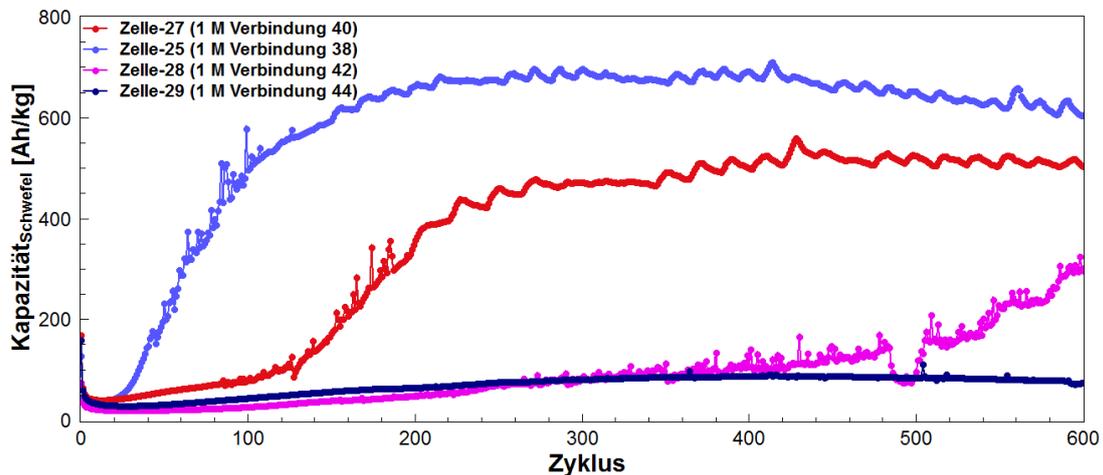
Mit EC/DOL (1:1) wurde ein Lösemittel-System gefunden, welches eine Zyklusstabilität von mehr als 700 Zyklen ermöglichte und die Entladekapazität der Zelle steigerte. Somit wurde auch für dieses System der Einfluss der Dendrimer-Struktur auf das elektrochemische Verhalten untersucht. Wie bereits unter 4.3.3 beschrieben, nimmt die Peripherie von Dendrimeren einen starken Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen. Die Seitenketten wurden hierbei in der Anzahl der Ethylenglykol-Einheiten zwischen 1 und 6 Einheiten variiert.

Die Strukturen der verwendeten Dendrimer-Verbindungen wurde in Abbildung 91 dargestellt.



**Abbildung 91:** Strukturen der verwendeten Dendrimer-Verbindungen mit variierender Poly(ethylenglykol)-Seitenkette.

Die Dendrimer-Verbindungen wurden mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zellen wurden anschließend mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 92 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.



**Abbildung 92:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **40**, **38**, **42** und **44** in EC/DOL (1:1); 0.5 C; 3 - 1 V.

Für die bisher verwendete polyionische dendritische Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) (blau) wurde die höchste Zyklenstabilität und Entladekapazität erreicht. Die Verbindung **40** (rot) mit einer Ethylenglykol-Einheit in der Seitenkette zeigte ebenfalls einen stabilen Verlauf der Entladekapazitäten, jedoch erst nach 190 Zyklen. Es wurden Entladekapazitäten von 560 Ah/kg und eine Zyklenstabilität von 900 Zyklen erreicht. Für die polyionischen dendritischen Verbindungen **42** (pink) und **44** (dunkelblau) wurden nur geringe Entladekapazitäten erreicht. Für die Verbindung **42** (pink) nahmen die Entladekapazitäten langsam zu, wobei nach 900 Zyklen eine Entladekapazität von 500 Ah/kg erreicht werden konnte.

Übersichtshalber wurden nur die ersten 500 Zyklen in Abbildung 92 dargestellt. Für die Verbindungen **42** (pink) und **44** (dunkelblau) wurde die Zyklenbeständigkeit für höhere Zyklen zusätzlich im Anhang in Abbildung 188 dargestellt.

Die erhaltenen Messergebnisse zeigten, dass die Variation der Länge der Seitenketten einen starken Einfluss auf das Elektrolyt-System und somit auch auf die postulierte Theorie des Ionenaustausches und der Ausbildung des ionischen Netzwerks zeigte. Durch die Erhöhung der Länge der Poly(ethylenglykol)-Einheiten der Seitenketten nimmt der sterische Anspruch an jedem einzelnen Molekül zu. Der Aufbau großer Ionen-Paare oder eines geordneten Netzwerkes nimmt mehr Zeit in Anspruch. Die elektrochemischen Messungen verdeutlichten dies durch einen stetigen, aber mit zunehmender Länge der Poly(ethylenglykol)-Einheiten langsameren Aufbau der Entladekapazität. Verbindung **40** schien diesem Trend jedoch nicht zu folgen. Auch die Löslichkeit der Verbindungen in dem verwendeten Lösemittel-Gemisch EC/DOL (1:1) könnte einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten gehabt haben. Nach einem kontinuierlichen Anstieg der Entladekapazität zu Beginn, konnten die Zellen-25 und -27 über mehrere hundert Zyklen konstant entladen und wieder geladen werden. Eine hohe Zyklenstabilität zwischen 560 und 690 Ah/kg konnte für die Verbindungen **40** und **38** erreicht werden. Der Anteil an elektrochemisch aktivem Schwefel in der Kathode konnte durch die Variation der Länge der Seitenketten jedoch nicht erhöht werden.

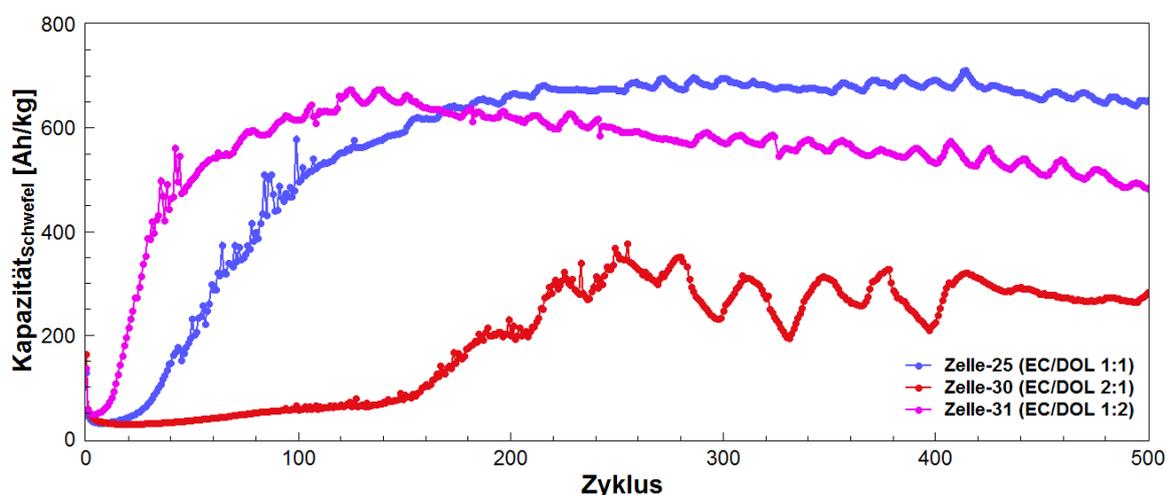
Eine weitere Möglichkeit der Optimierung bestand in der Zusammensetzung des Lösemittel-Gemisches EC/DOL. Im Folgenden wurde daher versucht durch Variation der Anteile der Lösemittel-Komponenten den Anteil an aktivem Schwefel zu erhöhen.

#### **4.5.4 Einfluss der Lösemittel-Zusammensetzung**

Die Lösemittel-Zusammensetzung stellt neben den beschriebenen Faktoren wie der Struktur des Dendrimers und der Konzentration einen wesentlichen Einfluss dar. Wie bereits unter 4.5 beschrieben besitzen die Lösemittel-Komponenten EC und DOL einen unterschiedlichen Effekt auf die Löslichkeit der Poly(sulfid)e. Durch Erhöhen des EC-Anteils wird die Löslichkeit der Poly(sulfid)e weiter herabgesetzt. Bei einer Erhöhung des DOL-Anteils und somit einer erhöhten Löslichkeit gegenüber Poly(sulfid)en könnte der Anteil an aktiver Poly(sulfid)-Spezies im Elektrolyten erhöht werden. Die zusätzlich gelösten Poly(sulfid)e könnten ebenfalls im postulierten ionenleitenden Netzwerk eingebaut werden und somit die Ionenleitfähigkeit und damit auch die Entladekapazitäten erhöht werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass wie bei den reinen DOL-Elektrolyten Poly(sulfid)e im Lösemittel gelöst bleiben und somit für den elektrochemischen Prozess nicht mehr zur Verfügung stehen.

Die polyionische dendritische Verbindung **38** wurde mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (2:1) und in EC/DOL (1:2) gelöst. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 93 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen. Ein deutlicher Einfluss der Lösemittel-Zusammensetzung konnte festgestellt werden. Mit einem höheren EC-Anteil (rot) wurden Entladekapazitäten von rund 200 Ah/kg erreicht. Die Kapazität baute hierbei nur sehr langsam auf und stabilisierte sich erst nach 400 Zyklen. Durch die Erhöhung des EC-Anteils wurde vermutlich die Löslichkeit der Verbindung **38** herabgesetzt, was zu einer schlechteren Ionenleitfähigkeit führte. Zusätzlich bestand eine geringere Löslichkeit gegenüber den Poly(sulfid)en, welche jedoch für den postulierten Prozess von Bedeutung zu sein scheint.

Wird hingegen der DOL-Anteil erhöht (pink) so wurde zumindest in den ersten 150 Zyklen ein verbesserter Kapazitätsverlauf erreicht. Die Entladekapazität stieg wesentlich schneller, wobei nur geringe Unregelmäßigkeiten über 10 Zyklen im Verlauf der Entladekapazitäten festzustellen waren. Bereits nach rund 150 Zyklen begann die Kapazität jedoch wieder stetig abzusinken. Die erhöhte Löslichkeit gegenüber den Poly(sulfid)en stellte somit vermutlich schneller aktive Schwefelspezies bereit, wodurch eine schnellere Stabilisierung des postulierten ionischen Netzwerkes erreicht werden konnte. Auf der anderen Seite könnten durch die verbesserte Löslichkeit auch Poly(sulfid)e in dem Elektrolyten gelöst verbleiben und somit, durch einen irreversiblen Verlust der aktiven Spezies, zum Absinken der Kapazitäten führen.



**Abbildung 93:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1), EC/DOL (2:1) und EC/DOL (1:2); 0.5 C; 3 - 1 V.

Es konnte gezeigt werden, dass die Lösemittel-Zusammensetzung einen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Entladekapazitäten hatte. Das Lösemittel-Gemisch EC/DOL im Verhältnis 1:1 ermöglichte hierbei die beste Zyklenbeständigkeit mit den höchsten Entladekapazitäten.

Nach den bisher erhaltenen elektrochemischen Ergebnissen stellte sich die Frage welche Faktoren für die unvollständige Erreichbarkeit des Aktivmaterials der Zelle verantwortlich sind. Die Kontrolle der parasitären Ladeströme könnte zu einer Stabilisierung der Zyklenbeständigkeit und zum Erreichen höherer Entladekapazitäten führen. Wird der Spannungs-Zeit-Verlauf des EC/DOL (1:1) basierten Elektrolyt-Systems betrachtet (Abbildung 84) treten die parasitären Ladeströme vorwiegend ab einem Spannungsbereich von  $>2.6$  V in der Ladekurve auf. Die SPAN/Lithium-Schwefel-Zellen wurden in einem Spannungsbereich zwischen 3 und 1 V elektrochemisch vermessen. Da es jedoch keine expliziten Vorkenntnisse zu dem Einsatz ionischer Dendrimere als Elektrolyten für Lithium-Schwefel-Zellen gibt, bestand die Möglichkeit durch Anpassung des Spannungsfensters die parasitären Ladeströme zu kontrollieren. Auch die C-Rate könnte einen starken Einfluss auf das Zyklenverhalten der Zelle zeigen. Je höher die C-Rate desto schneller laufen die elektrochemischen Prozesse in der Zelle ab. Besitzt das System durch eine hohe C-Rate nun nicht die Möglichkeit die Reduktions- und Oxidationsprozesse vollständig in der vorgegebenen Zeit auszuführen, kann das Aktivmaterial nicht vollständig adressiert werden.

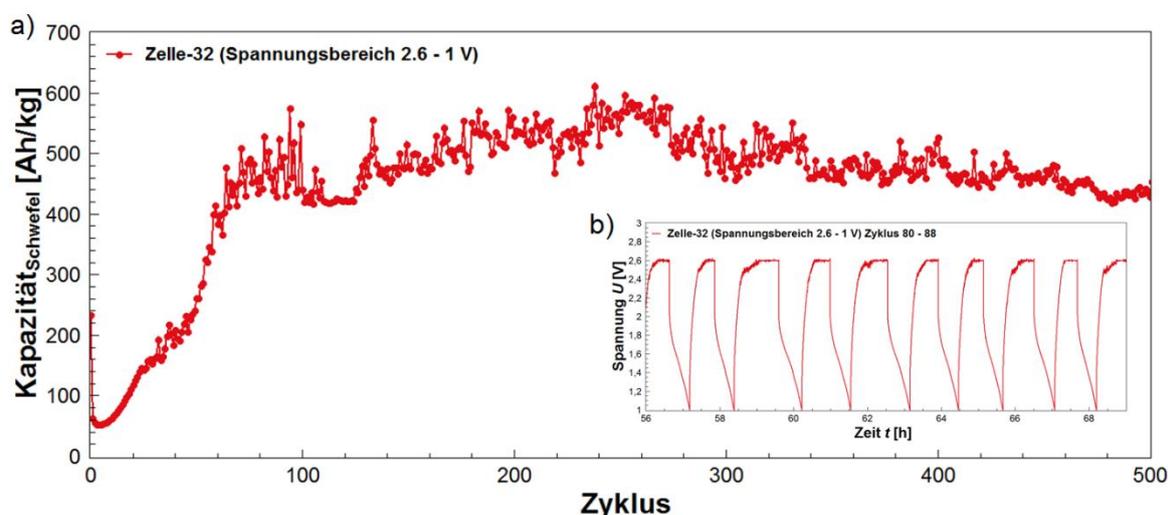
## **4.6 Anpassung elektrochemischer Parameter im EC/DOL-System**

### **4.6.1 Einfluss des Spannungsbereichs**

Um den Einfluss des Spannungsbereiches zu untersuchen wurde die Dendrimer-Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1$  mol/L in EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 2.6 und 1 V gezykelt. Der Spannungsbereich wurde hierbei auf 2.6 V herabgesetzt, da die parasitären Ladeströme vorwiegend im Spannungsbereich darüber festgestellt wurden (Abbildung 84). Abbildung 94 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen bei einem veränderten Spannungsbereich.

Die Grafik a) in Abbildung 94 zeigt die Zyklenbeständigkeit in einem Spannungsbereich zwischen 2.6 und 1 V. Die Anpassung des Spannungsbereiches führte nicht zu einer verbesserten Zyklenstabilität. Die Kapazität stieg in den ersten 100 Zyklen vergleichbar mit den bisherigen Zellen. Es benötigte jedoch über 400 Zyklen bis ein stabiler Verlauf der Entladekapazität erreicht wurde. Die Grafik b) in Abbildung 94 zeigt den Spannungs-Zeit-Verlauf. Die parasitären Ladeströme konnten durch das Herabsetzen des

Spannungsbereichs nicht vollständig unterdrückt werden. Es wurde daher angenommen, dass langkettige Poly(sulfid)e, welche in einem Bereich  $< 2.6$  V ausgebildet werden, wesentlich zur Stabilisierung des postulierten Prozesses beitragen. Das Herabsetzen der Ladeendspannung auf 2.6 V zeigte somit keinen positiven Effekt auf die Zyklenbeständigkeit. Ein weiteres Herabsetzen des Spannungsbereiches auf  $< 2.6$  V könnte vermutlich zum vollständigen Unterdrücken der parasitären Ladeströme im Spannungs-Zeit-Verlauf führen, jedoch zeigte bereits das Herabsetzen auf 2.6 V einen negativen Einfluss sowohl auf die Zyklenstabilität, wie auch auf die Entladekapazitäten. Aus diesem Grund sollte die Ursache der parasitären Ladeströme gefunden werden.



**Abbildung 94:** a) Zyklenbeständigkeit und b) Spannungs-Zeit-Verlauf einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1); 0.5 C; 2.6 - 1 V.

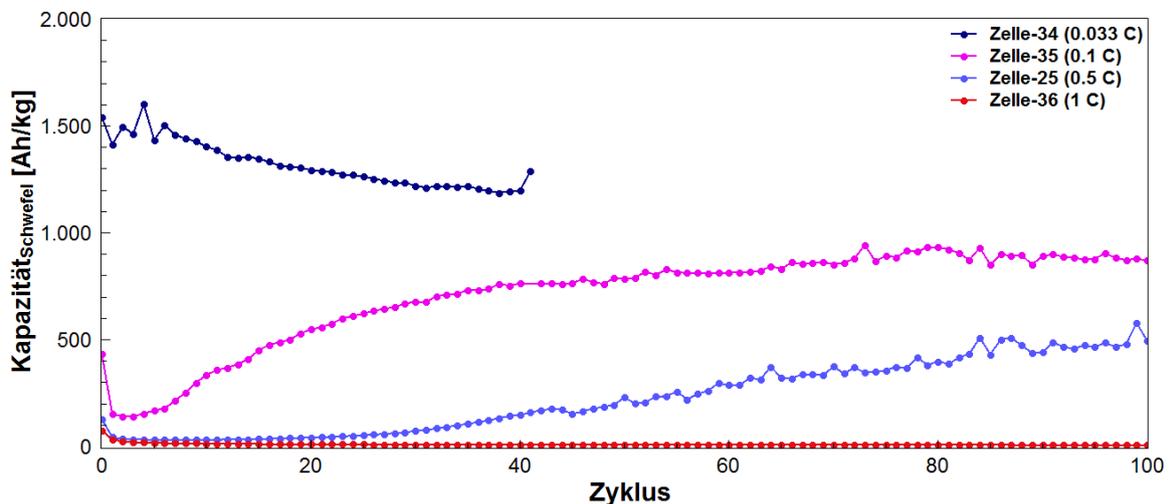
Die Bestandteile der gezykelten Zelle wurden anschließend untersucht. Hierbei konnte eine gelbliche Verfärbung des isolierten Elektrolyten und der Separatoren festgestellt werden. Freie Poly(sulfid)e schienen in dem Elektrolyten vorzuliegen. Angenommen wurde, dass durch den eingeschränkten Spannungsbereich der elektrochemische Prozess nicht vollständig durchlaufen werden konnte und somit freie Poly(sulfid)e im Elektrolyten zurück blieben.

Es wurde gezeigt, dass der Spannungsbereich einen großen Einfluss auf die Stabilisierung des EC/DOL Elektrolyt-Systems zeigte. Eine Einschränkung der Entladeendspannung führte zwar zur Unterdrückung der parasitären Ladeströme im Bereich der Lade-Kurve, jedoch wurden auch kurz-kettige Poly(sulfid)e nicht mehr ausgebildet und somit nur noch sehr geringe Entladekapazitäten erreicht.

#### 4.6.2 Einfluss der C-Rate

Die Belastbarkeit des Elektrolyten wurde mit variierenden C-Raten von 0.033 C, 0.1 C, 0.5 C und 1 C getestet. Hierfür wurde die Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zellen wurden bei verschiedenen C-Raten zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 95 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

Anhand der erhaltenen Messdaten konnte ein deutlicher Einfluss der C-Rate auf die Zyklenbeständigkeit und die erreichte Entladekapazität gezeigt werden. Wurde der Bereich der ersten 40 Zyklen betrachtet, so wurde mit abnehmender C-Rate eine deutliche Stabilisierung des Zyklenverhaltens beobachtet. Bei einer C-Rate von 0.033 C wurde eine Initialkapazität von über 1500 Ah/kg erreicht. Die Kapazität sank mit fortschreitender Zyklenzahl leicht ab, zeigte jedoch eine Zyklenbeständigkeit bei rund 1300 Ah/kg. Im Vergleich zu 0.1 C, 0.5 C und 1 C wurde kein Aufbauen der Kapazität über die ersten 40 bis 100 Zyklen mehr beobachtet. Bei einer C-Rate von 1 C wurde kaum noch eine elektrochemische Aktivität festgestellt. Durch die herabgesetzte C-Rate erhielt der Elektrolyt mehr Zeit den postulierten Ionen-Austausch, um eine geordnete Struktur aufzubauen, auszuführen und das System somit zu stabilisieren. Dieser Formierungs-Prozess ermöglichte das reversible Entladen und Laden der Lithium/SPAN-Zelle bei einer höheren Zyklenbeständigkeit und höheren Entladekapazitäten.



**Abbildung 95:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) bei 0.1 C, 0.5 C und 1 C; 3 - 1 V.

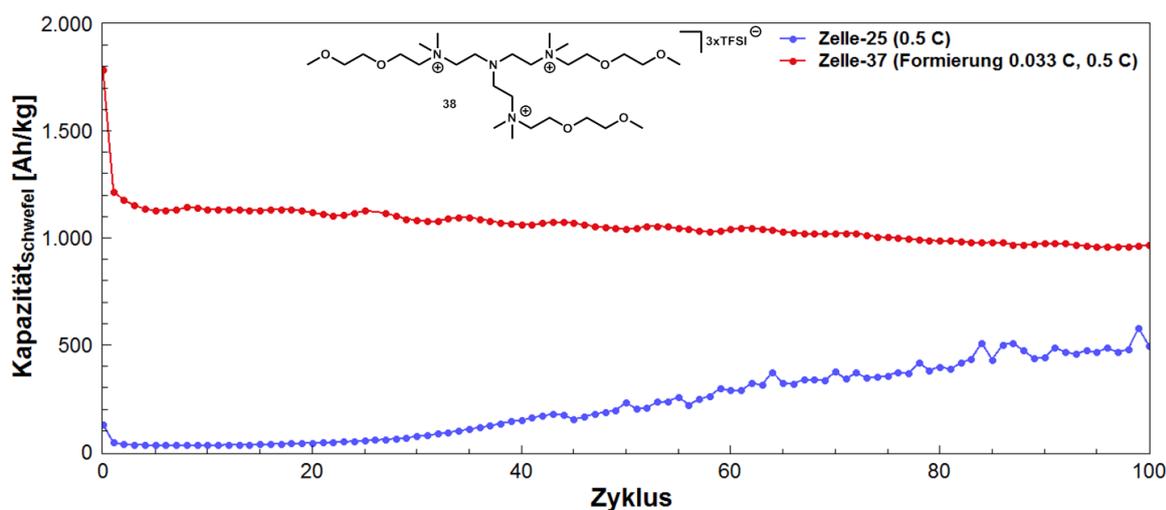
## 4.7 Optimierung der Zyklenstabilität über einen Formierungsprozess

Formierungsprozesse sind bei Lithium-Ionen-Zellen bekannt. Die Zellen werden hierbei mit niedrigen Stromraten  $<0.3\text{ C}$  mehrfach entladen und geladen. An der Grenzschicht von Anode zu Elektrolyt wird hierbei die SEI („Solid-Electrolyte-Interface“) ausgebildet. Die SEI besitzt einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Zellen. Niedrige Kapazitäten deuten somit auf Fehler in der SEI-Ausbildung hin.<sup>[240-241]</sup>

Wie unter 4.6.2 gezeigt besaß die C-Rate auch für das Elektrolyt-System 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) einen deutlichen Einfluss. Bei einer geringen C-Rate von  $0.033\text{ C}$  wurde eine Initialkapazität von über  $1500\text{ Ah/kg}$  erreicht. Eine Zyklenstabilität bei rund  $1300\text{ Ah/kg}$  über  $> 40$  Zyklen wurde ermöglicht. Da es sich bei  $0.033\text{ C}$  jedoch um eine sehr geringe C-Rate handelt, die einen enormen Zeitaufwand erfordert, stellte sich die Frage, ob ein Formierungsprozess in den ersten Zyklen bei einer C-Rate von  $0.033\text{ C}$  das weitere Zykeln bei einer höheren C-Rate bei gleichbleibender Zyklenbeständigkeit und Entladekapazität ermöglichen könnte.

### 4.7.1 Formierungsprozess bei $0.033\text{ C}$

Für den Formierungsprozess wurde die Dendrimer-Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1\text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zelle wurde zunächst mit einer C-Rate von  $0.033\text{ C}$  zwischen 3 und 1 V entladen und geladen. Anschließend wurde die Zelle bei einer C-Rate von  $0.5\text{ C}$  zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 96 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.



**Abbildung 96:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1); Formierungsprozess bei  $0.033\text{ C}$  für einen Zyklus, anschließendes Zykeln bei  $0.5\text{ C}$ ; 3 - 1 V.

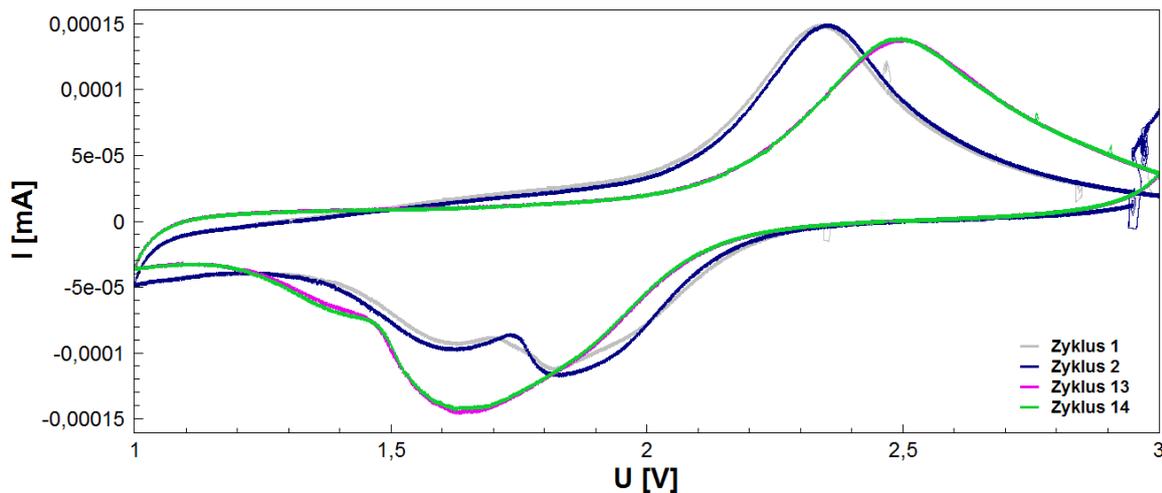
Die Zelle wurde zunächst formiert, wobei bei einer C-Rate von 0.033 C entladen und geladen wurde. Nach diesem Formierungsschritt wurde bei einer C-Rate von 0.5 C gezykelt, wobei eine Entladekapazität von über 1700 Ah/kg erreicht wurde. In den folgenden Zyklen wurde eine Zyklenbeständigkeit von über 100 Zyklen bei rund 1000 Ah/kg erreicht. Im Vergleich zum Verlauf einer nicht formierten Zelle waren deutliche Unterschiede in der Leistungsfähigkeit zu erkennen. Die Entladekapazität verlief konstant und auch ein Aufbau der Kapazität über die ersten 100 Zyklen war nicht mehr zu erkennen. Die Betrachtung des Spannungs-Zeitverlaufes zeigte zusätzlich, dass die Ausbildung parasitärer Ladeströme in der Ladekurve vollständig eliminiert wurde.

Angenommen werden könnte nun, dass es sich bei dem ersten Formierungsschritt bei 0.033 C um die Ausbildung einer SEI handelt. Dafür sprechen würde, das Absinken der Entladekapazität während der Formierung. Die Entladekapazität fällt hierbei im ersten Schritt von über 1700 Ah/kg auf knapp 1200 Ah/kg ab. Hierbei reagiert der Elektrolyt irreversibel mit dem Elektrolyten, wobei die SEI ausgebildet wird. Das Abreagieren des Aktivmaterials führt zum Absinken der Entladekapazität, da dieses Aktivmaterial nicht mehr für den elektrochemischen Prozess zu Verfügung steht. Gegen die Ausbildung einer SEI spricht jedoch der Verlauf der Entladekapazitäten der nicht formierten Zelle-25. Bei dem stetigen Anstieg der Entladekapazität müsste somit von der Ausbildung der SEI über ~100 Zyklen ausgegangen werden. Da der Verlust des Aktivmaterials durch die Ausbildung der SEI jedoch irreversibel ist und diese nach Ausbildung nur noch für die Lithium-Ionen passierbar ist dürfte die Entladekapazität nicht über einen so langen Zeitraum von über 100 Zyklen wieder ansteigen. Die Poly(sulfid)e können nach Ausbildung der SEI nicht wieder reintegrieren und einen Aufbau der Entladekapazität ermöglichen. Es scheint somit wahrscheinlicher, dass sich der Elektrolyt während des Formierungsschrittes mit den aktiven Schwefel-Spezies formiert und der Aufbau des postulierten ionischen Netzwerkes durch die geringe C-Rate von 0.033 C kontrolliert ermöglicht wird.

Mit den bisherigen Systemen war aufgrund der geringen Zyklenbeständigkeit über die ersten 100 Zyklen eine weitere Untersuchung der Redox-Prozesse nicht möglich. Durch das Stabilisieren des Systems mittels Formierungsreaktion, wurden auch elektrochemische Messungen über Zyklovoltammetrie ermöglicht. Durch die Stabilisierung der Entladekapazität bei 0.5 C war es auch möglich einen ersten Belastungstest durchzuführen. Hierbei wurde die Zelle mit unterschiedlichen C-Raten belastet und auf ihre Reversibilität überprüft.

#### 4.7.2 Zyklovoltammetrie

Für die Durchführung der Zyklovoltammetrie wurde die Dendrimer-Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  gelöst. Die Zelle wurde hierfür zunächst bei  $0.033 \text{ C}$  entladen und geladen. Anschließend wurde mit  $0.05 \text{ mV/s}$  zwischen  $3$  und  $1 \text{ V}$  elektrochemisch gezykelt. Abbildung 97 zeigt das erhaltene Zyklovoltammogramm. Der Übersicht halber wurden nur die Zyklen 1, 2, 13 und 14 dargestellt.



**Abbildung 97:** Zyklovoltammogramm einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DOL;  $0.05 \text{ mV/s}$  zwischen  $3 - 1 \text{ V}$ .

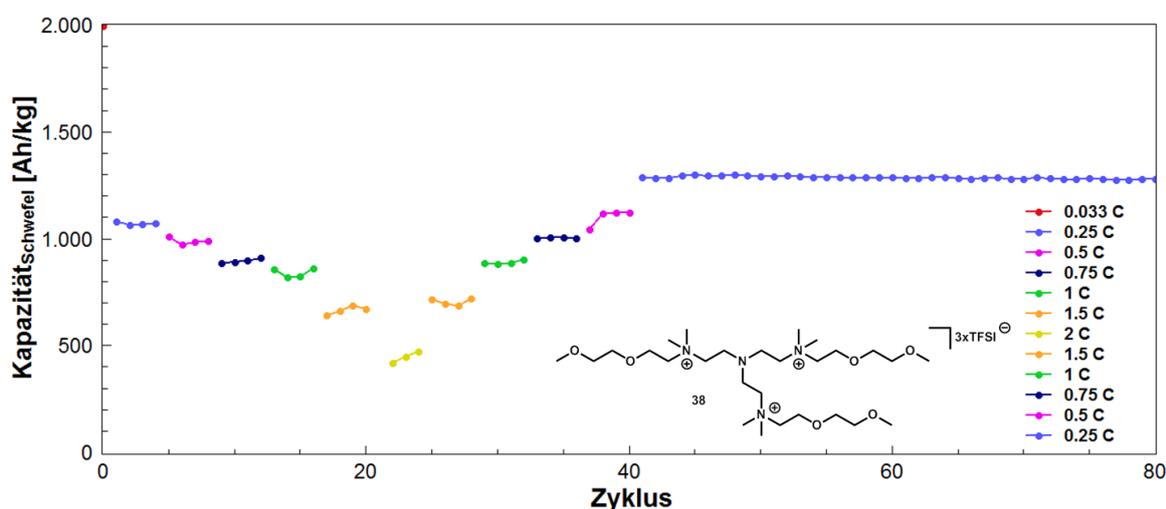
Der erhaltene Kurvenverlauf zeigt die Reduktions- und Oxidations-Peaks einer SPAN-Kathode. Alle Schwefelspezies schienen chemisch erreichbar zu sein.<sup>[236]</sup> Bei der Oxidation konnten hierbei besonders die langkettigen Poly(sulfid)e bei  $2.3 \text{ V}$  festgestellt werden. Bei der Reduktion wurden die kurzkettigen Poly(sulfid)e bei  $1.6$  und  $1.8 \text{ V}$  beobachtet. Die ersten zwei Zyklen zeigten einen sehr konstanten Verlauf. Ab dem 3. Zyklus bis zum 12. Zyklus wurden bei der Oxidation im Bereich der langkettigen Poly(sulfid)e Schwankungen in der Stromstärke beobachtet. Bei der Reduktion konnten keine größeren Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf festgestellt werden. Es handelt sich hierbei jedoch vermutlich nicht um Zersetzungsreaktionen, da kein Absinken der Stromstärke über die Zyklen festgestellt wurde. Ab Zyklus 13 zeigt auch der Verlauf der Oxidation wieder einen relativ konstanten Verlauf. Die langkettigen Poly(sulfid)e wurden nun bei  $2.5 \text{ V}$  vorgefunden. Die kurzkettigen Poly(sulfid)e wurden in den ersten Zyklen durch zwei Peaks repräsentiert. Mit fortschreitender Zyklenzahl wurden die kurzkettigen Poly(sulfid)e nur noch im Bereich von  $1.6 \text{ V}$  vorgefunden. Das Zyklovoltammogramm bestätigte, dass kein Verlust an Aktivmaterial durch Zersetzungsreaktionen stattfand, dies konnte anhand der Intensität der Reduktions- und Oxidations-Peaks festgestellt werden.

Für weitere Messungen können auch im CV die einzelnen Parameter angepasst werden, um so die Schwankungen in der Stromstärke zu verhindern.

### 4.7.3 Belastungstest

Durch den Belastungstest sollte gezeigt werden, in wie weit sich die Zyklenbeständigkeit bei Belastung des Elektrolyten mit höheren C-Raten verhält. Hierdurch könnten erste Aussagen über die Wirksamkeit des Formierungsprozesses gemacht werden.

Für die Durchführung wurde wie zuvor die Dendrimer-Verbindung **38** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zelle wurde hierbei zunächst im ersten Zyklus bei einer C-Rate von 0.033 C zwischen 3 und 1 V formiert. Anschließend wurde die Zelle jeweils für 4 Zyklen mit 0.25 C, 0.5 C, 0.75 C, 1 C, 1.5 C und 2 C und wieder zurück zu 0.25 C zwischen 3 und 1 V belastet. Abbildung 98 zeigt die Ergebnisse des Belastungstests.



**Abbildung 98:** Belastungstest einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in DOL; 0.25 C - 2 C, 3 - 1 V.

Der Belastungstest zeigte, dass der Formierungsprozess einen positiven Effekt auf die Zyklenstabilität und die Entladekapazität zeigte. Es konnte erkannt werden, dass sich die Zellen nach dem Formierungsprozess reversibel bis 2 C belasten ließen. Abbildung 95 zeigt zum Vergleich, dass eine Zelle mit EC/DOL-Elektrolyten ohne Formierungsprozess bei einer Belastung von 1 C kaum elektrochemische Aktivität zeigte. Für die C-Raten von 0.25 C, 0.5 C und 0.75 C wurden über 1000 Ah/kg bis rund 1400 Ah/kg erreicht. Nach dem Belastungstest wurde die Zelle bei 0.25 C weiter gezykelt. Hierbei konnten für weitere 200 Zyklen eine konstante Entladekapazität von rund 1200 Ah/kg erreicht werden. Zu keinem Zeitpunkt der elektrochemischen Messungen wurden parasitäre Ladeströme in der Entlade- und Ladekurve oder Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Entladekapazitäten

festgestellt. Der Spannungs-Zeit-Verlauf zeigte ebenfalls einen sehr konstanten und gleichmäßigen Verlauf der Entlade- und Ladekapazitäten.

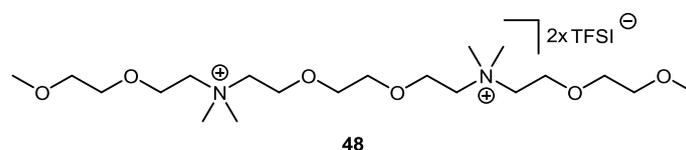
Zusammenfassend konnte das Elektrolyt-System 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1) über einen Formierungsprozess bei 0.033 C im ersten Zyklus komplett stabilisiert werden. Bei einer C-Rate von 0.25 C wurde eine konstante Kapazität von rund 1200 Ah/kg über 200 Zyklen erreicht (s. Anhang Abbildung 189). Die parasitären Ladeströme und Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Entladekapazitäten konnten komplett durch den Formierungsprozess kontrolliert werden. Es resultierte eine hohe Zyklenbeständigkeit und hohe Entladekapazitäten von über 1200 Ah/kg bei einer C-Rate von 0.25 C.

## 4.8 Dendritische Elektrolyte vs. lineare Elektrolyte

### 4.8.1 Vergleich dendritischer IL Elektrolyte mit linearen IL Elektrolyten

Anhand der Struktur der synthetisierten ionischen Dendrimer-Verbindungen und der erhaltenen elektrochemischen Daten wurde postuliert, dass bei Verwendung der Dendrimer-Verbindungen in Lösung während des elektrochemischen Prozesses ein Ionenaustausch der gebildeten Poly(sulfid)e gegen die [TFSI]<sup>-</sup>-Anionen der Dendrimere stattfand. Hierbei wurden vermutlich reversible, große Ionenpaare oder ionische Netzwerke während des elektrochemischen Prozesses ausgebildet. Die Poly(sulfid)e sollten so auf der Kathoden-Seite gehalten werden und einen „Poly(sulfid)-Shuttle“ unterdrücken, gleichzeitig aber durch die hohe Ladungsdichte und die Poly(ethylenglykol)-Seitenketten eine hohe Ionenleitfähigkeit ermöglichen. Die Ausbildung großer Ionenpaare oder ionischer Netzwerke sollte maßgeblich von der sphärischen Struktur der Dendrimere abhängig sein. Im Rückschluss sollte eine lineare polyionische Flüssigkeit den Aufbau großer Ionenpaare bzw. eines ionischen Netzwerkes nicht ermöglichen. Hierbei würden sich lediglich lange, polyionische Ketten ausbilden, welche vermutlich weder den „Poly(sulfid)-Shuttle“ unterdrücken, noch die Ausbildung eines reversiblen ionischen Netzwerkes ermöglichen können.

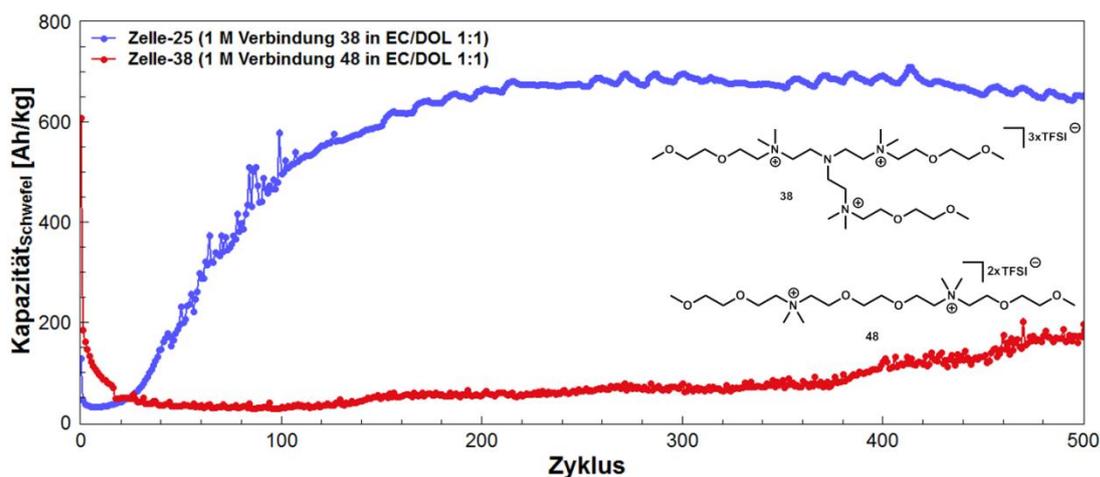
Eine lineare, bifunktionale polyionische Flüssigkeit mit vergleichbarer Struktur zu den Dendrimeren wurde synthetisiert, vollständig charakterisiert und elektrochemisch vermessen. Die Struktur der synthetisierten Verbindung ist in Abbildung 99 dargestellt.



**Abbildung 99:** Struktur der linearen polyionischen Verbindung **48**.

Für die Durchführung der Elektrochemie wurde die Verbindung **48** mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zelle wurde mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 100 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

Der Verlauf der Entladekapazitäten zeigte schon nach den ersten 50 Zyklen einen deutlichen Unterschied. Zwar wurde für die lineare polyionische Flüssigkeit **48** eine Initialkapazität von über 600 Ah/kg erreicht, jedoch sinkt die Kapazität innerhalb der ersten 20 Zyklen stetig auf eine Kapazität von 50 Ah/kg ab.



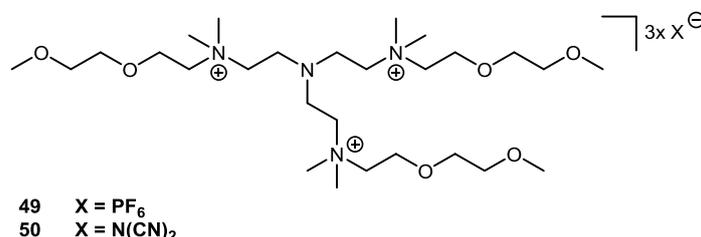
**Abbildung 100:** Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1), 1 M Verbindung **48** in EC/DOL (1:1); 0.5 C; 3 - 1 V.

Die höhere Initialkapazität der linearen polyionischen Flüssigkeit **48** (rot) deutete eine höhere Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu der dendritischen polyionischen Dendrimer-Verbindung (blau) zu Beginn der elektrochemischen Messung an. Dennoch sank die Kapazität anschließend auf unter 100 Ah/kg. Mit fortschreitender Zykluszahl schien die Entladekapazität der Zelle zwar aufzubauen, dennoch wurden nach 500 Zyklen kaum 200 Ah/kg erreicht. Zusätzlich wurden immer wieder Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Entladekapazitäten festgestellt. Vermutlich wird durch die lineare Struktur der Verbindung **48** der Aufbau großer Ionenpaare oder eines geordneten, reversiblen ionischen Netzwerks nicht ermöglicht. Die im Entladeprozess entstehenden Poly(sulfid)e können so zwar gegen die [TFSI]<sup>-</sup>-Anionen austauschen, es werden jedoch vermutlich nur Ketten ausgebildet, welche auch weiterhin durch den Elektrolyten und die Separatoren diffundieren können. Zusätzlich können so die ionisch gebundenen Poly(sulfid)e irreversibel in Lösung gehalten werden und sind somit nicht mehr für die elektrochemische Reaktion adressierbar.

## 4.9 Variation der Gegenionen

In der Literatur wurde bereits beschrieben, dass eine Variation der Anionen in ionischen Flüssigkeiten einen unterschiedlichen Effekt auf die Elektrochemie einer Lithium-Schwefel-Zelle zeigte. Hierbei wurde beschrieben, dass es sich bei dem [TFSI]<sup>-</sup>-Anion um das geeignetste Anion für die Verwendung in Lithium-Schwefel-Batterien handelte. [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>- und [BETA]<sup>-</sup>-Anionen zeigten jedoch neben dem [TFSI]<sup>-</sup>-Anion ebenfalls eine hohe elektrochemische Stabilität, bei gleichzeitig effektiver Unterdrückung der Löslichkeit der Poly(sulfid)e.<sup>[1]</sup>

Auch für die hier dargestellten ionischen Dendrimer-Verbindungen sollte der Einfluss der Anionen untersucht werden. Hierbei wurde nach einem Anion gesucht, welches eine stärkere ionische Bindung als das [TFSI]<sup>-</sup>-Anion zum Dendrimer aufweist. Die ionische Bindung sollte jedoch auch nicht zu stark ausgeprägt sein, da die Verbindungen sonst im elektrochemischen Prozess inaktiv sein könnten. Hexafluorophosphat und Dicyanamid sollten durch ihre Struktur eine stärkere ionische Bindung zu dem Dendrimer aufweisen. Für den Ionenaustausch wurde jeweils die Dendrimer-Verbindung **37** mit Iodid-Anion eingesetzt. Das Iodid-Anion wurde gegen ein [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>- oder [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion ausgetauscht. Die Strukturen der Verbindungen ist in Abbildung 101 dargestellt.



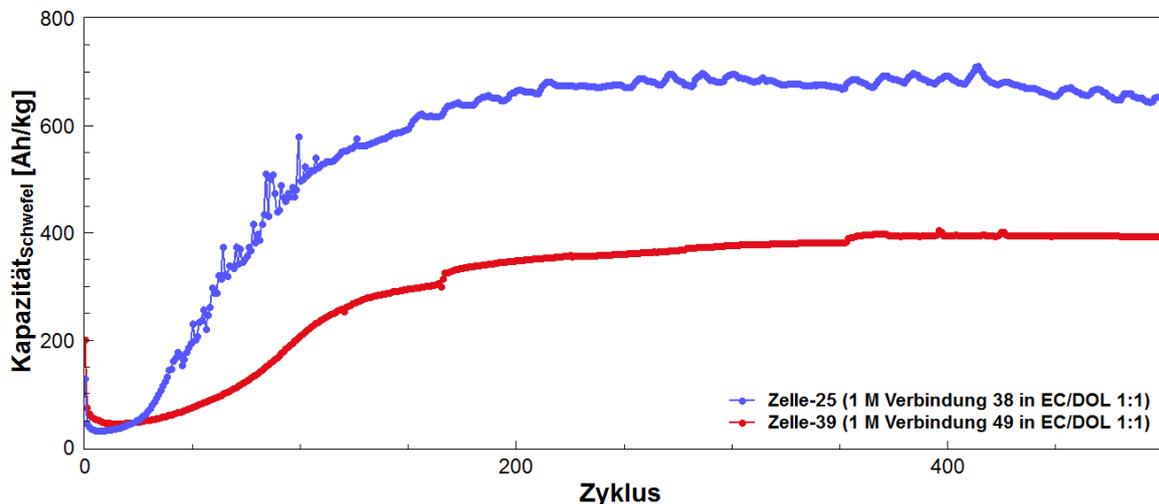
**Abbildung 101:** Struktur der Verbindung **49** mit [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anion und der Verbindung **50** mit [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion.

### 4.9.1 Polyionische Dendrimere mit [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anionen

Lösungsversuche der Verbindung **49** zeigten, dass die Löslichkeit der Verbindung durch den Ionenaustausch stark eingeschränkt wurde. Dies konnte auf eine stärkere ionische Bindung des [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anions zum dendritischen Kation erklärt werden. Es handelte sich bei der erhaltenen Verbindung auch nicht um eine ionische Flüssigkeit, sondern um einen nahezu farblosen Feststoff. Während die Dendrimer-Verbindungen mit [TFSI]<sup>-</sup>-Anion und Poly(ethylenglykol)-Seitenketten eine sehr gute Löslichkeit in nahezu allen verwendeten Elektrolyt-Lösemitteln zeigten, so zeigte im Gegensatz Verbindung **49** eine stark eingeschränkte Löslichkeit.

In Lösemitteln wie DME, DOL und Mischungen der Komponenten löste sich die Verbindung nicht, zeigte aber ein Quellverhalten. In dem Lösemittelgemisch EC/DOL (1:1) zeigte die Verbindung eine gute Löslichkeit. Die Verbindung 49 wurde mit einer Konzentration von  $c = 1 \text{ mol/L}$  in EC/DOL (1:1) gelöst. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 102 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.

Der Verlauf der Kapazität scheint vergleichbar mit dem der Zelle-25 (Abbildung 89). In den ersten 100 Zyklen baut die Entladekapazität auf. Bei einer Kapazität von rund 400 Ah/kg wurde eine verbesserte Zyklenbeständigkeit beobachtet. Interessant ist hierbei, dass bei dem Spannungs-Zeitverlauf keinerlei parasitäre Ladeströme oder Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Entladekapazität festgestellt wurden. Die Zyklenbeständigkeit lag bei über 300 Zyklen.



**Abbildung 102:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung 38 und Verbindung 49 in EC/DOL (1:1); 0.5 C; 3 - 1 V.

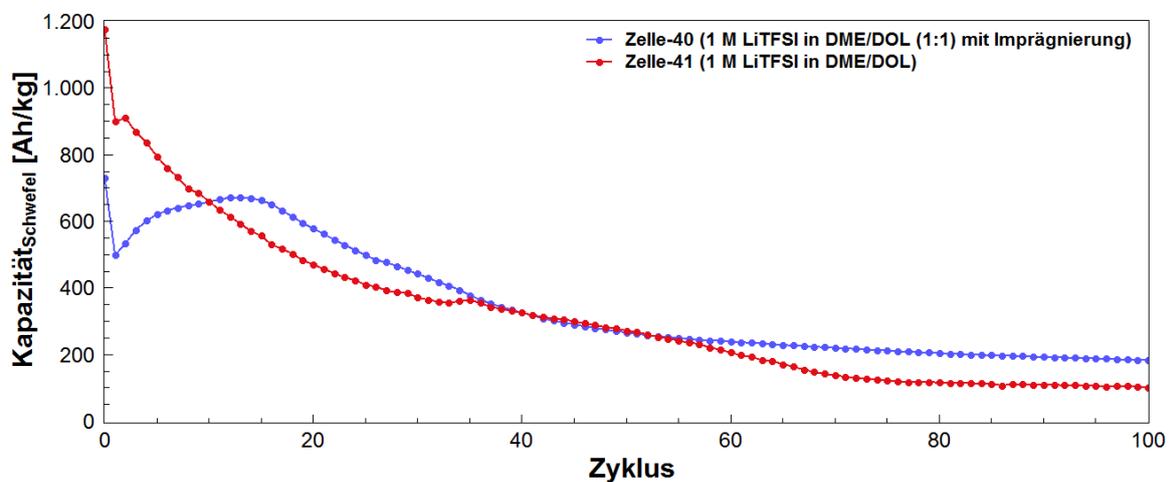
Die Dendrimer-Verbindung 49 mit  $[\text{PF}_6]^-$ -Anion zeigte somit ebenfalls Potential um in Lithium-Schwefel-Zellen als Elektrolyt eingesetzt zu werden. Durch einen Formierungsschritt bei 0.033 C könnten vermutlich auch bei diesen Verbindungen eine höhere Zyklenstabilität und Entladekapazitäten erreicht werden.

Eine weitere Möglichkeit Verbindung 49 einzusetzen wäre in der Verwendung als eine Art Gel-Elektrolyt. Wie beschrieben zeigte die Verbindung eine eingeschränkte Löslichkeit und in Lösemittel-Gemischen wie DME/DOL ein Quellverhalten. Als Additiv könnte die Verbindung freie Poly(sulfid)e reversibel abfangen und so einen „Poly(sulfid)-Shuttle“ unterbinden.

