

**Entwicklung und Synthese von Materialien für
Polyelektrolytmembranen mit ionischen Flüssigkeiten zum
Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien**

**Der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam
Institut für Chemie**

Fraunhofer Institut für angewandte Polymere

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegte

D i s s e r t a t i o n

von Dorian C. Grothe
geboren in Berlin am 08.09.1982

Berlin, 29.8.2012

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6369/>
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-63690](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-63690)
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-63690>

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Die aus benutzten Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und nicht veröffentlicht.

(Ort, Datum) (Unterschrift)

Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.

Galileo Galilei

Danksagung

Die Vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Juli 2009 bis August 2012 unter Betreuung von Frau PD Dr. habil. Silvia Janietz am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung in Potsdam-Golm in der Abteilung Polymere und Elektronik durchgeführt.

Frau PD Dr. habil. Silvia Janietz danke ich für die Überlassung der herausfordernden und spannenden Aufgabenstellung sowie der Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen bei meiner Bearbeitung dieses Themas.

Herrn Dr. Wolfdietrich Meyer danke ich für die gute Co-Betreuung.

Dem Deutschen Ministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sei für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Malion gedankt, in dessen Rahmen diese Arbeit entstand.

Für die Unterstützung und Mithilfe am Gelingen der Arbeit danke ich:

- den aktiven wie ehemaligen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Polymere und Elektronik für die gute Arbeitsatmosphäre und die tatkräftige wie moralische Unterstützung bezüglich experimenteller Schwierigkeiten - besonderer Dank gilt Frau Tatjana Egorov-Brenning und Herrn Marcel Schmitt für die AFM und Oberflächenmessungen der Proben.
- meiner Schwester Dr. Jessica Mühlhaus für die kritische Lektorentätigkeit.
- Dr. Jörg Posdorfer, Ormecon Chemie GmbH & Co Kg, sowie Herrn Cornelius Hupbauer vom Fraunhofer ICT für diverse Erklärungen und Hilfestellungen zum Thema Impedanzspektrometrie.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
Abkürzungen.....	III
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil	2
2.1. Allgemeines zu Batterien	2
2.2. Die Lithium-Ionen-Batterie	3
2.2.1. Der Separator	4
2.2.2. Elektroden für Lithiumbatterien.....	6
2.2.2.1. Die Anode.....	6
2.2.2.2. Die Kathode.....	7
2.2.3. Der Elektrolyt.....	8
2.2.4. Das Leitsalz	10
2.2.5. Verschiedene Arten von Lithiumbatterien.....	12
2.2.5.1. Flüssigbatterien.....	12
2.2.5.2. Lithium-Polymer-Batterie	13
2.3. Ionische Flüssigkeiten	15
2.3.1. Definition	15
2.3.2. Synthese von acrylatfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten.....	18
2.3.3. Anwendungsgebiete.....	18
2.4. Messmethoden	22
2.4.1. Impedanzspektrometrie.....	22
2.4.1.1. Theoretische Grundlagen	22
2.4.1.2. Grafische Darstellungen.....	24
2.4.1.3. Ersatzschaltbilder.....	25
2.4.1.4. Bestimmung der Ionenleitfähigkeit mittels Impedanz	27
2.4.2. Thermische Analyse.....	31
2.4.2.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	31
2.4.2.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA)	33
3. Experimenteller Teil	35
3.1. Aufgabenstellung	35
3.2. Lösungsansatz	35
3.3. Ergebnisse & Diskussion.....	37

3.3.1.	Beschreibung und Herstellung der Einzelkomponenten für das Blendsystem	37
3.3.1.1.	Matrixkonzept.....	37
3.3.1.2.	Synthese und Auswahl der Matrixkomponenten	38
3.3.1.3.	IL-Konzeption	40
3.3.1.4.	Synthese und Auswahl der IL-Komponente.....	41
3.3.1.5.	Realisierung von Blendsystemen	53
3.3.2.	Impedanzmessungen.....	57
3.3.2.1.	Testzellenaufbau.....	57
3.3.2.2.	Bestimmung der Ionenleitfähigkeit	58
3.3.3.	Thermische Analyse.....	66
3.3.3.1.	DSC-Messungen	66
3.3.3.2.	TGA-Messungen.....	67
3.3.4.	Oberflächenuntersuchungen	69
4.	Zusammenfassung	71
5.	Ausblick	74
6.	Synthesevorschriften	76
6.1.	Synthese Monokationischer ionischer Flüssigkeiten (Halogenstufe)	76
6.1.1.	Ionische Flüssigkeiten auf Ammoniumbasis.....	76
6.2.	Synthese Dikationischer ionischer Flüssigkeiten (Halogenstufe)	82
6.3.	Anionenaustausch.....	83
6.4.	Spektrendaten ionischer Flüssigkeiten auf Ammoniumbasis	84
6.5.	Ionische Flüssigkeiten auf Imidazolbasis.....	92
6.6.	Matrixsynthesen	96
7.	Literatur	100
8.	Anhang	108
	Anhang A: Blendsystemzusammensetzung und Impedanzparameter	109
	Anhang B: Verwendete Chemikalien und Geräte.....	111
	Anhang C: Publikationsliste	113

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop, atomic force microscope
CPE	konstantes Phasenelement, constant phase element
DEA	dielektrische Analyse
dest.	destilliert
DMAEMA	Dimethylaminoethoxymethacrylat
DMAEA	Dimethylaminoethoxyacrylat
DEAEA	Diethylaminoethoxyacrylat
DAPAMA	Dimethylaminopropylaminoethoxymethacrylat
DMAPTAA	Dimethylaminopentyltrimethylaminoacrylat
DMAPTAMA	Dimethylaminopentyltrimethylaminomethacrylat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, differential scanning calorimetry
EC	Ethylencarbonat
EE	Essigsäureethylester
EIS	elektrochemische Impedanzspektrometrie
Et ₃ N	Triethylamin
FSEM	Feststoffelektrolytmembran
Hal	Halogen
IL	ionische Flüssigkeit, ionic liquid
IR	Infrarotspektroskopie
mmol	Millimol
M%	Molprozent
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie, nuclear magnetic resonance
OTf	Triflat

PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
PF ₆	Hexafluorophosphat
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVdF	Polyvinylidenfluorid
RT	Raumtemperatur
RTIL	Raumtemperatur ionische Flüssigkeit, room temperature ionic liquid
Smp.	Schmelzpunkt
TFSI	Bis(trifluorsulfonimid)
T _G	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV	Ultraviolettstrahlung

1. Einleitung

In Zeiten abnehmender Ressourcen und der Energiewende kommt der Elektromobilität und entsprechender Energiespeicherung eine immer höhere Bedeutung zu. Die Entwicklung von neuen effektiven Energiespeichern ist eine der größten Herausforderungen bei der Einführung von elektrisch betriebenen Fahrzeugen. Um eine breite Akzeptanz in der Bevölkerung für Elektromobilität zu erreichen, müssen Fortschritte im Bereich der Reichweite, Sicherheit und der Fahrdynamik erzielt werden. Lithiumakkumulatoren erweisen sich hierbei derzeitig als aussichtsreichste Option. Die Vorteile sind hier eindeutig bei ihrer hohen Zellspannung und Energiedichte zu sehen.

Seit der Einführung erster Akkumulatoren in den 1990er Jahren haben sie einen immer größeren Stellenwert im Batteriesektor erlangt und die bis dato vorherrschenden Nickelmetallhydritbatterien fast vollständig verdrängt.