#### 4.9.2 Polyionische Dendrimere mit $[N(CN)_2]^-$ -Anionen

Lösungsversuche der Dendrimer-Verbindung **50** mit  $[N(CN)_2]^-$ -Anion zeigten ein noch stärker eingeschränktes Lösungsverhalten. Die Verbindung zeigte hierbei weder in DOL, DME, Mischungen aus DOL/DME, noch in Mischungen aus Carbonat-basierten und Ether-basierten Lösemitteln eine ausreichende Löslichkeit. Diese Eigenschaft wurde jedoch dazu genutzt, die Verbindung auf eine andere Weise in eine Lithium-Schwefel-Zelle sinnvoll zu integrieren. Da es sich bei Verbindung **50** um eine stark viskose Substanz handelte, welche keine Löslichkeit gegenüber kommerziell verwendeten Elektrolyt-Lösemitteln zeigte, sollte die Verbindung als Imprägnierung der Separatoren eingesetzt werden. Hierfür wurden *Freudenberg* Separatoren mit Verbindung **50** vollständig benetzt und in einer *Swagelok*-T-Zelle verbaut. Als kommerzieller Elektrolyt wurde hierbei 1 M LiTFSI in DME/DOL verwendet.

Der imprägnierte Separator sollte durch die polyionische Dendrimer-Struktur der Verbindung und den postulierten Ionentausch als Barriere für die Poly(sulfid)e dienen und somit dem „Shuttle-Effekt“ und den negativen Einfluss entgegenwirken. Die Kapazität und die Leistung der Zelle sollten somit verbessert und die Langlebigkeit erhöht werden. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0.5 C zwischen 3 und 1 V gezykelt. Abbildung 103 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen.



**Abbildung 103:** Zyklusbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 % CB Super C65 und 15 % PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M LiTFSI in DME/DOL (1:1) mit imprägnierten Separator (Verbindung **50**); 0.5 C; 3 - 1 V.

Die elektrochemischen Messergebnisse sind schwierig zu deuten, da es sich auch bei dem reinen 1 M LiTFSI-Elektrolyten in Verbindung mit SPAN-Kathoden um kein ideales Elektrolyt-System handelte. Dennoch war in den ersten 30 Zyklen eine Tendenz zu erkennen. Die Imprägnierung des Separators in Zelle-40 schien einen stabileren Verlauf der Entladekapazitäten zu ermöglichen.

Zwar wurde bei Zelle-41 eine höhere Initialkapazität erreicht, dennoch erschien der Verlauf über 100 Zyklen betrachtet, mit imprägniertem Separator stabiler zu sein. Erste Testversuche zeigten somit Potential diese Systeme auch als Imprägnierung für Separatoren einzusetzen. Im weiteren Vorgehen müssten unterschiedliche Lösemittel-Systeme wie EC/DOL (1:1) getestet werden.

Zusammenfassend zeigte ein Ionenaustausch gegen  $[\text{PF}_6]^-$ -Anionen ein mit den Dendrimer-Verbindungen mit  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion vergleichbares elektrochemischen Verhalten. Aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit wurde Verbindung **50** mit  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ -Anion als Imprägnierung der Separatoren eingesetzt und zeigte einen möglichen positiven Einfluss auf das elektrochemische Verhalten in ersten Test-Versuchen. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigten jedoch auch, dass es sich bei dem  $[\text{TFSI}]^-$ -Anion um die beste Wahl handelte, um eine hohe Zyklenstabilität, Belastbarkeit und Entladekapazität der Zelle zu erreichen.

#### **4.10 Zusammenfassung**

In Hinblick auf den Formierungsprozess können sehr wahrscheinlich durch weitere Optimierung der elektrochemischen Parameter noch höhere Entladekapazitäten und eine verbesserte Zyklenstabilität erreicht werden. Da es sich bei den hier verwendeten Materialien um polyionische Flüssigkeiten handelte, und schon ionische Flüssigkeiten die Eigenschaft einer geringeren Entflammbarkeit aufweisen, so wurde durch die Zugabe der polyionischen Verbindungen sowohl die Flüchtigkeit der Elektrolyten, wie auch die Entflammbarkeit herabgesetzt.

Die Basis für ein neuartiges Elektrolyt-System aus polyionischen dendritischen Verbindungen wurde mit dieser Arbeit gelegt. Es wurde gezeigt, dass die synthetisierten polyionischen Verbindungen erfolgreich in Lithium-Schwefel-Zellen entladen und geladen werden konnten. Durch geeignete Variation der Elektrolyt-Lösemittel konnte eine Zyklenstabilität von über 700 Zyklen erreicht werden und konstante Entladekapazitäten von 690 Ah/kg. Durch die Optimierung des Systems mittels Formierungsschritt konnte eine hohe Zyklenstabilität bei über 1200 Ah/kg für mehr als 200 Zyklen bei einer C-Rate von 0.25 C erreicht werden. Die Zellen konnten ebenfalls bis zu 2 C reversibel belastet werden. Der Formierungsprozess stellte somit den Schlüsselfaktor für eine hohe Entladekapazität und eine hohe Zyklenbeständigkeit dar. Im weiteren Vorgehen könnte dieser Formierungsprozess durch Variation der elektrochemischen Parameter weiter optimiert werden und somit noch höhere Entladekapazitäten und eine bessere Adressierbarkeit der aktiven Schwefel-Spezies ermöglichen.

Des Weiteren können neben den SPAN-Kathoden weitere Kathoden für dieses Elektrolyt-System getestet werden. Auch der Einfluss höherer Dendrimer-Generationen auf die Elektrochemie stellt einen interessanten Faktor dar. Hierfür wurden erste Alkylierungsreaktionen an der 2. Generation der Dendrimer-Verbindung 23 durchgeführt. NMR-spektroskopische Daten zeigten, dass eine Alkylierung zur quaternären Dendrimer-Verbindungen der 2. Generation und auch ein anschließender Ionenaustausch gegen das [TFSI]<sup>-</sup>-Anion realisiert werden konnten.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Analytik

**Elektrochemie:** Elektrochemische Messungen wie Kapazitätsmessungen und Zyklovoltammetrie wurden an einem Zellmesssystem *CTS LAB* der Firma *BaSyTec* durchgeführt. Impedanz-Spektroskopie wurde auf einem in das *BaSyTec integriertes Impedanzmodul Interface 1000* der Firma *Gamry* durchgeführt.

#### **Elementaranalyse (EA)**

CHN-Verbrennungsanalysen wurden von Frau B. Förtsch mit einem *Perkin Elmer Analyzer 240* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt.

**Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS):** GC-MS-Messungen wurden an einem *Agilent Technologies 7890A* mit einem *7693 Autosampler* und einer *5975C Quadropole MS-Einheit* durchgeführt.

#### **Infrarotspektroskopie (IR)**

IR-Spektren wurden an einem *ATR/FT-IR-Spektrometer IFS 128* der Firma *Bruker* aufgenommen und mit der Software *OPUS* (Version 7.2) ausgewertet.

#### **Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)**

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit einem *Avance III HD* NMR-Spektrometer der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben. Die Steuerung des Spektrometers und die Auswertung der Spektren wurden über eine *TopSpin* Software der Firma *Bruker* durchgeführt.

#### **Massenspektrometrie**

Massenspektren wurden an einem *Daltonics Microtof Q Massenspektrometer* der Firma *Bruker* am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart aufgenommen.

**Wärmeflusskalorimetrie (DSC):** Thermische Analysen wurden an einem *DSC 4000* Messgerät der Firma *Perkin Elmer*, über einen Temperaturbereich von  $-70\text{ °C}$  bis  $100\text{ °C}$ , durchgeführt. Die Messung wurde mit einer *Pyris* Software der Firma *Perkin Elmer* gesteuert und ausgewertet.

## 5.2 Chemikalien und Lösemittel

Für die Synthese wurden Chemikalien von ABCR, Sigma-Aldrich, TCI, Acros Organics und Alfa Aesar verwendet. Tris(2-aminoethyl)-amin (97 %) und LiTFSI (99 %) wurden von ABCR verwendet. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid ( $\geq 98$  %), Natriumiodid ( $\geq 99.5$ %), Iodmethan (99.5 %), DOL (99.8 %, trocken), DMC (99 %), DME (99.5 %, trocken), DEC (99 %), EC (99 %, trocken), Acetonitril (99.8%, trocken), 2-Methoxyethanol (99.8 %), 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol ( $\geq 99.0$  %), Triethyleneglykolmonomethylether (95 %) wurden von Sigma Aldrich verwendet. *N,N*-Dimethylformamid (99.8 %, trocken) wurde von Acros Organics verwendet. Formaldehyd-Lösung (37 Gew.-% in H<sub>2</sub>O, 10 Vol.-% als Stabilisator), Ameisensäure (100 %), Tetrahydrofuran, Thionylchlorid, Kaliumcarbonat, Natriumiodid, Silbernitrat, Diethylether, Aceton wurden im technischen Grad verwendet. Falls nicht anders vermerkt wurden die kommerziell erhältlichen Verbindungen ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für die elektrochemischen Messungen wurden ausschließlich hochreine Lösemittel und Verbindungen verwendet. LiTFSI wurde vor der Verwendung im Vakuum bei 120 °C für 24 h getrocknet.

## 5.3 Synthese der Zielverbindungen

Es wurde auf eine bekannte Synthese von Amin-Dendrimeren nach *R. Moors*<sup>[211]</sup> und *E. M. M. de Brabander van der Berg*<sup>[169]</sup> zurückgegriffen. Die verschiedenen Generationen wurden hierbei über eine Michael-Addition aufgebaut. Als Kernmolekül wurde Tris(2-aminoethyl)amin (**18**) gewählt (Abbildung 104). Anhand dieser Struktur sollte auch der Aufbau höherer Dendrimer-Generationen ermöglicht werden.

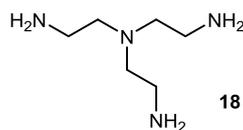


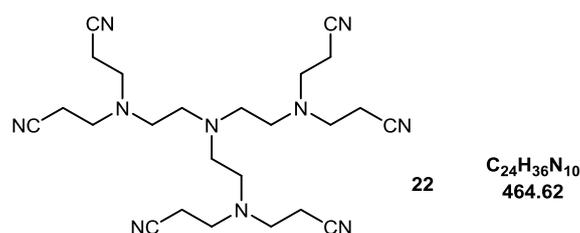
Abbildung 104: Struktur des Kernmoleküls Tris(2-aminoethyl)amin (**18**).

### 5.3.1 Synthese von Amin-Dendrimeren der 2. Generation

#### 2,2',2''-Tris(*N,N*-dipropannitril) triethylamin (**22**)

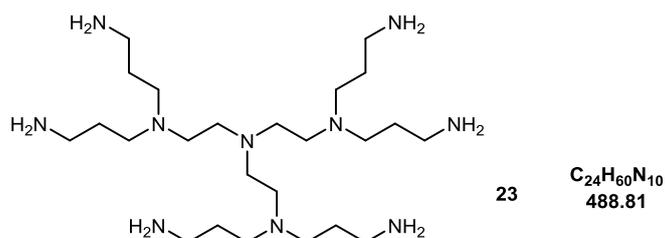
Die Synthese von Dendrimeren der 2. Generation wurde über eine Michael-Addition mittels Acrylnitril angelehnt an die Literatur nach *E. M. M. Brabander van den Berg*<sup>[169]</sup> und *C. Wörner*<sup>[203]</sup> realisiert. Hierbei wurde zunächst Tris(2-aminoethylamin) (**18**) (1 eq, 0.034 mol, 5.0 g) in demin. Wasser gelöst (40 mL). Nach Abkühlen der Lösung erfolgte die tropfenweise Zugabe von Acrylnitril (8 eq, 0.274 mol, 14.5 g). Die Mischung wurde für 14 h

bei 82 °C unter Rückfluss gerührt und weitere 16 h bei Raumtemperatur. Das überschüssige Acrylnitril wurde anschließend destillativ entfernt und die wässrige Phase mittels Abdekantieren abgetrennt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase nochmals mit demin. Wasser gewaschen und anschließend über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Nach Lagerung unter Kühlung für mehrere Stunden wurde ein nahezu farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde nochmals mit demin. Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 11.2 g (71%). Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[203, 211]</sup>



### 2,2',2''-Tris(*N,N*-dipropylamin) triethylamin (**23**)

Die Hydrierung orientierte sich an der Literatur nach C. Wörner.<sup>[203]</sup> Zunächst wurde NaOH (8.37 g) in einer Mischung aus Ethanol (142 mL) und demin. Wasser (7.5 mL) gelöst. Die Lösung, Raney-Nickel (3.6 g) und Verbindung **22** (1 eq., 0.010 mol, 4.77 g) wurden in einem Stahlreaktor der Firma Parr gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 10 - 24 h bei Raumtemperatur und 16 bar bei 250 bis 520 Upm mechanisch gerührt. Nach Erreichen eines konstant bleibenden Drucks wurde die Reaktion beendet, Raney-Nickel abfiltriert, die Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Über eine mit Celite befüllte Fritte (G 4) wurde die organische Phase filtriert und von Feststoffpartikeln befreit. Dieser Vorgang wurde nochmals wiederholt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde eine hochviskose, farblose Substanz erhalten. Ausbeute: 4.2 g (84 %).  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.69 (t, 12H,  $NH_2CH_2$ ), 2.48 (m, 24H,  $CH_2NCH_2CH_2N$ ), 1.56 (q, 12H,  $NCH_2CH_2CH_2NH_2$ ) ppm;  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 53.2, 52.4, 52.3, 40.5, 30.8 ppm. Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[203, 211]</sup>

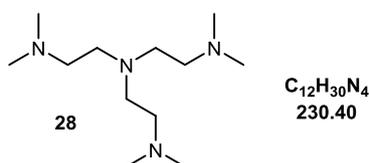


### 5.3.2 Synthese von Verbindung 28<sup>[218]</sup> über die Eschweiler-Clarke-Reaktion

Für die Synthese der polyionischen dendritischen Verbindungen der 1. Generation wurde zunächst das Kernmolekül (**18**) mittels Eschweiler-Clarke Reaktion in ein tertiäres Amin überführt.

#### ***N,N*-bis[2-(dimethylamino)ethyl]-*N,N*-dimethyl-1,2-ethandiamin (**28**)**

Die Synthese orientierte sich an *Döbbelin et al.*<sup>[216]</sup> und *Chen et al.*<sup>[217]</sup>. Zunächst wurde Tris-(2-aminoethyl)amin (**18**) (4.0 g, 0.027 mol) in demin. Wasser (10 mL) gelöst und Ameisensäure (100 %, 40.0 mL) in einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurde das gelöste Amin/Wassergemisch zur gekühlten Lösung vorsichtig zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe folgte die tropfenweise Zugabe einer Formaldehyd-Lösung (37 % in Wasser, mit 10 Vol.-% MeOH als Stabilisator, 49.4 mL) woraufhin eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, um die Umsetzung zu vervollständigen. Die Reaktionslösung wurde nochmals bei 94 °C für 38 - 40 h unter Rückfluss gerührt. Aufgearbeitet wurde die Reaktion, indem zunächst die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum entfernt wurden. Mit einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung wurde der Rückstand anschließend unter Kühlen auf pH > 10 eingestellt. Die wässrige Phase wurde 4x mit Chloroform extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten. Aufgereinigt wurde das Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation (120 - 127 °C, 0.022 mbar). Erhalten wurde eine nahezu farblose, klare Flüssigkeit, welche unter Kühlen und unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre gelagert wurde. Ausbeute: 5.9 g (95 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.55 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.33 (m, 6H, m, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.15 (s, 18 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.3, 52.8, 45.6 ppm; IR: ν = 2967, 2940, 2855, 2813, 2761, 1458, 1364, 1335, 1263, 1153, 1122, 1097, 1030 cm<sup>-1</sup>; GC-MS: *m/z* berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>: 230.4; gefunden: 231.3 (M+H)<sup>+</sup>.

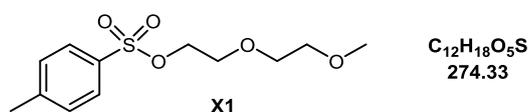


### 5.3.3 Synthese der Alkylierungsreagenzien

#### **2-(2-Methoxyethoxy)ethyl-*p*-toluolsulfonat (**X1**)**

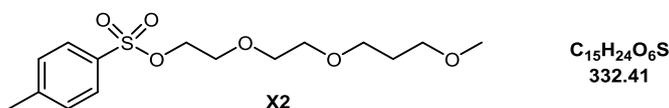
Die Synthese wurde nach *Sun et al.*<sup>[220]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde zunächst 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (1 eq, 25 g, 0.21 mol) in Tetrahydrofuran gelöst.

Die Lösung wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und wässrige NaOH-Lösung (6 M, 65 mL) zugegeben und für einige Minuten gerührt. Toluolsulfonsäurechlorid (0.9 eq, 36.0 g, 0.190 mol) wurde ebenfalls in Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise zu obiger Lösung zugegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Diethylether (500 mL) und demin. Wasser wurden hinzugefügt. Die organische Phase wurde zunächst 2x mit wässriger NaOH-Lösung (1 M) und anschließend 1x mit demin. Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde eine klare, farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 44.5 g (92 %). Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie und der Massenspektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[220]</sup>



### 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl-*p*-toluolsulfonat (X2)

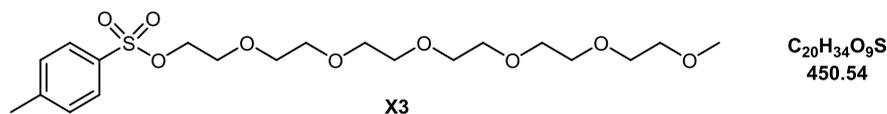
Die Synthese wurde nach *Döbbelin et al.*<sup>[216]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde zunächst K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4 eq, 62.2 g, 0.450 mol), *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (1eq, 21.38 g, 0.122 mol) und 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethanol (1.2 eq, 22.17 g, 0.135 mol) in einen Mörser gegeben und für 15 min gemörsert. Anschließend wurde die Mischung für weitere 5 h bei Raumtemperatur gelagert, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach Zugabe von Diethylether und demin. Wasser wurde die organische Phase 3x mit gesättigter, wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde eine leicht viskose, farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 74 g (60 %). Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie und der Massenspektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[216]</sup>



### 2-(2-(2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl-*p*-toluolsulfonat (X3)

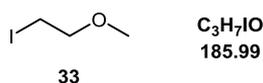
Die Synthese wurde nach *Sun et al.*<sup>[220]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde Hexaethylenglykolmonomethylether (4.8 g, 0.0162 mol) in Tetrahydrofuran (12 mL) gelöst und die Mischung in einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurde wässrige NaOH-Lösung (6 M, 12 mL) zugetröpft und für einige Minuten gerührt. Toluolsulfonylchlorid (2.93 g, 0.0154 mol) wurde in Tetrahydrofuran gelöst (13 mL) und ebenfalls zu der Reaktionslösung zugetropft und für 1 - 2 h unter Kühlung und für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Zugabe von Diethylether (100 mL) wurde die organische Phase 2x mit wässriger NaOH-Lösung (1 M) und 2x mit demin. Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde eine nahezu farblose viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 5.4 g (74 %). Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[220]</sup>



### 2-Methoxyethyljodid (33)

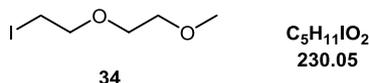
Die Synthese wurde nach *J. Beerlink*<sup>[221]</sup> durchgeführt. Hierfür wurde Methoxyethylchlorid (1 eq, 17.7 g, 0.22 mol) in Aceton (200 mL) gelöst. Anschließend wurde Natriumiodid (2.14 eq, 67 g, 0.47 mol) unter Lichtausschluss zugegeben und für 16 h unter Rückfluss gerührt. Das während der Reaktion ausgefallene Natriumchlorid wurde mittels Filtration abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von Diethylether (200 mL) wurde die Lösung nochmals filtriert, um das erneut ausgefallene Natriumchlorid zu entfernen. Die organische Phase wurde anschließend 3x mit demin. Wasser, 3x mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung und mit wässriger Natriumsulfat-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nachdem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 25.4 g (60 %). Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[221]</sup>



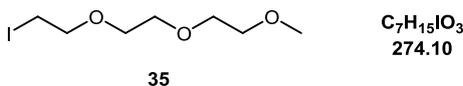
Die nachfolgenden Substitutionsreaktionen wurden nach *Döbbelin et al.*<sup>[216]</sup> und *Prugh et al.*<sup>[222]</sup> durchgeführt. Das allgemeine Vorgehen kann wie folgt beschrieben werden. Die jeweiligen *p*-Toluolsulfonat-Verbindungen (1 eq.) wurden in Aceton gelöst. Natriumiodid (1.2 eq.) wurde unter Lichtausschluss hinzugefügt und für 24 h gerührt. Das gebildete Natriumsulfonat wurde über Filtration und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde Diethylether und demin. Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde 2x mit demin. Wasser und 1x mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Daraufhin wurde die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Verbindungen wurden, falls notwendig, über Destillation aufgereinigt.

**2-(2-Methoxyethoxy)ethyliodid (34)**

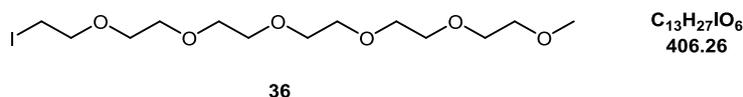
Durchgeführt wurde die Reaktion mit Verbindung **X1** (1 eq, 30.5 g, 0.11 mol) und Natriumiodid (1.2 eq, 20.0 g, 0.134 mol) in Aceton (290 mL). Erhalten wurde eine leicht gelbliche Flüssigkeit. Ausbeute: 17.2 g (68 %). Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[216, 222]</sup>

**2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyliodid (35)**

Durchgeführt wurde die Reaktion mit Verbindung **X2** (1 eq, 22.75 g, 0.071 mol) und Natriumiodid (1.2 eq, 12.85 g, 0.086 mol) in Aceton (200 mL). Erhalten wurde eine leicht gelbliche Flüssigkeit. Ausbeute: 9.7 g (50 %):  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 3.62 (t, 2H,  $OCH_2CH_2I$ ), 3.55-3.50 (m, 6H,  $OCH_2CH_2O$ ), 3.43-3.40 (m, 2H,  $OCH_2CH_2O$ ), 3.24 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.12 (t, 2H,  $CH_2I$ ) ppm. Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[216, 222]</sup>

**2-(2-(2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyliodid (36)**

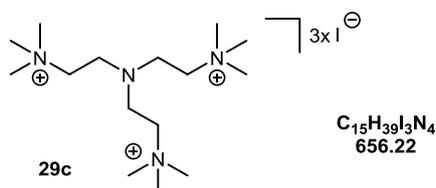
Durchgeführt wurde die Reaktion mit Verbindung **X3** (1 eq, 0.011 mol, 4.9 g) und Kaliumiodid (2 eq., 0.022 mol, 3.61 g) in Aceton (250 mL). Erhalten wurde eine nahezu farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 4.0 g (90 %). Die erhaltenen Daten der NMR-Spektroskopie stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[223]</sup>

**5.3.4 Synthese der polyionischen dendritischen Verbindungen**

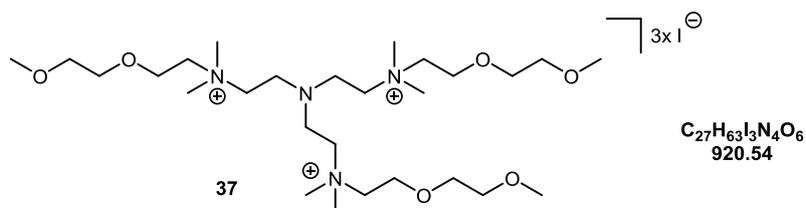
Die unter 5.3.3 synthetisierten Alkylierungsreagenzien und Methyljodid wurden im Folgenden für die Quaternisierung des Kernmoleküls (**28**) eingesetzt. Die polyionischen dendritischen Verbindungen mit Iodid-Anion wurden in Dimethylformamid umgesetzt. Die Alkylierungsreagenzien wurden im Überschuss (6 eq) eingesetzt. Gearbeitet wurde unter Lichtausschluss und unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre.

**2,2',2''-Tris[(*N,N,N*-trimethylethan)ammonium] triethylamin triiodid (29c)**

Verbindung **28** (1 eq, 2.5 g, 0.011 mol) wurde in trockenem Dimethylformamid (72 mL) gelöst. Methyljodid (6 eq, 9.37 g, 0.066 mol) wurde anschließend tropfenweise unter Lichtausschluss zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 h bei 75 °C und anschließend für 48 h bei 65 °C gerührt. Der gebildete weiße Feststoff wurde mittels Dekantieren isoliert und mehrfach mit kaltem Diethylether gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes im Vakuum wurde ein nahezu farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 6.5 g (91 %): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 3.66 (m, 6H, CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.45 (s, 27 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N), 3.09 (m, 6H, CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 98.9 (CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 90.6 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N), 83.9 (CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) ppm; HRMS (ESI) (neg. mode): *m/z* berechnet für I<sup>-</sup>: 126.91, gefunden: 126.90 (M<sup>-</sup>).

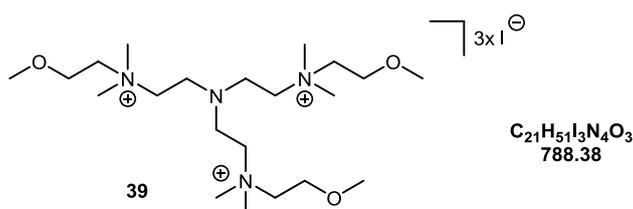
**2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin triiodid (37)**

Verbindung **28** (1 eq, 1.25 g, 5.43 mmol) wurde in Dimethylformamid (50 mL) gelöst und Verbindung **34** (6 eq, 7.49 g, 32.6 mmol), ebenfalls gelöst in Dimethylformamid (10 mL), zu der Reaktionslösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, wobei eine zähflüssige, orangene Substanz erhalten wurde. Die erhaltene Substanz wurde anschließend zunächst mit kaltem Diethylether gewaschen und der Rückstand getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Nach Abdekantieren der Lösemittelphase und Trocknen im Vakuum, wurde ein gelblicher Feststoff erhalten. Dieser wurde anschließend zunächst 3x mit Diethylether und zuletzt 2x mit einer Diethylether/Aceton-Mischung (5:1) gewaschen. Erhalten wurde ein nahezu farbloser Feststoff. Ausbeute: 4.53 g (92 %): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 4.11 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.97 (m, 12H, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.69 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.53 (m, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.48 (s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.40 (m, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), ), 3.33 (s, 9H, OCH<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ = 72.0, 70.7, 65.2, 64.6, 62.9, 59.1, 52.8, 47.9 ppm; HRMS (ESI) (neg. mode): *m/z* berechnet für I<sup>-</sup>: 126.9, gefunden: 126.9 (M<sup>-</sup>).



### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-methoxyethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin triiodid (39)

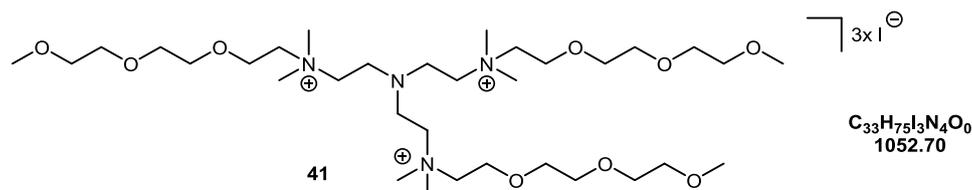
Verbindung **28** (1 eq, 1.5 g, 6.51 mmol) wurde in Dimethylformamid (50 mL) gelöst und unter Lichtausschluss Verbindung **33** (6 eq, 7.27 g, 0.039 mol), ebenfalls gelöst in trockenem Dimethylformamid (10 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde noch für 2 h bei 35 - 40 °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether überschichtet. Nach Abdekantieren der Lösemittelphase und Trocknen im Vakuum wurde ein Feststoff erhalten. Dieser wurde anschließend zunächst 3x mit Diethylether und zuletzt 2x mit Diethylether/Aceton (2:1) gewaschen. Erhalten wurde ein nahezu farbloser Feststoff. Ausbeute: 5.02 g (98 %):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 3.81 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.62 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.55 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.33 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.16 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.99 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 65.3, 63.1, 60.7, 58.3, 51.1, 46.0 ppm; Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{I}_3\text{N}_4\text{O}_3$ : C, 31.99; H, 6.52; N, 7.11. Gefunden: C, 31.82; H, 6.49; N, 7.11; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{I}^-$ : 126.91, gefunden: 126.90 ( $\text{M}^-$ ).



### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin triiodid (41)

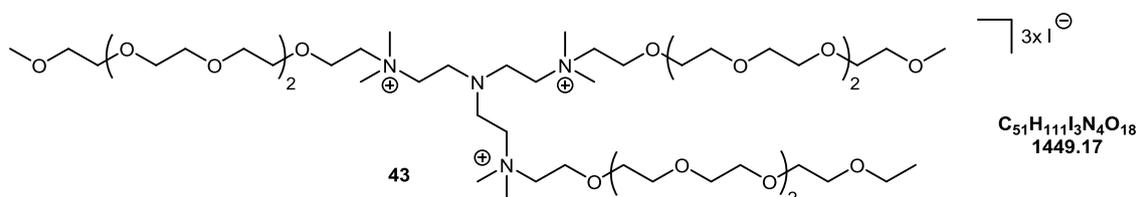
Verbindung **28** (1 eq, 1.5 g, 6.51 mmol) wurde in Dimethylformamid (50 mL) gelöst und Verbindung **35** (6 eq, 10.7 g, 39.1 mmol), ebenfalls gelöst in Dimethylformamid (15 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt, um die Alkylierung zu vervollständigen. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde nochmals in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet. Nach Abdekantieren der Lösemittelphase wurde der Rückstand noch 3x mit Diethylether gewaschen.

Nach Trocknen im Vakuum wurde eine leicht orangene, viskose Substanz erhalten. Ausbeute: 6.5 g (95 %):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 4.10$  (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.96 (m, 12H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.68 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.58 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.48 (m, 24H,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.37 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), ), 3.32 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = 72.3$ , 70.9, 70.7, 70.6, 65.3, 64.8, 63.1, 59.2, 52.9, 48.2 ppm; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{I}^-$ : 126.9, gefunden: 126.9 (M).



### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethylammonium] triethylamin triiodid (43)

Verbindung **28** (1 eq., 0.868 mmol, 0.2 g) wurde in Dimethylformamid (3 mL) gelöst und Verbindung **36** (6 eq., 0.005 mol, 2.11 g), ebenfalls gelöst in Dimethylformamid (2 mL) zugetropft. Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss zunächst für 3 Tage bei Raumtemperatur und für 2 Tage bei 45 - 55 °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde noch 2x in Dichlormethan gelöst und mit Diethylether überschichtet. Nach Abdekantieren der Lösemittelphase wurde noch 3x mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde eine gelbliche, hochviskose Substanz erhalten. Das Produkt wurde anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Ausbeute: 1.26 g (100 %):  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta = 3.90$  (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.57 (m, 66H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3.43 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.24 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.16 (s, 18H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.00 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta = 71.3$ , 69.8, 69.7, 69.6, 69.6, 69.4, 63.8, 63.1, 61.0, 58.1, 51.1, 45.9 ppm; HRMS (ESI):  $m/z$  berechnet für  $\text{I}^-$ : 126.9, gefunden: 126.9 (M).

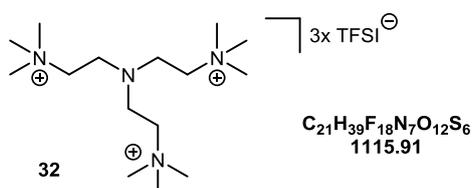


### 5.3.5 Ionenaustausch-Reaktion zu polyionischen Dendrimeren mit [TFSI]<sup>-</sup>-Anion

Die Ionenaustausch-Reaktionen orientierten sich an der Literatur nach *Döbbelin et al.*<sup>[216]</sup> und *Li et al.*<sup>[219]</sup> Das allgemeine Vorgehen wird im Folgenden beschrieben. Hierfür wurden die jeweiligen polyionischen dendritischen Verbindungen mit Iodid-Anion in demin. Wasser gelöst und mittels Aktivkohle über Nacht entfärbt. Die Aktivkohle wurde anschließend über Filtration abgetrennt. Anschließend wurde LiTFSI (6 - 12 Äquivalente) in demin. Wasser gelöst und zu den gelösten polyionischen dendritischen Verbindungen mit Iodid-Anion zugetropft. Die Reaktionen wurden für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltenen Produkte wurden als farbloser Feststoff oder als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. Nach Abdekantieren wurden die Produkte mehrfach mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Die wässrige Phase wurde mittels Silbernitrat-Lösung getestet bis kein Hinweis mehr auf Iodid in der Verbindung ersichtlich wurde. Die polyionischen dendritischen Verbindungen wurden im Vakuum getrocknet, anschließend in trockenem Acetonitril gelöst und für 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) getrocknet. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die polyionischen Flüssigkeiten bei erhöhter Temperatur von 45 - 65 °C im Ultrahochvakuum (10<sup>-6</sup> mbar) getrocknet.

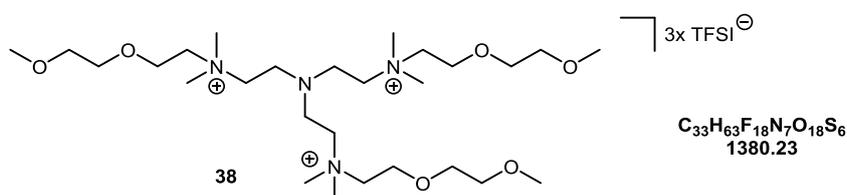
#### 2,2',2''-Tris[(*N,N,N*-trimethylethan)ammonium] triethylamin tribis(trifluoromethyl) sulfonylimid (32)

Verbindung **29c** (1 eq., 4.42 mmol, 2.9 g) wurde in demin. Wasser (50 mL) gelöst und anschließend LiTFSI (8 eq, 35.4 mmol, 10.2 g), ebenfalls gelöst in demin. Wasser, zugetropft. Die Reaktionslösung wurde noch für 1 h gerührt, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Der Rückstand wurde mehrfach mit demin. Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum und mittels Gefriertrocknung getrocknet. Erhalten wurde ein nahezu farbloser Feststoff. Ausbeute: 4.6 g (94 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 3.30 (m, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.08 (s, 27 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N), 2.93 (m, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 125.7, 122.5, 119.3, 116.1, 63.5 (CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 54.6 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N), 47.9 (CH<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) ppm; <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = - 80.14 ppm; Elementaranalyse berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>F<sub>18</sub>N<sub>7</sub>O<sub>12</sub>S<sub>6</sub>: C, 22.60; H, 3.52; N, 8.79; S, 17.24. Gefunden: C, 22.57; H, 3.55; N, 8.95; S, 17.04; HRMS (ESI) (neg. mode): *m/z* berechnet für C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>: 279.9, gefunden: 279.9 (M<sup>-</sup>); *T<sub>m</sub>* = ~ 190 °C.



### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin tribis-(trifluoromethyl)sulfonylimid (38)

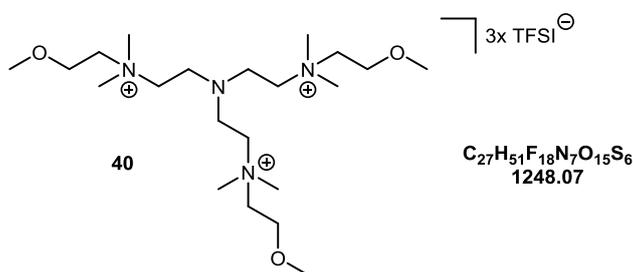
Verbindung **37** (1 eq, 4.35 mmol, 4.0 g) wurde in demin. Wasser (40 mL) gelöst und für 12 h über Aktivkohle gerührt. Anschließend wurde die Aktivkohle abfiltriert und LiTFSI (12 eq, 52.1 mmol, 14.97 g), gelöst in demin. Wasser (10 mL) zugetropft. Zunächst trübte sich die Reaktionslösung, wobei das Produkt als farblose viskose Flüssigkeit ausfiel. Die Reaktionslösung wurde noch für 1 h weitergerührt um die Reaktion zu vervollständigen. Das Produkt wurde noch weitere 5 - 10x mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Die isolierte Flüssigkeit wurde im Vakuum vorgetrocknet und mittels Acetonitril aus den Zentrifugentubes isoliert. Die organische Phase wurde nochmals über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Substanz wurde in eine Argon-Schutzgasbox überführt, mit trockenem Acetonitril versetzt und für 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Nach Filtern wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Verbindung für weitere 2 Tage an der Ultrahochvakuumpumpe, unter leichtem Erwärmen auf 50 °C getrocknet. Erhalten wurde eine nahezu farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 5.68 g (95 %). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 3.88 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.63 (m, 6H, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.52 (m, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.47 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.37 (m, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.31 (s, 9H, CH<sub>3</sub>O), 3.09 (s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.94 (m, 6H, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = 125.7, 122.5, 119.3, 116.1, 72.1, 70.9, 65.1, 65.0, 62.9, 58.8, 52.9, 47.6 ppm; <sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ = - 80.07 ppm; Elementaranalyse berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>63</sub>F<sub>18</sub>N<sub>7</sub>O<sub>18</sub>S<sub>6</sub>: C, 28.72; H, 4.60; N, 7.10. Gefunden: C, 28.74; H, 4.55; N, 7.06; IR: ν = 2887, 1476, 1346, 1325, 1178, 1131, 1060 cm<sup>-1</sup> HRMS (ESI) (neg. mode): *m/z* berechnet für C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>: 279.9, gefunden: 279.89 (M<sup>-</sup>); DSC: *T<sub>m</sub>* = - 44 °C.



### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-methoxyethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin tribis(trifluoromethyl)sulfonylimid (40)

Verbindung **39** (1 eq., 5.77 mmol, 4.55 g) wurde in demin. Wasser (50 mL) gelöst und für mindestens 12 h über Aktivkohle gerührt. Nach Abfiltrieren der Aktivkohle wurde LiTFSI (6 eq., 3.28 g, 0.011 mol), gelöst in demin. Wasser (20 mL) zugetropft. Hierbei fällt das Produkt als farblose, viskose Flüssigkeit aus.

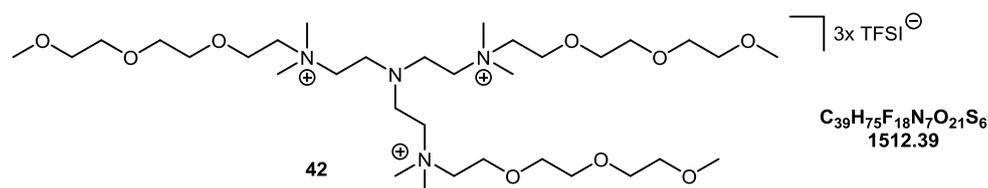
Die Reaktionslösung wurde noch für 1 h gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Das Produkt wurde noch weitere 5 - 10x mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Anschließend wurde die viskose Flüssigkeit im Vakuum vorgetrocknet und mittels Acetonitril aus den Zentrifugentubes isoliert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Substanz wurde in eine Argon-Schutzgasbox überführt, mit trockenem Acetonitril versetzt und für 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Nach Filtrieren wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Verbindung für 2 Tage am Ultrahochvakuum unter leichtem Erwärmen auf 50 °C getrocknet. Erhalten wurde nicht wie erwartet eine viskose Flüssigkeit, sondern ein farbloser Feststoff. Ausbeute: 6.92 g (96 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 3.78 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.46 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.34 (m, 15H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.08 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.91 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 125.7, 122.5, 119.3, 116.1, 66.6, 65.0, 62.7, 59.3, 52.9, 47.6;  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = - 80.04 ppm; Elementaranalyse für  $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{F}_{18}\text{N}_7\text{O}_{15}\text{S}_6$ : C, 25.98; H, 4.12; N, 7.86; Gefunden: C, 26.14; H, 4.17; N, 7.99; IR:  $\nu$  = 2944, 1482, 1342, 1328, 1181, 1136, 1102, 1049  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ : 279.9, gefunden: 279.89 (M<sup>-</sup>); DSC:  $T_m$  = ~ 12 °C.



**2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl)ammonium] triethylamin tribis-(trifluoromethyl)sulfonylimid (42)**

Verbindung **41** (1 eq, 6.51 mmol, 6.85 g) wurde in demin. Wasser (40 mL) gelöst und über Aktivkohle für mindestens 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren der Aktivkohle wurde LiTFSI (12 eq, 78.1 mmol, 22.43 g), gelöst in demin. Wasser (10 mL) zugegeben. Hierbei fiel das Produkt als farblose, viskose Flüssigkeit aus. Die Reaktionslösung wurde noch für 1 h gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Das Produkt wurde isoliert und noch weitere 5 - 10x mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Anschließend wurde die isolierte Flüssigkeit im Vakuum vorgetrocknet und mittels Acetonitril aus den Zentrifugentubes isoliert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Substanz wurde in eine Argon-Schutzgasbox überführt, mit trockenem Acetonitril versetzt und für 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert.

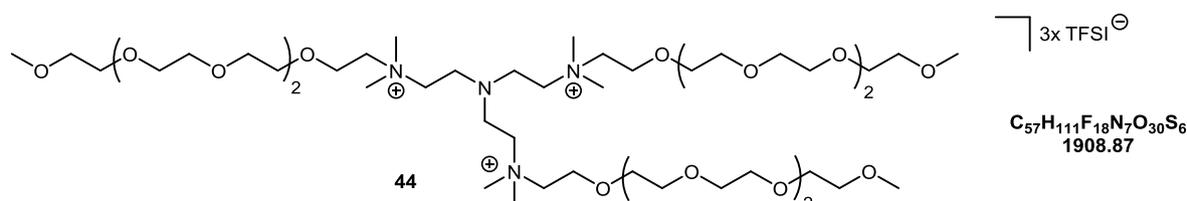
Nach Filtrieren wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Verbindung für 2 Tage an der Ultrahochvakuumpumpe unter Erwärmen auf 50 °C getrocknet. Erhalten wurde eine farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 8.24 g (82 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 3.89 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.61 (m, 18H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.48 (m, 12H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.37 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.30 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.10 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.94 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 125.7, 122.5, 119.3, 116.1, 72.5, 70.9, 70.7, 70.5, 65.1, 64.9, 63.0, 58.8, 52.9, 47.6 ppm;  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = - 80.06 ppm; Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{75}\text{F}_{18}\text{N}_7\text{O}_{21}\text{S}_6$ : C, 30.97; H, 5.00; N, 6.48. Gefunden: C, 30.62; H, 5.07; N, 6.46; IR:  $\nu$  = 2882, 1474, 1347, 1327, 1179, 1130, 1050  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ : 279.9, gefunden: 279.89 ( $\text{M}^-$ ); DSC:  $T_m$  = - 44 °C.



### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethylammonium] triethylamin tribis-(trifluoromethyl)sulfonylimid (**44**)

Verbindung **43** (1 eq, 0.870 mol, 1.5 g) wurde hierfür zunächst in demin. Wasser (40 mL) gelöst und für mindestens 12 h über Aktivkohle gerührt. Nach Abfiltrieren der Aktivkohle wurde das Lösemittel im Vakuum eingeengt, um einen zu hohen Produktverlust bei der Umsetzung zu vermeiden. Anschließend wurde LiTFSI (6 eq, 0.005 mol, 1.5 g) in einer geringen Menge demin. Wasser gelöst und zu der Reaktionslösung zu getropft. Anschließend wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fiel während der Reaktion als farblose, viskose Flüssigkeit aus. Nach Zentrifugieren und Abdekantieren wurde der Rückstand nochmals mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert und anschließend das Wasser im Vakuum entfernt. Der getrocknete Rückstand wurde noch 5 - 10x mit Diethylether gewaschen und zentrifugiert, um überschüssiges LiTFSI und gebildetes Lithiumiodid zu entfernen. Anschließend wurde noch 2x mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Nach Abdekantieren der wässrigen Phase wurde die viskose Flüssigkeit zunächst im Vakuum vorgetrocknet und mittels Acetonitril aus den Zentrifugentubes isoliert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt.

Die isolierte Substanz wurde anschließend in eine Argon-Schutzgasbox überführt, in trockenem Acetonitril gelöst und für mindesten 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert, um restliche Wasserbestandteile zu entfernen. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und die Substanz für 2 Tage unter leichtem Erwärmen auf 45 °C im Ultrahochvakuum getrocknet. Erhalten wurde eine farblose, klare viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 1.1 g (66 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 3.91 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.60 (m, 56H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.47 (m, 12H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.37 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.30 (s, 9H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.10 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.94 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 125.6, 122.4, 119.3, 116.1, 72.5, 71.1, 71.0, 70.9, 70.9, 70.5, 65.0, 64.8, 62.9, 58.8, 53.0, 47.5 ppm;  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = - 80.08 ppm; Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{57}\text{H}_{111}\text{F}_{18}\text{N}_7\text{O}_{30}\text{S}_6$ : C, 35.87; H, 5.86; N, 5.14. Gefunden: C, 35.72; H, 5.63; N, 5.39; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ : 279.9, gefunden: 279.89 ( $M^-$ ); DSC:  $T_m$  = - 45 °C.

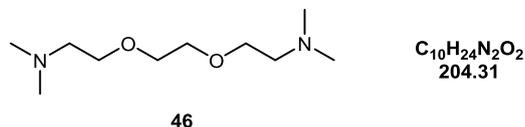


### 5.3.6 Synthese einer linearen polylionischen Flüssigkeit (47)

#### 2,2'-[1,2-ethandiylbis(oxy)]bis[*N,N*-dimethylethanamin] (46)

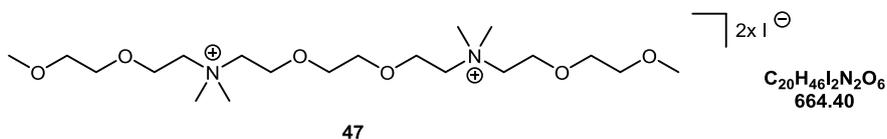
Ameisensäure (100 %) wurde in einem Rundkolben vorgelegt und in einem Eisbad gekühlt. Verbindung **45** (1 eq, 0.027 mol, 4.0 g) wurde in demin. Wasser (10 mL) gelöst und zu der gekühlten Ameisensäure unter Rühren portionsweise zugetropft. Anschließend wurde über einen Tropftrichter Formaldehyd-Lösung (37 % in Wasser, mit 10 Vol.-% MeOH als Stabilisator, 48.7 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde noch für eine weitere Stunde gerührt, um die Umsetzung zu vervollständigen. Es wurde für 20 h bei 85 °C und anschließend noch für weitere 12 h bei 92 °C unter Rückfluss gerührt. Die leichtflüchtigen Komponenten wurden unter leichtem Erwärmen im Ölbad im Vakuum entfernt. Unter Kühlen der Lösung im Wasser/Eisbad wurde zu der Reaktions-Lösung gesättigte, wässrige NaOH-Lösung portionsweise zugegeben bis ein pH-Wert >10 erreicht wurde. Die Lösung wurde 4x mit Chloroform extrahiert und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Aufgereinigt wurde die so erhaltene Substanz mittels Kugelrohrdestillation (110 - 120°C, 0.13 mbar). Erhalten wurde eine farblose, klare Flüssigkeit. Ausbeute: 4.5 g (82 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.46 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.41 (t, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.34 (t, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.10 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm;

$^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70.2, 69.2, 58.6, 45.6$  ppm; IR:  $\nu = 2967, 2940, 2855, 2813, 2761, 1458, 1364, 1335, 1263, 1153, 1122, 1097, 1030$   $\text{cm}^{-1}$ ; GC-MS:  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ : 204.3; gefunden: 205.3 ( $\text{M}+\text{H}$ ) $^+$ . Die erhaltenen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[242]</sup>



### 3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl-bis[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium diiodid (47)

Verbindung **46** (1 eq, 0.0012 mol, 0.25 g) wurde in trockenem Dimethylformamid (2 - 3 mL) gelöst und Verbindung **34** (4 eq, 0.0049 mol, 1.13 g), ebenfalls gelöst in Dimethylformamid (2 - 3 mL), unter Lichtausschluss zugetropft. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt. Anschließend wurde für 24 h bei 35 °C gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Nach Zugabe von kaltem Diethylether und mehrfachem Waschen mit kaltem Diethylether wurde durch Entfernen des Lösemittels im Vakuum zunächst eine gelbliche Substanz erhalten. Aufgereinigt wurde durch Lösen der Substanz in wenig Dichlormethan und Überschichten mit kaltem Diethylether. Nach Abdekantieren der Lösemittelphase und nochmaligen wiederholen der Aufreinigung wurde eine leicht gelbliche viskose Substanz erhalten. Ausbeute: 0.75 g (93 %).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 3.84$  (s, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.59, 3.47 (2x m, 20H,  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.26 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.12 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 71.0, 69.3, 69.2, 63.9, 63.3, 58.1, 51.5$  ppm; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{I}^-$ : 126.9, gefunden: 126.9 (M).

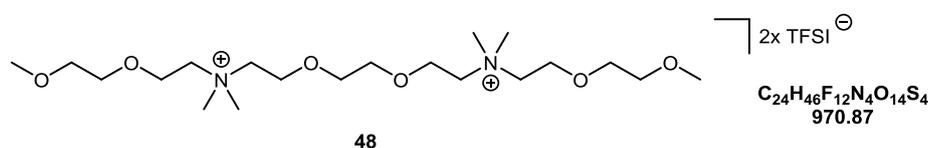


#### 5.3.7 Ionenaustausch der linearen polyionischen Flüssigkeit

### 3,6-Dioxaoctan-1,8-diyl-bis[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium dibis-(trifluoromethyl)sulfonylimid (48)

Verbindung **47** (1 eq, 1.07 mmol, 0.71 g) wurde in demin. Wasser (20 mL) gelöst und für 16 h über Aktivkohle gerührt. Nach Abfiltrieren der Aktivkohle wurde LiTFSI (4 eq, 4.28 mmol, 1.23 g), gelöst in demin. Wasser (10 mL) unter Rühren zu der Reaktionslösung

zugetropft. Bei der Zugabe wurde zunächst eine Trübung der Lösung festgestellt. Anschließend wurde noch für 4 h Stunden gerührt. Nach Zentrifugieren und Abdekantieren wurde der Rückstand 1x mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert und anschließend das Wasser im Vakuum entfernt. Der getrocknete Rückstand wurde noch 5 - 10x mit Diethylether gewaschen und zentrifugiert, um überschüssiges LiTFSI und gebildetes Lithiumiodid zu entfernen. Anschließend wurde noch 2x mit demin. Wasser gewaschen und zentrifugiert. Nach Abdekantieren des Lösemittels wurde die viskose Flüssigkeit zunächst im Vakuum vorgetrocknet, in eine Argon-Schutzgasbox überführt, in trockenem Acetonitril gelöst und für 2 Tage über Molekularsieb (3 Å) gelagert. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und die Substanz für 2 Tage unter leichtem Erwärmen im Ultrahochvakuum getrocknet. Erhalten wurde eine farblose, viskose Flüssigkeit. Ausbeute: 0.8 g (71 %)  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.85$  (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.61 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.51 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ ), 3.31 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.10 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 125.6$ , 122.5, 119.3, 116.1, 72.2, 70.9, 70.7, 65.5, 65.2, 58.9, 53.3 ppm;  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -80.12$  ppm; Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$ : C, 29.69; H, 4.78; N, 5.77. Gefunden: C, 29.51; H, 5.03; N, 5.89; IR:  $\nu = 2942$ , 2863, 2818, 2768, 1456, 1351, 1268, 1117, 1040  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ : 279.9, gefunden: 279.89 (M). DSC:  $T_m = -60.5^\circ\text{C}$ .



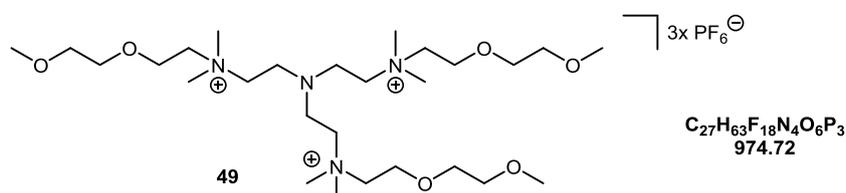
### 5.3.8 Ionenaustausch-Reaktion zu polyionischen Dendrimern der 1. Generation mit variierenden Anionen

Um den Einfluss auf die Elektrochemie unterschiedlicher Anionen in der Dendrimer-Struktur zu untersuchen, wurden die polyionischen dendritischen Verbindungen mit unterschiedlichen Anionen synthetisiert. Die Synthese wurde über einen Ionenaustausch des Iodid-Anions der polyionischen dendritischen Verbindung **37** durchgeführt. Vollständig charakterisiert wurden hierbei nur die Verbindung **49** und **50**, da diese als Verbindungen mit hoher Reinheit und großen Ausbeuten synthetisiert werden konnten und in elektrochemischen Messungen verwendet wurden. Für die Verbindungen **54** bis **56** wurde jeweils nur ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (gegebenenfalls auch ein  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum) gemessen und eine ESI-MS Analyse durchgeführt um den jeweiligen Ionenaustausch zu bestätigen. Die Synthese dieser Verbindungen ermöglichte jedoch nicht den Erhalt von Produkten die eine ausreichende Reinheit für elektrochemische Messungen aufwiesen.

### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin trihexafluorophosphat (49)

Verbindung **37** (1 eq, 0.217 mmol, 0.20 g) wurde in demin. Wasser (5 mL) gelöst und anschließend Kaliumhexafluorophosphat (3.5 eq, 0.763 mmol, 0.140 g), ebenfalls gelöst in demin. Wasser (3 mL), zugegeben.

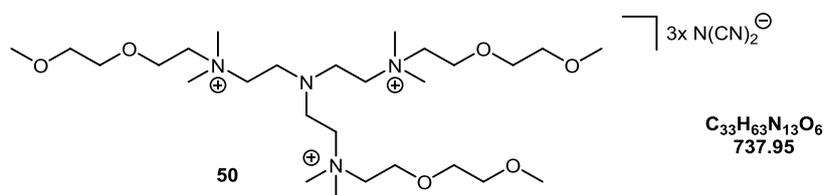
Bei Zugabe fiel das Produkt als farbloser Feststoff aus. Anschließend wurde für 3 h bei 35 °C und für 28 h bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde über Zentrifugieren isoliert und anschließend noch 5x mit demin. Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde zunächst im Vakuum vorgetrocknet und anschließend nochmals mittels Gefriertrocknung getrocknet. Erhalten wurde ein farbloser Feststoff. Ausbeute: 0.15 g (71 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 3.88 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.64 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.52 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.47 (m, 6H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.37 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.32 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.09 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.94 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  = 72.1, 70.9, 65.0, 64.9, 62.9, 58.8, 52.8, 47.5 ppm;  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = -71.66, -73.53 ppm; Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{F}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_3$ : C, 33.27; H, 6.52; N, 5.75. Gefunden: C, 33.20; H, 6.65; N, 5.84; IR:  $\nu$  = 2982, 2886, 2817, 1480, 1455, 1430, 1362, 1200, 1120, 1086, 1065, 1042  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{PF}_6^-$ : 144.96, gefunden: 144.96 (M $^-$ ).



### 2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin tridicyanamid (50)

Hierfür wurde zunächst Silberdicyanamid ( $\text{AgN}(\text{CN})_2$ ) aus Silbernitrat ( $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ ) und Natriumdicyanamid ( $\text{NaN}(\text{CN})_2$ ) synthetisiert. Der Ionenaustausch wurde zuvor direkt mittels  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  durchgeführt, jedoch erwies sich diese Verbindung als nicht ausreichend reaktiv für die Substitutionsreaktion der Anionen. Auch die Isolierung des Produktes von gelöstem  $\text{NaN}(\text{CN})_2$  war nicht vollständig möglich. Da es sich jedoch bei den Produkten um sehr reine Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyten in Lithium-Schwefel-Zellen handeln muss, wurde Silberdicyanamid als alternatives Reagenz eingesetzt. Vorteil bei dieser Reaktion ist, dass sich weder Silberdicyanamid, noch gebildetes Silberiodid in Wasser löst und somit das Produkt einfach isoliert werden konnte. Verbindung **37** (1 eq, 0.272 mmol, 0.25 g) wurde hierfür in demin. Wasser (5 mL) gelöst und anschließend Silberdicyanamid (3.99 eq,

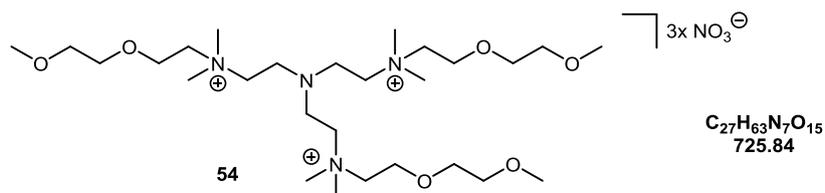
0.0011 mmol, 0.188 g), suspendiert in demin. Wasser (3 mL), unter Lichtausschluss zugegeben. Der suspendierte weiße Feststoff wies nach dem Rühren der Reaktionsmischung eine gelbliche Färbung (Silberiodid) auf. Die Reaktion wurde für weitere 28 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösemittel zunächst im Vakuum, anschließend mittels Gefriertrocknung entfernt. Erhalten wurde eine nahezu farblose, hochviskose Substanz. Ausbeute: 0.18 g (89 %).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 3.91 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.65 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.53 (m, 12H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.47 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.32 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.14 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) 3.02 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  = 120.7, 72.2, 71.0, 65.2, 65.1, 63.0, 58.9, 52.8, 47.7 ppm; Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{63}\text{N}_{13}\text{O}_6$ : C, 53.71; H, 8.61; N, 24.68. Gefunden: C, 52.48; H, 8.41; N, 24.60; IR:  $\nu$  = 2883, 2226, 2190, 2124, 1471, 1356, 1303, 1198, 1101  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_2\text{N}_3^-$ : 66.01, gefunden: 66.01 (M $^-$ ).



Wie bereits zu Beginn beschrieben wurden für die nachfolgenden Verbindungen jeweils nur ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (gegebenenfalls auch ein  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum) gemessen und eine ESI-MS Analyse durchgeführt um den jeweiligen Ionenaustausch zu bestätigen.

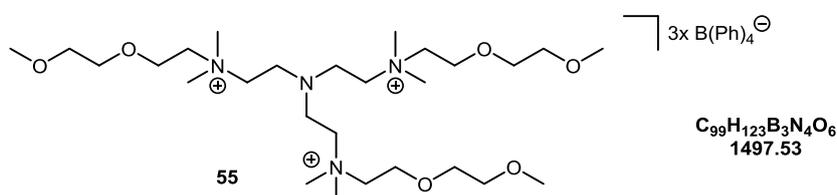
### **2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin trinitrat (54)**

Verbindung **37** (1 eq, 0.272 mmol, 0.25 g) wurde in demin. Wasser gelöst (6 mL) und anschließend Silbernitrat, gelöst in demin. Wasser (2-3 mL), zugegeben. Bei Zugabe fällt Silberiodid als gelblicher Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde anschließend unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 25 h gerührt. Nach Filtrieren, Entfernen des demin. Wasser im Vakuum und Trocknen mittels Gefriertrocknung wurde eine gelbliche, hochviskose Substanz erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  = 4.06 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.74 (m, 18H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.65-3.62 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.45 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.20 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ) ppm; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{NO}_3^-$ : 61.99, gefunden: 62.0 (M $^-$ ).



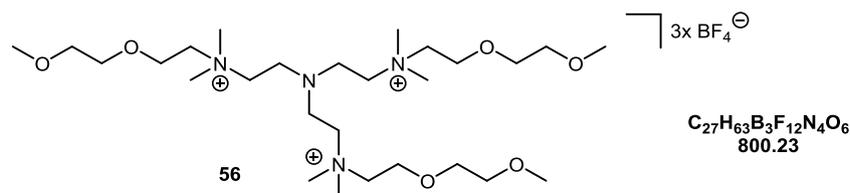
**2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin tritetraperthylborat (54)**

Verbindung **37** (1 eq, 0.272 mmol, 0.25 g) wurde in demin. Wasser (5 mL) gelöst und anschließend Natriumtetraperthylborat (3 eq, 0.816 mmol, 0.28 g) gelöst in demin. Wasser (10 mL) zugetropft. Bei Zugabe fiel das Produkt als weißer Feststoff aus. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 28 h gerührt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und mehrfach mit demin. Wasser gewaschen und im Vakuum, sowie mittels Gefriertrocknung, getrocknet. Erhalten wurde ein weißer Feststoff.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ )  $\delta = 7.34$  (m, 24H, Ph-CH), 6.93 (m, 12H, Ph-CH), 6.79 (m, 24H, Ph-CH), 3.98 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.83 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.66 (m, 12 H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.54 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.41 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.32 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}^-$ : 319.17, gefunden: 319.18 (M $^-$ ).



**2,2',2''-Tris[*N*-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-*N,N*-dimethyl]ammonium] triethylamin tritetrafluoroborat (55)**

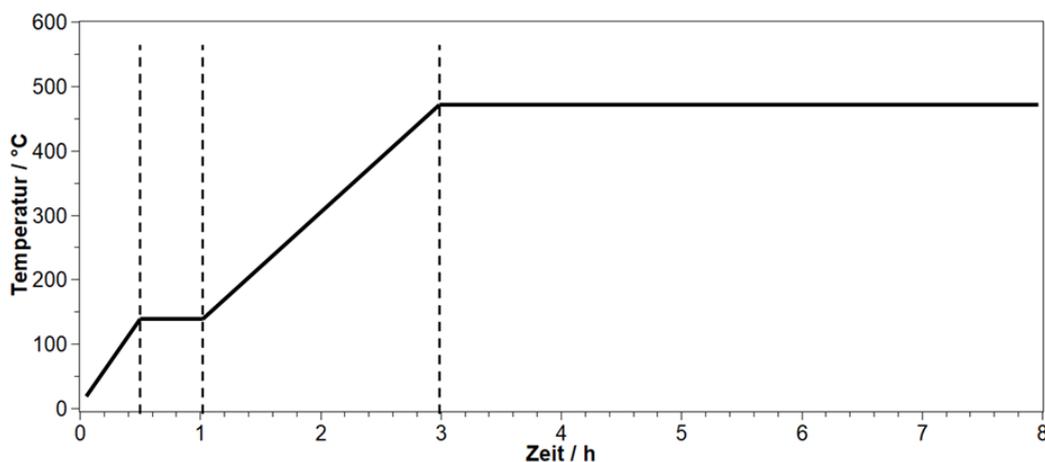
Verbindung **37** (1 eq., 0.304 mmol, 0.28 g) wurde in demin. Wasser (5 mL) gelöst und anschließend Silbertetrafluoroborat (3.05 eq., 0.928 mmol, 0.181 g), ebenfalls gelöst in demin. Wasser (3 mL), unter Lichtausschluss zugetropft. Es fiel sofort ein gelblicher Feststoff (Silberiodid) aus. Die Reaktionsmischung wurde noch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das gebildete Silberiodid mittels Filtration abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Erhalten wurde eine gelbliche, hochviskose Substanz.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta = 4.06$  (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.79 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.71 (m, 12H,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.63 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.45 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) 3.20 (m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ );  $^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta = -150.00$ , -150.06 ppm; HRMS (ESI) (neg. mode):  $m/z$  berechnet für  $\text{BF}_4^-$ : 87.0, gefunden: 87.0 (M $^-$ ).



## 5.4 Elektrochemische Messungen

### 5.4.1 Herstellung des Aktivmaterials

Bei dem verwendeten Aktivmaterial für die Herstellung des Kathodenmaterials handelt es sich um SPAN.<sup>[11]</sup> Die Herstellung erfolgte ausgehend von Poly(acrylnitril) (PAN). Hierfür wurde pulverförmiges PAN ( $M_w = 150.000 \text{ g/mol}$ ) verwendet.<sup>[11, 72-74]</sup> Die Komponenten wurden in einem Quarzglasrohr mit elementarem Schwefel gemischt, wobei Schwefel in einem deutlichen Überschuss eingesetzt wurde. Der Schwefel wurde im Quarzglasrohr mittels Ölbad aufgeschmolzen und im Vakuum in das PAN imprägniert. Diese Reaktionsmischung wurde anschließend in einem Ofen der Firma *Nabertherm* (*Nabertherm P330*) unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre umgesetzt. Die bei diesem Prozess entstehenden Gase wurden durch eine konzentrierte NaOH-Lösung geleitet. Das verwendete Temperaturprogramm wurde in Abbildung 105 dargestellt.



**Abbildung 105:** Temperaturprogramm für die Synthese von SPAN: Aufheizen bis 150 °C in 30 min; 30 min halten bei 150 °C; Aufheizen bis 550 °C in 2 h; 5h halten bei 550 °C.<sup>[94]</sup>

Nach Isolieren des Schwefel/SPAN-Gemisches aus dem Quarzglasrohr wurde nicht gebundener Schwefel mittels einer Soxhlet-Extraktion in Toluol entfernt. Das Lösemittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Für die weitere Verwendung wurde das SPAN-Aktivmaterial fein gemörsert.

### 5.4.2 Herstellung der Elektroden

In der verfassten Arbeit wurden ausschließlich SPAN-Kathoden für die elektrochemischen Messungen verwendet. Die Herstellung der Beschichtungsmasse wurde wie im Folgenden beschrieben durchgeführt. Als Dispersionsmittel wurde *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) verwendet. Der eingesetzte Binder Poly(vinylidendifluorid) (PVDF) wurde bei Raumtemperatur in NMP gelöst. Anschließend wurde Carbon Black Super C65 als Leitadditiv hinzugefügt. Es wurde anschließend mit einem Stabdispergierer der Firma *IKA* (Typ Ultra-Turrax T.25 digital) für 30 min bei 11.000 Upm dispergiert. Anschließend wurde das SPAN-Aktivmaterial zugegeben und für weitere 30 min bei 11.000 Upm dispergiert. Die erhaltene Beschichtungsmasse wurde mit Hilfe eines Filmziehgerätes der Firma *Erichsen* auf eine Aluminiumfolie (20 µm) aufgetragen. Die Nassfilmdicke wurde über die Spaltbreite eines Rakels der Firma *Elcometer* eingestellt. Die Beschichtung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 5 m/s. Die beschichtete Aluminiumfolie wurde anschließend bei 60 °C getrocknet. Die angefertigten Folien wurden noch über Nacht in einen Trockenschrank bei 80 °C gelagert, um mögliche Lösemittelreste vollständig zu entfernen. Für die elektrochemischen Messungen wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm aus den beschichteten Folien ausgestanzt. Diese wurden zunächst bei 75 °C gelagert und über mehrere Stunden unter Vakuum in eine Argon-Schutzgasbox überführt.<sup>[94]</sup>

### 5.4.3 Elektrochemische Messungen

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden Lithium-Schwefel-Zellen verwendet. Der Bau der Zellen wurde in einer Argon-Schutzgasbox durchgeführt. Verwendet wurden hierfür *Swagelok*®-Zellkörper aus Stahl. Isoliert wurde der Zellkörper mit einer *Mylar*®-Folie. Als Anodenmaterial wurde elementares Lithium verwendet. Der Durchmesser der Anode betrug hierbei 12 mm. Getrennt wurden Kathode und Anode durch Separatoren, ebenfalls mit einem Durchmesser von 12 mm. Bei den Separatoren wurde zwischen *Celgard* 2325 und *Freudenberg* FS2190 variiert. Die verwendeten Separatoren wurden mit den jeweiligen Elektrolyten in der Zelle versetzt. Zuletzt wurde die Kathode eingesetzt und die Zelle mit einer Feder zwischen Kathodenkontaktstempel und dem Kathodenstempel verschlossen. Bei Verwendung der Referenz wurde die gleiche Separator-Zusammensetzung mit dem Elektrolyten getränkt. Der Referenzstempel wurde ebenfalls mit poliertem, elementarem Lithium bestückt und die Zelle verschlossen. Abbildung 106 zeigt die verwendeten Elektroden und Separatoren.



**Abbildung 106:** Abbildung der verwendeten Zell-Bestandteile; Lithium-Anode, Freudenberg-Separator, Celgard-Separator, SPAN-Kathode.

Die Zusammensetzung der in der Zelle verwendeten Separatoren und Elektrolyt-Lösemittelmengen wurden in Tabelle 9 aufgeführt.

**Tabelle 9:** Zusammensetzung der in der Zelle verwendeten Separatoren und Elektrolyt-Lösemittelmenge.

Elektrolyt-Lösemittel	Freudenberg		Celgard		Elektrolytvolumen [ $\mu\text{L}$ ]
	Celgard	Freudenberg	Celgard	Freudenberg	
<b>Ether-basiert</b>	1	1	1	1	350
<b>Carbonat-basiert</b>		2			300

#### 5.4.4 Messverfahren

Die angefertigten Lithium-Schwefel-Zellen wurden mit einem *CTS LAB* Zellmesssystem der Firma *BaSyTec* (Batteriesoftware V 5.6.5.24) elektrochemisch charakterisiert. Durchgeführt wurden hierbei Zyklentests, Zyklovoltammetrie und Impedanz-Spektroskopie. Für die Impedanz-Spektroskopie wurde ein Impedanzmodul 1000 der Firma *Gamry* eingesetzt. Die verwendeten Prüfpläne wurden je nach Zelle individuell angepasst, wobei Messgrößen wie die C-Rate, Abschaltkriterien und die Spannung variiert wurden. Die verwendeten Prüfpläne wurden im Abschnitt 7.3 angefügt. Die C-Rate und die resultierende Kapazität wurden über den Schwefelanteil (Gleichung (1)) in der Kathode berechnet. Angewendet wurde hierfür die Gleichung (2).<sup>[94]</sup>

$$m_S = [(m_{Kathode} - m_{Anode}) \cdot \text{SPAN-Anteil}] \cdot \text{S-Gehalt} \quad (1)$$

$$C_{sp} = 1675 \text{ mAh/kg} \cdot m_s \quad (2)$$

Die Zellen wurden anschließend mit den berechneten Werten und den jeweiligen Prüfplänen bei Raumtemperatur vermessen.

## 6 Literatur

- [1] J.-W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20531-20541.
- [2] J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4431-4440.
- [3] M. Barghamadi, A. S. Best, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, M. Musameh, R. J. Rees, T. Ruther, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3902-3920.
- [4] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer, Frankfurt, **2013**.
- [5] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419-2430.
- [6] "Der Akku in einem Tesla Elektrofahrzeug", [http://tesla3.de/tesla\\_model\\_3\\_aufbau.html#akku](http://tesla3.de/tesla_model_3_aufbau.html#akku) (Stand: 24.01.2018).
- [7] Y. Song, Q. Huang, Z. Niu, J. Ma, B. Xin, S. Chen, J. Dai, R. Wang, *Hydrometallurgy* **2015**, *153*, 66-73.
- [8] K. Amine, R. Kanno, Y. Tzeng, *MRS Bull.* **2014**, *39*, 395-401.
- [9] "Lithium-Ionen-Akkus", <http://www.giga.de/extra/akku/specials/lithium-ionen-akkus-akkus-richtig-laden-batterie-lebensdauer-verlaengern/> (Stand: 19.01.2018).
- [10] K. Ozawa, *Lithium ion rechargeable batteries - Materials, technology and new applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- [11] J. Fanous, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2012**.
- [12] W. Weydanz, A. Jossen, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, Reichardt Verlag, Leipzig, München, **2006**.
- [13] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303-4418.
- [14] J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Power Sources* **1999**, *77*, 183-197.
- [15] A. Reitzle, J. Fetzer, H. Fink, R. Kern, *Safety of lithium-ion batteries for automotive applications*, AABC Europe, Mainz, **2011**.
- [16] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047-2051.
- [17] R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn, *J. Electrochem Soc.* **1990**, *137*, 2009-2013.
- [18] X. Zhao, G. Cheruvally, C. Kim, K.-K. Cho, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2016**, *7*, 97-114.
- [19] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2011**, *11*, 19-29.
- [20] S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1135-1143.
- [21] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500-506.
- [22] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821-9826.
- [23] A. Manthiram, Y. Fu, Y.-S. Su, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1125-1134.
- [24] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018-3032.
- [25] Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13426-13441; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 13186-13200.
- [26] D. Herbert, J. Ulam, US3043896 (A), **1962**.
- [27] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652-657.
- [28] P. Yang, J. M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 560-563.
- [29] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, L.-J. Wan, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2878-2887.
- [30] A. Cao, J. Hu, L. Wan, *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 2249-2256.
- [31] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928-935.
- [32] B. C. Melot, J. M. Tarascon, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1226-1238.
- [33] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271-4302.
- [34] M. Wild, L. O'Neill, T. Zhang, R. Purkayastha, G. Minton, M. Marinescu, G. J. Offer, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3477-3494.
- [35] R. Xu, J. Lu, K. Amine, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500408.
- [36] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3973-3980.

- [37] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, H.-T. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A796-A799.
- [38] K. Kumaresan, Y. Mikhaylik, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A576-A582.
- [39] G. Le Guillanton, Q. T. Do, D. Elothmani, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L223-L225.
- [40] E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenshtein, Y. Lavi, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1621-1625.
- [41] S.-I. Tobishima, H. Yamamoto, M. Matsuda, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1019-1029.
- [42] H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1045-1048.
- [43] H. Yamin, E. Peled, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 281-287.
- [44] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25132-25137.
- [45] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, Gangulibabu, A. Gueguen, R. Dedryvere, J.-M. Tarascon, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 176-182.
- [46] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969-A1976.
- [47] J. Shim, K. A. Striebel, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1321-A1325.
- [48] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek, *J. Power Sources* **2014**, *259*, 289-299.
- [49] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. Liu, H. Wang, H. Dai, J. C. Andrews, Y. Cui, M. F. Toney, *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6337-6343.
- [50] H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, J.-Y. Lee, *J. Power Sources* **2006**, *153*, 360-364.
- [51] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A694-A702.
- [52] Y. V. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, J. Affinito, *ECS Trans.* **2010**, *25*, 23-34.
- [53] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 523-527.
- [54] M. L. B. Rao, US3413154 (A), **1968**.
- [55] K. N. Wood, E. Kazyak, A. F. Chadwick, K.-H. Chen, J.-G. Zhang, K. Thornton, N. P. Dasgupta, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 790-801.
- [56] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Amer. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167-1176.
- [57] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621-629.
- [58] L. X. Yuan, J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, S. L. Chen, H. X. Yang, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 610-614.
- [59] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691-714.
- [60] S. Evers, L. F. Nazar, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1233-1235.
- [61] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644-2647.
- [62] S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1759-1769.
- [63] X. Zhou, L.-J. Wan, Y.-G. Guo, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2152-2157.
- [64] Y. Fu, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8910-8915.
- [65] Y. Fu, A. Manthiram, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5927-5929.
- [66] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 963-965.
- [67] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057-6063.
- [68] K. T. Lee, R. Black, T. Yim, X. Ji, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1490-1496.
- [69] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
- [70] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8157-8159.
- [71] H. Chen, C. Wang, C. Hu, J. Zhang, S. Gao, W. Lu, L. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1392-1395.

- [72] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Å. Andresen, M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024-5028.
- [73] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, M. Rolff, M. B. M. Spera, M. Tenzer, M. R. Buchmeiser, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 23240-23245.
- [74] J. Fanous, M. Wegner, M. B. M. Spera, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1169-A1170.
- [75] M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE102014012470 (A1), **2016**.
- [76] M. Frey, M. R. Buchmeiser, A. Hintennach, DE102014012470.3, **2014**.
- [77] M. Frey, R. K. Zenn, S. Warneke, K. Müller, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 595-604.
- [78] I. Kim, C. H. Kim, S. h. Choi, J.-P. Ahn, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, E. J. Cairns, H.-J. Ahn, *J. Power Sources* **2016**, *307*, 31-37.
- [79] J. Wang, Y.-S. He, J. Yang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 569-575.
- [80] J. Wang, F. Lin, H. Jia, J. Yang, C. W. Monroe, Y. NuLi, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10263-10268; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10099-10104.
- [81] J. Wang, J. Yang, C. Wan, K. Du, J. Xie, N. Xu, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 487-492.
- [82] J. Wang, Z. Yao, C. W. Monroe, J. Yang, Y. Nuli, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1194-1201.
- [83] J. Wang, L. Yin, H. Jia, H. Yu, Y. He, J. Yang, C. W. Monroe, *Chem. Sus. Chem.* **2014**, *7*, 563-569.
- [84] L. Wang, X. He, J. Li, M. Chen, J. Gao, C. Jiang, *Electrochim. Acta* **2012**, *72*, 114-119.
- [85] L. Wang, X. He, J. Li, J. Gao, J. Guo, C. Jiang, C. Wan, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22077-22081.
- [86] S. Wei, L. Ma, K. E. Hendrickson, Z. Tu, L. A. Archer, *J. Amer. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12143-12152.
- [87] W. Wei, J. Wang, L. Zhou, J. Yang, B. Schumann, Y. NuLi, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 399-402.
- [88] B. Wu, Q. Liu, D. Mu, Y. Ren, Y. Li, L. Wang, H. Xu, F. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28369-28376.
- [89] Z. Xu, J. Wang, J. Yang, X. Miao, R. Chen, J. Qian, R. Miao, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10528-10531; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 10372-10375.
- [90] L. Yin, J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6807-6810.
- [91] X.-g. Yu, J.-y. Xie, J. Yang, H.-j. Huang, K. Wang, Z.-s. Wen, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 121-128.
- [92] S. Zhang, *Energies* **2014**, *7*, 4588.
- [93] Y. Z. Zhang, S. Liu, G. C. Li, G. R. Li, X. P. Gao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4652-4659.
- [94] S. Warneke, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2018**.
- [95] M. S. Whittingham, US4009052 (A), **1973**.
- [96] M. S. Whittingham, UK Patent 1468416, **1973**.
- [97] T. Xiaolan, Y. Hong, L. Feng, H. Xianfeng, CN102082292 (A), **2011**.
- [98] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2012**, *202*, 308-313.
- [99] J. Hassoun, B. Scrosati, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2421-2424; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 2371-2374.
- [100] Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1486-1491.
- [101] K. Cai, M.-K. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6474-6479.
- [102] X. Fang, X. Guo, Y. Mao, C. Hua, L. Shen, Y. Hu, Z. Wang, F. Wu, L. Chen, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1013-1017.
- [103] Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M. F. Toney, Y. Cui, *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15387-15394.

- [104] F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, J.-G. Zhang, *J. Amer. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4450-4456.
- [105] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney, C. Liang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1064-1069.
- [106] Y. V. Mikhaylik, US Patent, 7 352 680, **2008**.
- [107] Y. M. Lee, N.-S. Choi, J. H. Park, J.-K. Park, *J. Power Sources* **2003**, *119*, 964-972.
- [108] P. Biensan, B. Simon, J. P. Pérès, A. de Guibert, M. Broussely, J. M. Bodet, F. Pertont, *J. Power Sources* **1999**, *81*, 906-912.
- [109] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, J. Su, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 58-61.
- [110] A. N. Kirgintsev, V. P. Kozitskii, *V.P. Russ. Chem. Bull.* **1968**, *17*, 1116-1118.
- [111] D.-R. Chang, S.-H. Lee, S.-W. Kim, H.-T. Kim, *J. Power Sources* **2002**, *112*, 452-460.
- [112] S. Kim, Y. Jung, H. S. Lim, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 889-892.
- [113] W. Wang, Y. Wang, Y. Huang, C. Huang, Z. Yu, H. Zhang, A. Wang, K. Yuan, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 321-325.
- [114] G.-A. Nazri, *Lithium Battery Science and Technology*, Springer, Michigan, **2009**.
- [115] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510-18513.
- [116] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1531-1537.
- [117] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2013**, *231*, 153-162.
- [118] Y. Aihara, T. Bando, H. Nakagawa, H. Yoshida, K. Hayamizu, E. Akiba, W. S. Price, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A119-A122.
- [119] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1481.
- [120] S. S. Zhang, J. A. Read, *J. Power Sources* **2012**, *200*, 77-82.
- [121] K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1304-A1310.
- [122] J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5198-5201.
- [123] S. S. Jeong, Y. T. Lim, Y. J. Choi, G. B. Cho, K. W. Kim, H. J. Ahn, K. K. Cho, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 745-750.
- [124] D. Marmorstein, T. H. Yu, K. A. Striebel, F. R. McLarnon, J. Hou, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 219-226.
- [125] J. L. Wang, J. Yang, J. Y. Xie, N. X. Xu, Y. Li, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 499-502.
- [126] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom, P. Kofinas, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9767-9773.
- [127] J. H. Shin, E. J. Cairns, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 537-545.
- [128] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 701-705.
- [129] B. Kirchner, *Ionic Liquids*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [130] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508-3576.
- [131] D. N. Fronczek, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2015**.
- [132] B. Qiu, B. Lin, F. Yan, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 335-337.
- [133] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567-5580.
- [134] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601-609.
- [135] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3-5.
- [136] L.-I. Atanase, G. Riess, *Polym. Int.* **2011**, *60*, 1563-1573.
- [137] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
- [138] J. Lu, F. Yan, J. Texter, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 431-448.
- [139] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165-1173.
- [140] B. Qiu, B. Lin, L. Qiu, F. Yan, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1040-1045.
- [141] B. Qiu, B. Lin, Z. Si, L. Qiu, F. Chu, J. Zhao, F. Yan, *J. Power Sources* **2012**, *217*, 329-335.
- [142] X. Sun, H. Luo, S. Dai, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2100-2128.

- [143] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1998**, 76, 32-37.
- [144] L. Wang, H. R. Byon, *J. Power Sources* **2013**, 236, 207-214.
- [145] X. Wang, H. Zhu, G. A. Girard, R. Yunis, D. R. MacFarlane, D. Mecerreyes, A. J. Bhattacharyya, P. C. Howlett, M. Forsyth, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 23844-23852.
- [146] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 510-523; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 500-513.
- [147] W. Qian, C. Yuan, J. Guo, F. Yan, *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 310-315.
- [148] M. Safa, A. Chamaani, N. Chawla, B. El-Zahab, *Electrochim. Acta* **2016**, 213, 587-593.
- [149] M. Baloch, A. Vizintin, R. K. Chellappan, J. Moskon, D. Shanmukaraj, R. Dedryvère, T. Rojo, R. Dominko, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, A2390-A2398.
- [150] G. Ayalneh Tiruye, D. Muñoz-Torrero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, *J. Power Sources* **2015**, 279, 472-480.
- [151] G. B. Appetecchi, G. T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meatza, *J. Power Sources* **2010**, 195, 3668-3675.
- [152] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle Konzepte, Synthesen, Eigenschaften, Anwendung*, Teubner, **2007**.
- [153] E. Buhleier, W. Wehner, F. VÖGtle, *Synthesis* **1978**, 1978, 155-158, 155.
- [154] N. Feuerbacher, F. Vögtle, *Dendrimers*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [155] A. J. Boydston, Y. Yin, B. L. Pagenkopf, *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10350-10354.
- [156] P. A. Jacobi, H. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1958-1959.
- [157] Y. Zhao, R. R. Tykwinski, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, 121, 458-459.
- [158] F. M. Menger, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 136, 1-15.
- [159] F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *J. Chem. Res., Synop.* **1978**, 10, 398-399.
- [160] F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 896-898; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, 13, 814-816.
- [161] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, 17, 117-132.
- [162] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, 19, 2466-2468.
- [163] Y. Haba, C. Kojima, A. Harada, K. Kono, *Angew. Chem.* **2006**, 119, 238-241; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 46, 234-237.
- [164] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Step-Growth-Polymers for High Performance Materials*, Oxford Press, Oxford, **1996**.
- [165] M. Seiler, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, 25, 237-253.
- [166] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665-1688.
- [167] R. Hourani, A. Kakkar, M. A. Whitehead, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2106-2113.
- [168] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. unserer Zeit* **1996**, 30, 75-85.
- [169] E. M. M. De Brabander-Van Den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1370-1372; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1308-1311.
- [170] T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* **1992**, 25, 2401-2406.
- [171] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119-157; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, 29, 138-175.
- [172] P. G. De Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett. Fr.* **1983**, 44, L351-L361.
- [173] H.-F. Chow, T. K. K. Mong, M. F. Nongrum, C.-W. Wan, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8543-8660.
- [174] G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, V. K. Gupta, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003-2004.
- [175] J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *J. Macromol. Sci. Part A* **1994**, 31, 1627-1645.
- [176] C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010-1013.
- [177] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1990**, 23, 4726-4729.
- [178] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638-7647.

- [179] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1287-1297.
- [180] J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5893-5894.
- [181] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 261-264; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 246-248.
- [182] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2004-2021.
- [183] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Vol. 5, Hüthig & Wepf, Basel, **1990**.
- [184] H.-G. Elias, *Macromolecules*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [185] H.-G. Elias, *Macromolecules*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [186] C. C. Lee, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **2006**, *39*, 476-481.
- [187] J. L. Mynar, T.-L. Choi, M. Yoshida, V. Kim, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2005**, 5169-5171.
- [188] A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 864-883.
- [189] A. Zhang, L. Shu, Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 328-339.
- [190] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7338-7364; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7174-7199.
- [191] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1207-1209; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 1178-1180.
- [192] J. F. Stoddart, P. R. Ashton, K. Shibata, A. N. Shipway, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2902-2905; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 2781-2783.
- [193] S. A. Kuzdzal, C. A. Monnig, G. R. Newkome, C. N. Moorefield, *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2255-2261.
- [194] Y. Pan, W. T. Ford, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3731-3738.
- [195] U. Boas, J. B. Christensen, P. M. H. Heegaard, *Dendrimers in Medicine and Biotechnology*, RSC Publishing, **2006**.
- [196] L. Fernandez, M. Gonzalez, H. Cerecetto, M. Santo, J. J. Silber, *Supramol. Chem.* **2006**, *18*, 633-643.
- [197] R. Haag, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 280-284; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 278-282.
- [198] M. Krämer, J.-F. Stumbé, H. Türk, S. Krause, A. Komp, L. Delineau, S. Prokhorova, H. Kautz, R. Haag, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4426-4431; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4252-4256.
- [199] R. E. A. Dillon, D. F. Shriver, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1369-1373.
- [200] H. Aydın, M. Şenel, A. Bozkurt, *Solid State Ionics* **2012**, *226*, 1-6.
- [201] M. L. Daroux, D. G. Pucci, D. W. Kurz, M. Litt, A. Melissaris, EP0682059 (A1), **1995**.
- [202] B. M. Savoie, M. A. Webb, R. H. Grubbs, T. F. Miller, III, G. W. Coates, Q. Zheng, WO2017120265 (A1) **2017**.
- [203] C. Wörner, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1367-1370; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1306-1308.
- [204] K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 757-758.
- [205] G. K. Dedzo, S. Letaief, C. Detellier, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20593-20601.
- [206] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 773-783.
- [207] R. A. Schultz, B. D. White, D. M. Dishong, K. A. Arnold, G. W. Gokel, *J. Amer. Chem. Soc.* **1985**, *103*, 6659-6668.
- [208] E. Murugan, G. Tamizharasu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 263-273.
- [209] F. Ekkehardt Hahn, S. Rupperecht, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 481-486.
- [210] W. H. Urry, J. R. Eiszner, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5822-5826.
- [211] R. Moors, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2133-2135.
- [212] R. J. Bergeron, J. R. Garlich, *Synthesis* **1984**, *1984*, 782-784, 782.
- [213] E. Murugan, I. Pakrudheen, *Appl. Catal., A* **2012**, *439-440*, 142-148.
- [214] V. F. Anikin, N. F. Fed'ko, *Russ. J. Appl. Chem.* **2006**, *79*, 411-415.
- [215] J. B. Edson, C. S. Macomber, B. S. Pivovar, J. M. Boncella, *J. Membr. Sci.* **2012**, *399-400*, 49-59.

- [216] M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. Ruiz de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1583-1590.
- [217] Y. Chen, Z. Shen, L. Gehringer, H. Frey, S.-E. Stiriba, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 69-75.
- [218] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, S. Coca, WO9840415 (A1), **1998**.
- [219] Y. Li, X. Li, J. Chen, T. Yu, Y. Zeng, CN103910889 (A), **2014**.
- [220] J. Sun, G. M. Stone, N. P. Balsara, R. N. Zuckermann, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5151-5156.
- [221] J. Beerlink, *Dissertation*, George-August-Universität zu Göttingen, Göttingen, **2008**.
- [222] J. D. Prugh, G. D. Hartman, P. J. Mallorga, B. M. McKeever, S. R. Michelson, M. A. Murcko, H. Schwam, R. L. Smith, J. M. Sondey, J. P. Springer, M. F. Sugrue, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 1805-1818.
- [223] J. Liang, X. Zheng, L. He, H. Huang, W. Bu, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13174-13177.
- [224] C. Dingels, M. Schömer, H. Frey, *Chem. Unserer Zeit* **2011**, *45*, 338-349.
- [225] H. Gao, W. Zhou, Z. Zhou, CN102050785 (A), **2011**.
- [226] S. Warneke, M. Eusterholz, R. K. Zenn, A. Hintennach, R. E. Dinnebier, M. R. Buchmeiser, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A6017-A6020.
- [227] C. Zu, N. Azimi, Z. Zhang, A. Manthiram, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14864-14870.
- [228] N. Azimi, Z. Xue, I. Bloom, M. L. Gordin, D. Wang, T. Daniel, C. Takoudis, Z. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9169-9177.
- [229] J. von Zamory, G. A. Giffin, S. Jeremias, F. Castiglione, A. Mele, E. Paillard, S. Passerini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 21539-21547.
- [230] S. Li, Y. Zhao, X. Shi, B. Li, X. Xu, W. Zhao, X. Cui, *Electrochim. Acta* **2012**, *65*, 221-227.
- [231] H. Cai, H. Jing, X. Zhang, M. Shen, Q. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A714-A720.
- [232] L. Xing, W. Tu, J. Vatamanu, Q. Liu, W. Huang, Y. Wang, H. Zhou, R. Zeng, W. Li, *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 117-122.
- [233] L. Xing, J. Vatamanu, O. Borodin, G. D. Smith, D. Bedrov, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23871-23881.
- [234] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500117.
- [235] H. Schneider, C. Gollub, T. Weiß, J. Kulisch, K. Leitner, R. Schmidt, M. M. Safont-Sempere, Y. Mikhaylik, T. Kelley, C. Scordilis-Kelley, M. Laramie, H. Du, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1399-A1406.
- [236] M. Eusterholz, *Bachelorarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2017**.
- [237] M. Ender, *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2014**.
- [238] J. Illig, *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2014**.
- [239] J. P. Schmidt, *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2013**.
- [240] F. German, *Dissertation*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2015**.
- [241] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4895-4905.
- [242] T. Masuda, K.-i. Kitahara, Y. Aikawa, S. Arai, *J. Chromatogr. A* **2002**, *961*, 89-96.

## 7 Anhang

### 7.1 Synthese neuartiger, polyionischer Dendrimere

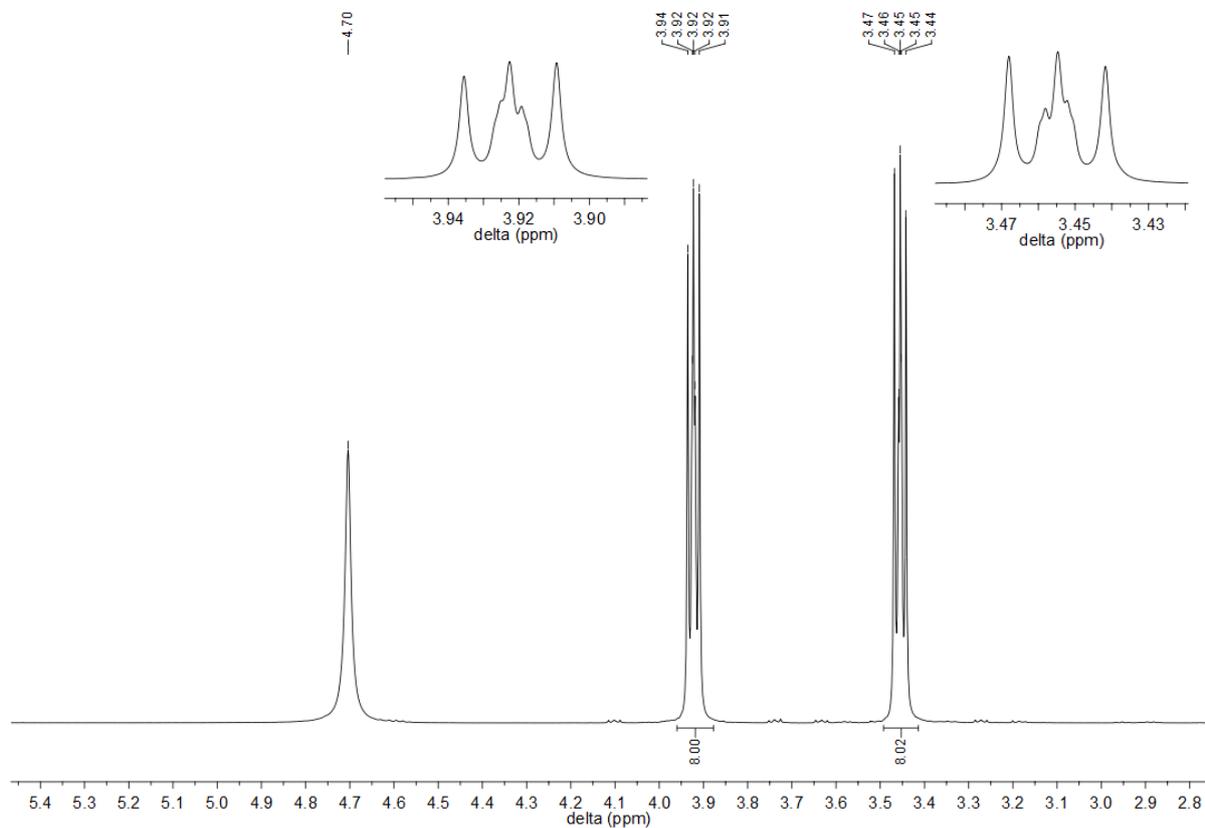


Abbildung 107:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) der Verbindung 4 (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

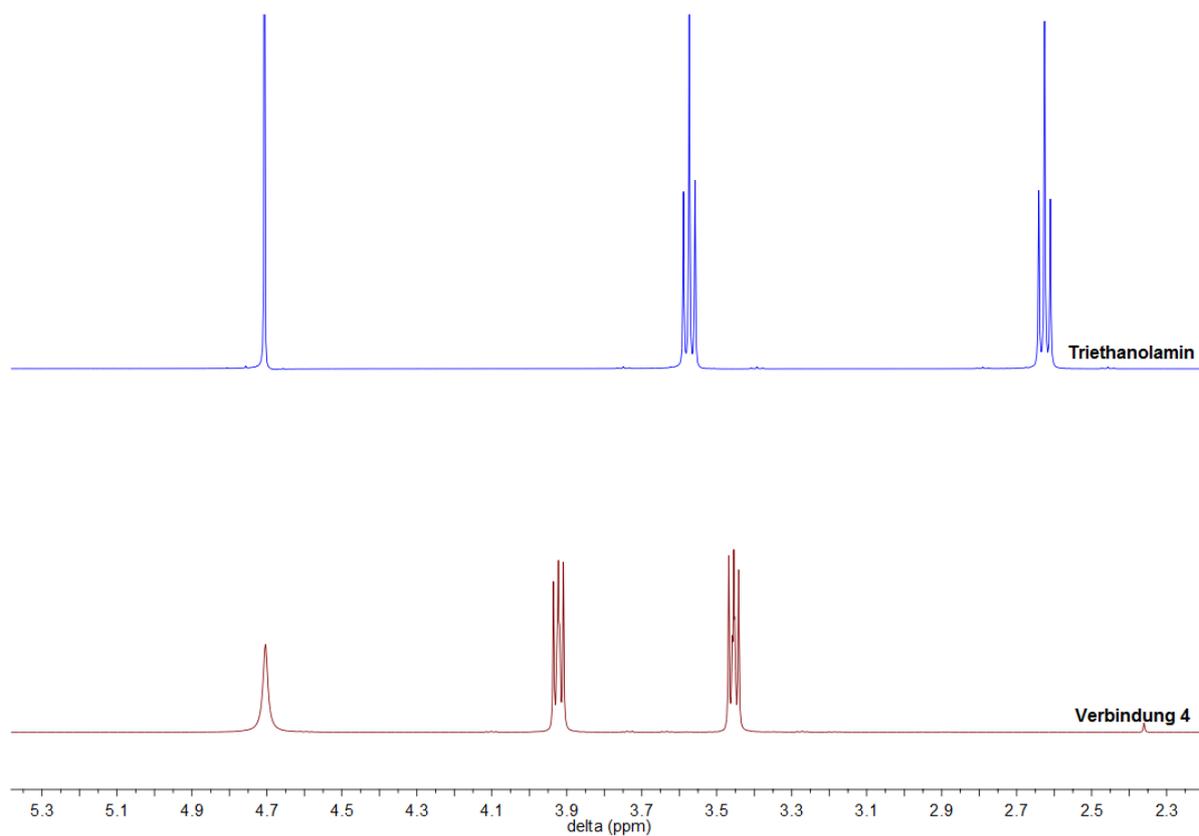


Abbildung 108: Vergleich <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) von Triethanolamin (**1**) und der Verbindung **4** (in D<sub>2</sub>O).

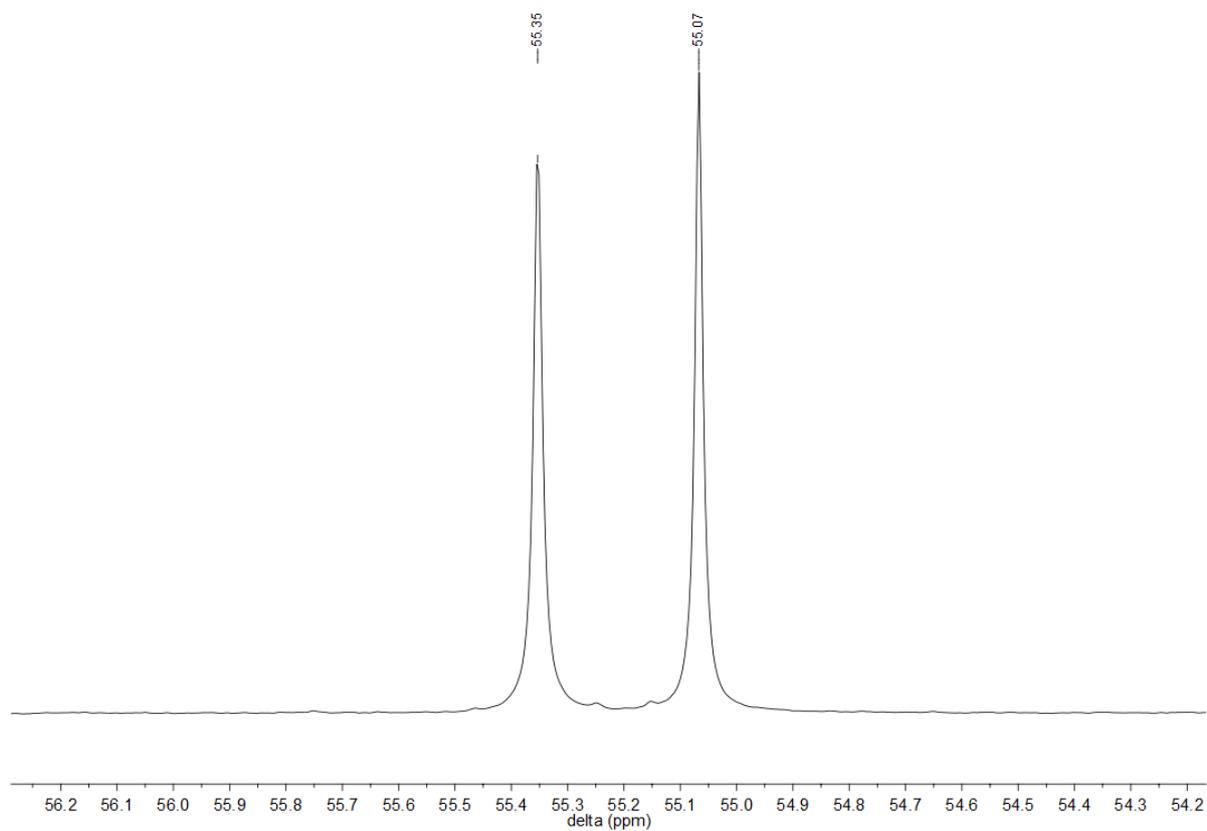


Abbildung 109: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **4** (in D<sub>2</sub>O).