Erste Prototypen von Elektromobilen, welche mit Li-Akkumulatoren betrieben werden, erreichen derzeitig allerdings kaum größere Reichweiten als 200 km und sind daher bis jetzt nur für den Stadtverkehr geeignet. Ein weiterer notwendiger Schritt liegt in der Berücksichtigung des Sicherheitsaspektes, welcher bei zum Teil mehreren Hundert Kilogramm schweren Batterien einen hohen Stellenwert einnehmen wird, da es bereits bei kleinen Geräten wie Laptops und Mobiltelefonen zu diversen Bränden und Rückrufaktionen durch fehlerhafte Batteriesysteme gekommen ist.

Die Weiterentwicklung der Lithiumionentechnologie ist deshalb eine der wichtigsten Aufgaben im Rahmen der Elektromobilität. Hierbei übernimmt die Materialforschung, insbesondere im Bereich von Elektrodenentwicklung und Elektrolyt/Separatorsystemen, eine zentrale Rolle.

Für den Einsatz in Autobatterien gibt es besondere Anforderungen an den Elektrolyten im Bereich der Energie- und Leistungsdichten, um beispielsweise thermische Verluste gering zu halten. Hochleitfähige Elektrolyten mit Leitfähigkeiten im Millisiemensbereich sind hier ebenso notwendig wie auch sichere, d.h. möglichst nicht brennbare und einen niedrigen Dampfdruck besitzende Materialien.

2. Theoretischer Teil

2.1. Allgemeines zu Batterien

Der Begriff Batterie bezeichnet eine Anzahl in Reihe geschalteter galvanischer Zellen. Dieses Prinzip wurde erstmals 1800 von Volta mit seiner Volta-Säule vorgestellt. Heutzutage dient die Batterie als ein Oberbegriff für einen elektrischen Energiespeicher. Oftmals werden auch Akkumulatoren als Batterien bezeichnet.

Bei einer Batterie, genauer der galvanischen Zelle, wird chemische in elektrische Energie umgewandelt. Dies geschieht über Redoxreaktionen an den verwendeten Elektroden. Hierbei findet beim Entladungsprozess an der negativen Elektrode eine Oxidation statt, wobei Elektronen freigesetzt werden. Parallel dazu findet an der positiven Elektrode eine Reduktion statt, bei der die zuvor freigesetzten Elektronen aufgenommen werden. Der Elektronenstrom fließt dabei über einen externen Verbraucherkreislauf von der Anode zur Kathode. Innerhalb der Zelle findet ein Ionenstrom über einen Ionen leitenden Elektrolyten zwischen den Elektroden statt (vgl. Abb. 1).

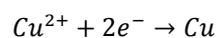
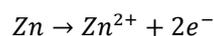
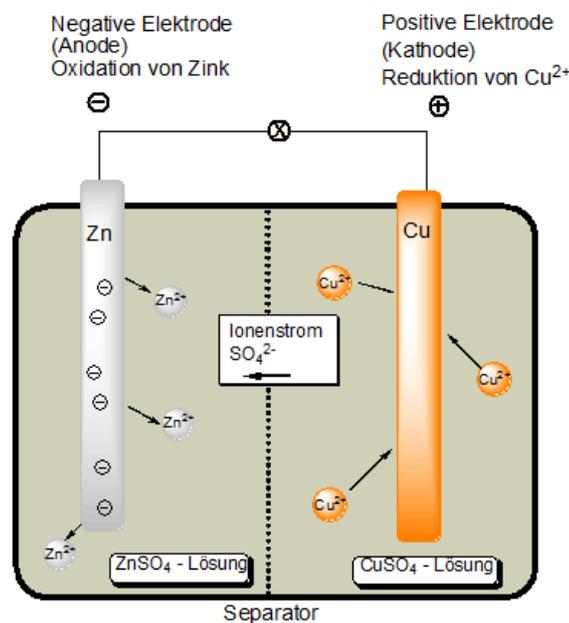


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer galvanischen Zelle am Beispiel des 1836 vorgestellten Daniel-Elements