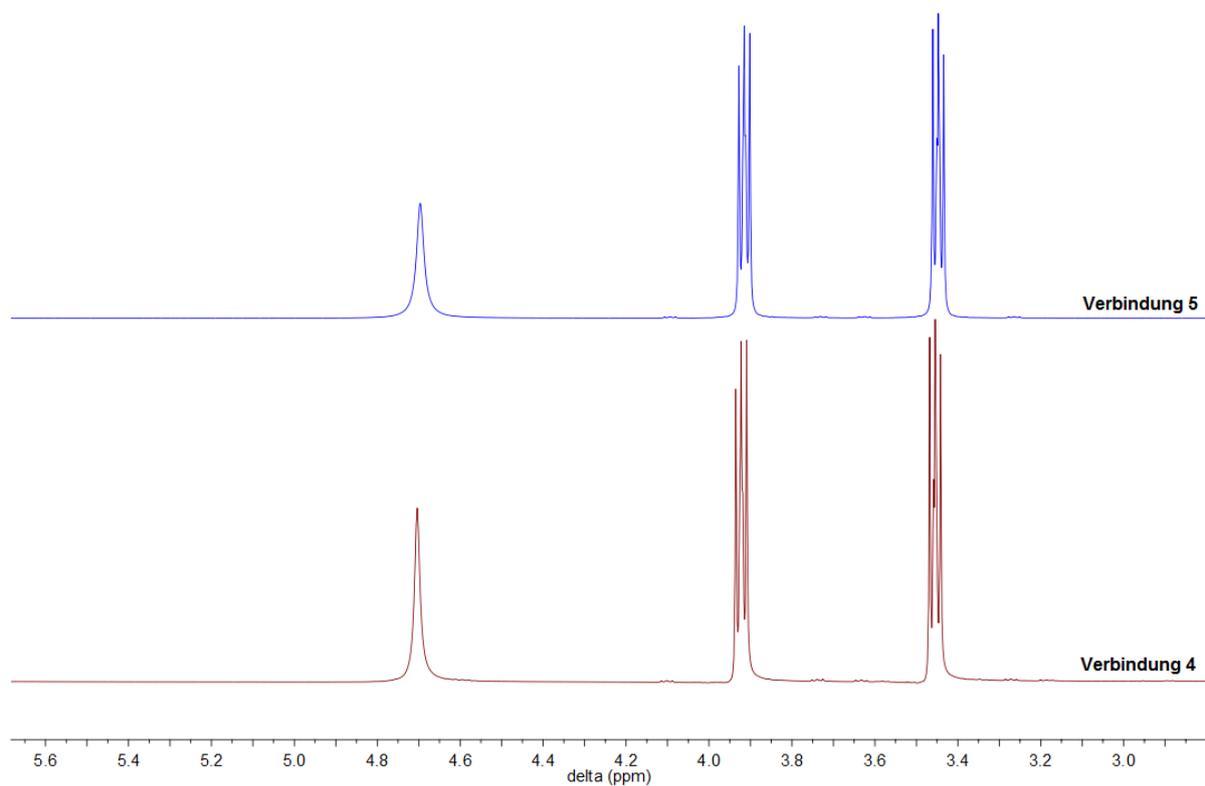


Abbildung 110: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von Verbindung 5 und 4 (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

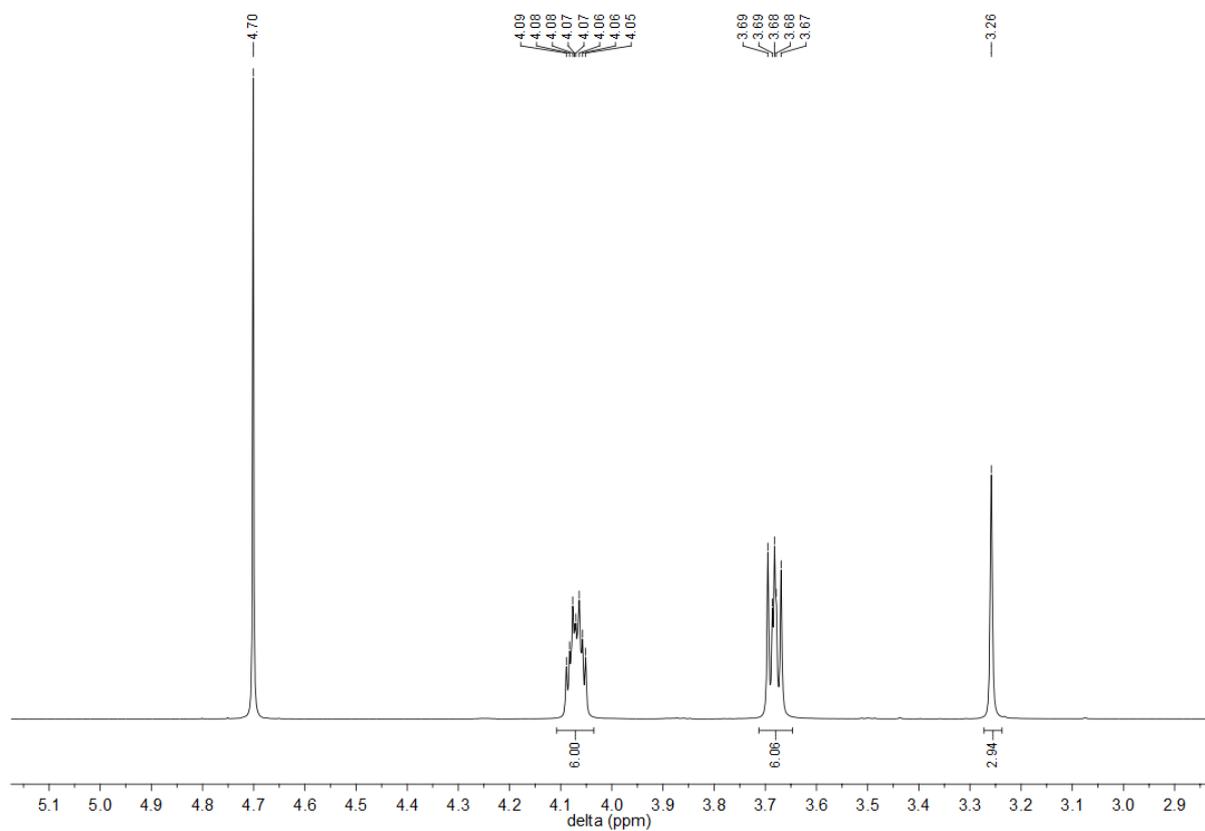


Abbildung 111:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung 7 (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

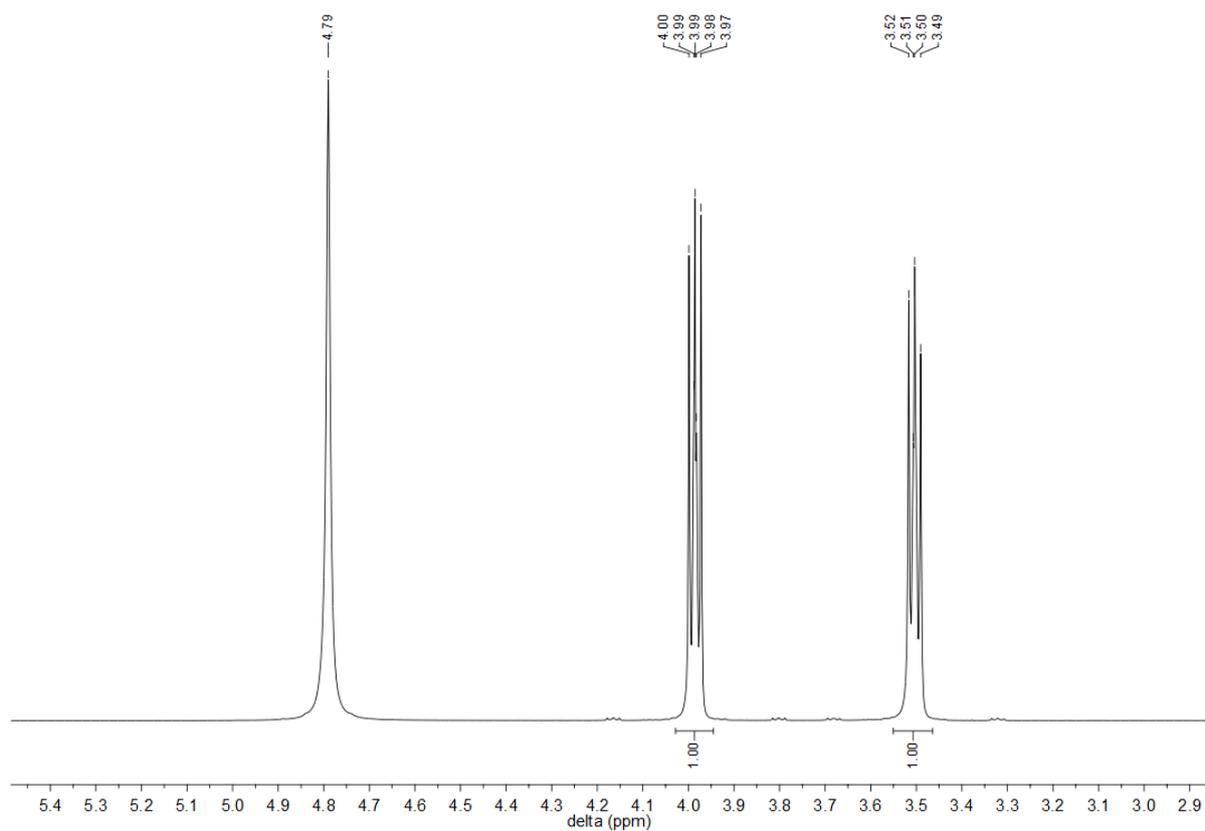


Abbildung 112:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **9** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

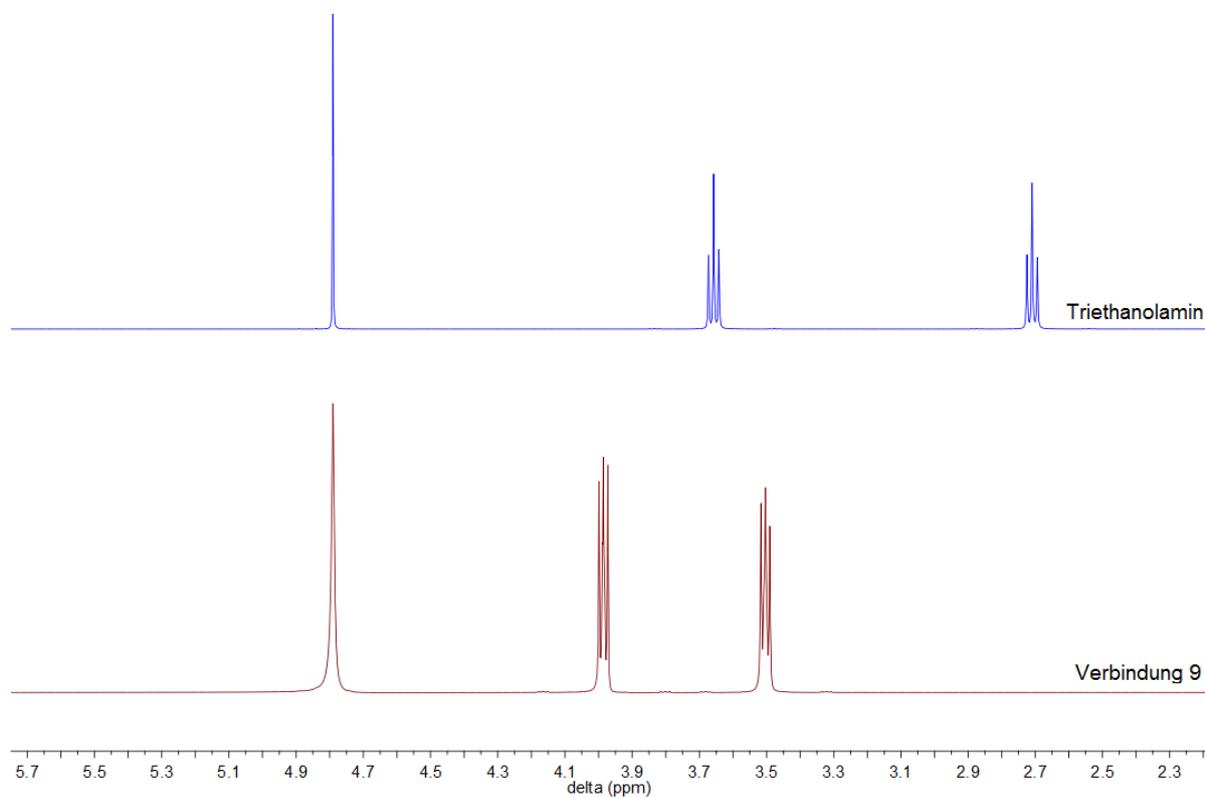


Abbildung 113: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von Triethanolamin (**1**) und Verbindung **9**.

Anhang

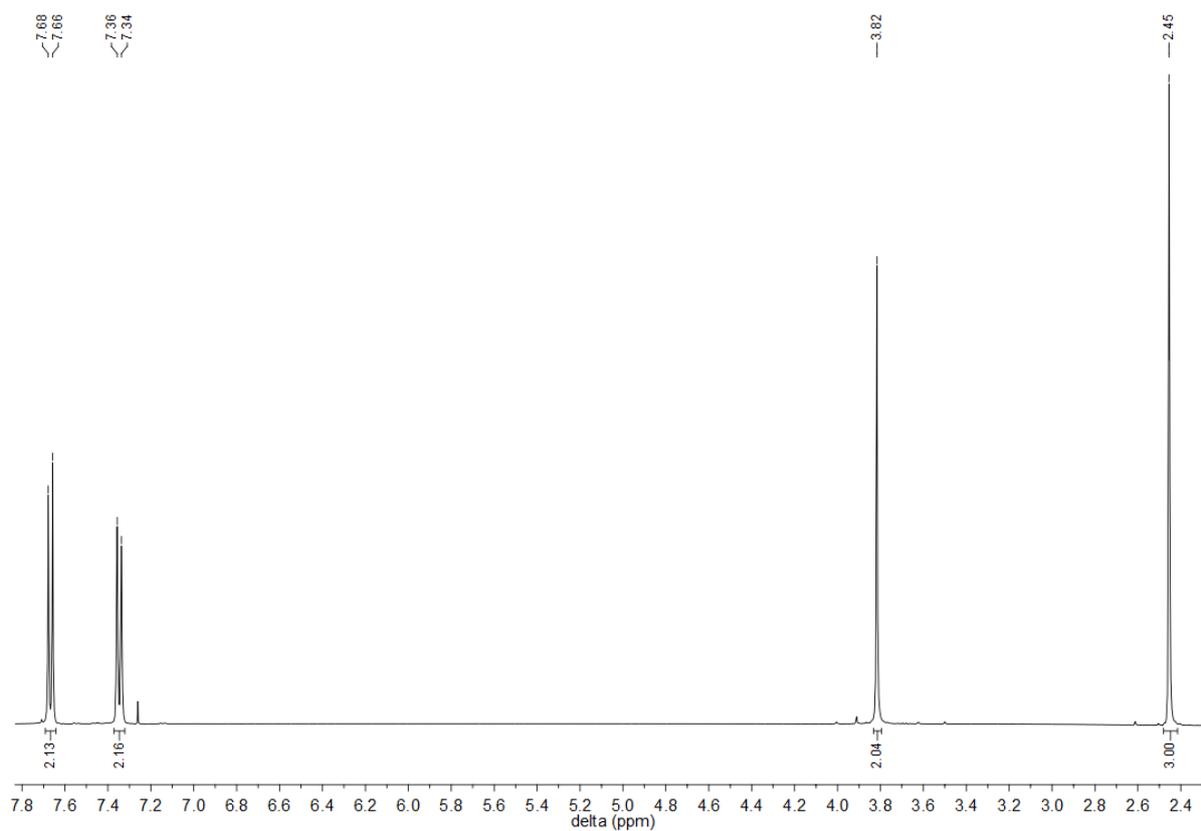


Abbildung 114: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **12** (in CDCl<sub>3</sub>).

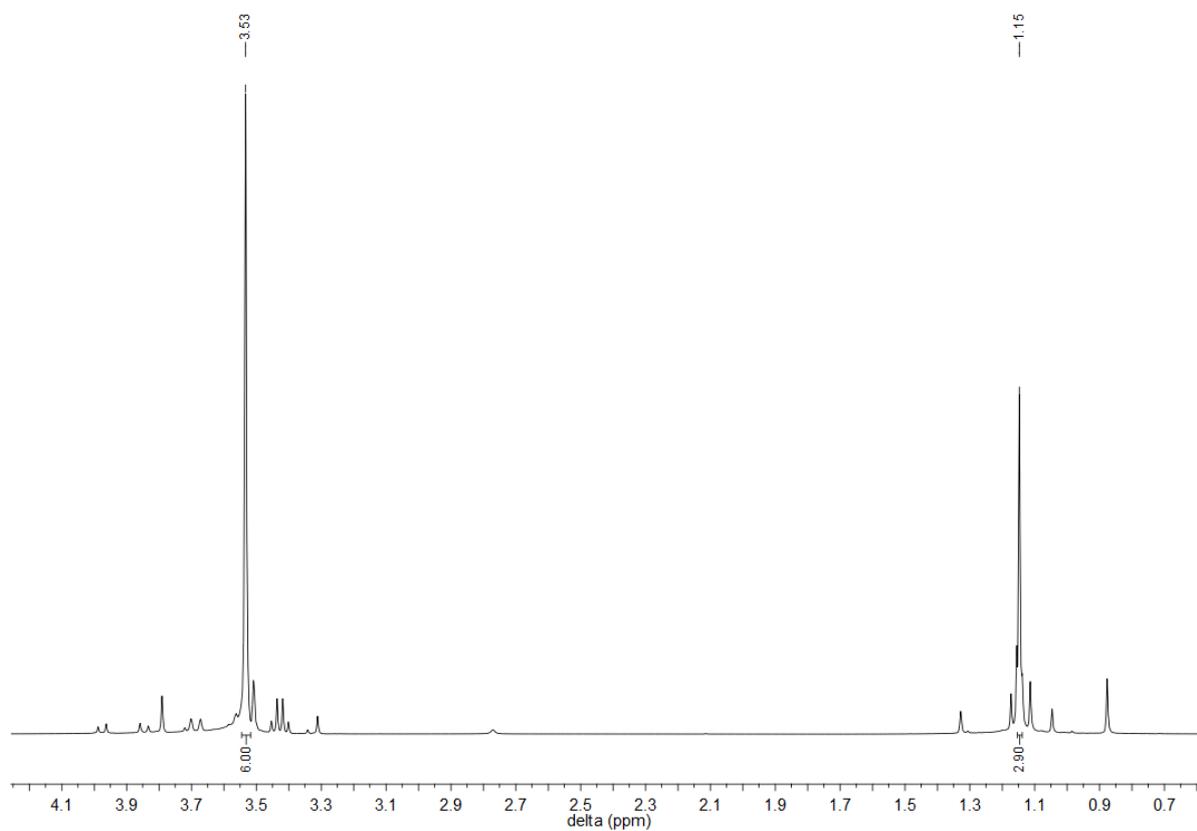


Abbildung 115: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **16a** (in CDCl<sub>3</sub>).

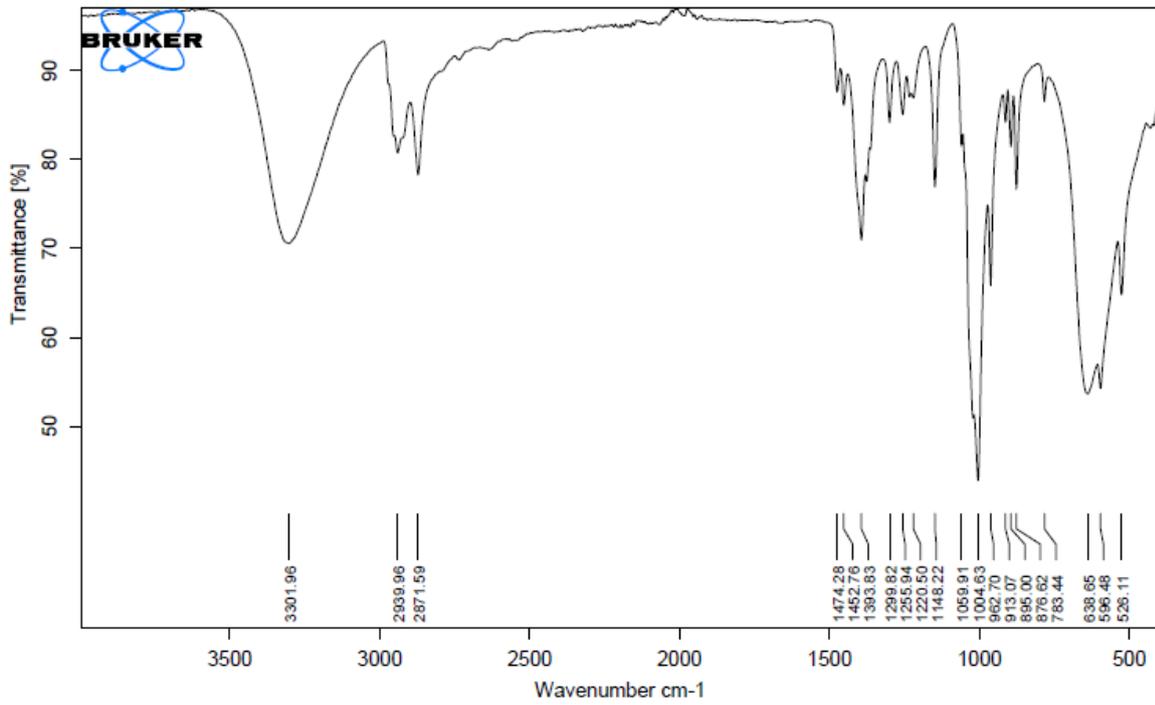


Abbildung 116: IR-Spektrum der Ausgangsverbindung Trimethylolethan (3).

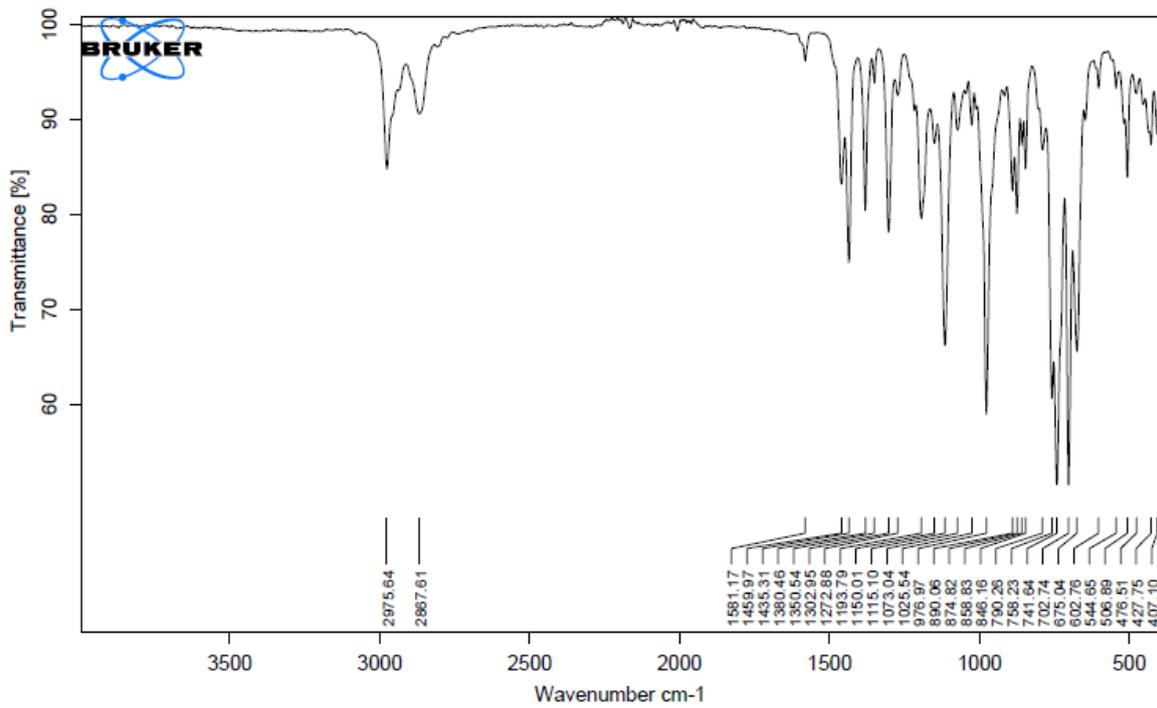


Abbildung 117: IR-Spektrum der Verbindung 16a.

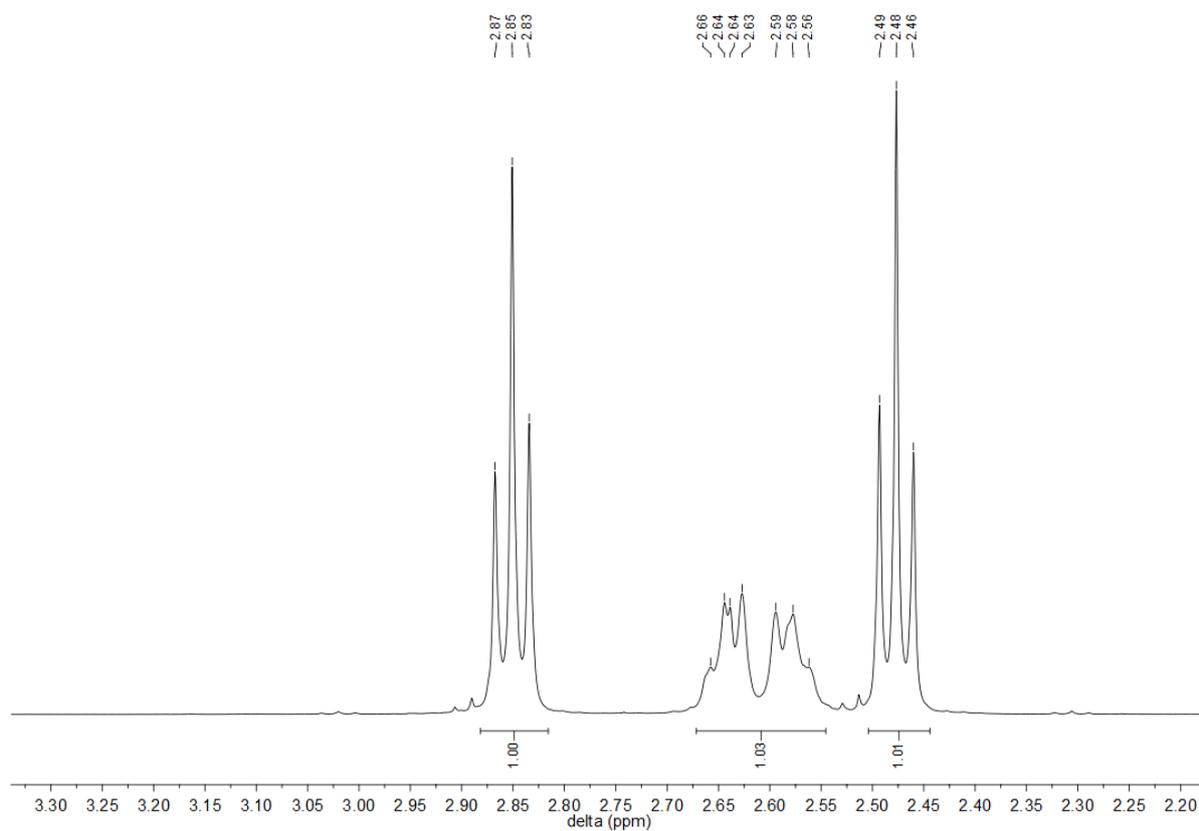


Abbildung 118:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **22** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

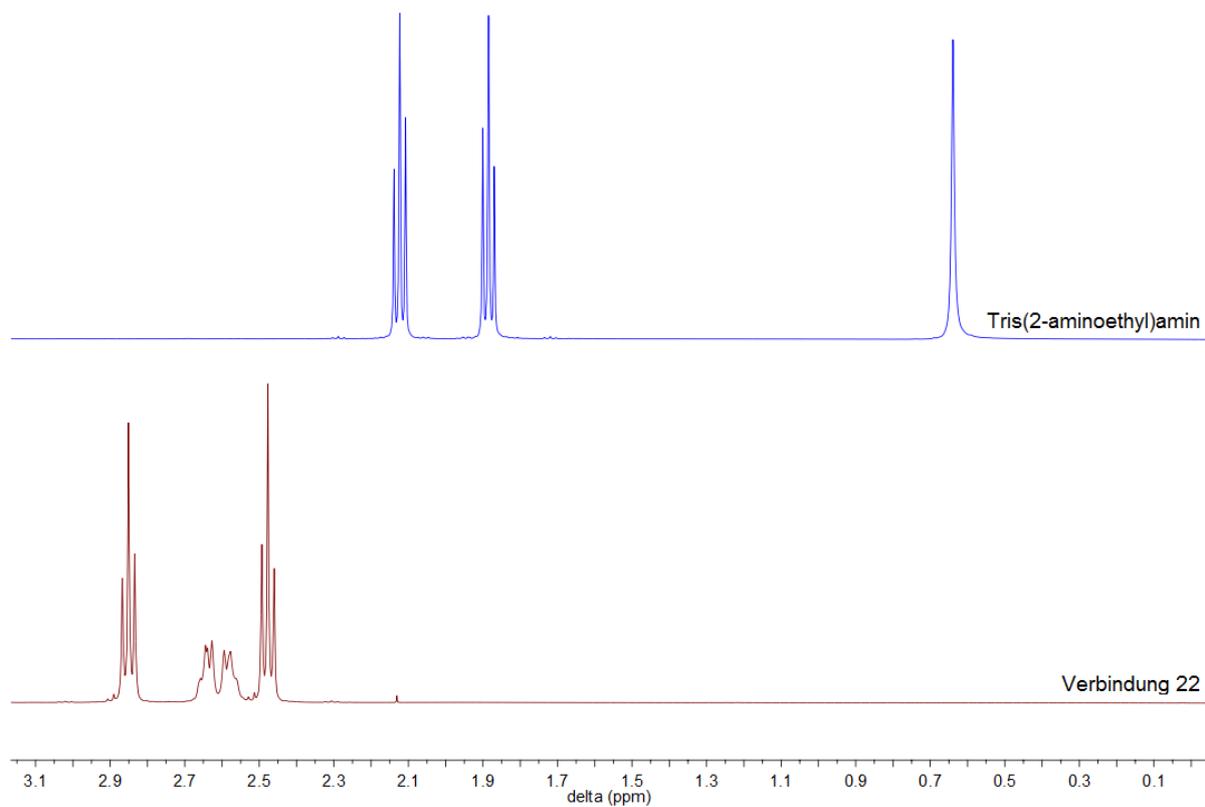


Abbildung 119: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400MHz) von Tris(2-aminoethyl)amin (**18**) und Verbindung **22**.

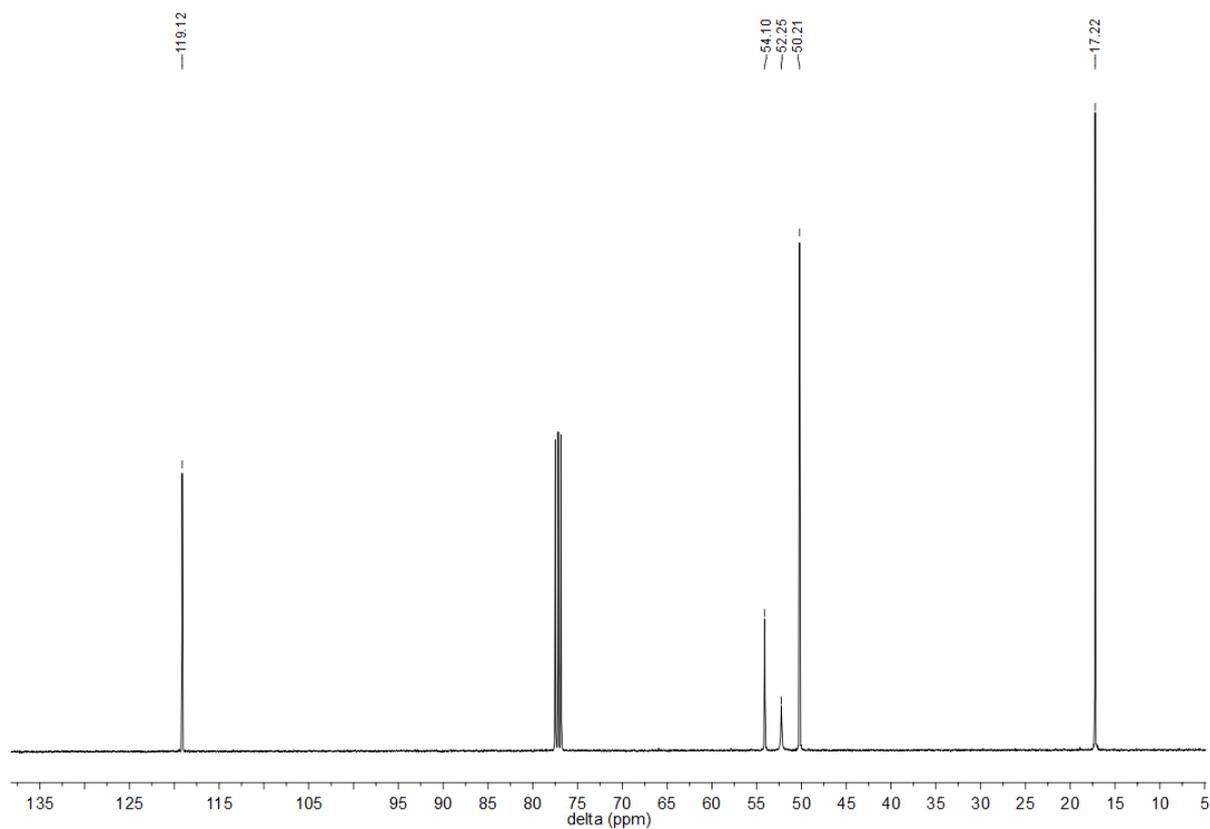


Abbildung 120: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung 22 (in CDCl<sub>3</sub>).

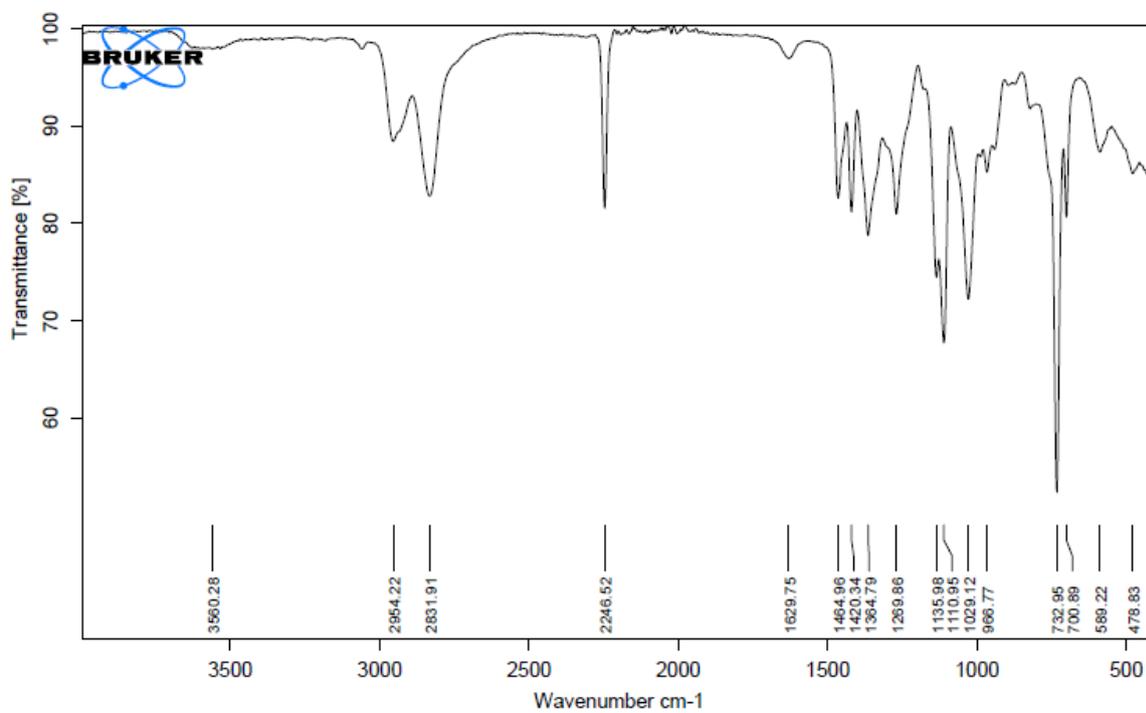


Abbildung 121: IR-Spektrum der Verbindung 22.

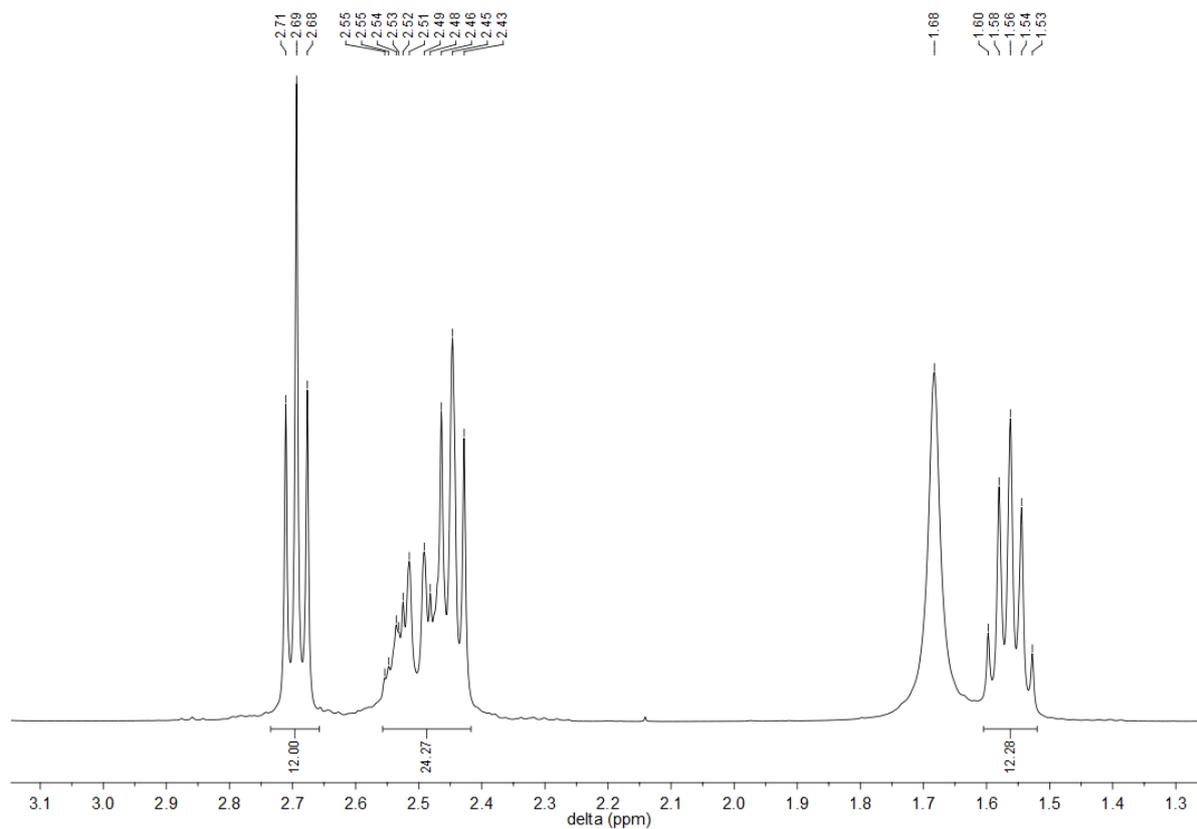


Abbildung 122:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **23** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

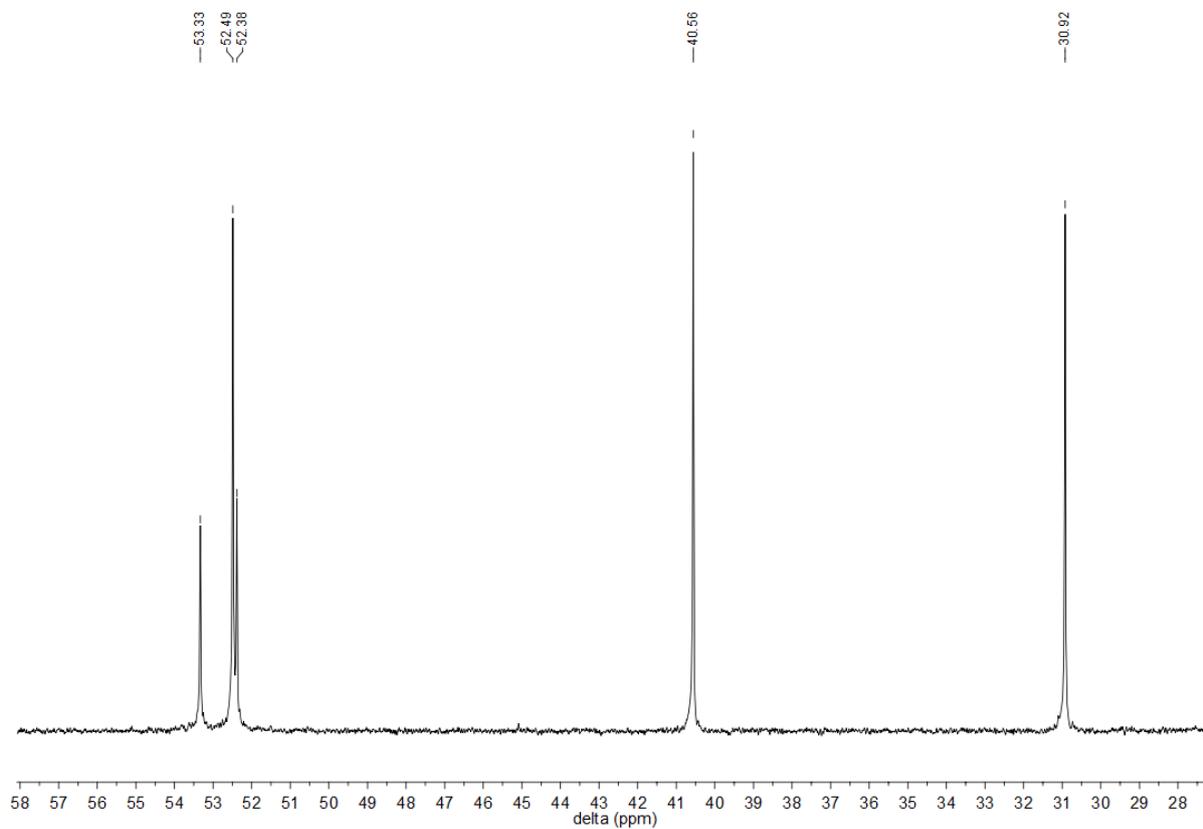


Abbildung 123:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **23** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

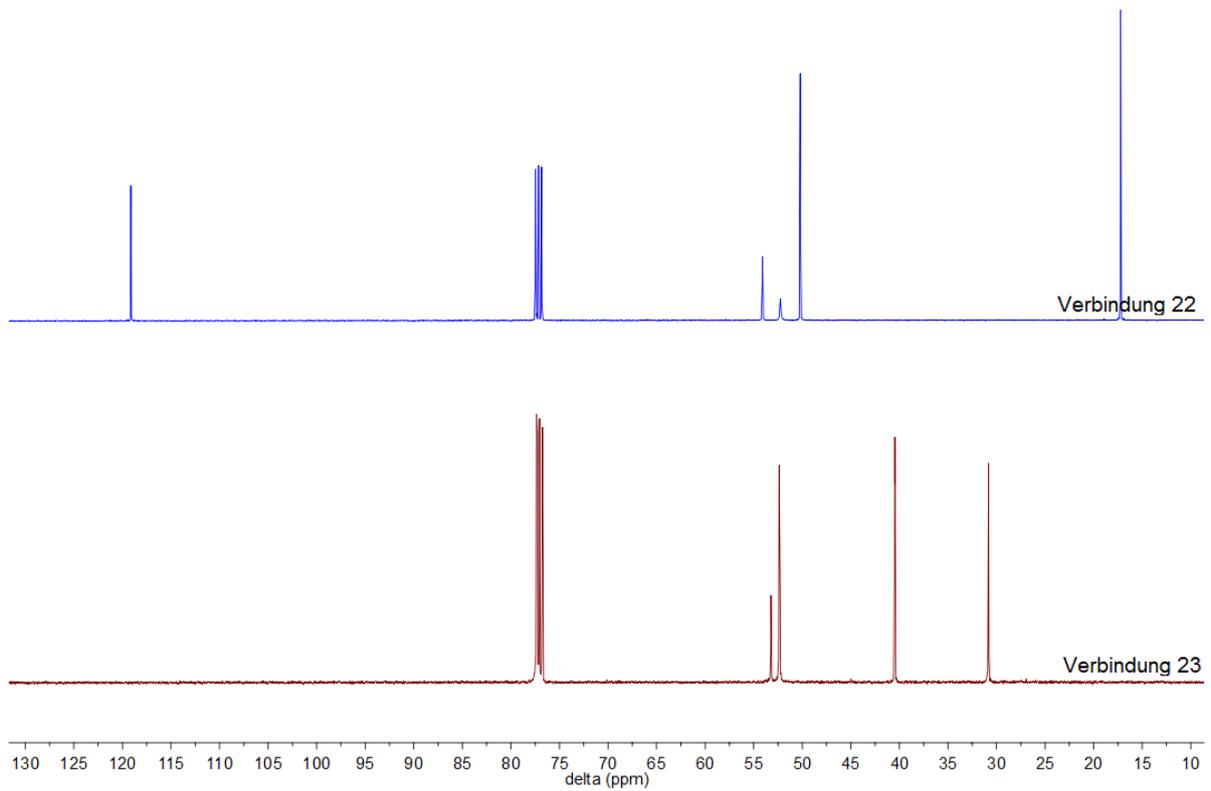


Abbildung 124: Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (101 MHz) von Verbindung **22** und **23** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

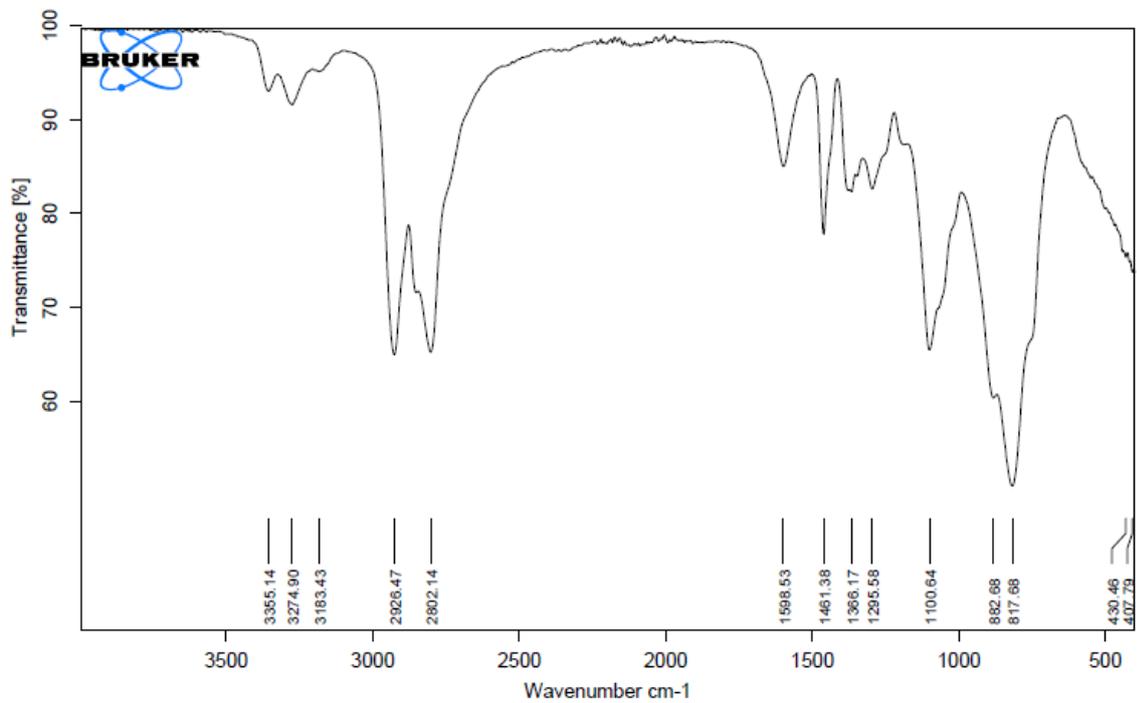


Abbildung 125: IR-Spektrum der Verbindung **23**.

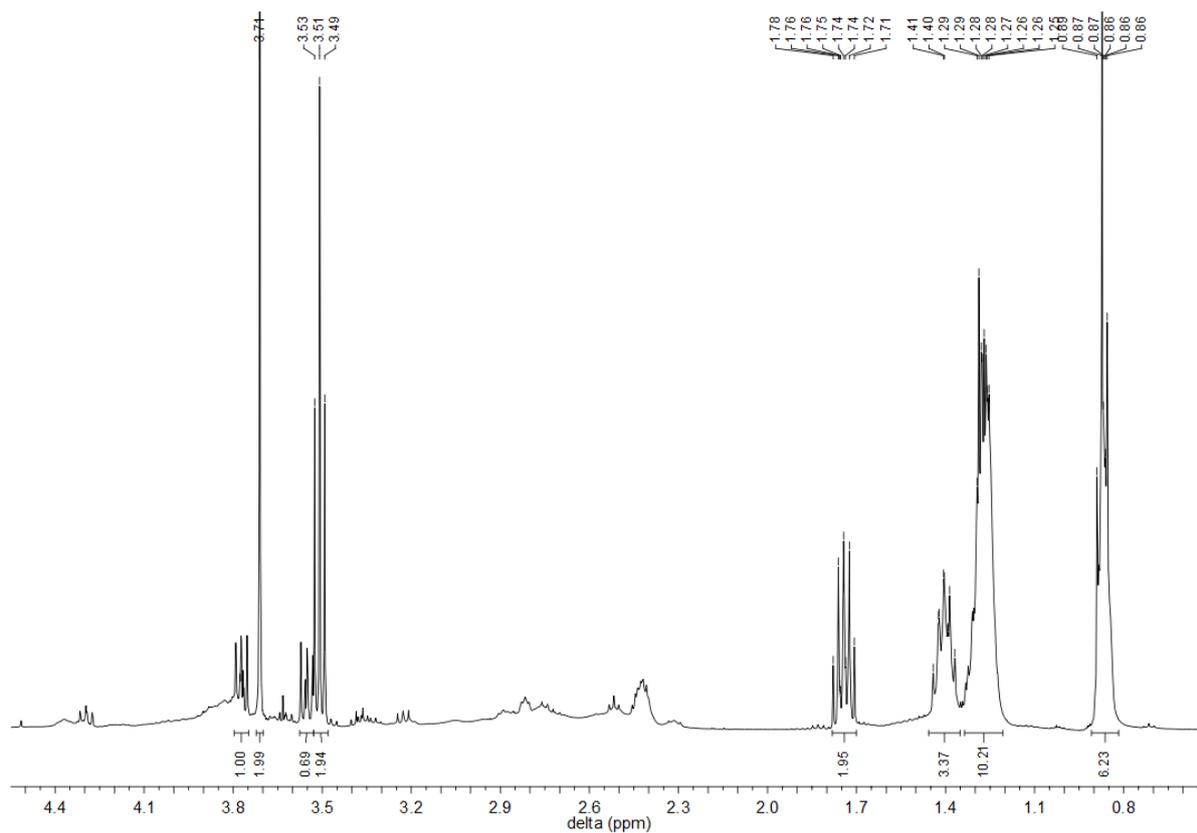


Abbildung 126:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **24** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

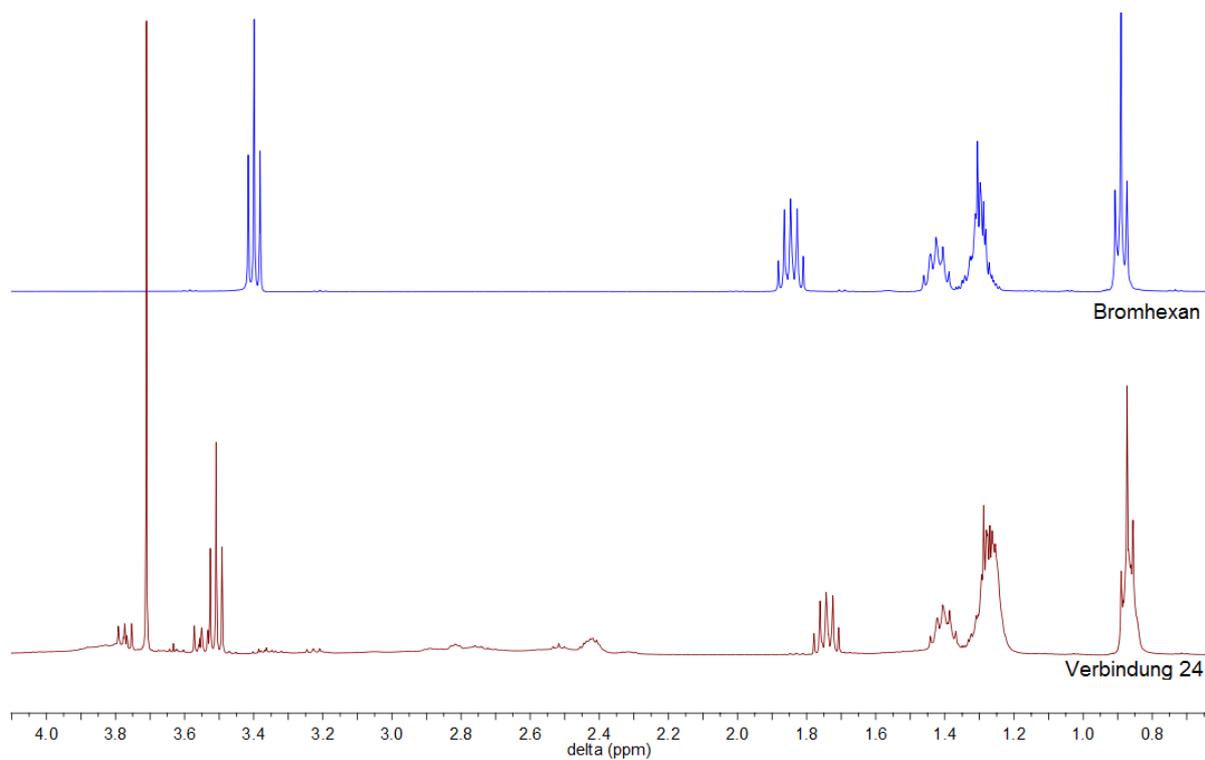
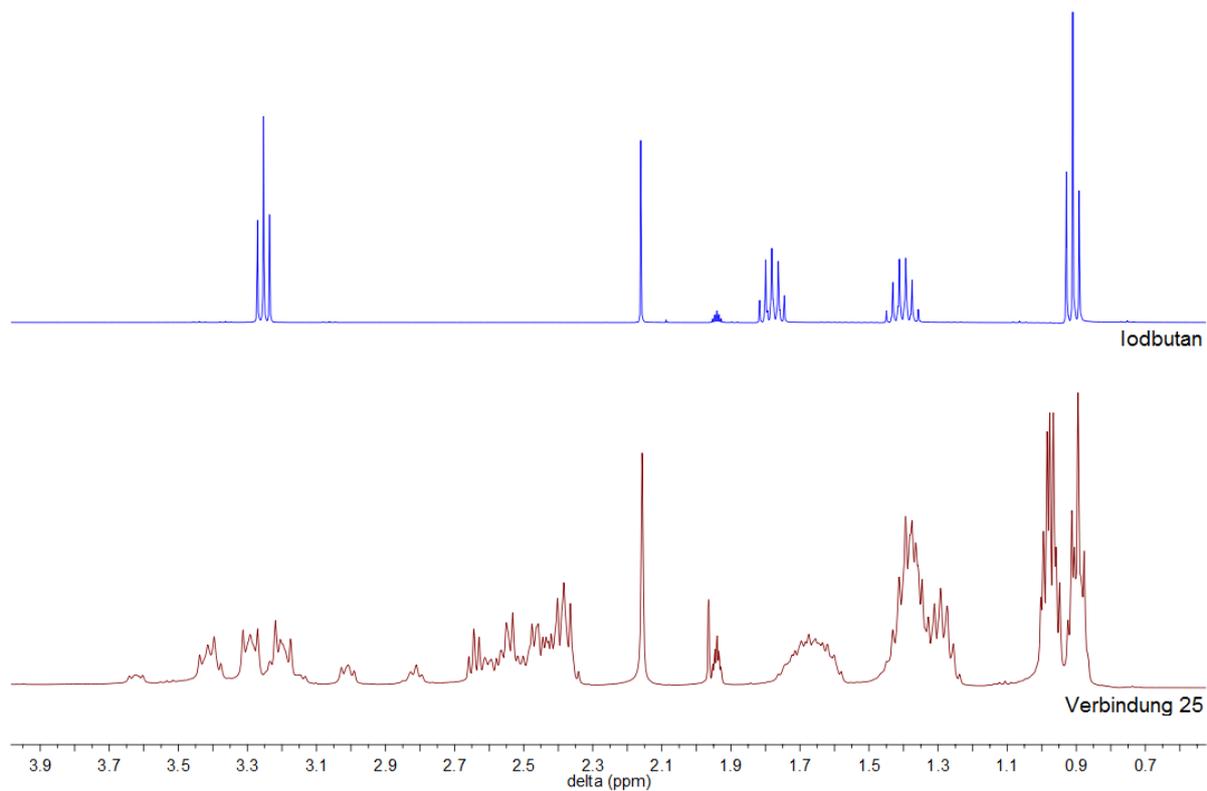
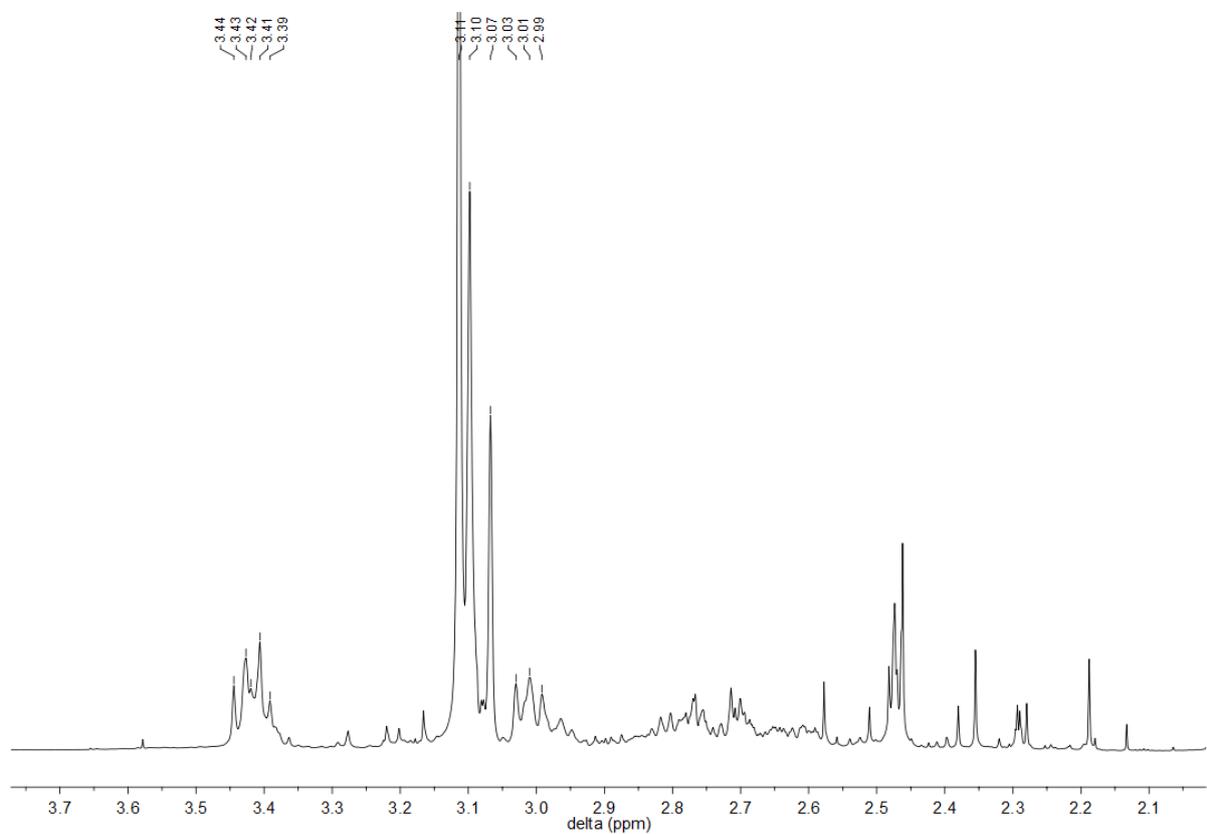


Abbildung 127: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von Bromhexan und der Verbindungen **24** (in  $\text{CDCl}_3$ ).



**Abbildung 128:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz) von Iodbutan und der Verbindung **25** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).



**Abbildung 129:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **27** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

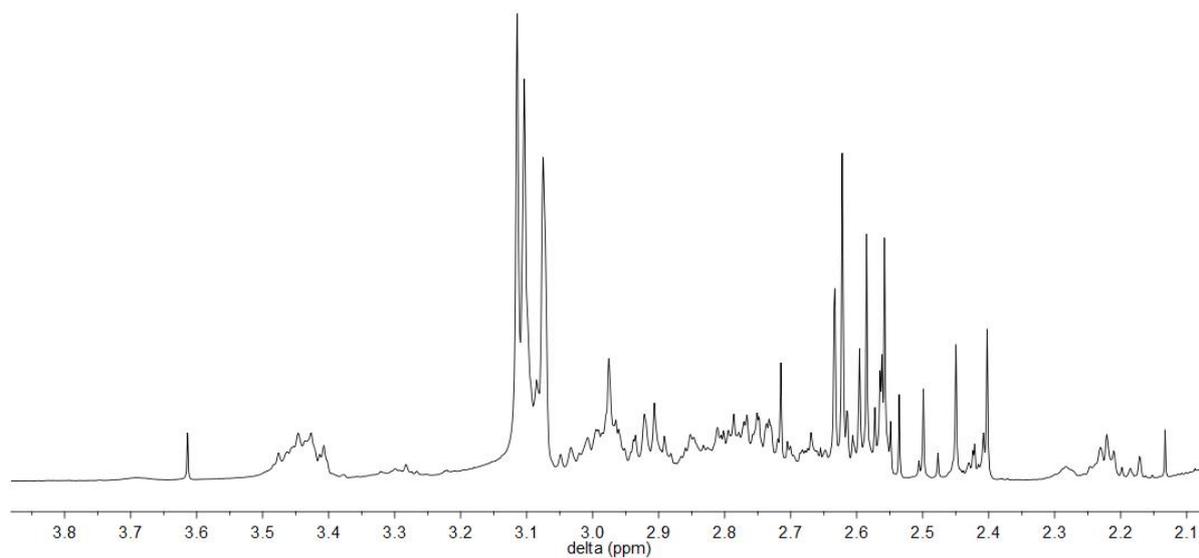


Abbildung 130:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) der Verbindung **27a** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

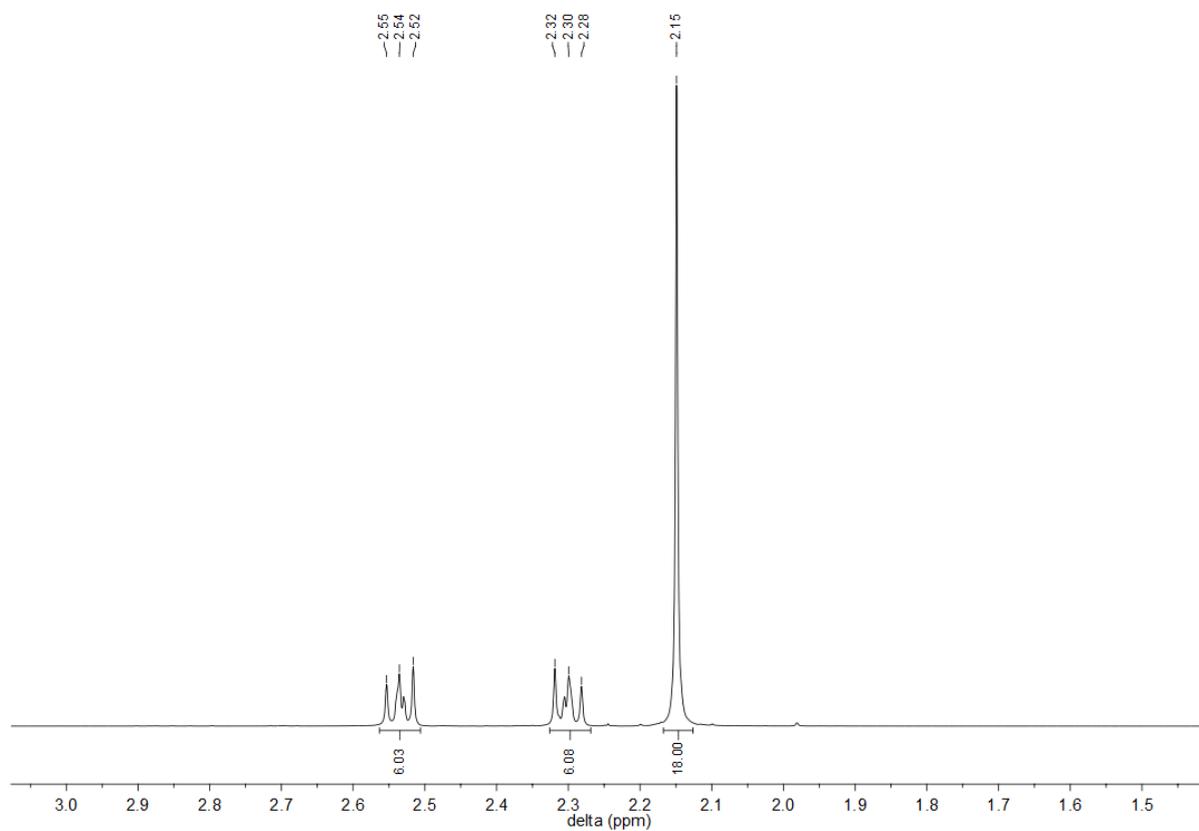


Abbildung 131:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) der Verbindung **28** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

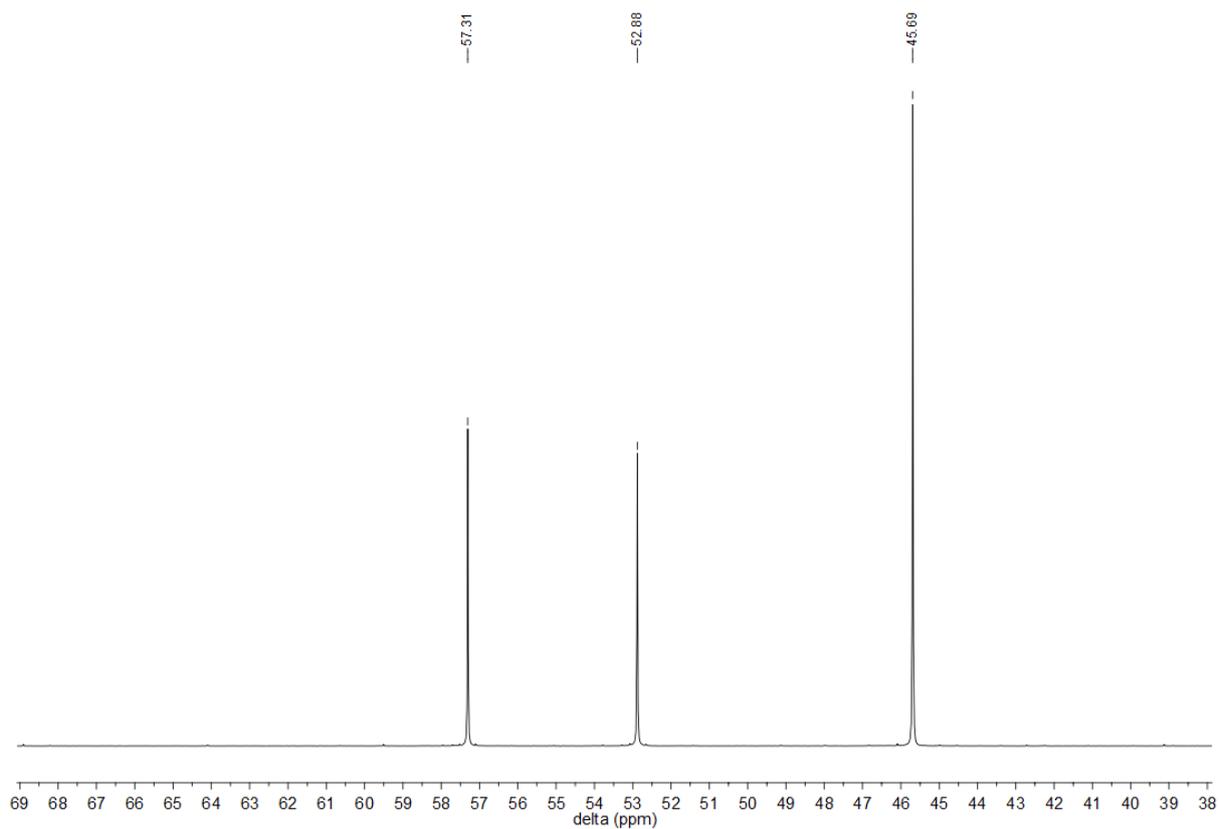


Abbildung 132:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **28** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

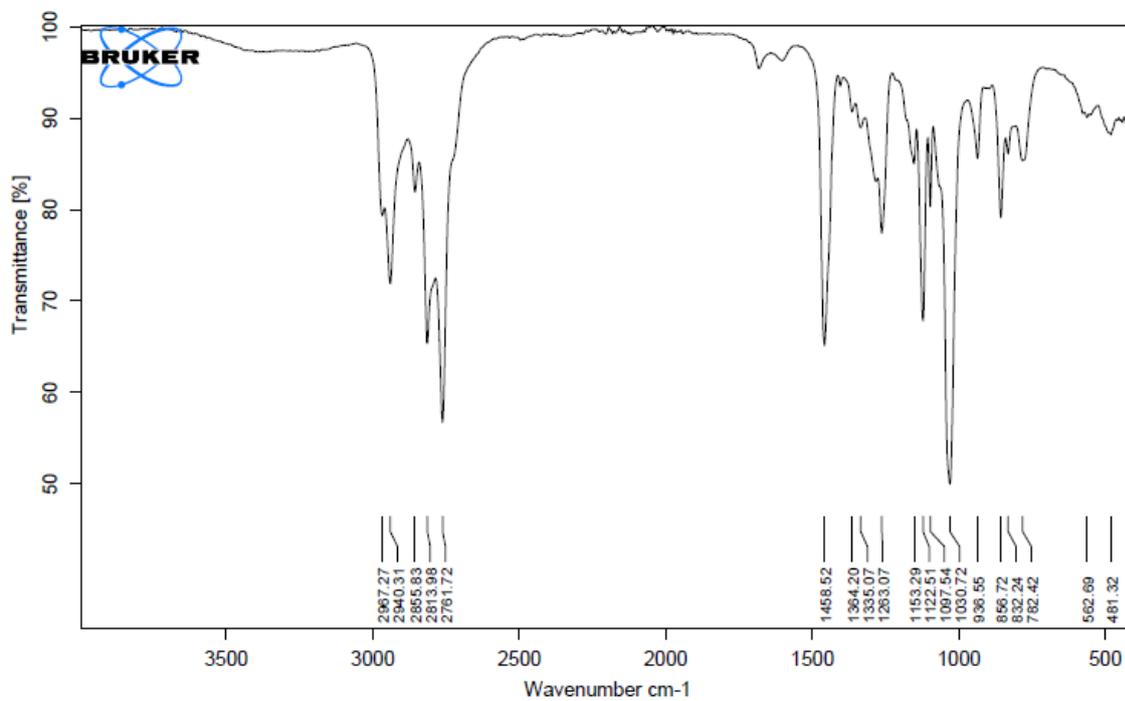


Abbildung 133: IR-Spektrum der Verbindung **28**.

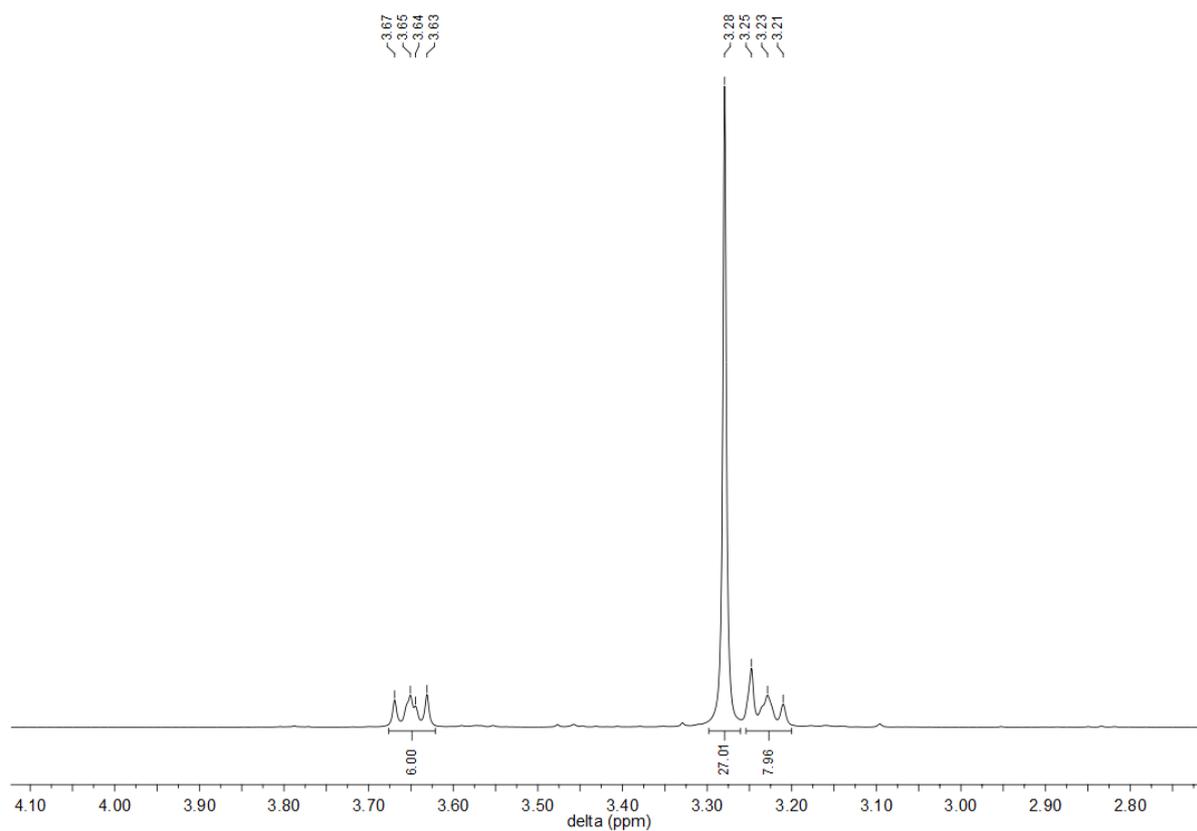


Abbildung 134:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400 MHz) der Verbindung **29a** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

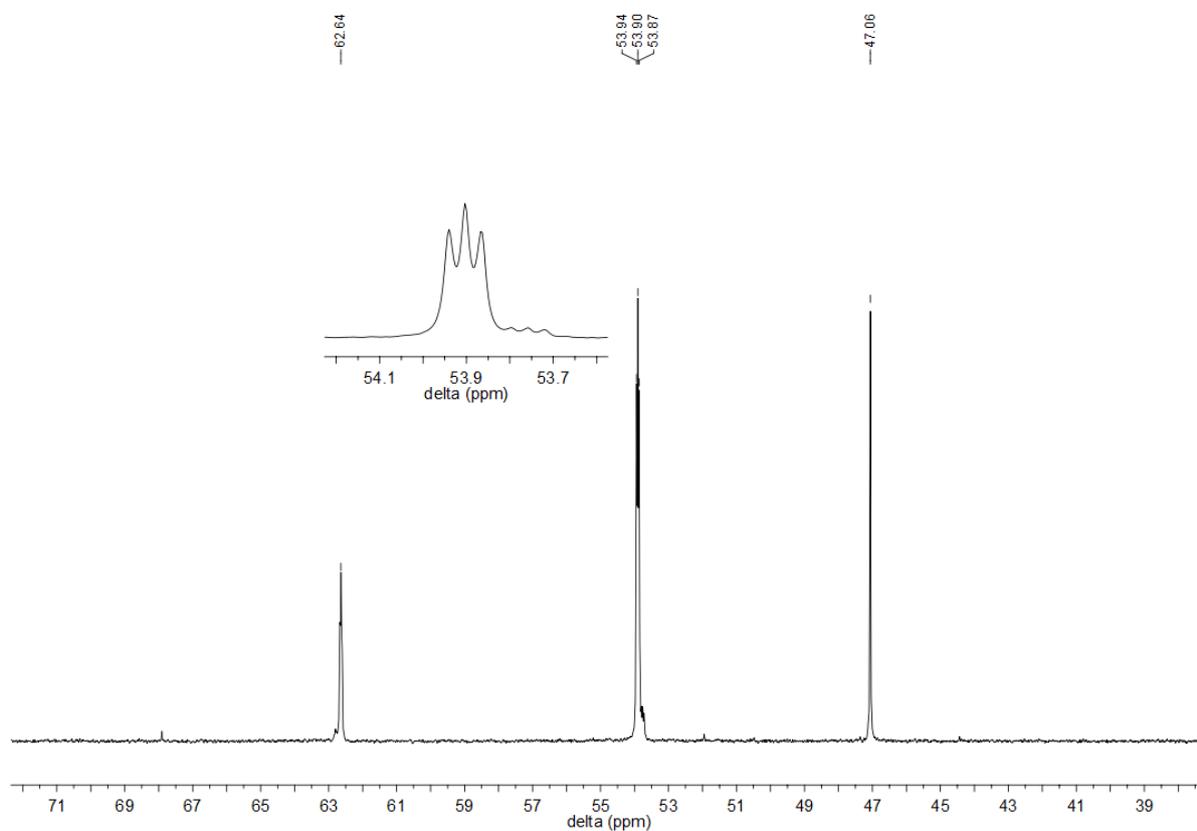


Abbildung 135:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (101 MHz) der Verbindung **29a** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

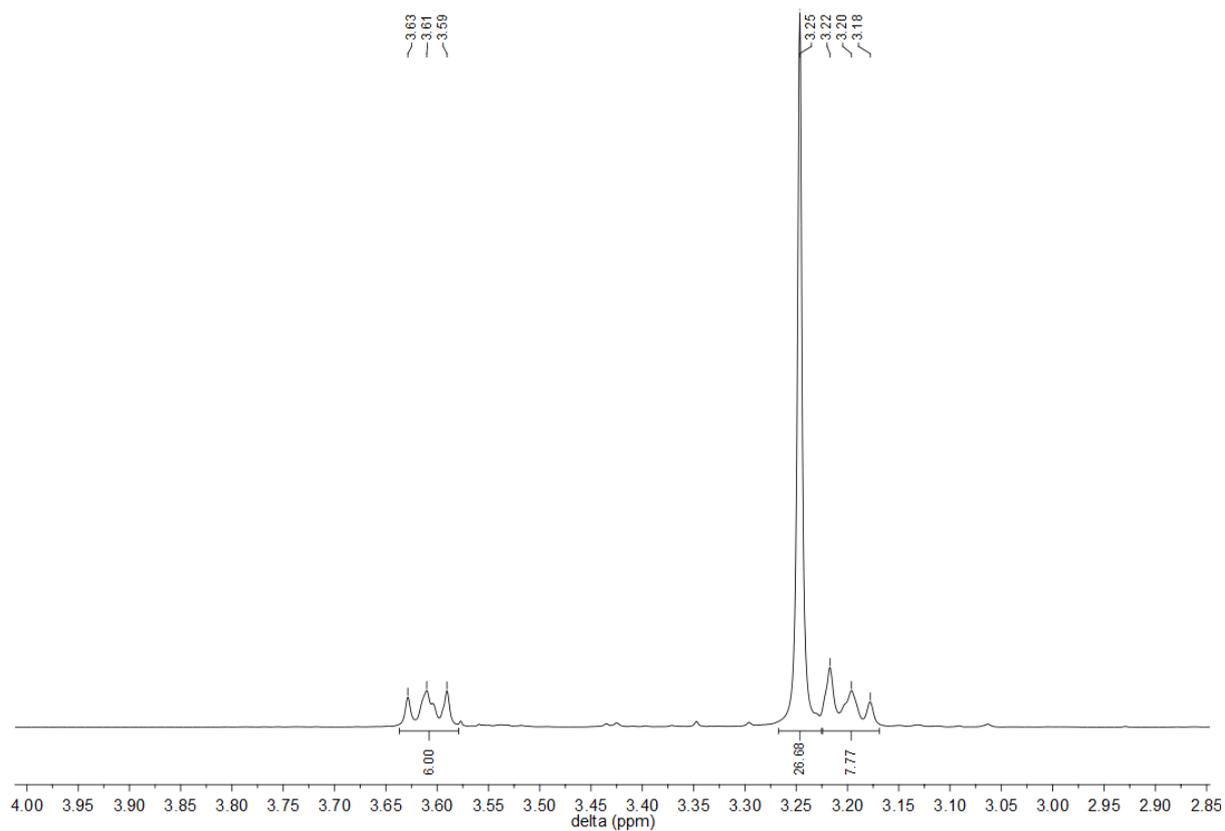


Abbildung 136:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **29b** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

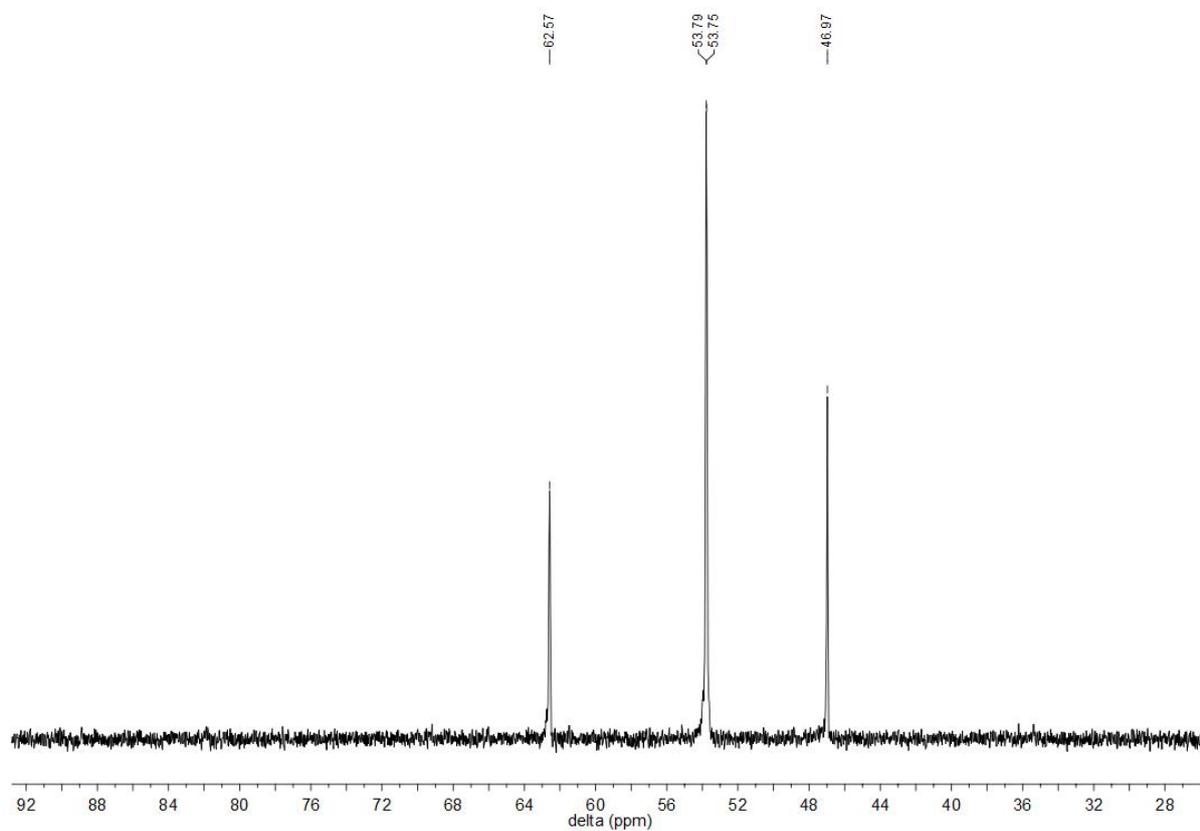


Abbildung 137:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **29b** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

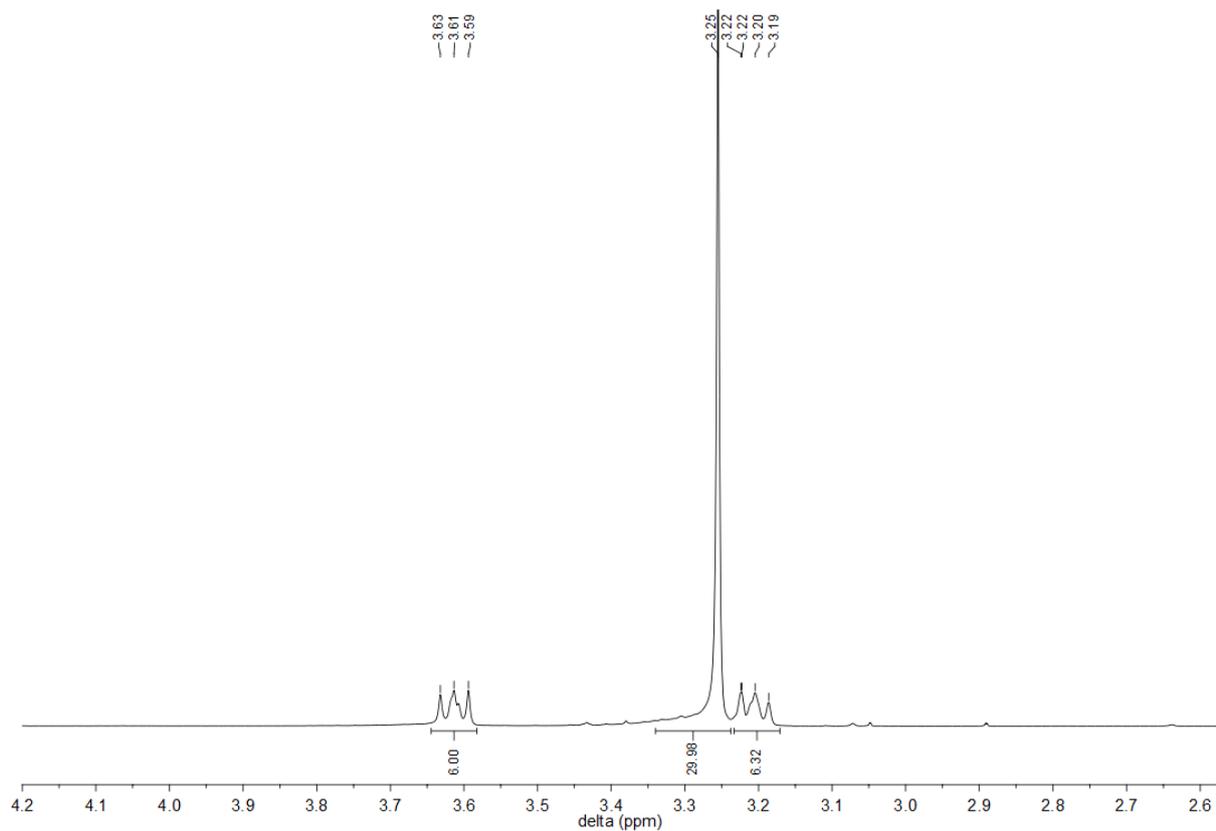


Abbildung 138: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **29c** (in D<sub>2</sub>O).

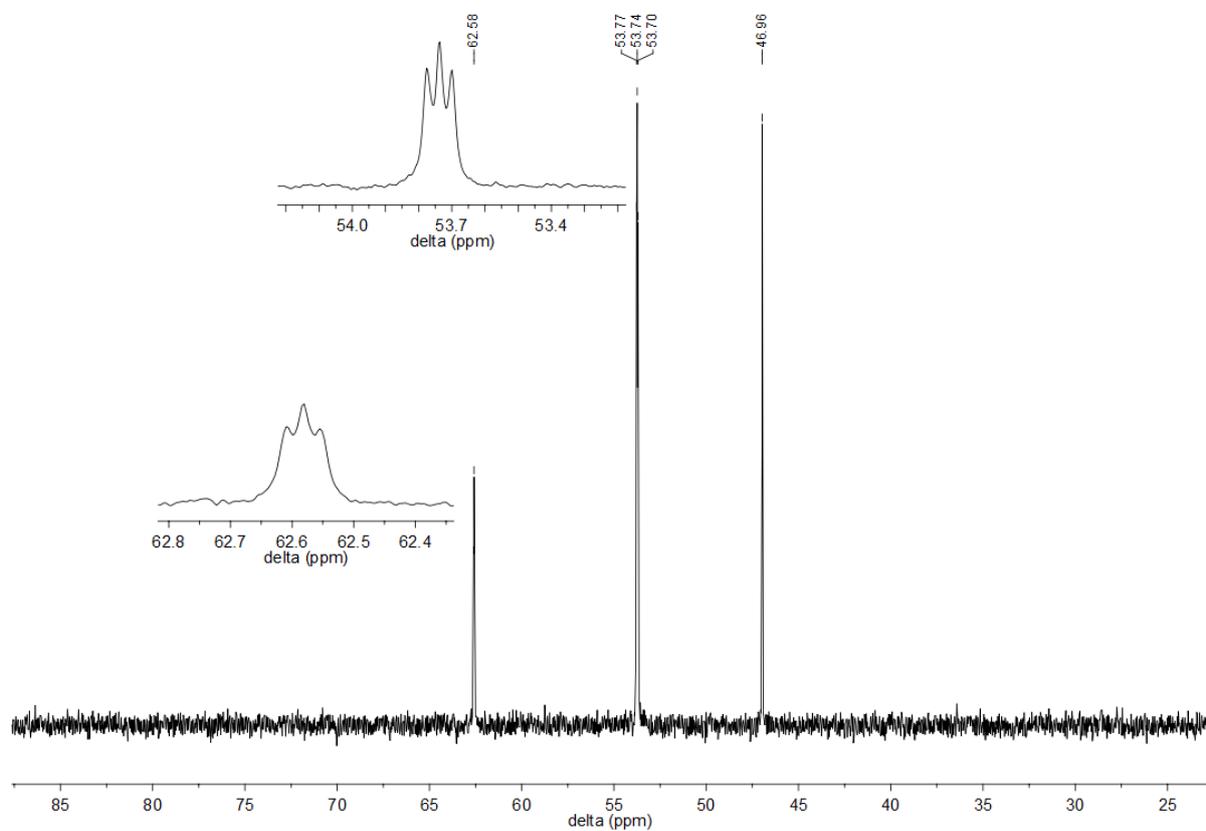


Abbildung 139: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **29c** (in D<sub>2</sub>O).

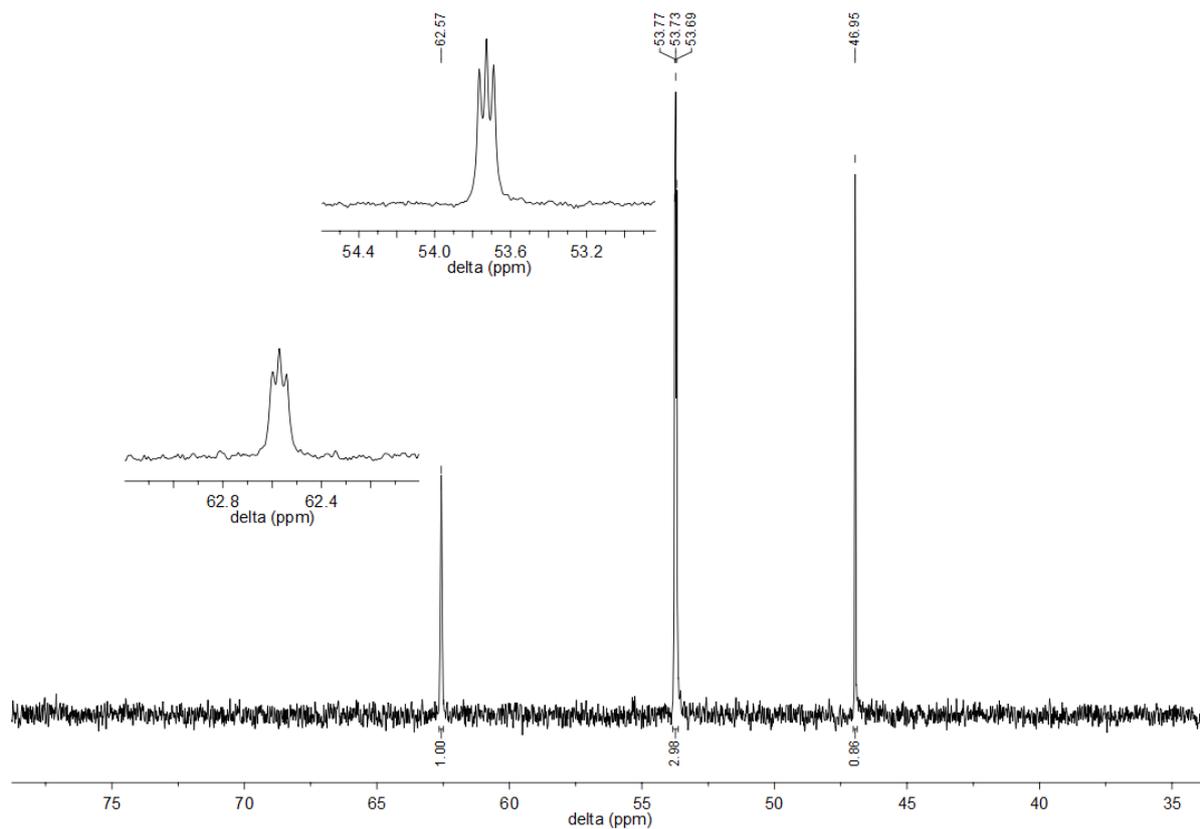


Abbildung 140: Inverse Gated  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **29c** (in  $\text{D}_2\text{O}$ ).

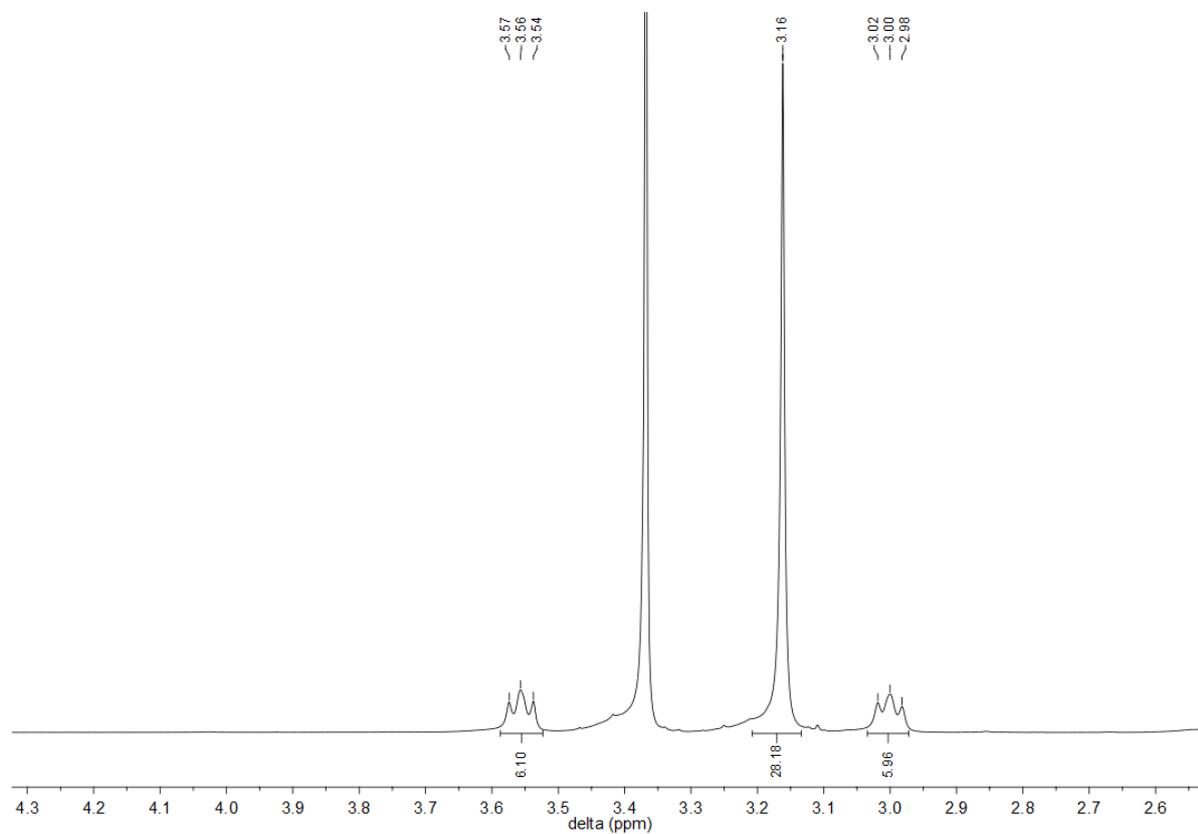


Abbildung 141:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **29d** (in  $\text{DMSO-d}_6$ ).