2.2. Die Lithium-Ionen-Batterie

Im Gegensatz zu Primärzellen wie dem Daniel-Element (vgl. Abb. 1), laufen bei wiederaufladbaren Zellen (Sekundärzellen) die Redoxreaktionen weitgehend reversibel ab, so dass mehrere Lade- und Entladezyklen möglich werden. Vom Prinzip her bestehen solche wiederaufladbaren Batterien (Akkumulatoren) neben einem entsprechenden Batteriegehäuse aus 2 Elektroden, einem Elektrolyten und einem für Ionen durchlässigen, aber für Elektronen undurchlässigen Separator. Der Separator hat dabei die Aufgabe, die Elektroden voneinander zu isolieren und somit einen Kurzschluss zu verhindern. In der Regel wird für wiederaufladbare Batterien Lithium verwendet, da es gegenüber anderen Metallen einige Vorteile bietet. Dazu gehört eine sehr niedrige Äquivalentmasse und eine damit einhergehende hohe spezifische Ladung, ein stark negatives Standardpotential sowie eine relativ gute kinetische Stabilität gegenüber aprotischen organischen Lösungsmitteln.

In diesen Batterien liegen die Lithiumionen in einem organischen Lösungsmittel gelöst vor und diffundieren frei zwischen den Elektroden (oftmals eine Lithium-Metall-Oxid- und eine Graphitelektrode). Die Elektroden sind hierbei durch einen für Lithiumionen durchlässigen Separator physikalisch getrennt [1-7] (vgl. Abb. 2).

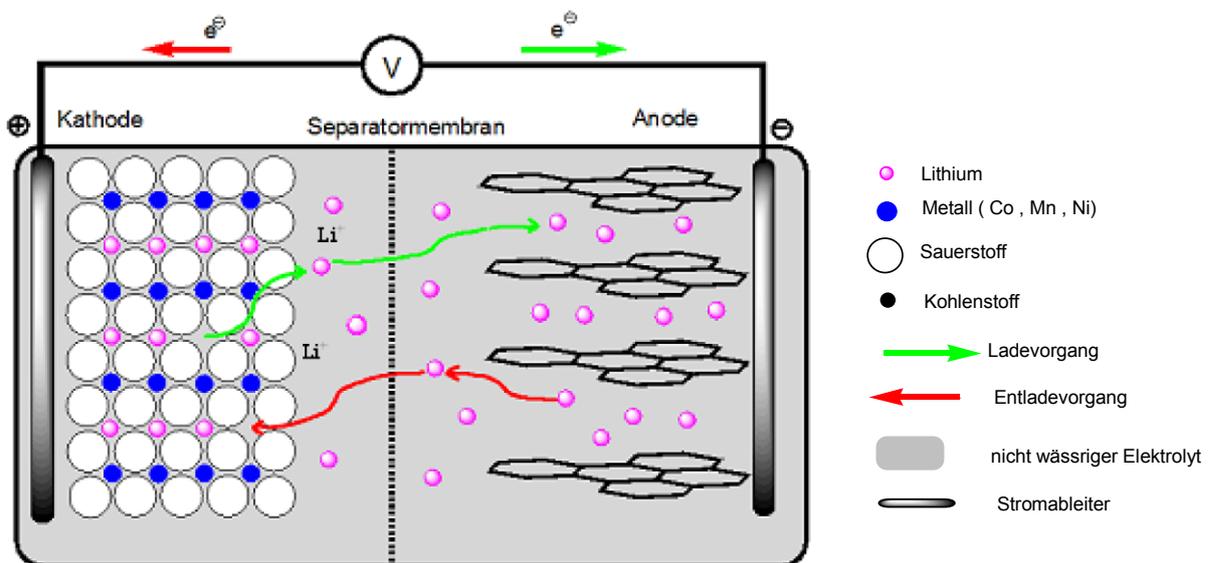


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau einer wiederaufladbaren Lithiumionenbatterie. Sie besteht aus zwei Elektroden, zwischen denen die entsprechenden Lade- und Entladeprozesse

ablaufen. An beiden Elektroden liegt zudem ein Stromableiter (in der Regel Kupfer und Aluminium) an und verbindet sie so elektrisch mit dem Verbraucher.