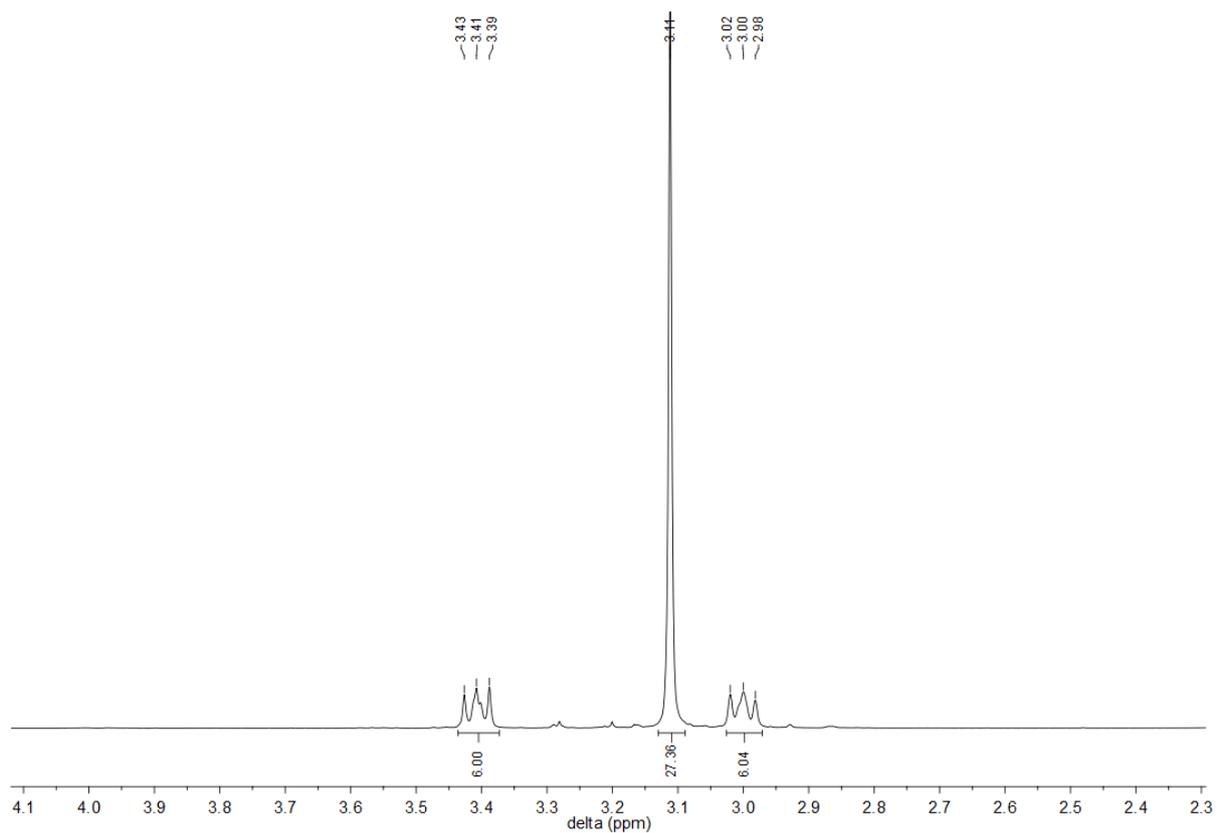


Abbildung 142:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **30** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

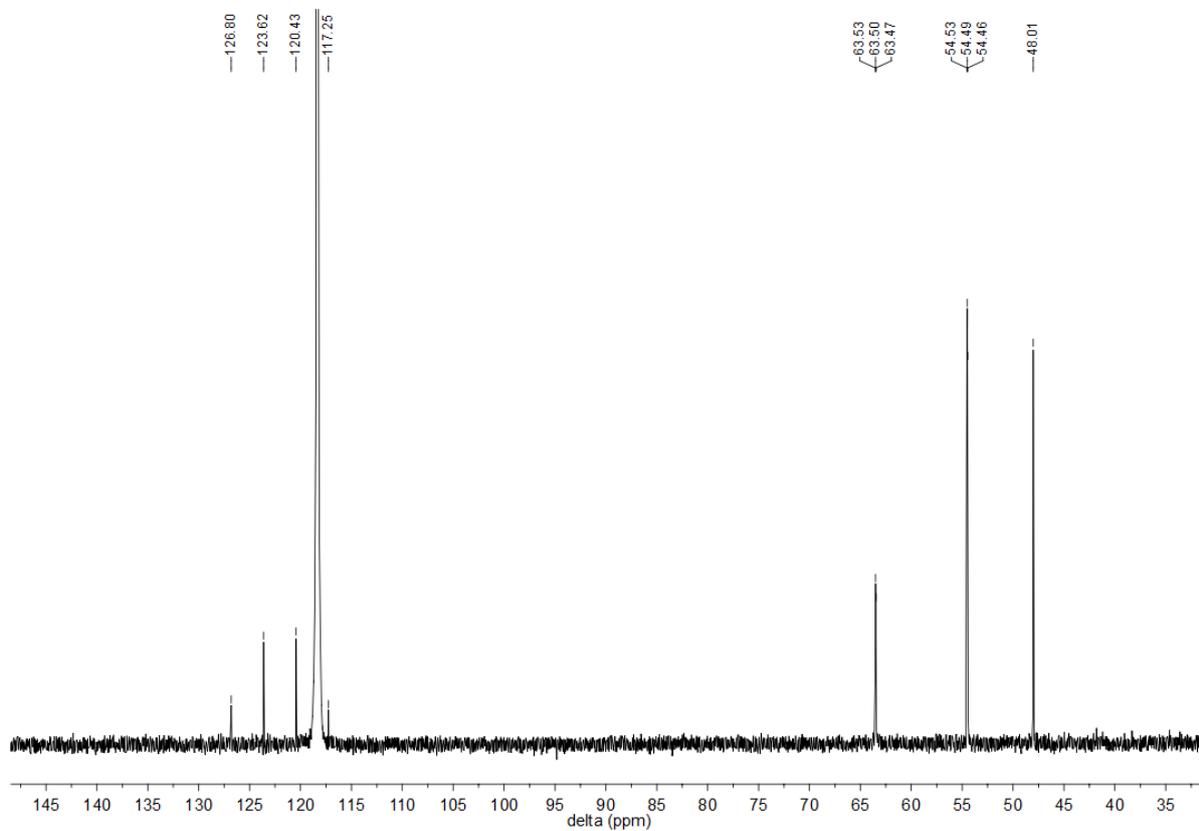
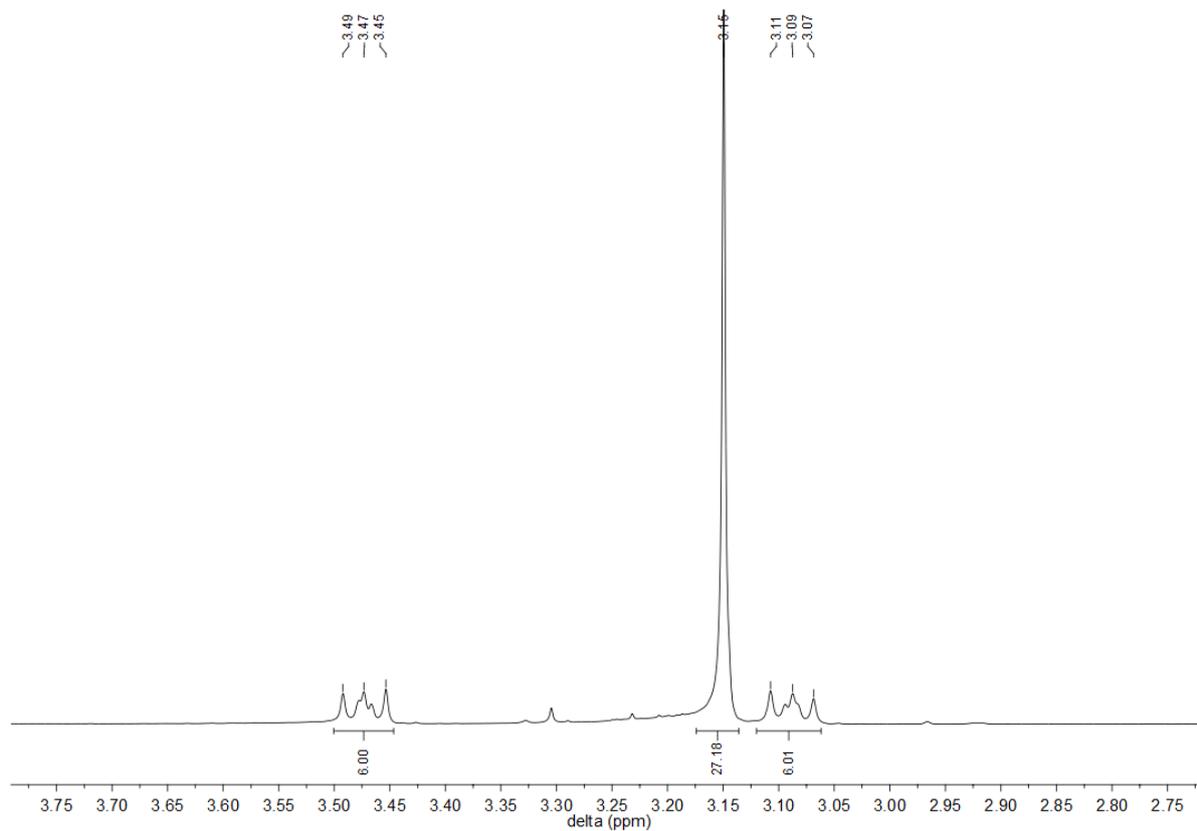
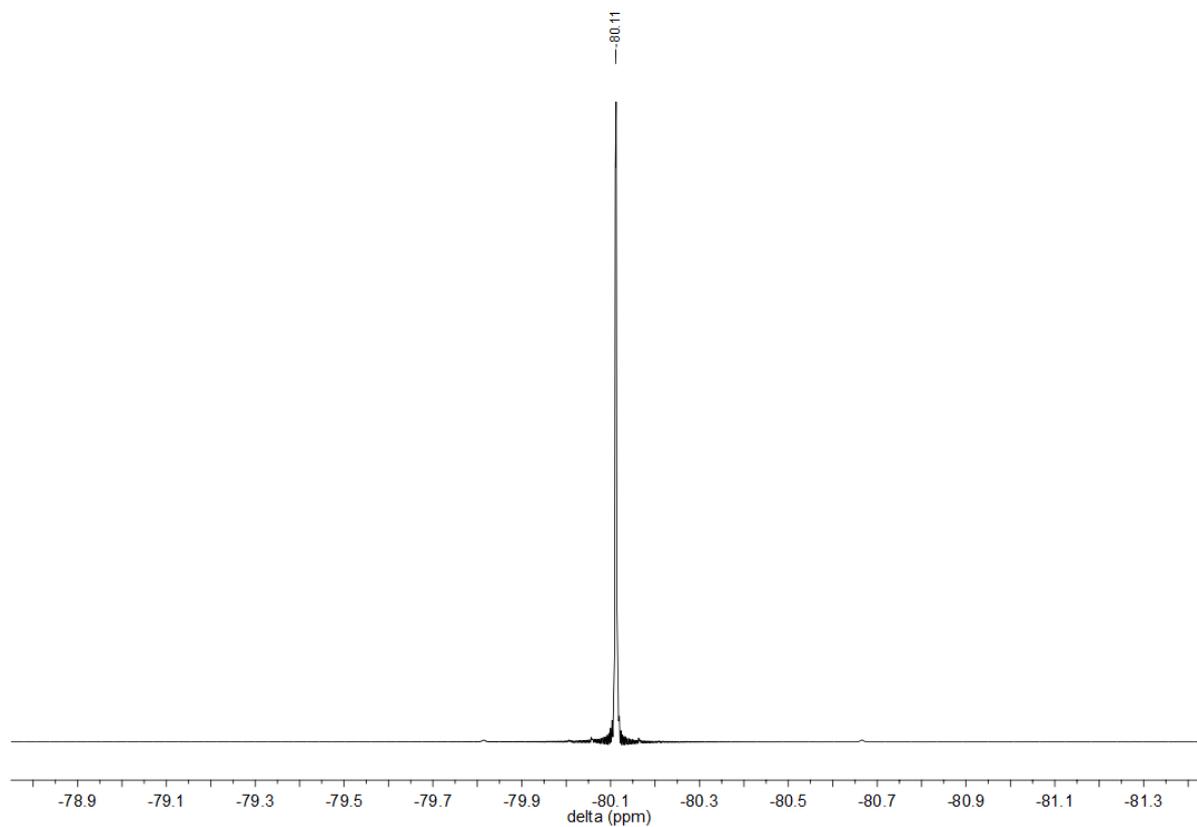


Abbildung 143:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **30** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).



**Abbildung 144:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum (400 MHz) der Verbindung **30a** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).



**Abbildung 145:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz) der Verbindung **32** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

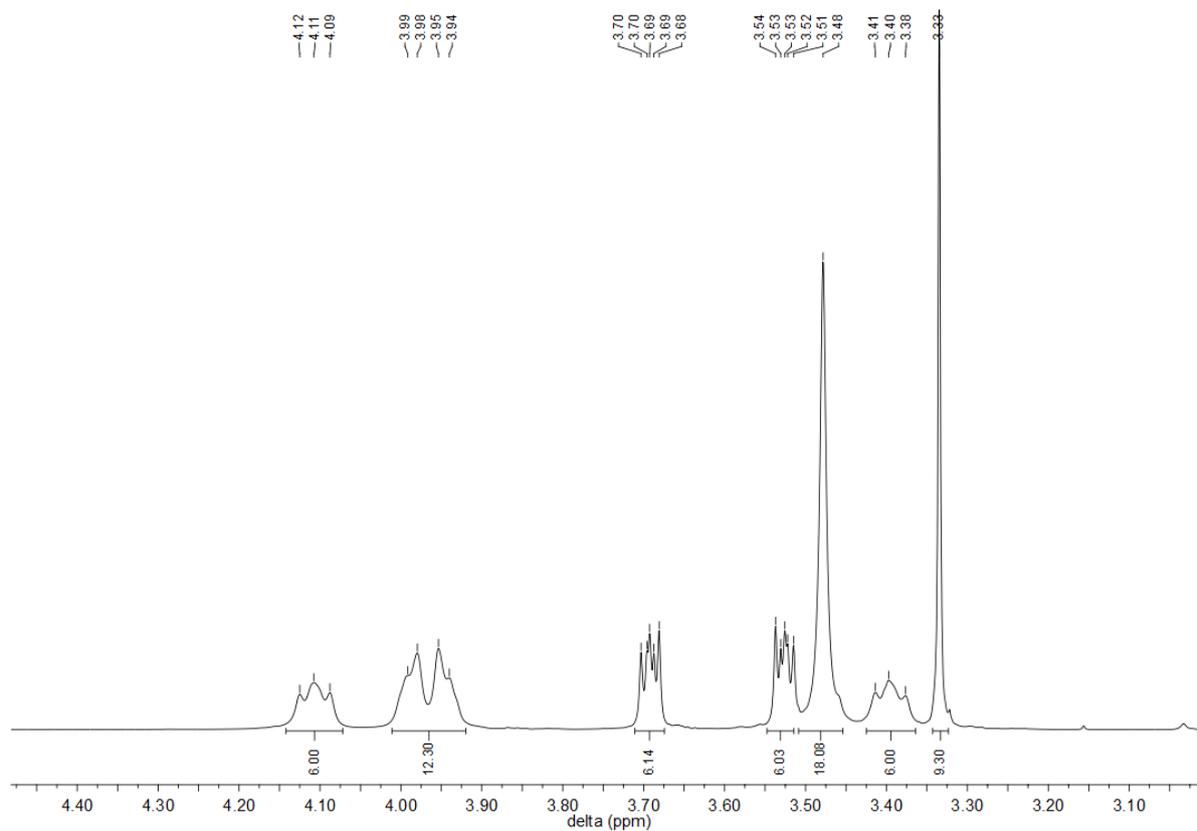


Abbildung 146:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **37** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

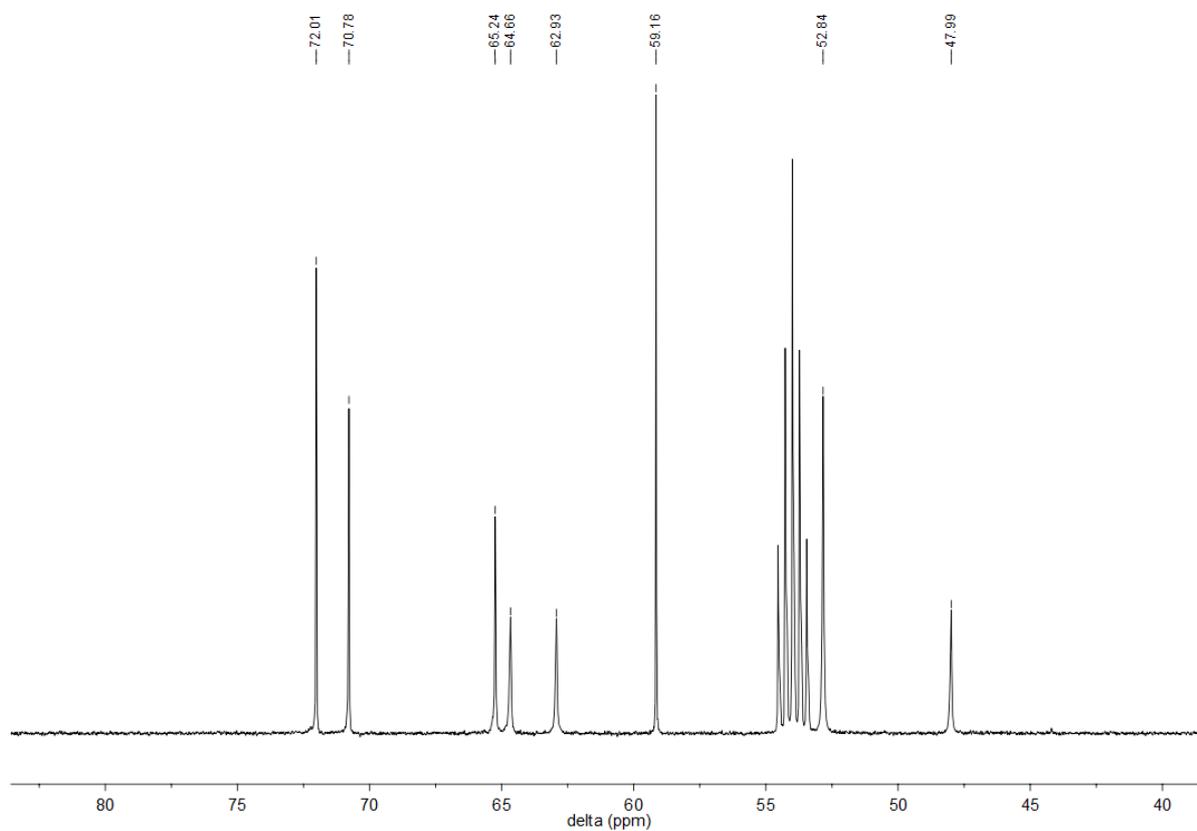


Abbildung 147:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **37** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

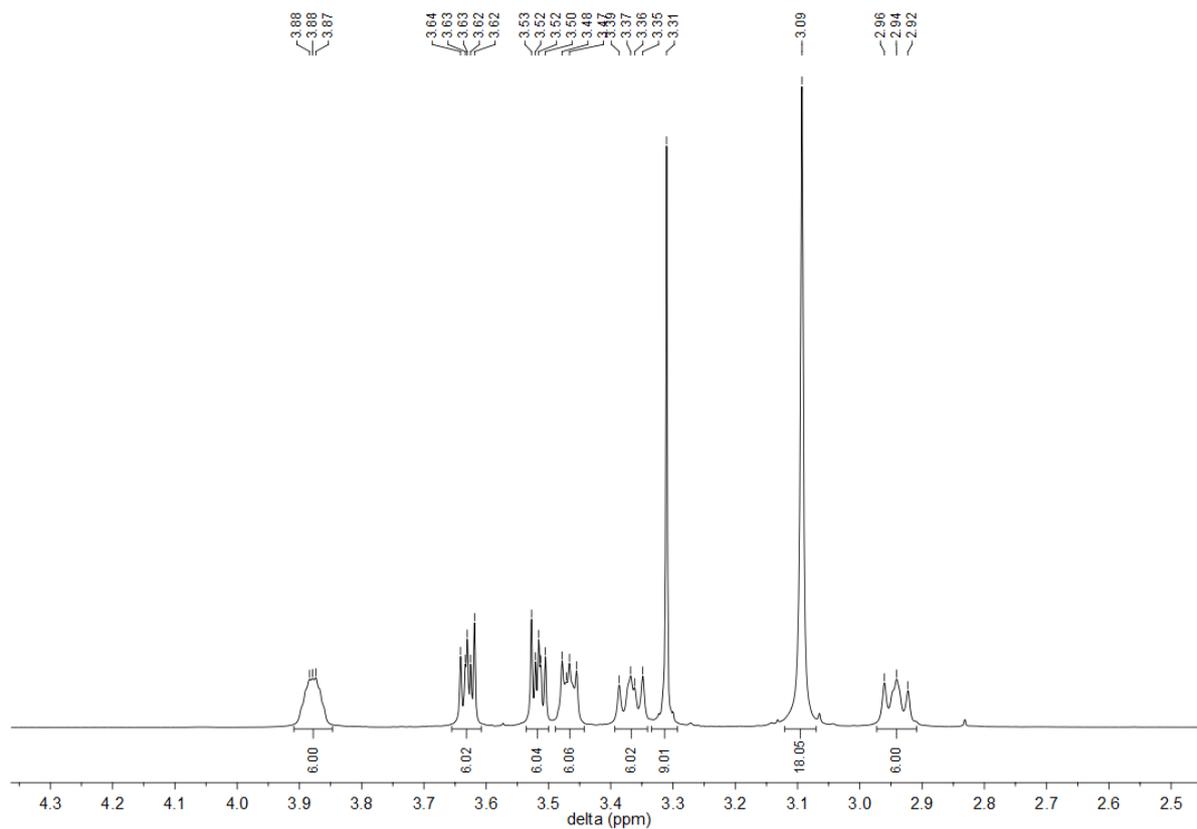


Abbildung 148:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **38** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

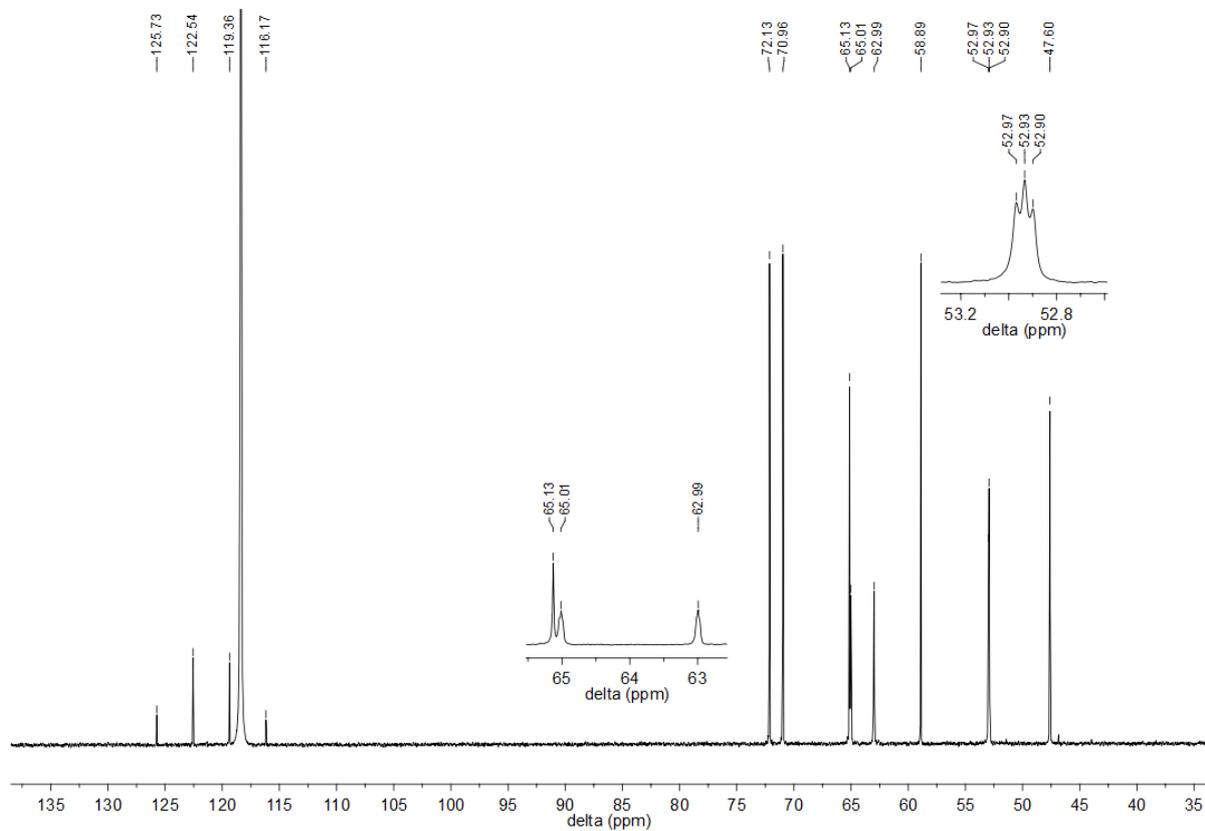


Abbildung 149:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **38** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

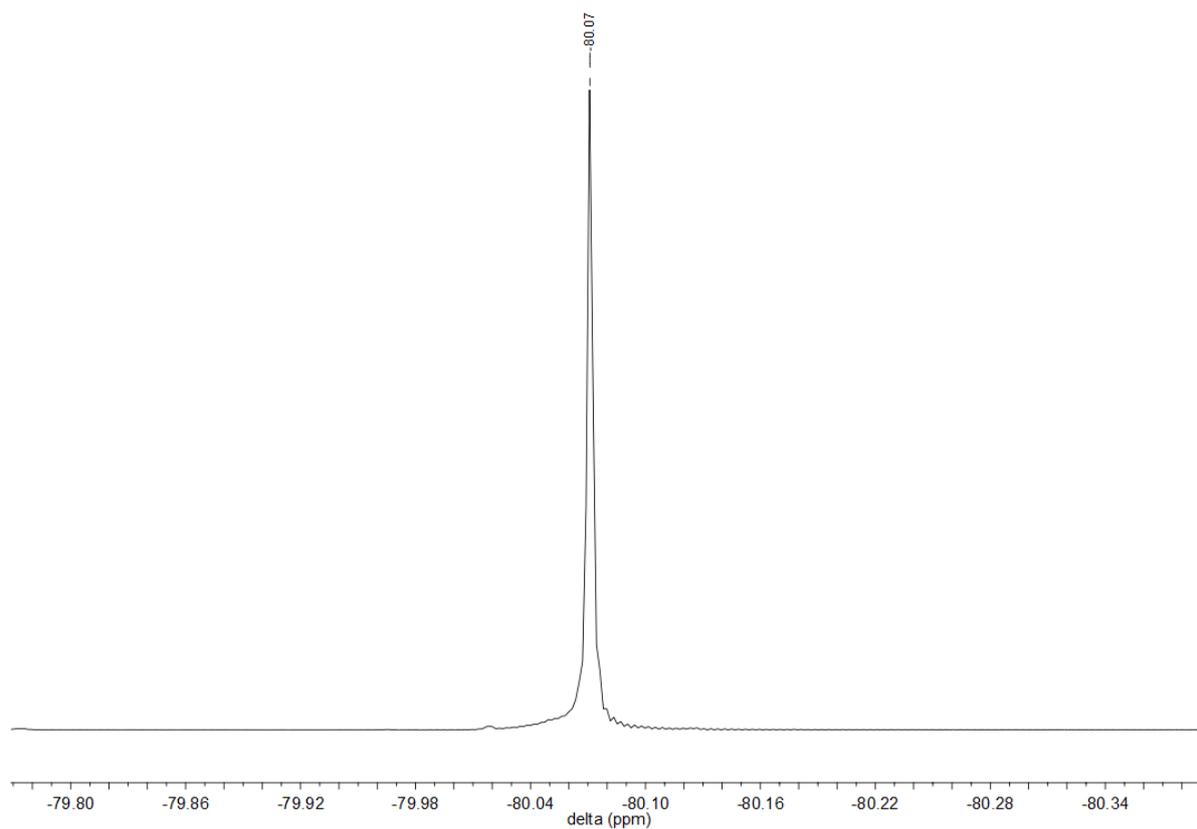


Abbildung 150:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz) der Verbindung **38** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

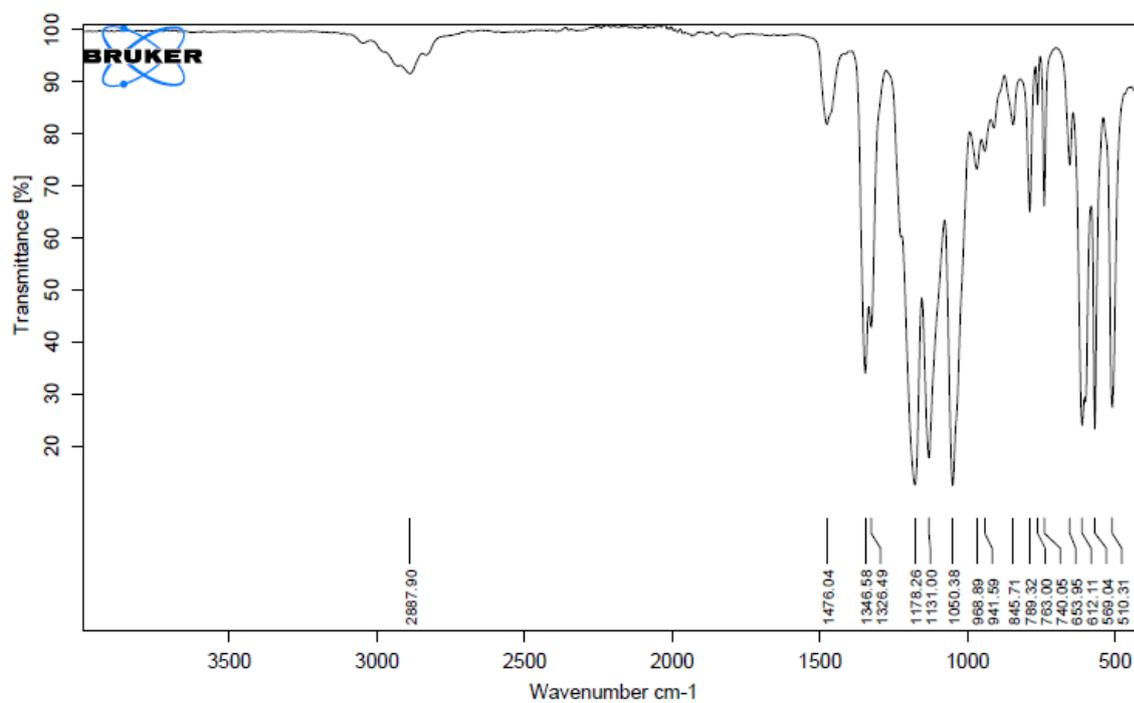


Abbildung 151: IR-Spektrum der Verbindung **38**.

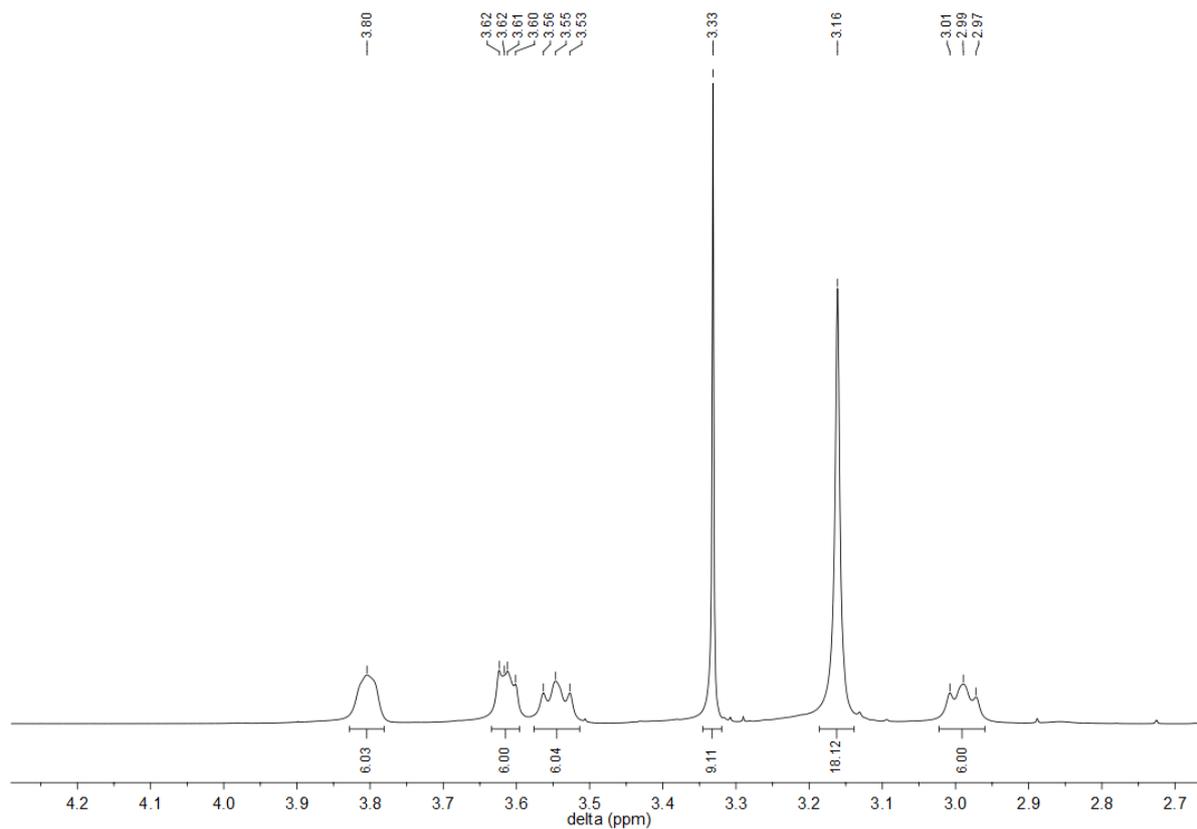


Abbildung 152:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **39** (in  $\text{DMSO-d}_6$ ).

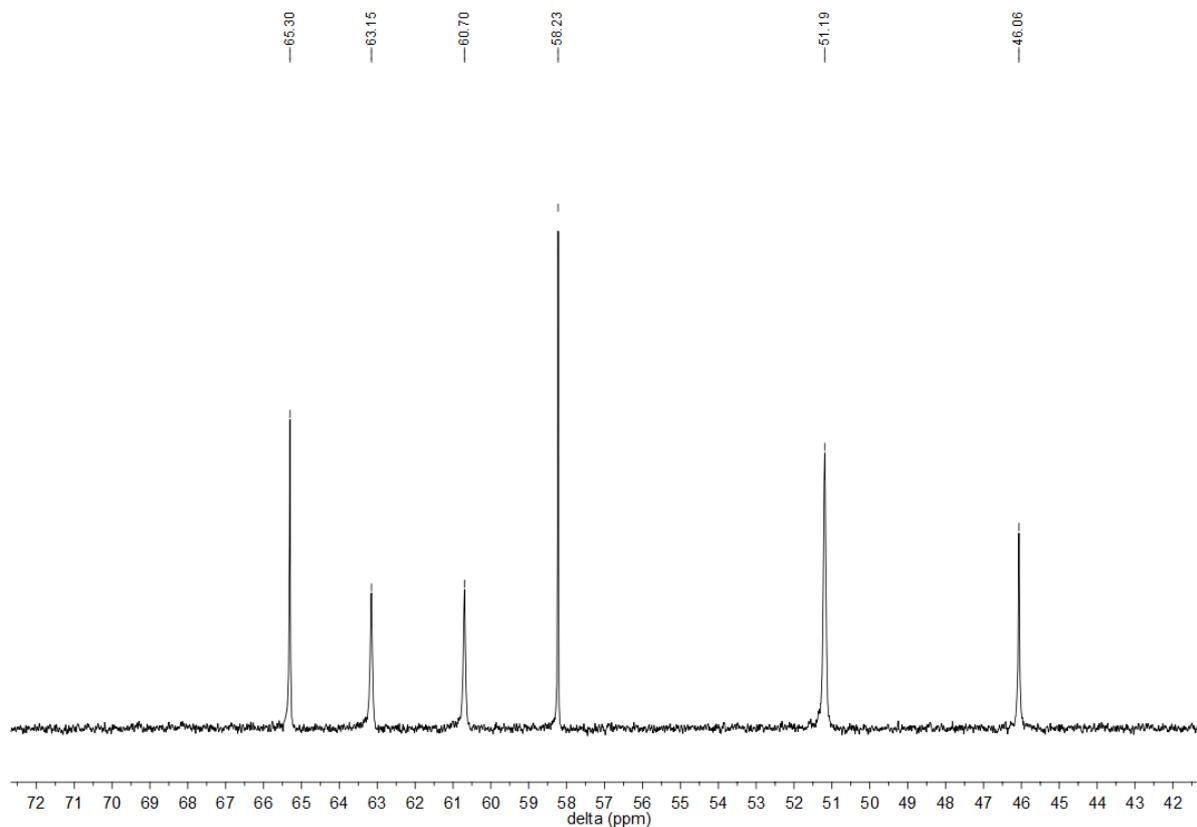


Abbildung 153:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **39** (in  $\text{DMSO-d}_6$ ).

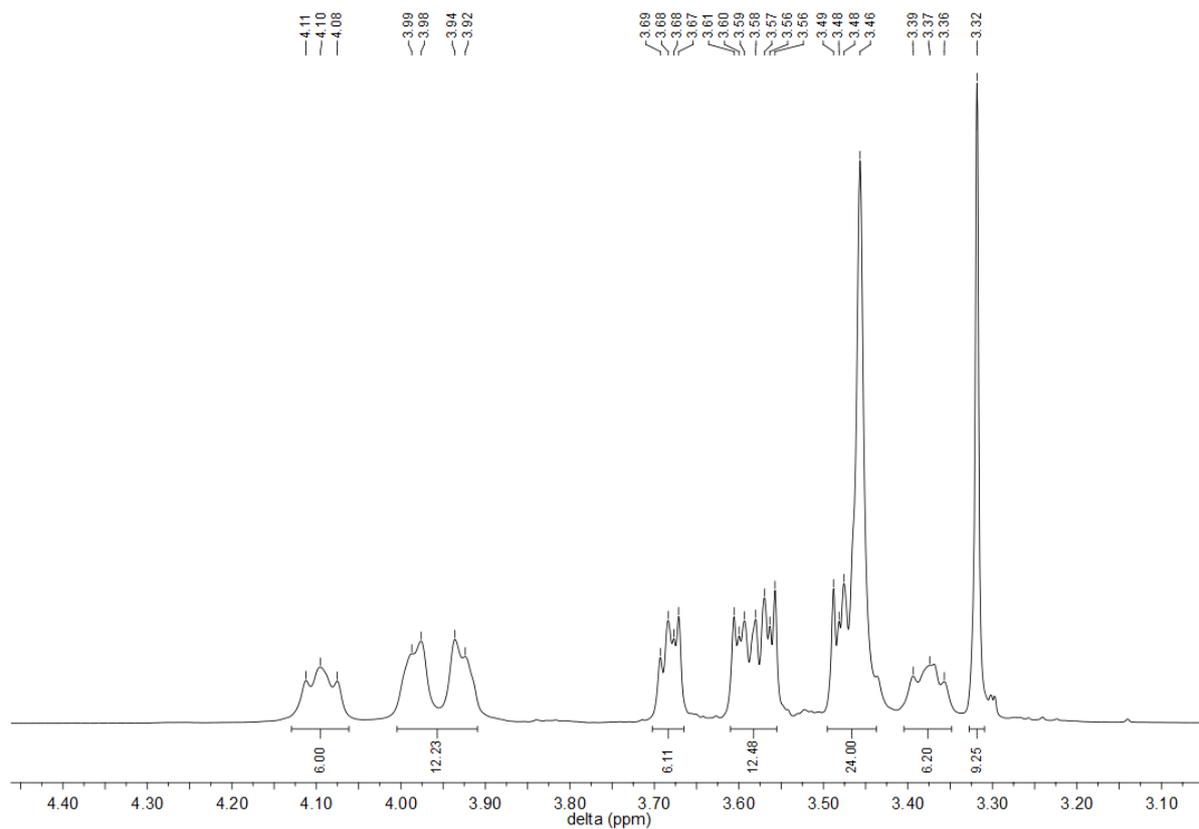


Abbildung 154:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **41** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

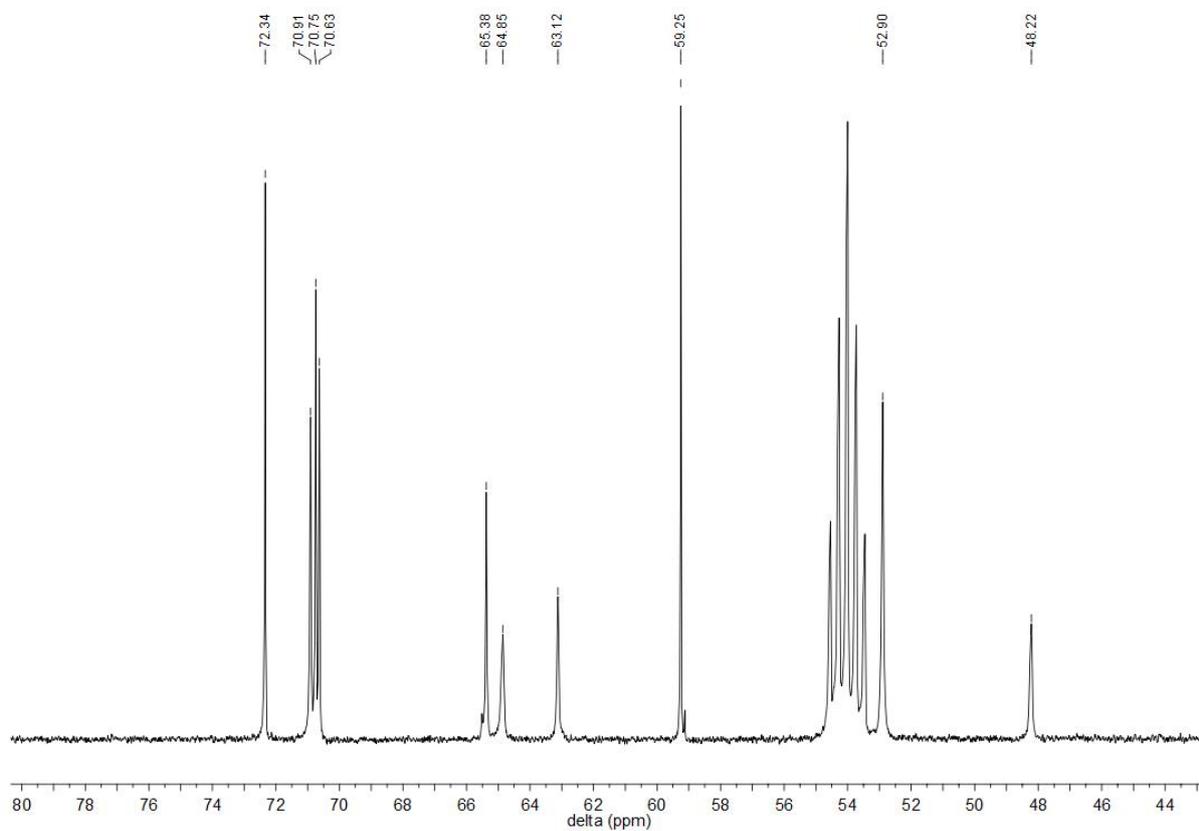


Abbildung 155:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **41** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

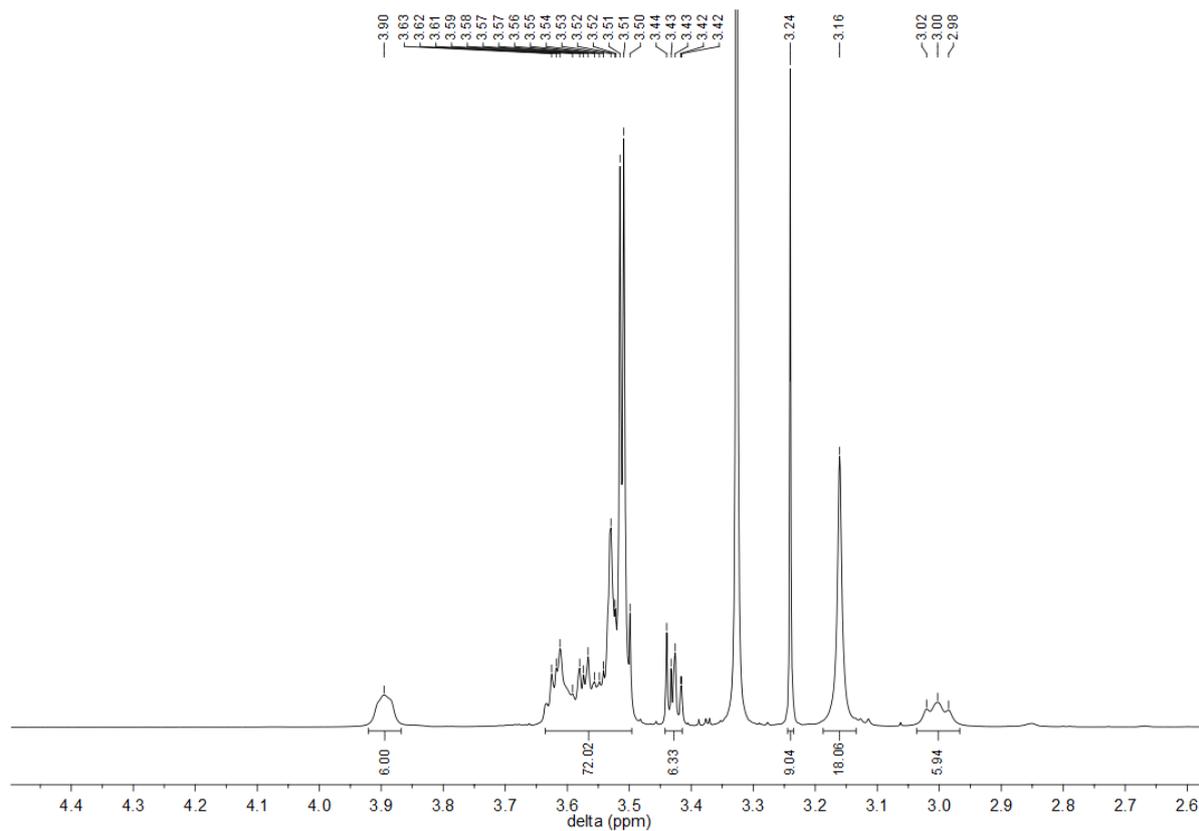


Abbildung 156:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **43** (in  $\text{DMSO-d}_6$ ).

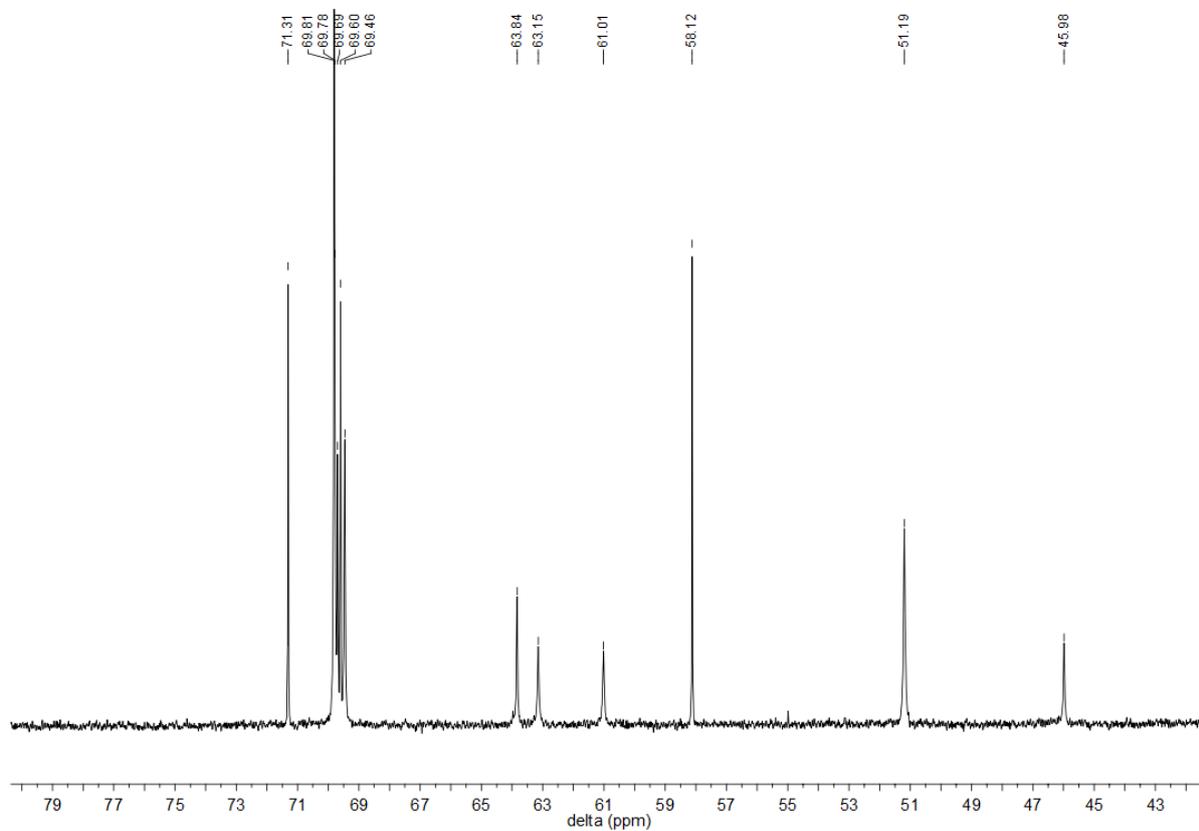


Abbildung 157:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **43** (in  $\text{DMSO-d}_6$ ).

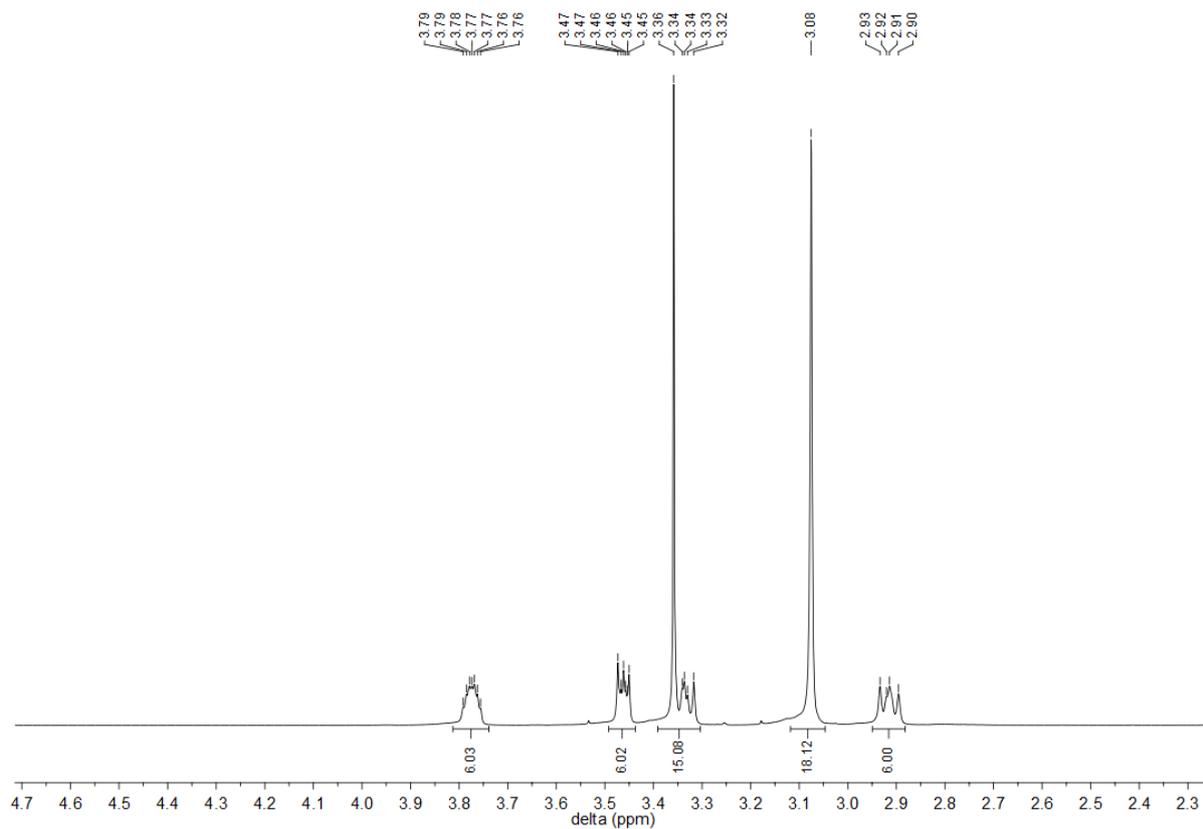


Abbildung 158:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **40** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

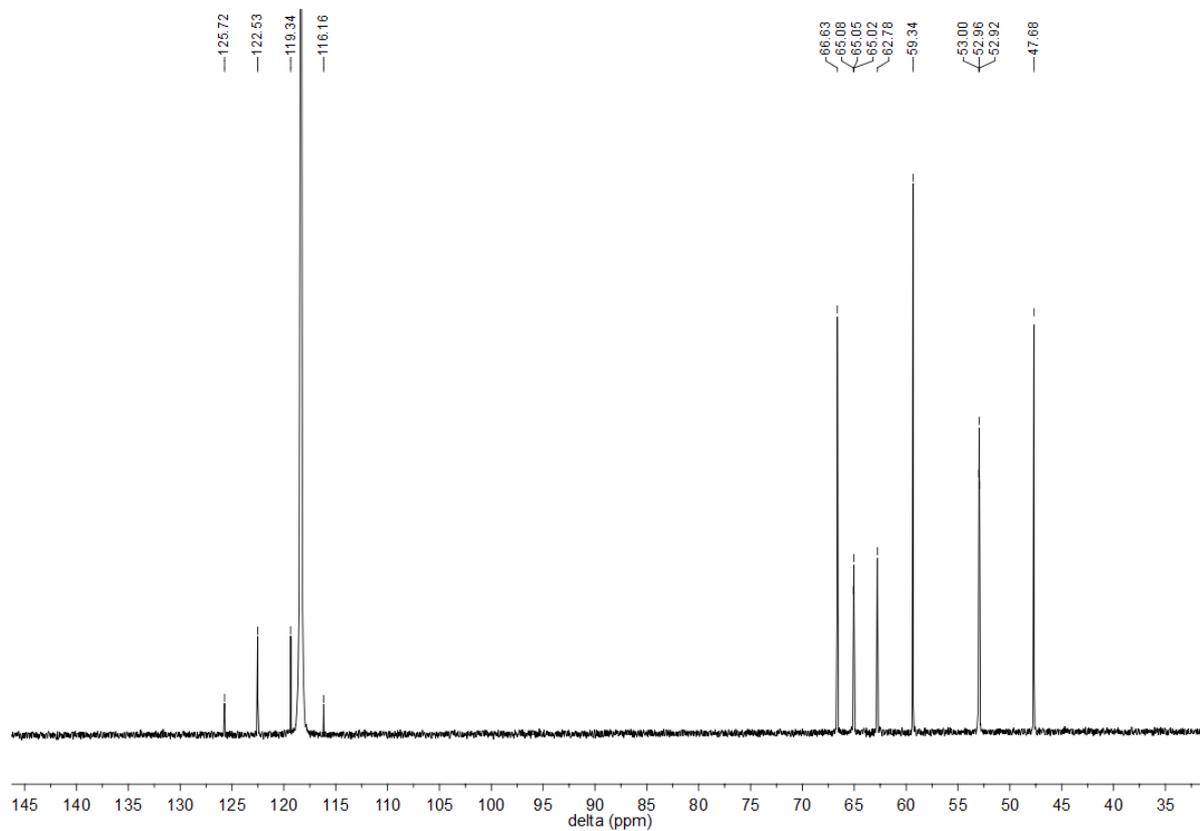


Abbildung 159:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **40** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

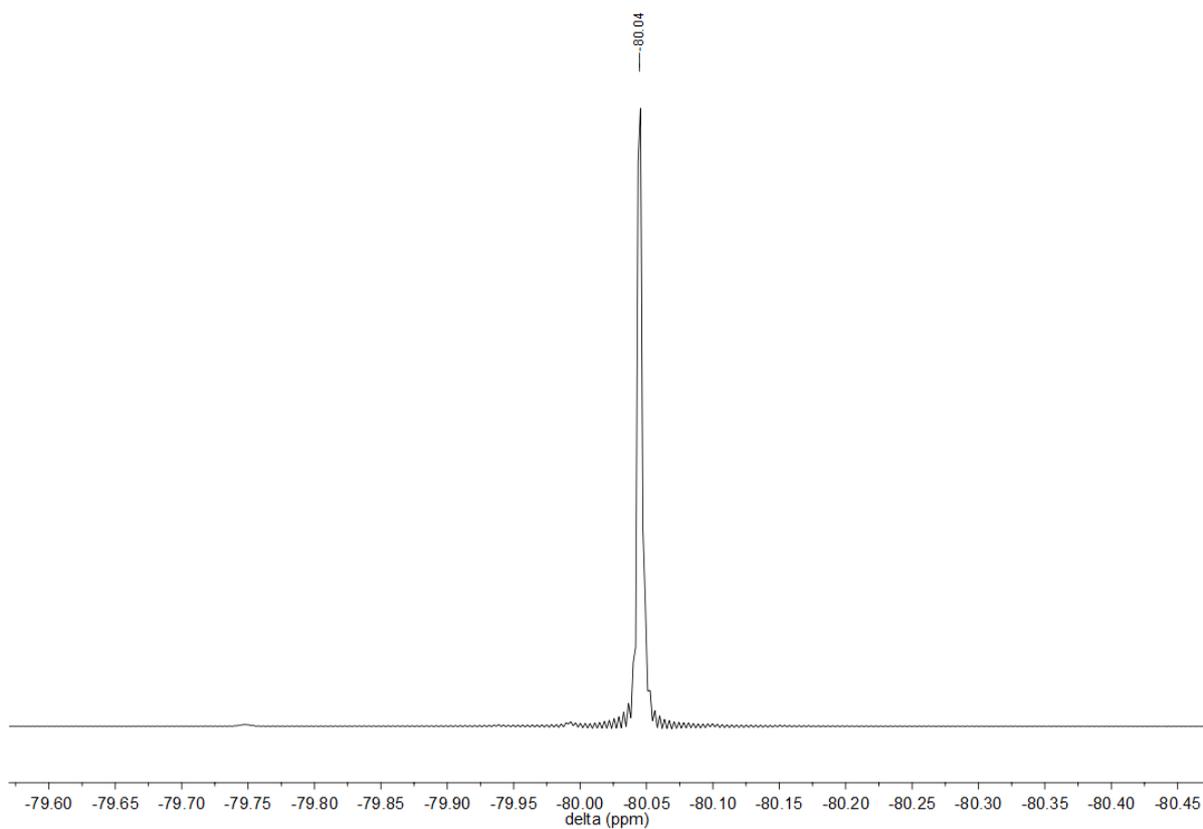


Abbildung 160:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 40 (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

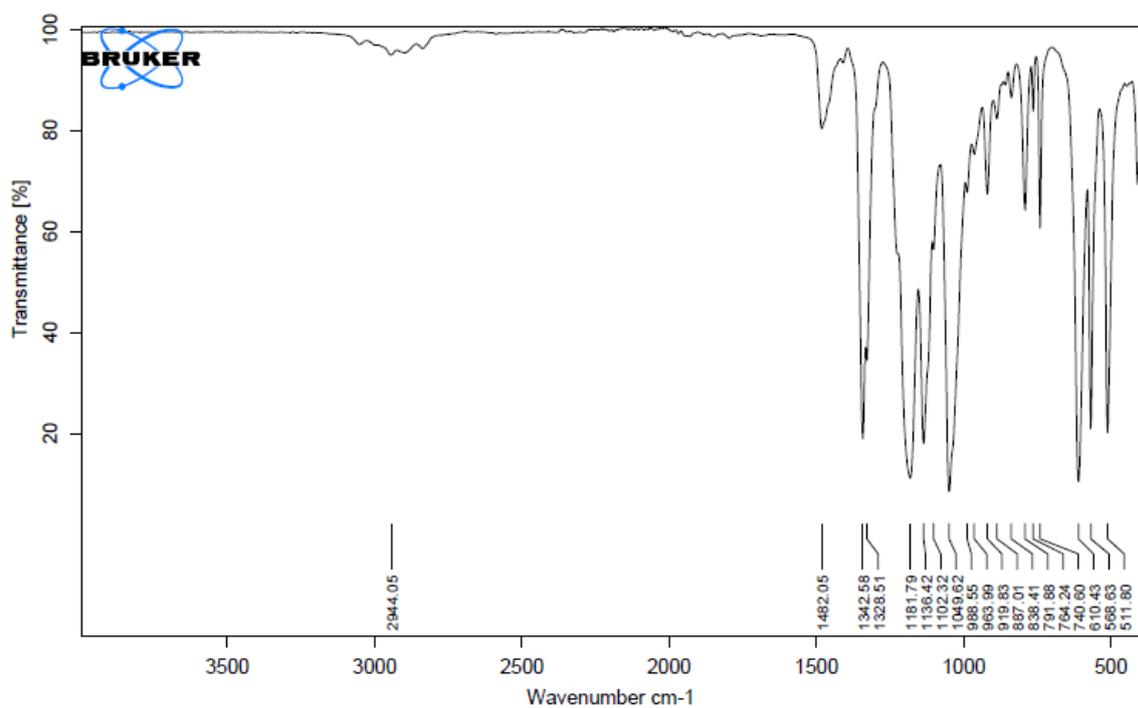


Abbildung 161: IR-Spektrum der Verbindung 40.