Beim Ladevorgang findet an der Anode ein Reduktionsprozess, an der Kathode währenddessen ein Oxidationsprozess statt.

Für die oben beschriebene Zelle würden die Vorgänge in der Zelle wie folgt ablaufen:

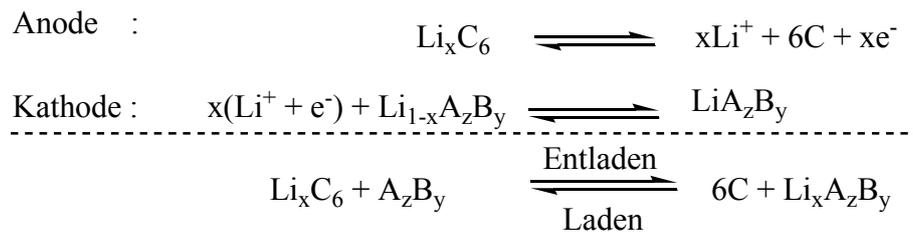


Abbildung 3: Elektrodenreaktionen in einer Lithiumionenbatterie [8]

Im Folgenden werden nun die einzelnen Komponenten der Lithiumbatterie näher beschrieben.

2.2.1. Der Separator

Der Separator ist sowohl für die Funktionsfähigkeit also auch für die Sicherheit einer Lithiumbatterie von wichtiger Bedeutung[3]. Der Separator befindet sich zwischen den beiden entgegengesetzt polarisierten Elektroden. Die Aufgabe eines Separators besteht hauptsächlich darin, die beiden Elektroden voneinander physikalisch zu isolieren und dabei trotzdem eine Ionenwanderung zu erlauben.

An den Separator sind allerdings noch andere Anforderungen gestellt. Der ideale Separator muss folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Er muss ein elektronischer Isolator sein, um Kurzschlüsse zu verhindern.
- Er muss einen minimalen Elektrolyt- (ionischen) Widerstand besitzen, d.h., er muss für die entsprechende ionische Spezies komplett durchlässig sein und damit verbunden eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit besitzen.

- Er muss mechanisch stabil sein. Auch bei entsprechender Belastung oder Beschädigung der Batterie darf der Separator keinen Kontakt zwischen den beiden Elektroden erlauben.
- Er muss in seinen Dimensionen stabil bleiben, d.h., er darf sich nicht verziehen oder schrumpfen.
- Er muss chemisch inert gegenüber den Kontaktphasen wie Elektrolyt, Verunreinigungen oder Nebenprodukten der Elektrodenprozesse sein.
- Er muss undurchlässig für gelöste oder kolloidale Partikel sein zur Verhinderung des Dendritwachstums.
- Er muss eine thermische Stabilität aufweisen.
- Er muss leicht von dem Elektrolyten durchtränkt werden.
- Er muss eine einheitliche Schichtdicke aufweisen.

Abhängig vom Typ der Batterien muss der Separator einige zusätzliche Eigenschaften besitzen: Für Nickel-Cadmium-Batterien beispielsweise muss der Separator gasdurchlässig sein, um eine Überladung zu unterbinden. Für Lithiumionenbatterien hingegen sollte ein „shut-down“ Mechanismus vorhanden sein, beispielsweise durch Zusammenschmelzen des Separators, der damit für Ionen undurchlässig wird [3].

Bei den Separatoren gibt es verschiedene Typen: Es gibt laminierte, gewebte, mikroporöse oder geformte Separatoren. In den letzten Jahren wurden zunehmend auch polymergestützte Polyelektrolyte entwickelt, welche die Eigenschaften des Elektrolyten und des Separators in sich vereinigen.

In Tabelle 1 sind einige Beispiele angegeben, in welchem Batterietyp derzeit welche Art von Separator verwendet wird.

Tabelle 1: Verschiedene Arten von Separatoren

Batterietyp	Separatortyp	Zusammensetzung
Lithiumionen (mit Flüssigelektrolyten)	Mikroporös	Polyolefine(PE,PP)[9, 10]
Lithiumionen (Gel-Polymer)	Mikroporös	PVdF, Polyolefine mit PVdF beschichtet
Lithium-Polymer	Polymerelektrolyt	PEO+Lithiumsalz
Nickel-Cadmium	Mikroporös	Polyolefine, Nylon
Zink-Luft	Ionenaustausch	PVA mit Dimethylharnstoff vernetzt
Zink-Brom	Ionenaustausch	Nafion TM

Als Separator werden derzeitig zumeist sehr dünne, mit Keramiken beschichtete Polyethylenmembranen oder direkt dünne Keramiksichten verwendet [3, 11-16].

2.2.2. Elektroden für Lithiumbatterien

2.2.2.1. Die Anode

Der in der Abbildung 2 dargestellte schematische Aufbau einer Lithiumionenbatterie zeigt als Anode eine Graphitelektrode mit interkalierten Lithiumionen im Graphitgitter. Im Gegensatz dazu liegt die Anode in Primärzellen als reines Lithiummetall vor.

Als Anode wird aus mehreren Gründen zumeist eine Graphitelektrode genutzt. Einer der Gründe ist die Interkalationsfähigkeit von Lithiumionen mit dem Graphit. Unter einer Interkalation versteht man die Einlagerung eines Gastmoleküls in ein Wirtsgitter, ohne dabei die Struktur des Wirtsmaterials zu verändern. In der Regel weisen diese Wirtsmaterialien eine Schicht-, Röhren- oder Käfigstruktur auf, in der die Gastmaterialien (in diesem Fall Lithiumionen) eingelagert werden. Auch wenn der Begriff interkalieren (zwichenschieben) häufig nur auf die 2-dimensionale, also die Schichtstrukturen bezogen wird, gilt das Grundprinzip auch für die anderen Einlagerungen. Wichtig ist hierbei, dass der Einlagerungsprozess immer auch mit einer Oxidation (für Kationen) bzw. Reduktion (bei Anionen) des Wirtsmaterials verbunden ist. Bei Interkalationselektroden findet eine Elektronen-Ionen-Transferreaktion statt, d.h., eine elektro-

nisch leitende Elektrode wird polarisiert (anodisch oder kathodisch), wodurch Ionen aus der Elektrolytlösung in das Gitter der Elektrode übergehen. In der Praxis bedeutet dies, dass bei der Interkalation folgende Schritte ablaufen:

1. Migration oder Diffusion der Ionen (oftmals auch solvatisiert) zur elektrochemischen Doppelschicht des Wirtsmaterials
2. Übergang der Ionen in freie Gitterplätze an der Oberfläche des Wirtes , gegebenenfalls nach vorheriger Desolvatisierung
3. Diffusion der Ionen in freie Gitterplätze im Inneren des Wirtsmaterials

Das Konzept einer solchen Interkalationselektrode wird vor allem bei den Lithium-Ionen-Batterien angewendet, da die Schichtstruktur der dort verwendeten Graphitelektrode eine hohe Beweglichkeit der eingelagerten Ionen gewährleistet und damit auch eine hohe Reversibilität aufweist.

Elektroden aus reinem metallischem Lithium versprechen zwar die höchste Energiedichte, allerdings kann es durch die Reaktivität des Lithiums sehr leicht zu einem sogenannten thermischen "Runaway" kommen, welcher letztendlich Explosionen oder Brände verursacht. Solange keine Lösung für diese Sicherheitsprobleme gefunden wird, sind Graphitelektroden die bessere Wahl.