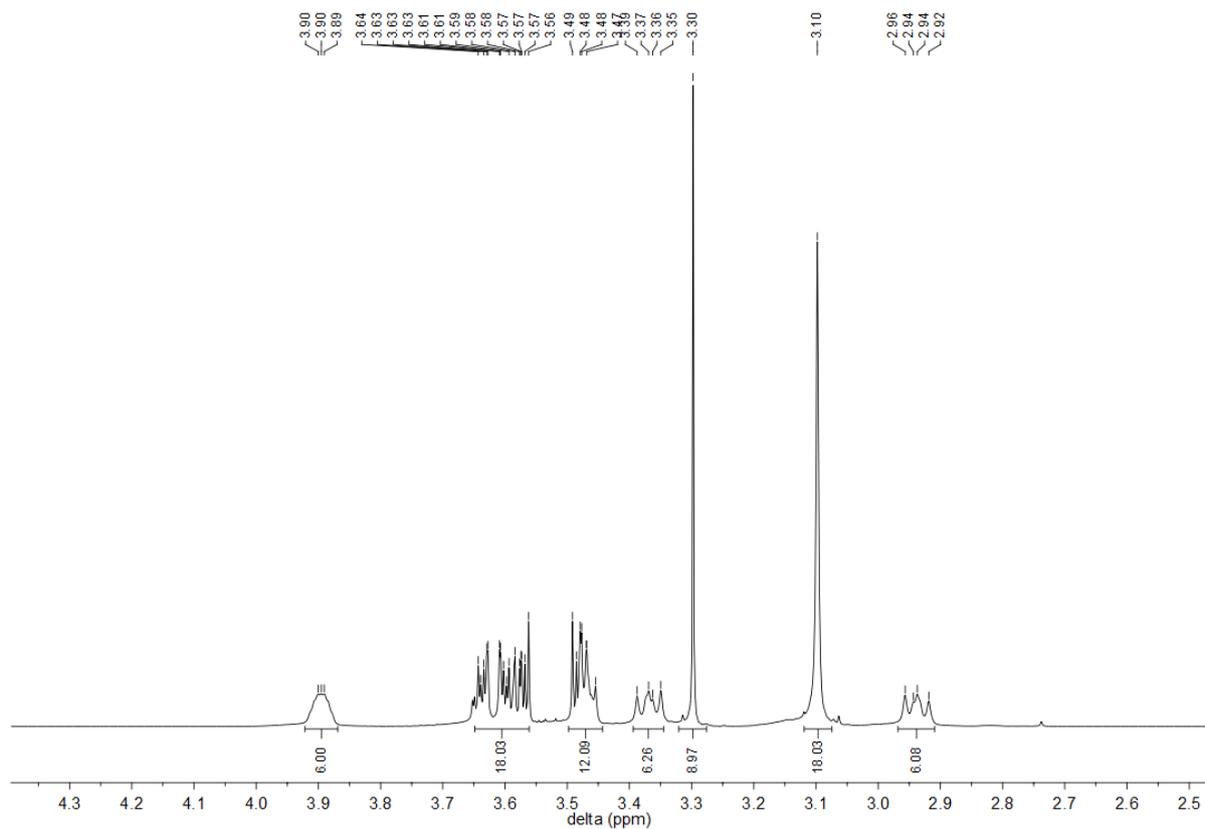


Abbildung 162:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **42** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

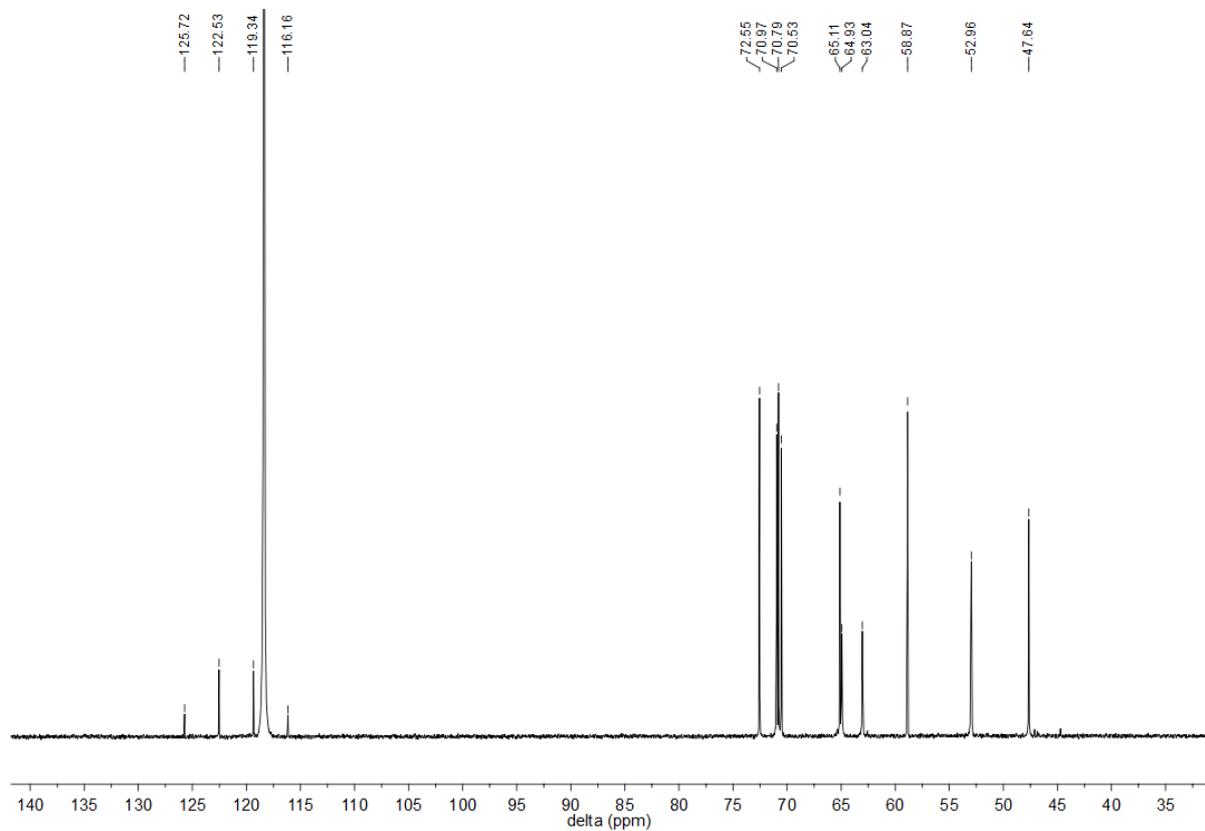


Abbildung 163:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **42** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

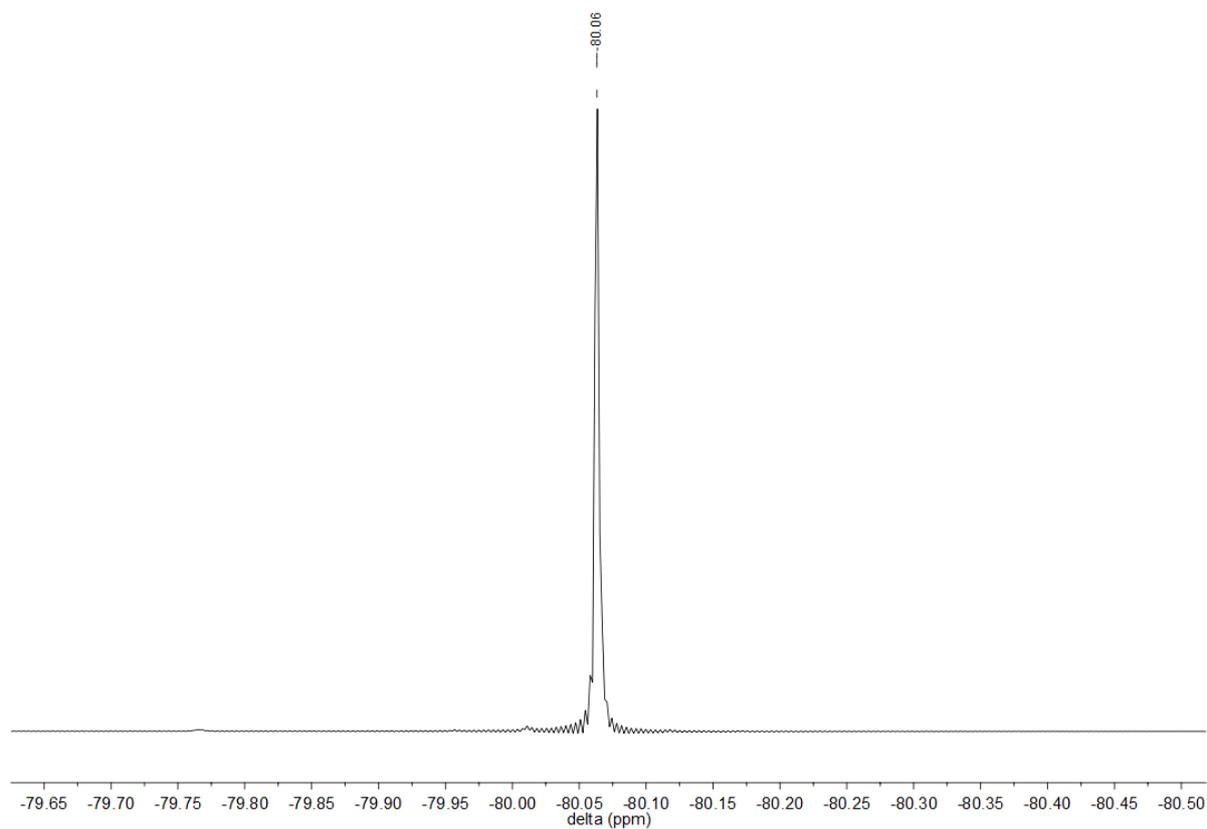


Abbildung 164:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz) der Verbindung **42** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

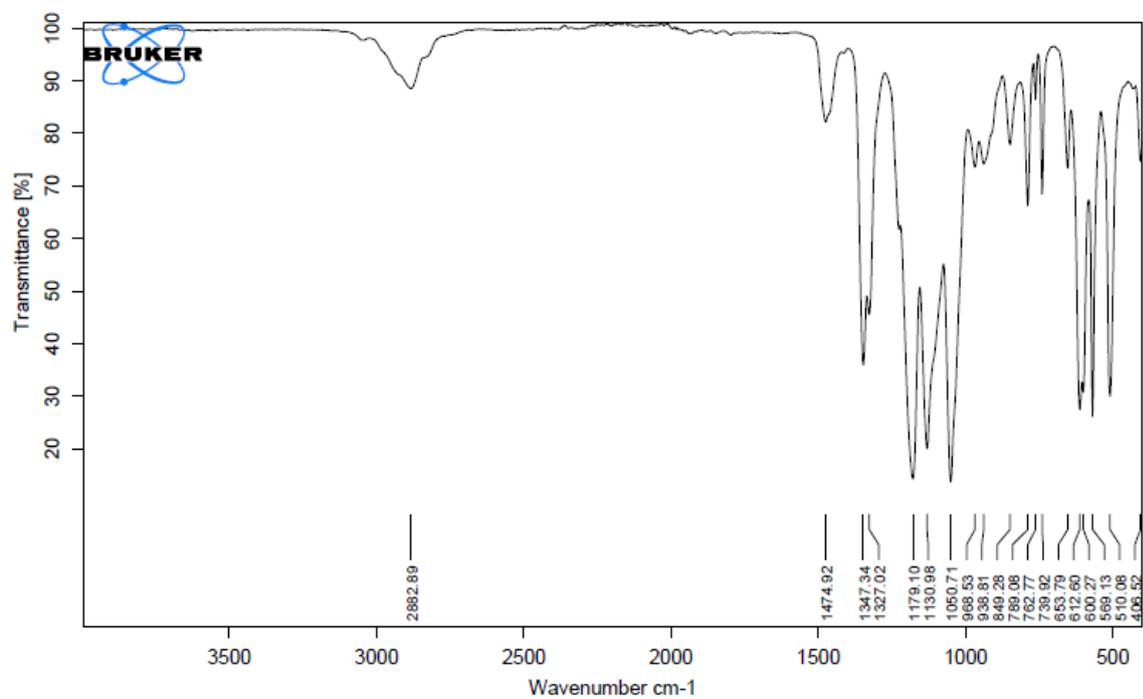


Abbildung 165: IR-Spektrum der Verbindung **42**.

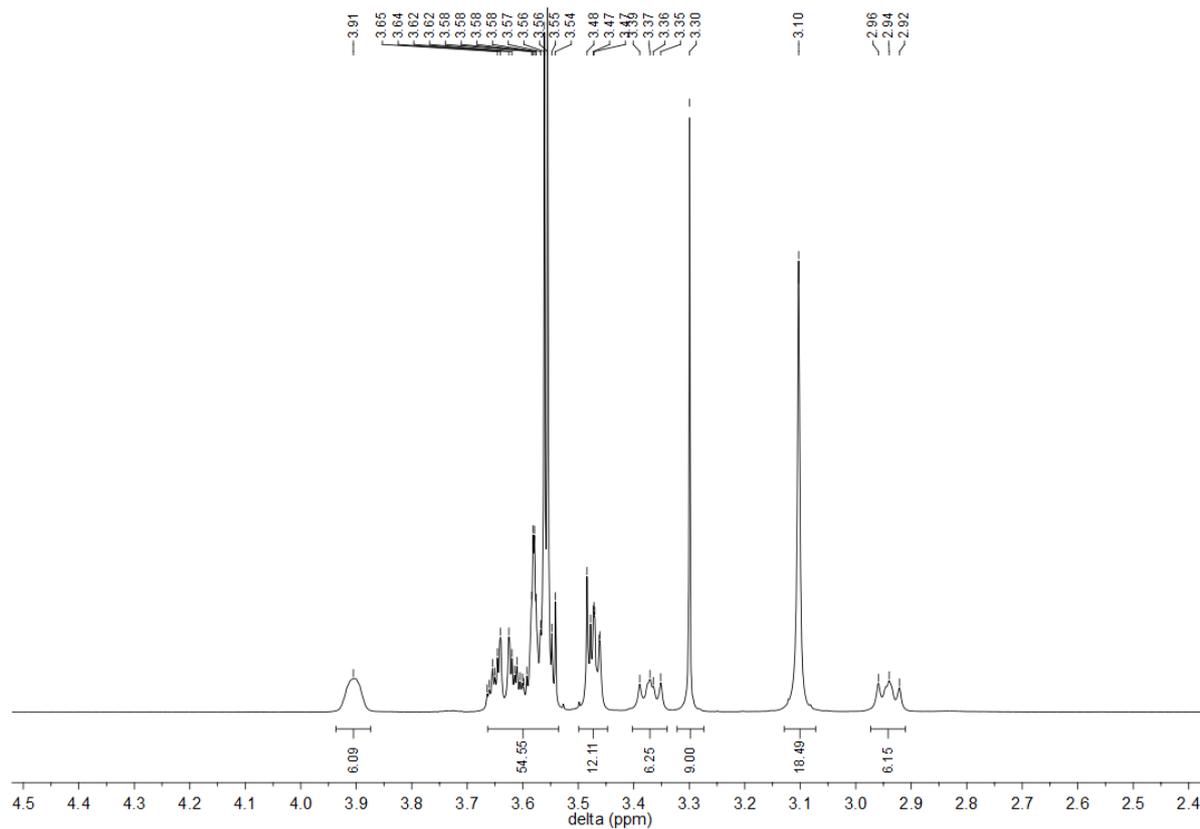


Abbildung 166:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **44** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

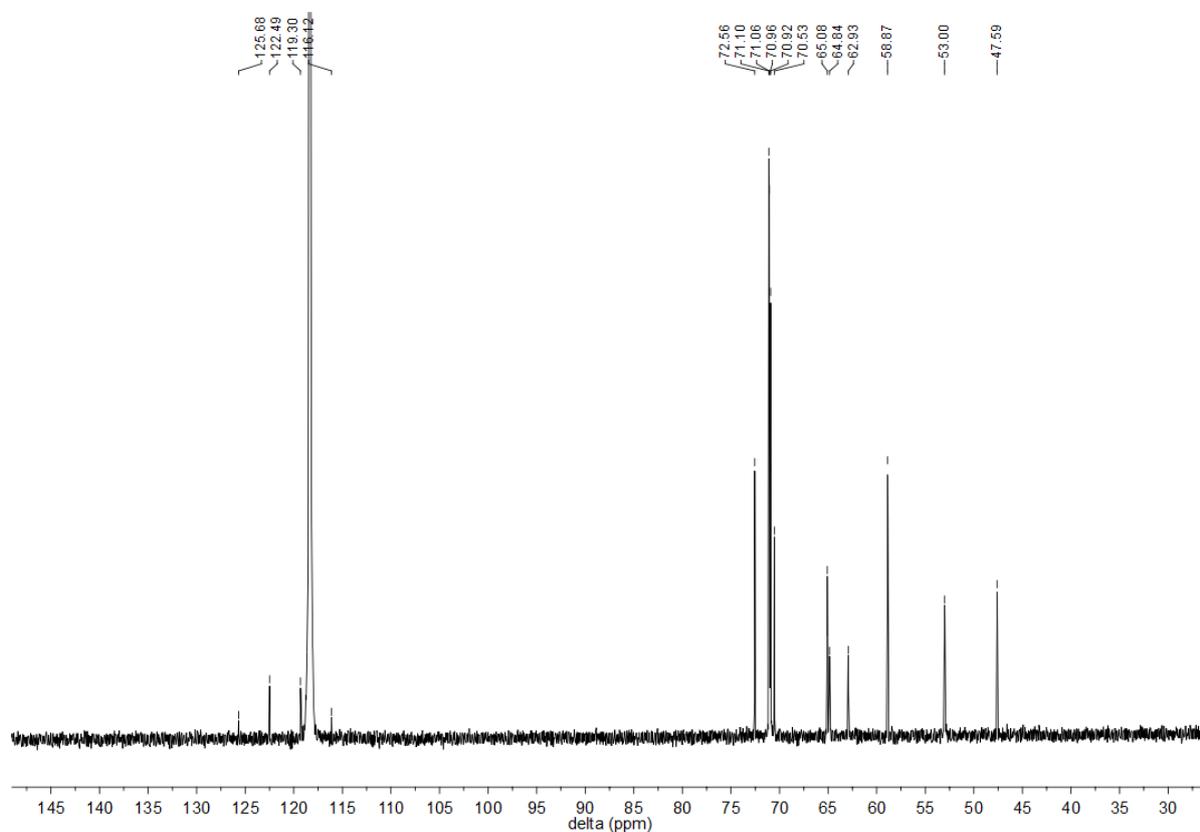


Abbildung 167:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **44** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

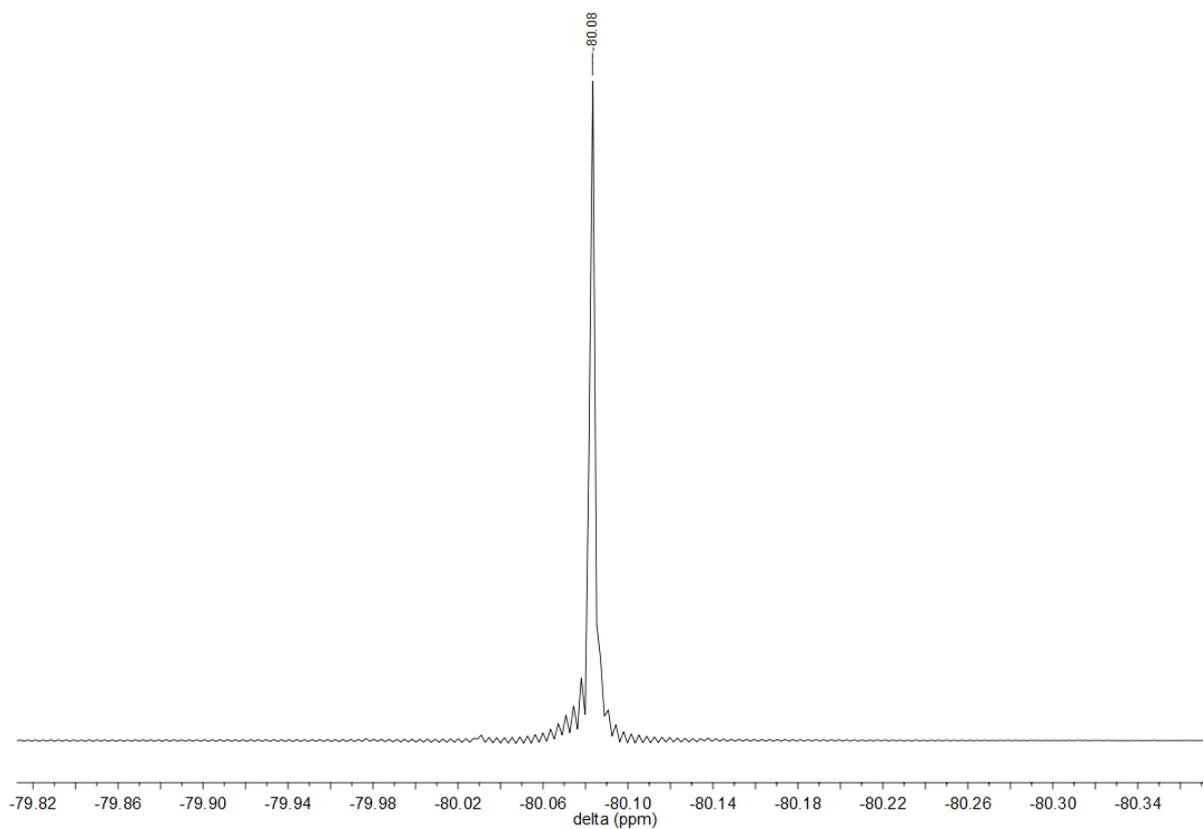


Abbildung 168:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz) der Verbindung **44** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

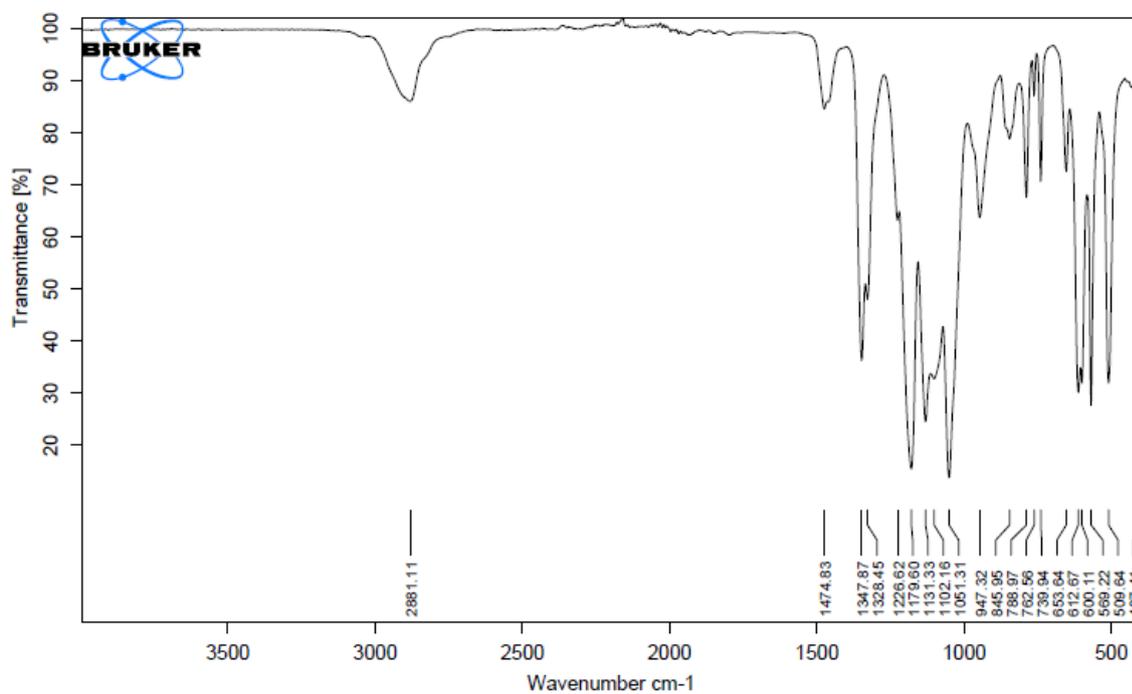


Abbildung 169: IR-Spektrum der Verbindung **44**.

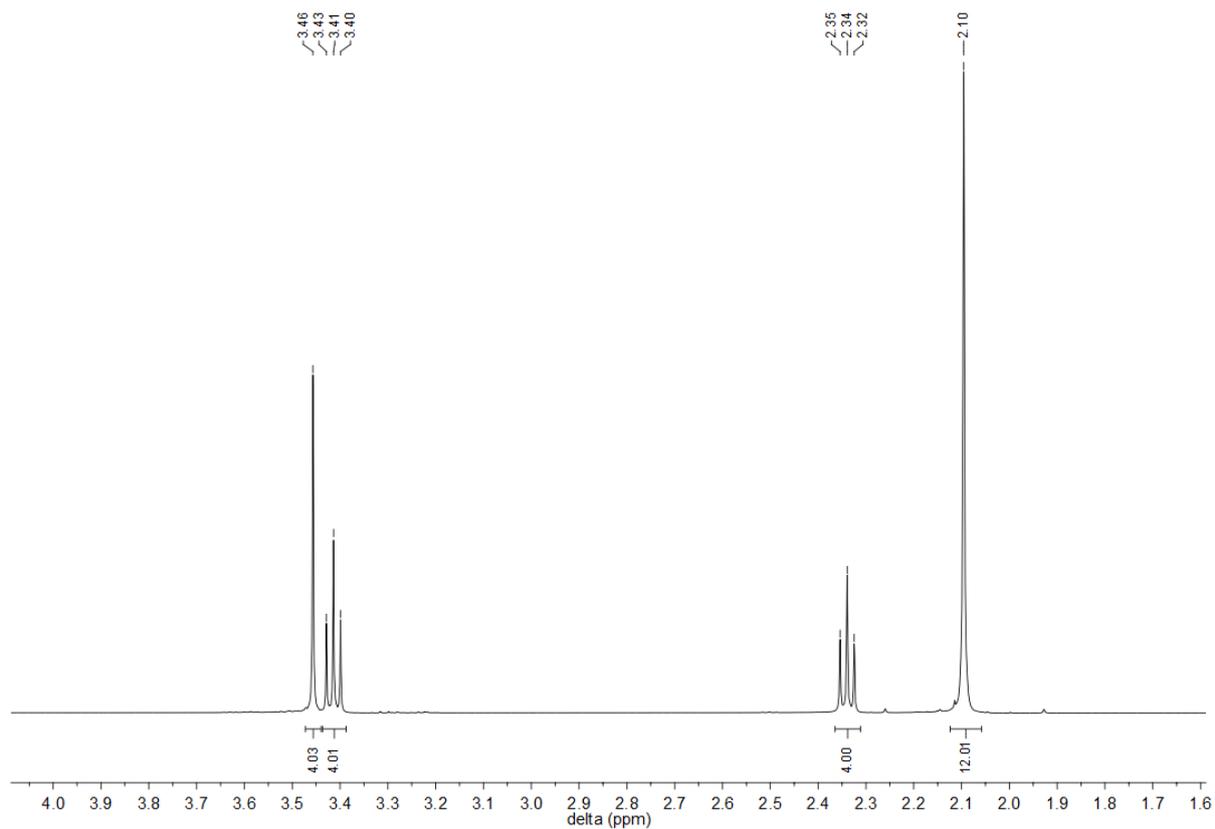


Abbildung 170:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **46** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

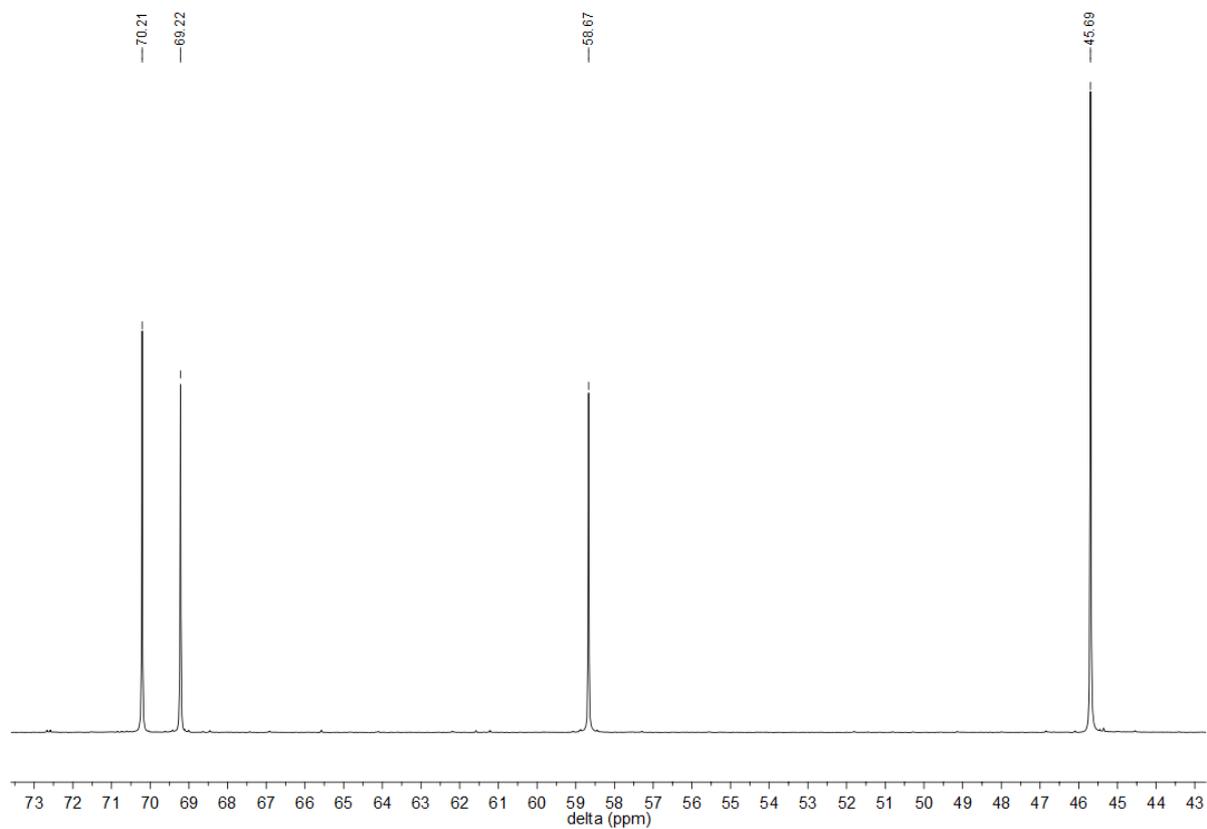


Abbildung 171:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **46** ( $\text{CDCl}_3$ ).

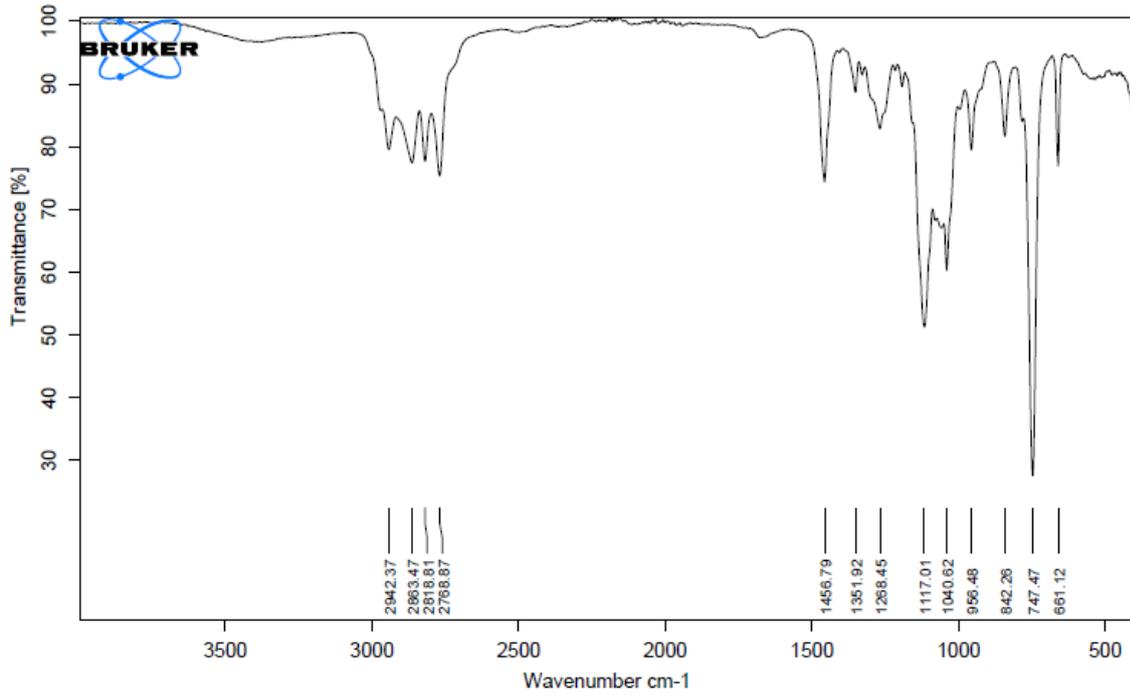


Abbildung 172: IR-Spektrum der Verbindung 46.

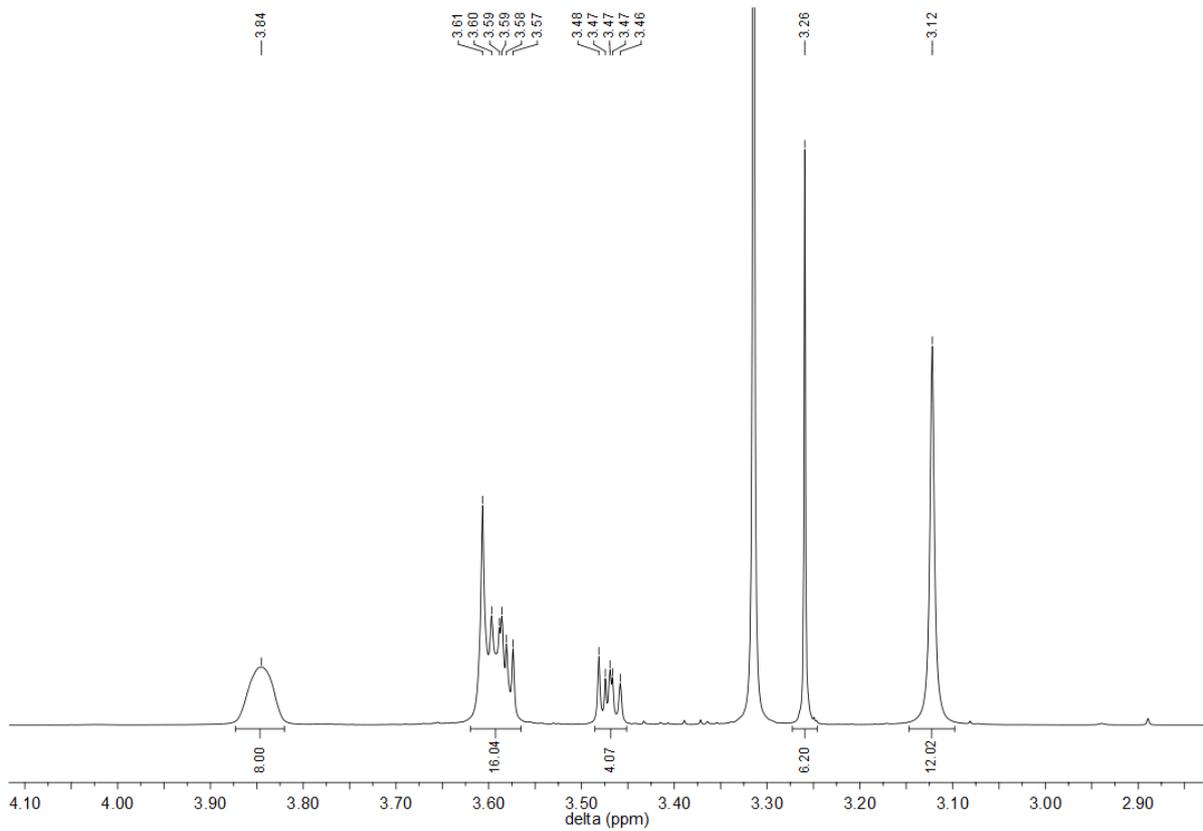


Abbildung 173: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung 47 (in DMSO-d<sub>6</sub>).

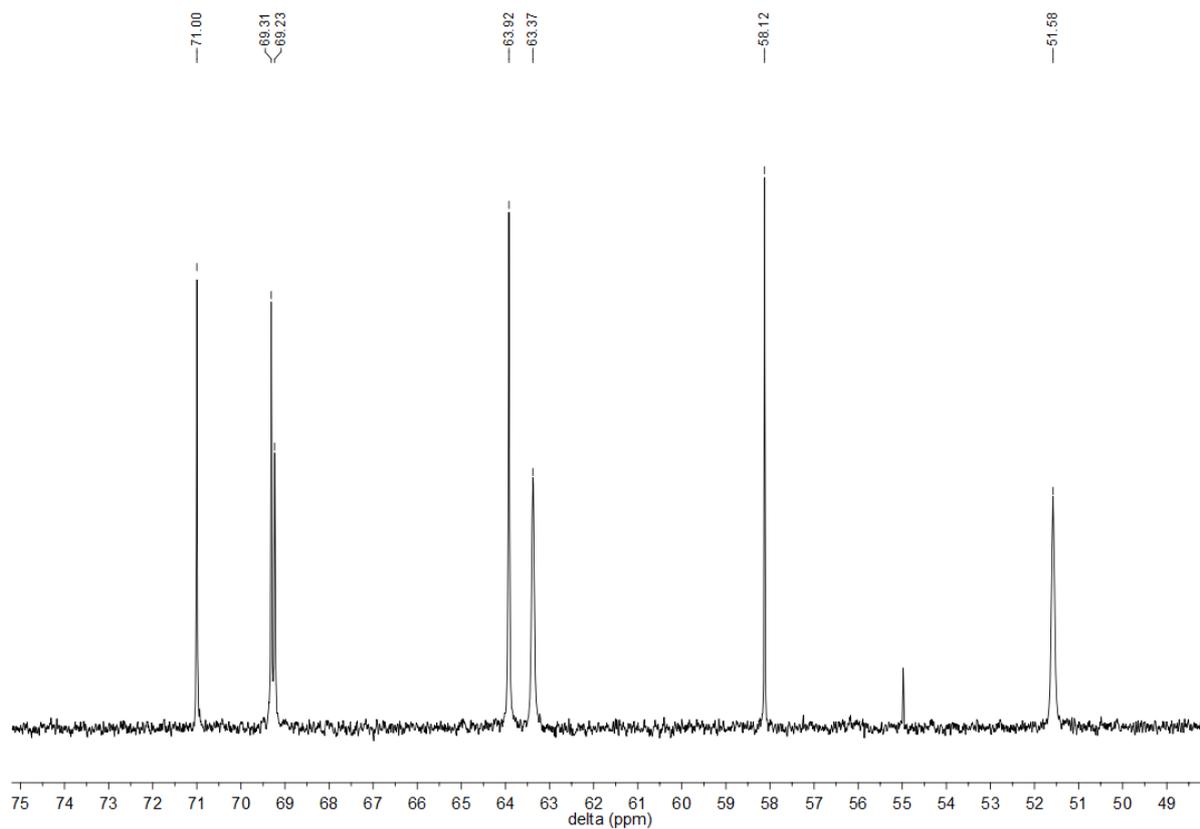


Abbildung 174:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **47** (in  $\text{DMSO-d}_6$ )

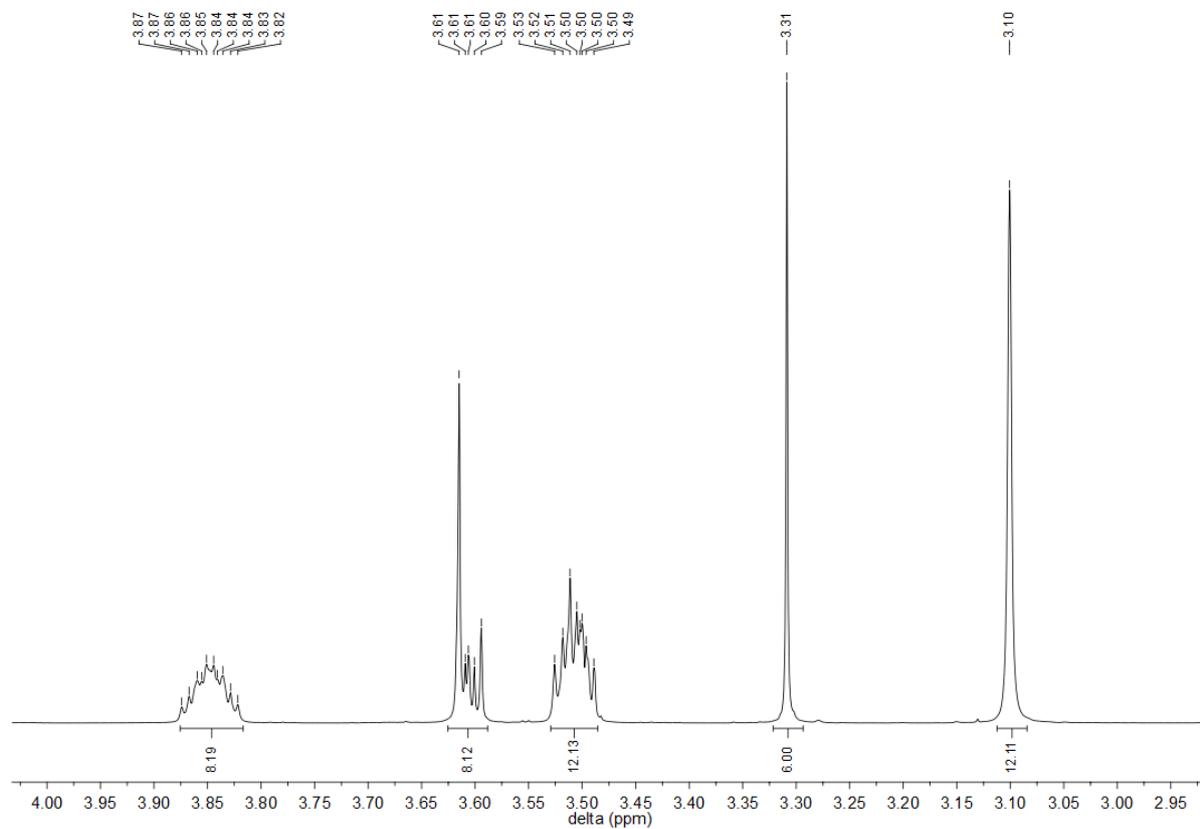


Abbildung 175:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung **48** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

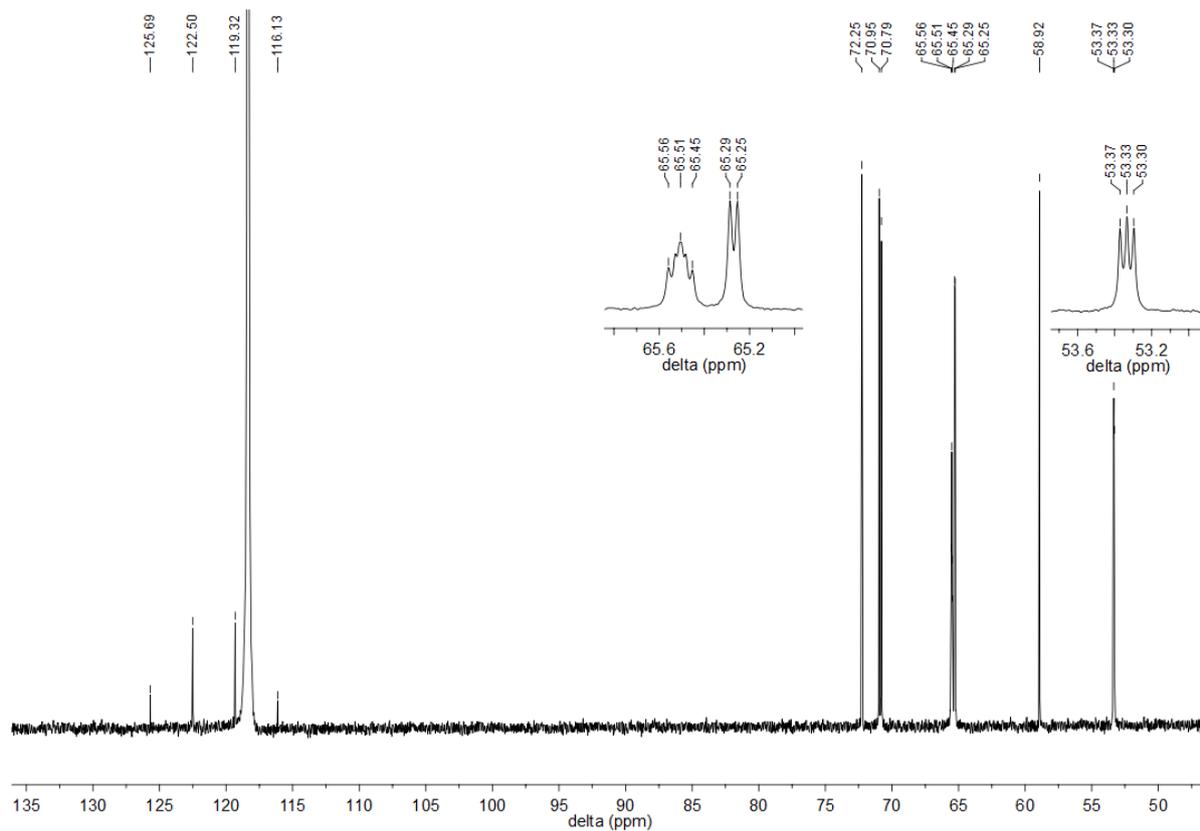


Abbildung 176:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **48** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

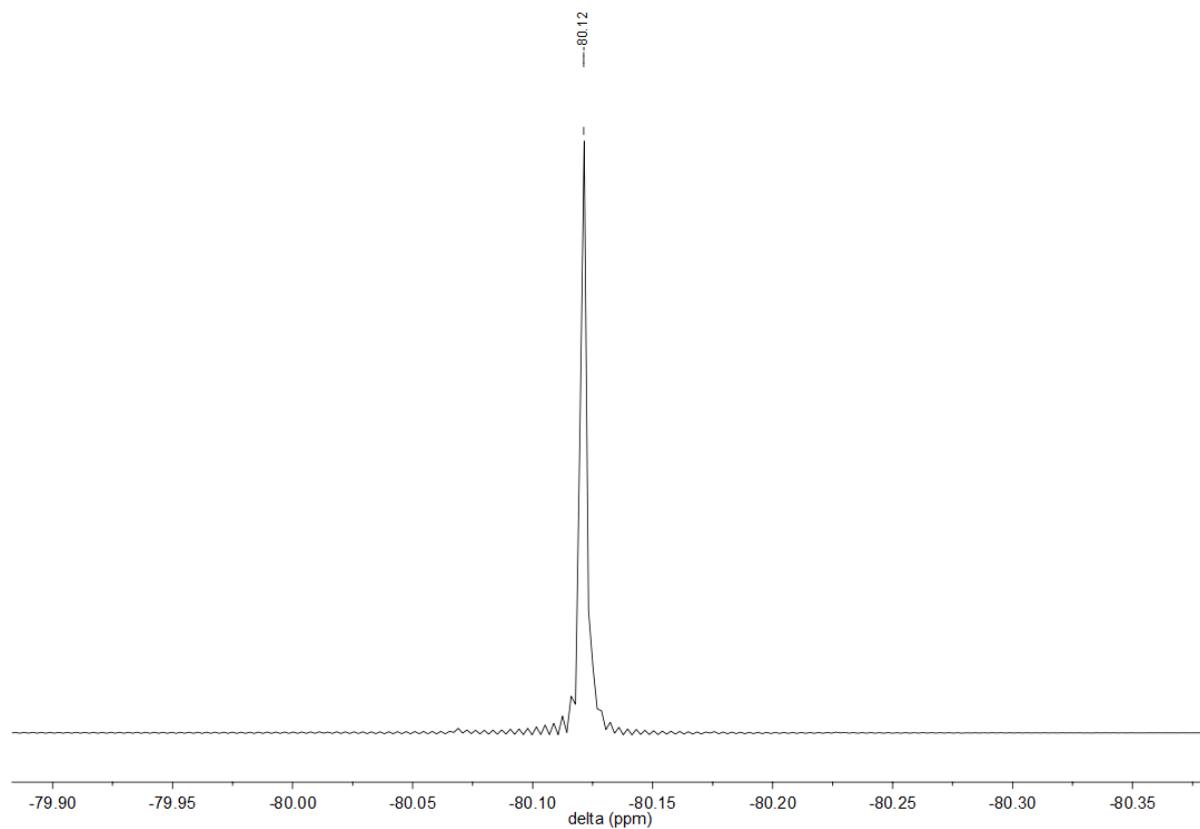


Abbildung 177:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz) der Verbindung **48** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

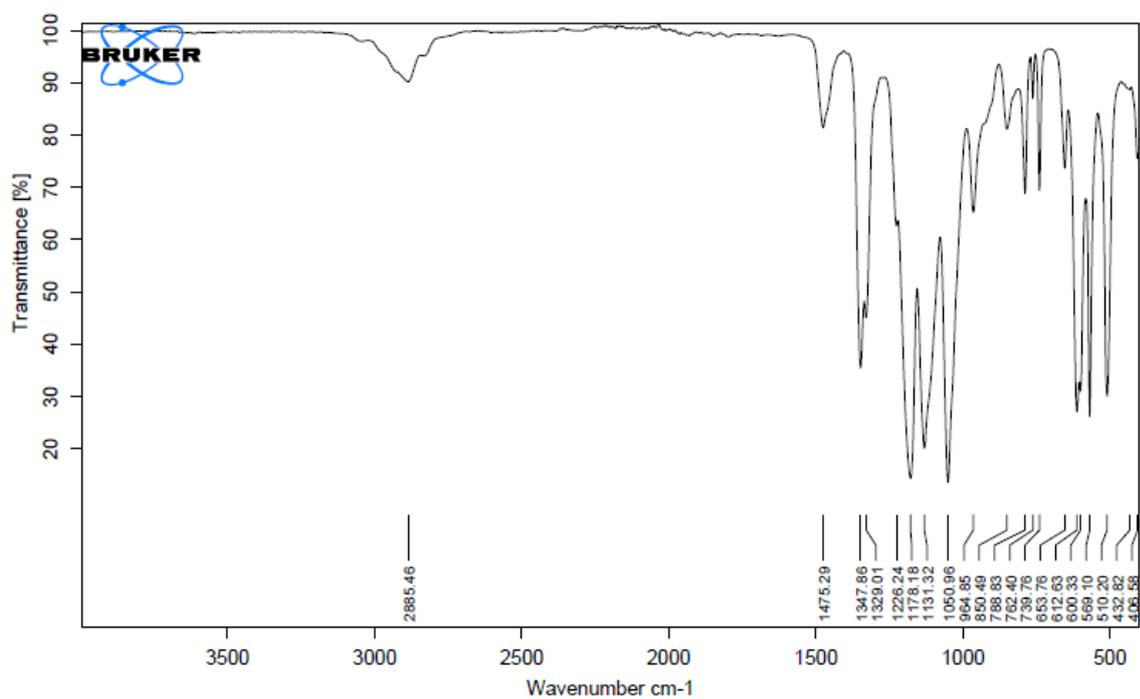


Abbildung 178: IR-Spektrum der Verbindung 48.