2.2.2.2. Die Kathode

Als Kathoden werden metallische Materialien mit inverser Spinellstruktur verwendet, bei der die Lithiumionen die Tetraederlücken besetzen. Heutzutage wird dazu meist eine Lithium-Kobaltoxid-Elektrode verwendet. Aber auch andere Übergangsmetalloxide finden in der Praxis Verwendung wie z.B. LiMn_2O_4 oder LiNO_2 .

Beim Ladevorgang werden dabei die Lithiumionen aus den Tetraederlücken extrahiert und beim Entladevorgang entsprechend wieder eingelagert. Als Stromableiter wird für Kathoden im Allgemeinen Aluminium verwendet, da es bei niedrigen Potentialen eine schützende Aluminiumoxidschicht ausbildet. Diese erhöht die elektrochemische Beständigkeit des Stromableiters.

2.2.3. Der Elektrolyt

Dem Elektrolyten kommt bei diesem Batterieaufbau eine sehr hohe Bedeutung zu. Er muss eine hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen, um einen ausreichenden Ladungstransport der Lithiumionen zu gewährleisten. Notwendig sind Leitfähigkeiten in der Größenordnung von mindestens 10^{-3} S/cm bei Temperaturen im Bereich von 20°C. Gleichzeitig muss allerdings auch eine hohe elektrochemische sowie thermische Stabilität gewährleistet sein.

In Folge der hohen Reaktivität und des Elektrodenpotentials von Lithiumbatterien kann eine chemische wie elektrochemische Stabilität der Elektroden nur durch nicht wässrige aprotische Lösungsmittel erreicht werden. Hierbei ist ebenso ein Augenmerk darauf zu richten, dass auch bei niedrigen Temperaturen, z.B. bei -40°C, die Batterie einsatzfähig bleibt. Eine Elektrolytlösung sollte also folgende Eigenschaften besitzen:

- **Thermische Stabilität:**
Die Bestandteile des Elektrolyten dürfen sich bei höheren Temperaturen (z.B. oberhalb 100°C) nicht zersetzen oder bei niedrigen Temperaturen erstarren. Da Batterien vielfach extremen Temperaturänderungen ausgesetzt sind, muss der Elektrolyt sowohl hohen Temperaturen als auch Minusgraden standhalten können, da thermische Zersetzungsprodukte sowohl zu erheblichen Leistungsverlusten als auch zu Schäden an der Zelle führen können.
- **Sehr hoher Flammpunkt:**
Der Elektrolyt darf sich bei hohen Betriebstemperaturen nicht selbst entzünden.
- **Niedriger Dampfdruck:**
Bei hohen Betriebstemperaturen darf der Elektrolyt nicht verdampfen, da es sonst zu Verpuffungen oder anderweitigen Beschädigungen der Zelle kommen kann.
- **Chemische wie elektrochemische Stabilität gegenüber den anderen Zellbestandteilen:**
Der Elektrolyt darf nicht chemisch mit dem Separator, den Elektroden oder anderen Bauteilen reagieren. Durch Nebenreaktionen entstandene Verunreinigungen können die Leistungsfähigkeit nachhaltig verschlechtern.

Auch muss der Elektrolyt im Arbeitsbereich des Elektrodenpaares (im Falle von Li/Li⁺ liegt dieser bei $V = -4,5V$) elektrochemisch stabil sein, d.h., er darf sich nicht irreversibel zersetzen.