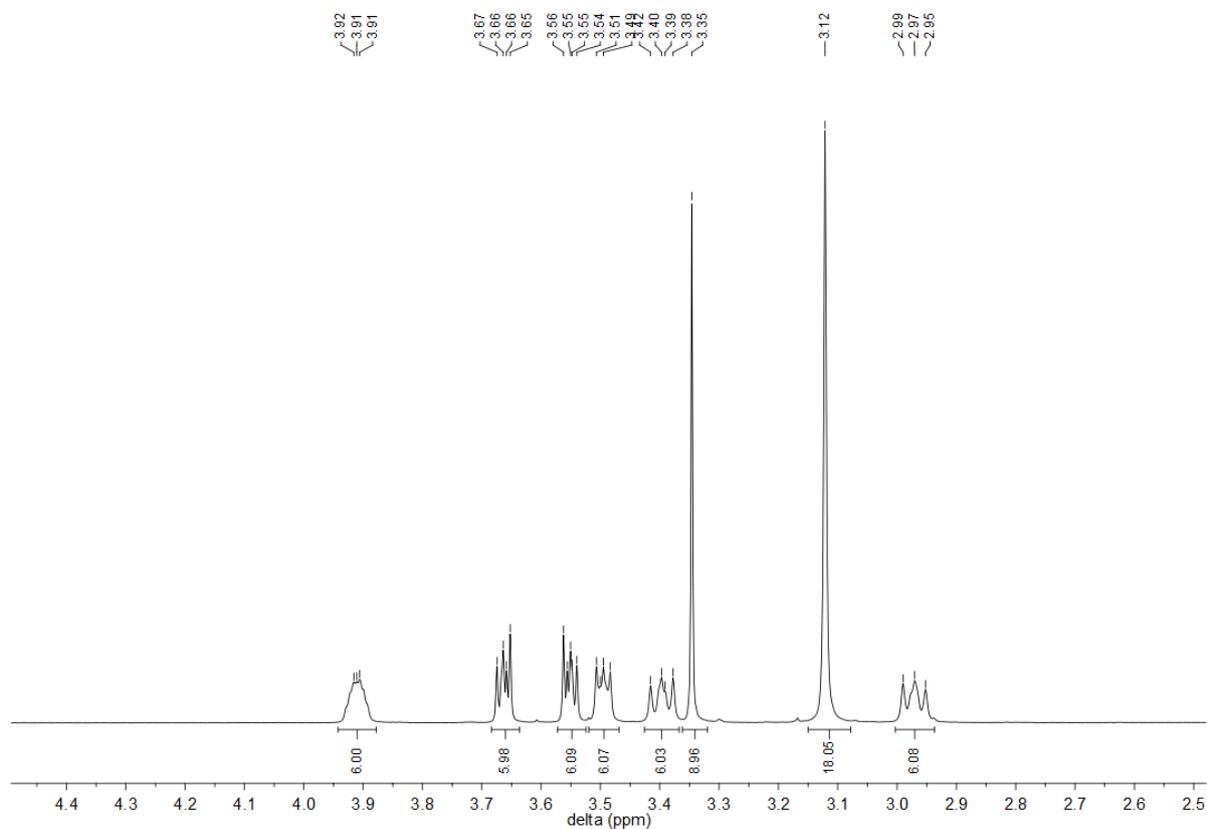


Abbildung 179: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) der Verbindung 49 (in CD<sub>3</sub>CN).

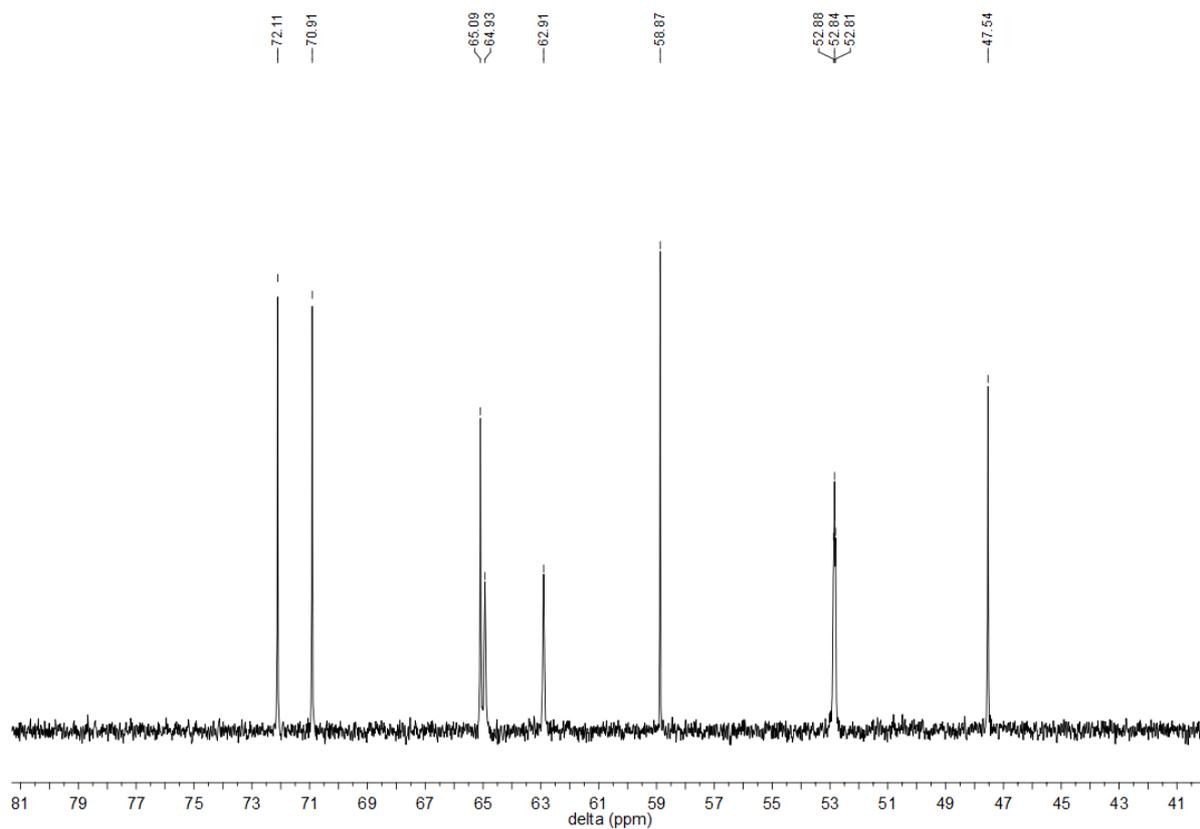


Abbildung 180:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **49** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

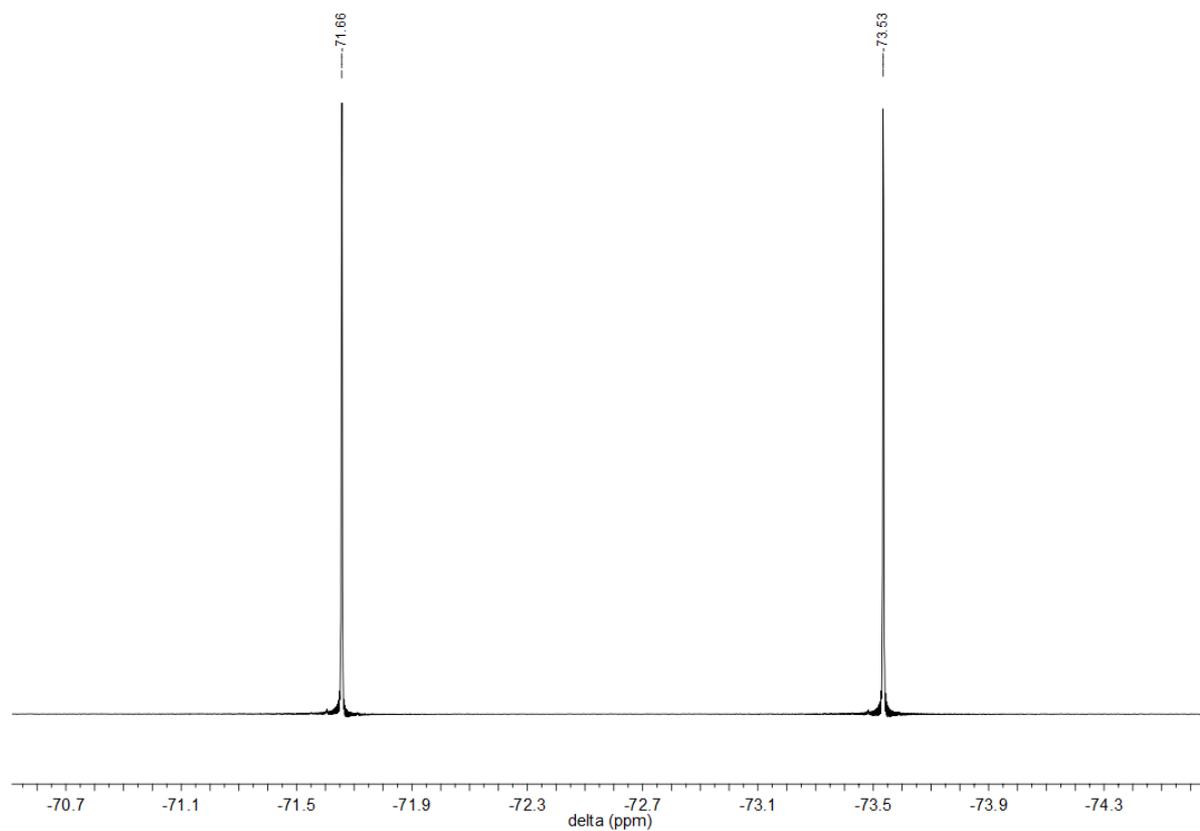


Abbildung 181:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz) der Verbindung **49** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

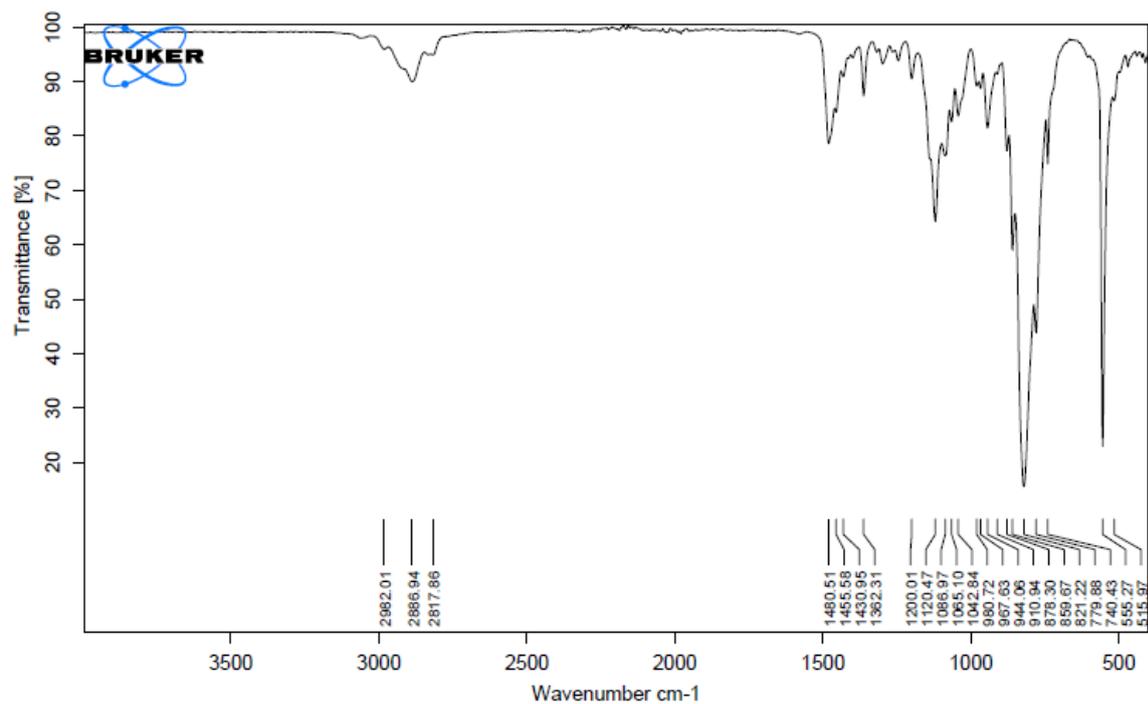


Abbildung 182: IR-Spektrum der Verbindung 49.

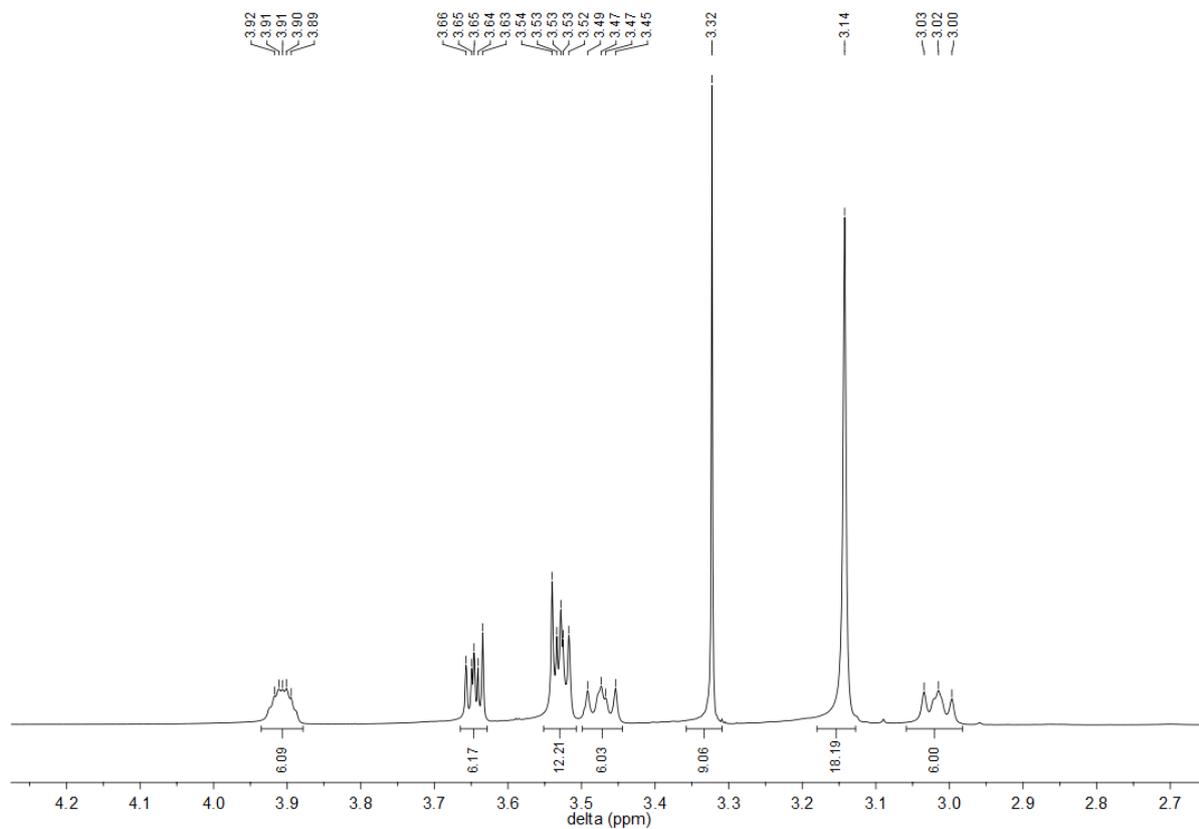


Abbildung 183: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung 50 (in CD<sub>3</sub>CN).

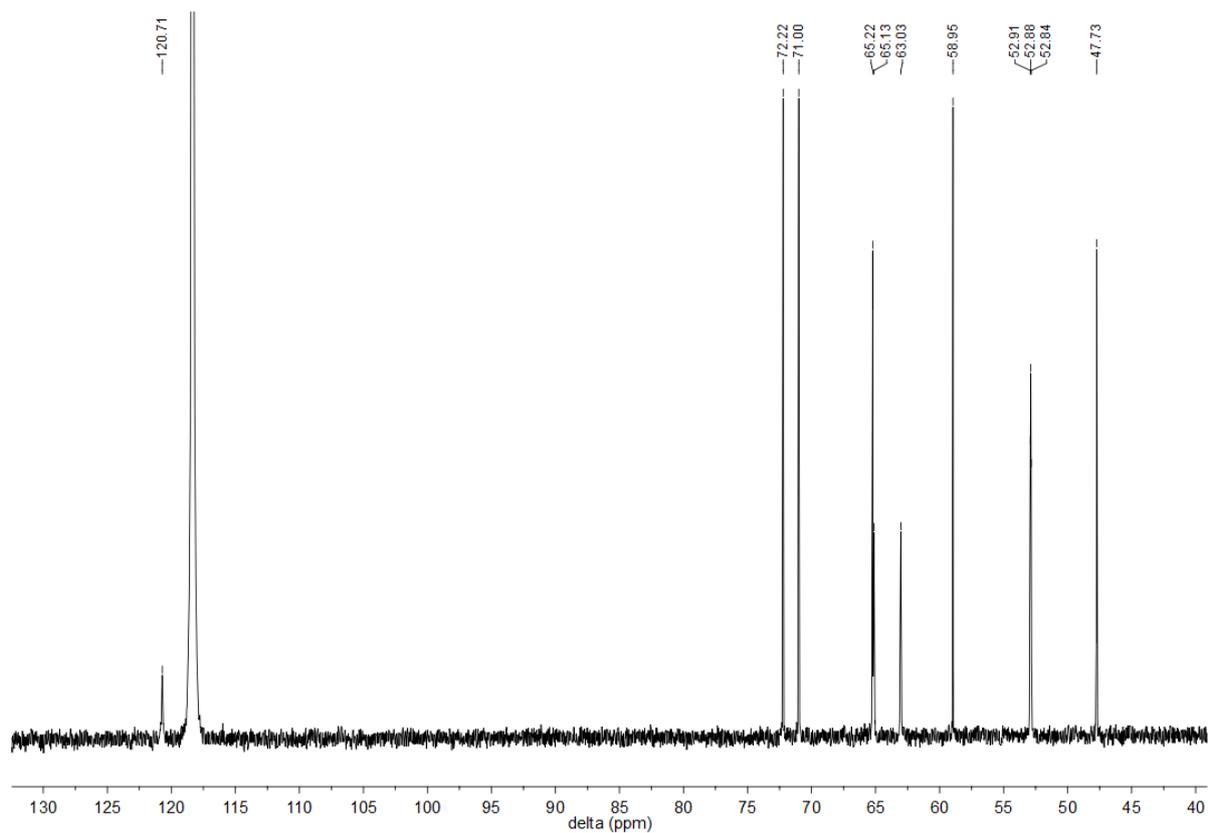


Abbildung 184:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (101 MHz) der Verbindung **50** (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

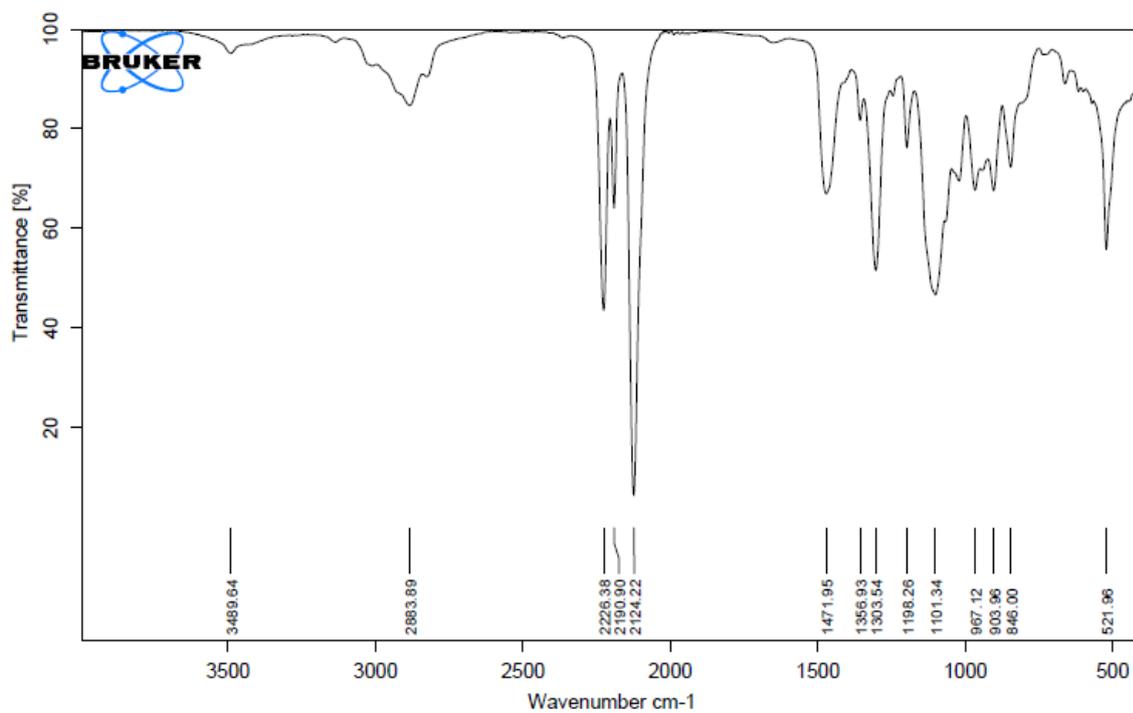
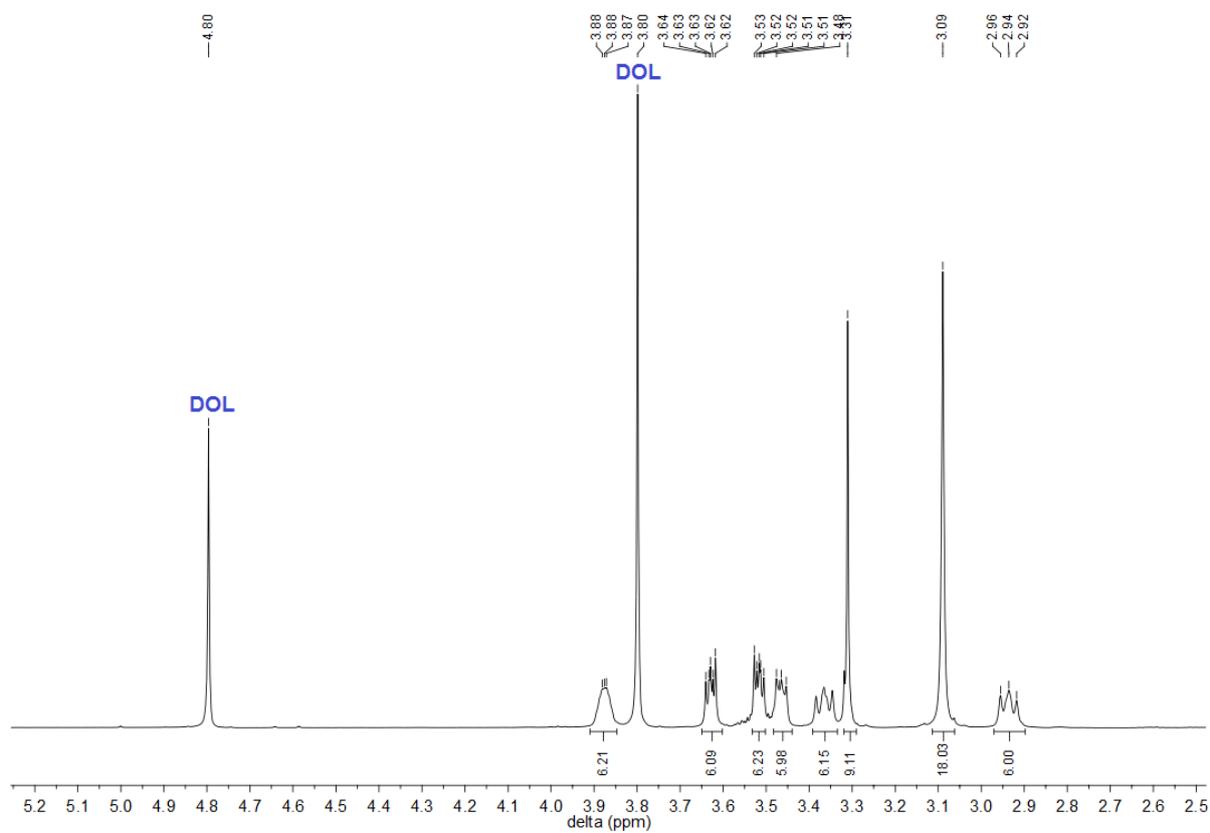


Abbildung 185: IR-Spektrum der Verbindung **50**.

## 7.2 Elektrochemische Charakterisierung



**Abbildung 186:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) des Elektrolyten einer gezykelten Zelle (1 M Verbindung 38 in DOL) (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

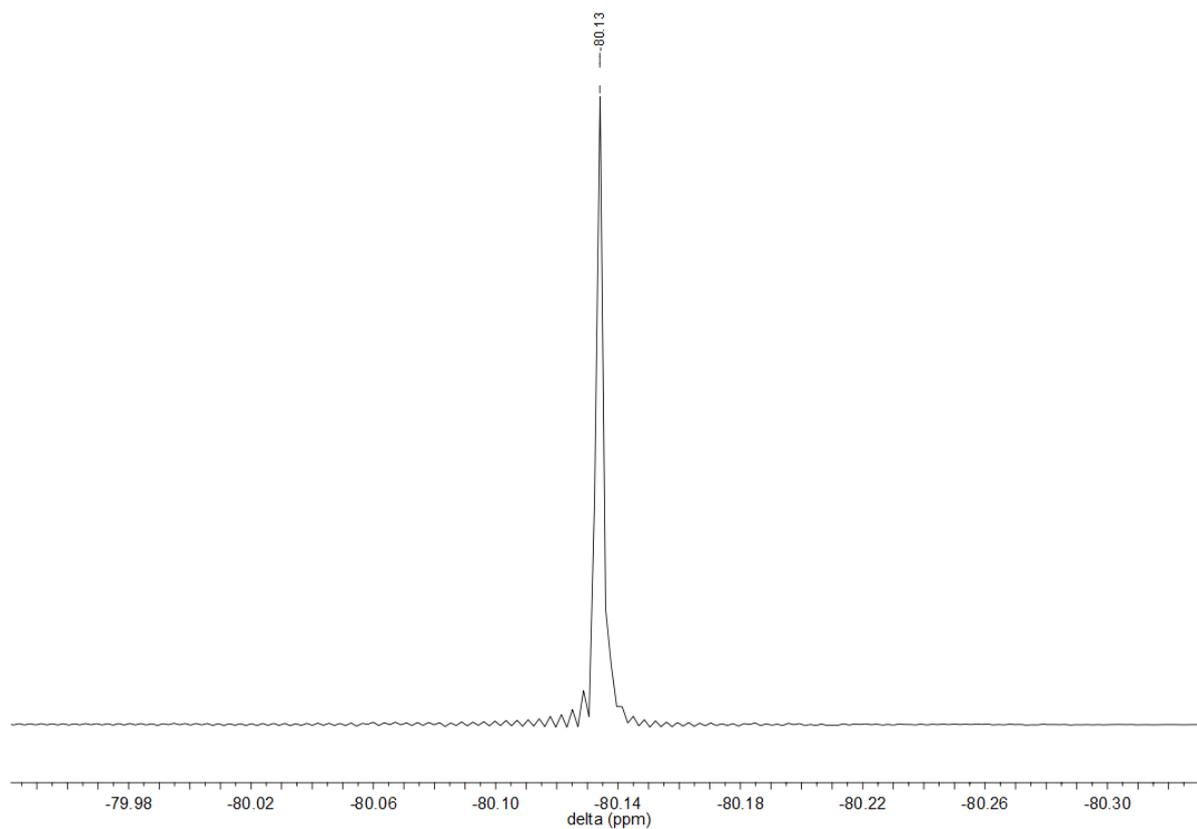


Abbildung 187:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (376 MHz) des Elektrolyten der gezykelten Zelle-22 (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

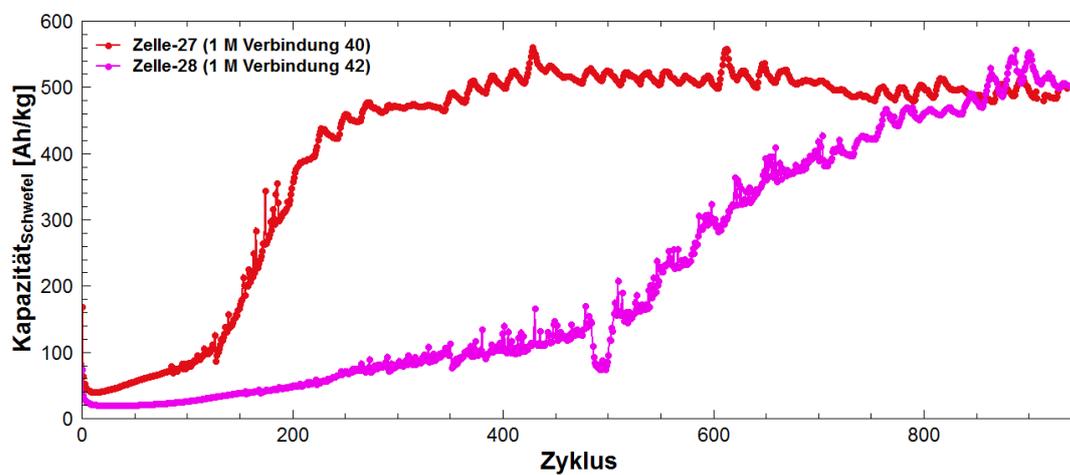
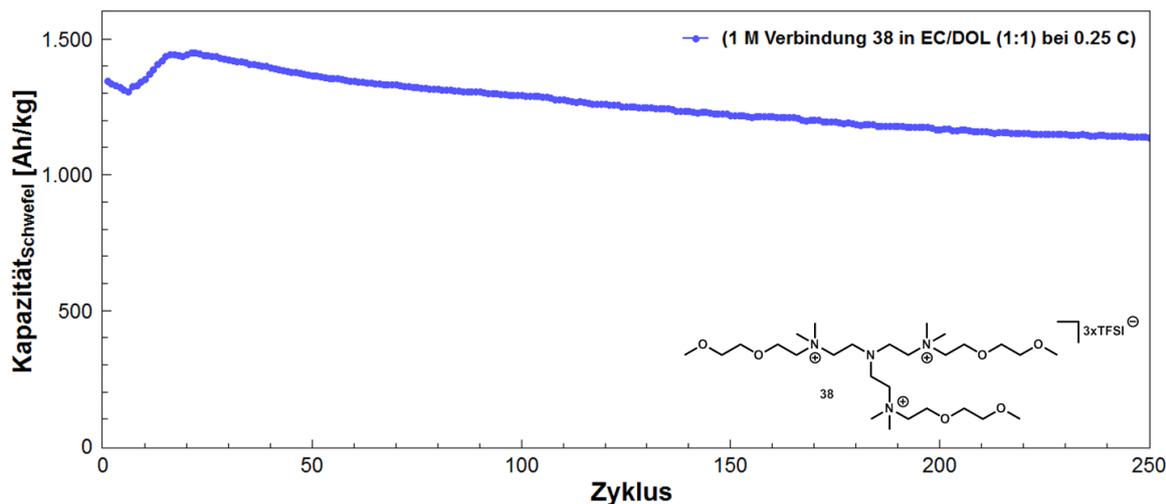


Abbildung 188: Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **40** und **42** in EC/DOL (1:1); 0,5 C; 3 - 1 V.



**Abbildung 189:** Zyklenbeständigkeit einer SPAN-Kathode (70 % SPAN (40 % S), 15 Gew.-% CB Super C65 und 15 Gew.-% PVDF (NMP:SPAN 10:1)); Elektrolyt: 1 M Verbindung **38** in EC/DOL (1:1); 0.25 C; 3 - 1 V.

### 7.3 Prüfpläne

**Tabelle 10:** Prüfplan Zyklientest  $U = 1 - 2.6 \text{ V}$ ;  $I = 0.5 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}$ ; $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}$ ; $U > 2.6 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 2.6 \text{ V}$ ; $I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}$ ; $t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}$ ; $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1000		
Ende			

**Tabelle 11:** Prüfplan Zyklientest  $U = 1.2 - 3 \text{ V}$ ;  $I = 0.5 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}$ ; $U < 1.2 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}$ ; $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$

Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}; t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U < 1.2 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Ende	Count = 1000		

**Tabelle 12:** Prüfplan Zyklentest  $U = 1 - 3 \text{ V}; I = 0.5 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}; t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Ende	Count = 1000		

**Tabelle 13:** Prüfplan Primärentladung  $U = 1 - 3 \text{ V}; I = 0.5 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}; t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1		
Pause		$t > 2 \text{ s}$	$t = 1 \text{ s}$
Ende			

**Tabelle 14:** Prüfplan Zyklentest  $U = 1 - 3 \text{ V}$ ;  $I = 0.033 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 100 \text{ h}$ ; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 100 \text{ h}$ ; $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}$ ; $I = 0.033 \text{ CA}$	$I < 0.015 \text{ CA}$ ; $t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 100 \text{ h}$ ; $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1000		
Pause		$t > 2 \text{ s}$	$t = 1 \text{ s}$
Ende			

**Tabelle 15:** Prüfplan Zyklentest  $U = 1 - 3 \text{ V}$ ;  $I = 0.1 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	$I = 0.1 \text{ CA}$	$t > 12 \text{ h}$ ; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.1 \text{ CA}$	$t > 12 \text{ h}$ ; $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}$ ; $I = 0.1 \text{ CA}$	$I < 0.05 \text{ CA}$ ; $t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.1 \text{ CA}$	$t > 12 \text{ h}$ ; $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$

			Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 1000		
Pause		t > 2 s	t = 1 s
Ende			

**Tabelle 16:** Prüfplan Zyklentest  $U = 1 - 3 \text{ V}$ ;  $I = 1 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		t > 1 min	t = 30 s U = 5 mV
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	I = 1 CA	t > 1.5 h; U < 1 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	I = 1 CA	t > 1.5 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	U = 3.0 V; I = 1 CA	I < 0.5 CA; t > 0.5 h	t = 10 s Ah = 0.1 mAh
Entladen	I = 1 CA	t > 1.5 h; U < 1.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 1000		
Pause		t > 2 s	t = 1 s
Ende			

**Tabelle 17:** Prüfplan Formierung und Belastungstest  $U = 1 - 3 \text{ V}$ ;  $I = 0.033 \text{ C}$ ;  $I = 0.25 - 2 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		t > 1 min	t = 30 s U = 5 mV
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	I = 0.033 CA	t > 40 h; U < 1 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count=1
Laden	I = 0.0033 CA	t > 40 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	U = 3.0 V; I = 0.0033 CA	I < 0.016 CA; t > 0.8 h	t = 10 s Ah = 0.1 mAh

Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count=1
Entladen	I = 0.25 CA	t > 6 h; U < 1.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	I = 0.25 CA	t > 6 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	U = 3.0 ; I = 0.25 CA	I < 0.125 CA; t > 6 h	t = 10 s Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 5		
Zyklus-Start			
Entladen	I = 0.5 CA	t > 3 h; U < 1.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	I = 0.5 CA	t > 3 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	U = 3.0 V; I = 0.5 CA	I < 0.25 CA; t > 3 h	t = 10 s Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 5		
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	I = 0.75 CA	t > 2.5 h; U < 1.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	I = 0.75 CA	t > 2.5 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	U = 3.0 V; I = 0.75 CA	I < 0.375 CA; t > 2.5 h	t = 10 s Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 5		
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	I = 1 CA	t > 2 h; U < 1.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	I = 1 CA	t > 2 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	U = 3.0 V; I = 1 CA	I < 0.5 CA; t > 2 h	t = 10 s Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 5		
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	I = 1.5 CA	t > 1.5 h; U < 1.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	I = 1.5 CA	t > 1.5 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	U = 3.0 V; I = 1.5 CA	I < 0.75 CA; t > 1.5 h	t = 10 s Ah = 0.1 mAh
Zyklus-Ende	Count = 5		
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	I = 2 CA	t > 1 h; U < 1.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh
Laden	I = 2 CA	t > 1 h; U > 3.0 V	U = 1 mV Ah = 0.1 mAh

## Anhang

Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 2 \text{ CA}$	$I < 1 \text{ CA}; t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Zyklus-Start	Count = 5		Count = 1
Entladen	$I = 1.5 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$I = 1.5 \text{ CA}$	$t > 1.5 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 1.5 \text{ CA}$	$I < 0.75 \text{ CA}; t > 1.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Zyklus-Start	Count = 5		Count = 1
Entladen	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 2 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$I = 1 \text{ CA}$	$t > 2 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 1 \text{ CA}$	$I < 0.5 \text{ CA}; t > 2 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Zyklus-Start	Count = 5		Count = 1
Entladen	$I = 0.75 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$I = 0.75 \text{ CA}$	$t > 2.5 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 0.75 \text{ CA}$	$I < 0.375 \text{ CA}; t > 2.5 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Zyklus-Start	Count = 5		Count = 1
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 3 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 3 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}; t > 3 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Zyklus-Start	Count = 5		Count = 1
Entladen	$I = 0.25 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$I = 0.25 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 0.25 \text{ CA}$	$I < 0.125 \text{ CA}; t > 6 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende Pause Ende	Count = 500	$t > 2 \text{ s}$	$t = 1 \text{ s}$

**Tabelle 18:** Prüfplan Formierung und Zyklentest  $U = 1 - 3 \text{ V}$ ;  $I = 0.033 \text{ C}$ ;  $I = 0.5 \text{ C}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}$ $U = 5 \text{ mV}$
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 40 \text{ h}$ ; $U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 40 \text{ h}$ ; $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}$ ; $I = 0.033 \text{ CA}$	$I < 0.016 \text{ CA}$ ; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 40 \text{ h}$ ; $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}$ ; $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}$ ; $I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}$ ; $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}$ ; $U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1000		
Pause		$t > 2 \text{ s}$	$t = 1 \text{ s}$
Ende			

**Tabelle 19:** Prüfplan Zyklovoltammetrie  $U = 1 - 3 \text{ V}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		$t > 15 \text{ s}$	
Laden	$I = 0.1 \text{ CA}$	$t > 12 \text{ h}$ ; $U > 3.0 \text{ V}$	$U = 3 \text{ mV}$ ; $t = 15 \text{ s}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}$	$I < 0.05 \text{ CA}$ ; $t > 12 \text{ h}$	$U = 3 \text{ mV}$ ; $t = 15 \text{ s}$
Zyklus-Start	$n = 1$		
Rampe U	$U_1 = 3.0 \text{ V}$ ; $-0.05 \text{ mV/s}$ $U_2 = 0.5 \text{ V}$	$U < 1 \text{ V}$	$t = 1 \text{ s}$
Rampe U	$U_1 = 1 \text{ V}$ ; $0.05 \text{ mV/s}$ $U_2 = 3 \text{ V}$	$U > 3.0 \text{ V}$	$t = 1 \text{ s}$
Zyklus-Ende	$n = 20$		
Pause		$t > 30 \text{ min}$	$t = 10 \text{ s}$ ; $U = 2 \text{ mV}$
Stop			

**Tabelle 20:** Prüfplan Formierung  $I = 0.033 \text{ C}$ ; Zyklovoltammogramm  $U = 1 - 3 \text{ V}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Zyklus-Start			Count = 1
Entladen	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 40 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1		
Zyklus-Start			Count = 1
Laden	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 40 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $\text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 0.033 \text{ CA}$	$I < 0.016 \text{ CA}$ $t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $\text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.033 \text{ CA}$	$t > 40 \text{ h}; U < 1.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $\text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Ende	Count = 1		
Laden	$I = 0.05 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U > 3.0 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $\text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}$ $I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}; t > 0.8 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $\text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Zyklus-Start			
Rampe U	$U1 = 3.0 \text{ V}$ $- 0.05 \text{ mV/s}$ $U2 = 0.5 \text{ V}$	$U < 1 \text{ V}$	$t = 1 \text{ s}$
Rampe U	$U1 = 1 \text{ V}$ $0.05 \text{ mV/s}$ $U2 = 3 \text{ V}$	$U > 3.0 \text{ V}$	$t = 1 \text{ s}$
Zyklus-Ende	Count = 20		
Pause		$t > 30 \text{ min}$	$t = 10 \text{ s}$ $U = 2 \text{ mV}$
Ende			

**Tabelle 21:** Prüfplan Impedanzmessung;  $U = 1 - 3 \text{ V}$ ;  $I = 0.1 \text{ mA}$ ; galvanostatisch;  $100 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$ .

Befehl	Parameter	Abbruchkriterium	Registrierung
Start			
Pause		$t > 1 \text{ min}$	$t = 30 \text{ s}; \Delta U = 5 \text{ mV}$
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta \text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3 \text{ V}; I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ C}; t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $\text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$
Impedanz	$\Omega = 100 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$ Punkte 5 pro Dec; $I_{ac} = 0.5 \text{ CA}$ $I_{dc} = 0 \text{ A}; Z_{guess} = 200 \Omega$ $\text{Max } V_{in} = 10 \text{ V}$		
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}; \Delta \text{Ah} = 0.1 \text{ mAh}$

Anhang

---

Impedanz	$\Omega = 100 \text{ kHz} - 0.01 \text{ Hz}$ Punkte 5 pro Dec; $I_{ac} = 0.5 \text{ CA}$ $I_{dc} = 0 \text{ A}; Z_{guess} = 200 \Omega;$ Max $V_{in} = 10 \text{ V}$		
Zyklus-Start	$n = 1$		
Laden	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U > 3 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $\Delta Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Laden	$U = 3.0 \text{ V}; I = 0.5 \text{ CA}$	$I < 0.25 \text{ CA}; t > 1 \text{ h}$	$t = 10 \text{ s}$ $\Delta Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Entladen	$I = 0.5 \text{ CA}$	$t > 6 \text{ h}; U < 1 \text{ V}$	$U = 1 \text{ mV}$ $\Delta Ah = 0.1 \text{ mAh}$
Impedanz	Punkte 5 pro Dec;		
Zyklus-Ende	$I_{ac} = 0.5 \text{ CA}$ $I_{dc} = 0 \text{ A}; Z_{guess} = 200 \Omega;$ Max $V_{in} = 10 \text{ V}$ $n = 20$		
Pause		$t > 2 \text{ min}$	$t = 1 \text{ s}$
Ende			

---

## ▪ **Lebenslauf**

### ▪ Persönliche Daten

**Name:** Weldin, Dianne Leslie  
**Geburtsort:** Stuttgart, Deutschland

### ▪ Beruflicher Werdegang

**04/2014 - 12/2017** **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**, Universität Stuttgart, Institut für Polymerchemie, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie

### ▪ Hochschulausbildung

**Fachgebiet:** Chemie  
**Abschluss:** Master of Science (M.Sc.)

**04/2014 - 09/2018:** **Doktorarbeit**, Universität Stuttgart, Institut für Polymerchemie, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe und Faserchemie, "Ionische Dendrimere – Neue Elektrolytsysteme für Lithium-Schwefel Batterien" unter Betreuung von Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

**10/2011 - 10/2013:** **Master of Science**, Universität Stuttgart, Institut für Polymerchemie und Institut für Textilchemie und Chemiefasern Denkendorf (ITCF), "Lignin basierte Carbonfasern" unter Betreuung von Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

**12/2012:** Forschungspraktikum, Universität Stuttgart, Institut für Polymerchemie und Institut für Textilchemie und Chemiefasern Denkendorf (ITCF), "Carbonfasern aus dem Biopolymer Lignin" unter Betreuung von Prof. Dr. Michael R. Buchmeiser

**09/2008 - 09/2011:** **Bachelor of Science**, Universität Stuttgart, Institut für Organische Chemie, "Kupferkatalysierte 1,3-Dipolare Cycloaddition von Biotin" unter Betreuung von Prof. Dr. Sabine Laschat

### ▪ Praktika und bisherige Beschäftigungen

**06/2017 - 08/2017:** **Forschungsstipendium** "JSPS Summer Program 2017" Kyoto University, Japan

**2012:** **Praktikum**, SONY Deutschland GmbH, Materials Science Laboratory „Dye Sensitized Solar Cells“

**2010:** Hilfwissenschaftliche Tätigkeit, Universität Stuttgart, Institut für Organische Chemie

▪ **Zusatzqualifikation**

**10/2012 und 2015:** „Patentrecht - Grundlagen des gewerblichen Rechtsschutzes“, Universität Stuttgart, Prof. Dr. Andreas Schrell

▪ **Konferenzen**

**06/2017:** Poster: „Development of active organic materials for Redox Flow Batteries using non-aqueous electrolytes“, JSPS Summer Program 2017, Kanagawa, Japan

**11/2016:** Poster: „New Lithium Salt Free, Dendritic Ionic Liquid Electrolyte Systems for Lithium Sulfur Batteries“, Workshop “Lithium-Schwefel Batterien” Dresden, November 2016

▪ **Publikationen**

**2015:** “Size-Exclusion Chromatography and Aggregation Studies of Acetylated Lignins in *N,N*-Dimethylacetamide in the Presence of Salts”  
M. M. Clauss, D. L. Weldin, E. Frank, E. Giebel, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 2012-2019.

▪ **Awards**

**2017:** Forschungsstipendium der JSPS und des DAAD “JSPS Summer Program 2017”

▪ **Sprachkenntnisse**

**Deutsch:** Fließend in Sprache und Schrift  
**Englisch:** Verhandlungssicher in Sprache und Schrift  
**Französisch:** Schulkenntnisse  
**Japanisch:** Grundkenntnisse

## **Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Ionische Dendrimere als Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Batterien“

selbständig verfasst und keine als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

## **Declaration of Authorship**

I hereby certify that the dissertation entitled

“Ionic Dendrimers as Electrolytes for Lithium-Sulfur-Batteries”

is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: \_\_\_\_\_

Unterschrift/Signed: \_\_\_\_\_

Datum/Date: \_\_\_\_\_