- **Hohe Ionenleitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich:**
Die Batterie muss über einen großen Temperaturbereich einsatzfähig sein. So muss bei niedrigen Temperaturen um den Gefrierpunkt eine entsprechende Ionenmobilität des Elektrolyten gewährleistet sein. Hierfür muss die Ionenassoziation des Lithium-kations zum zugehörigen Anion gering sein.
- **Gute Löslichkeit von Leitsalzen:**
Da die Ionen der Leitsalze hauptsächlich für den Ladungstransfer verantwortlich sind, müssen diese ausreichend von einem entsprechenden Elektrolyt gelöst werden können. In der Regel werden dazu polare Lösemittel mit Carbonyl-, Nitril- oder Sulfonylgruppen verwendet.
- **Nicht toxisch:**
Im Falle eines Austritts bei Beschädigung der Zelle darf keine Gefahr für Mensch und Umwelt durch den Elektrolyten entstehen.
- **Geringe Produktionskosten:**
Die Herstellungskosten für den Elektrolyten müssen wirtschaftlich bleiben, um entsprechend marktfähig zu bleiben.

Alle diese Anforderungen sind gleichseitig nur schwer zu erfüllen. Neben der thermischen stellt allerdings auch die chemische und elektrochemische Stabilität eine Grundvoraussetzung dar. Ein hoher Dampfdruck lässt sich beispielsweise durch ein hoch viskoses Lösungsmittel wirksam verhindern. Allerdings sinkt die Ionenbeweglichkeit in viskosen Systemen und im Zuge dessen auch deren Ionenleitfähigkeit.

Die Ionenleitfähigkeit ist zudem eine Größe, auf die die Batteriesysteme optimiert werden, da die Beweglichkeit der Ionen den Zellinnenwiderstand bestimmt und damit die Leistung der Batterie maßgeblich beeinflusst. Um eine hohe Ionenbeweglichkeit zu erreichen, muss deswegen ein Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch verwendet werden, welches insgesamt eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzt und dabei so wenig viskos ist wie möglich. Am besten würden sich hierzu Nitrile eignen, die aber aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber Lithium und ihrer Toxizität nicht verwendet werden können. Üblicherweise werden Lithiumsalzlösungen von Mischungen aus Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) eingesetzt [17]. In diesen Lösungsmitteln wird dann z.B. Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz gelöst. Ethylencarbonat und Propylencarbonat lösen als zyklische Ether Salz in einer ausreichenden Menge, allerdings besitzt

das gängig verwendete EC einen relativ hohen Schmelzpunkt von 36,4°C, wodurch die Zugabe eines weiteren Lösemittels unabdingbar wird. Vielfach werden dafür nicht zyklische Ester wie Diethylcarbonat (DEC) verwendet, welche sehr niedrige Schmelzpunkte und sehr geringe Viskositäten aufweisen. Für die geringere Viskosität und den vergrößerten nutzbaren Temperaturbereich wird damit allerdings ebenfalls ein erhöhtes Gefahrenpotential in Form von niedrigen Flammpunkten in Kauf genommen.

Als ein weiteres Konzept werden derzeit ionische Liquide als Lösungsmittlersatz diskutiert (Näheres im Kapitel 2.3) [18-22]. Sie haben hier vor allem den Vorteil der guten Löslichkeit und ihrer thermischen Stabilität. Derzeitig können diese ionischen Flüssigkeiten jedoch noch nicht die bisher genutzten organischen Lösungsmittel wie Ethylencarbonat und Propylencarbonat verdrängen. Dies begründet sich in der Fähigkeit von EC eine Lithiumionen leitende Deckschicht auf porösen Elektroden zu bilden. Dieses "Solid-Electrolyte-Interface" (SEI) entsteht durch eine teilweise Zersetzung des Ethylencarbonates beim ersten Ladevorgang einer Zelle. Hierzu lagern sich beispielsweise Dicarbonate an der hochporösen Anode an und verhindern, dass solvatisierte Lithiumionen in die Schichten des Anodenmaterials gelangen und diese durch Aufweitung des Schichtabstands beschädigen können [23-27].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein Elektrolyt neben dem Lithiumionentransport zwischen den Elektroden auch für den elektrischen Kontakt zwischen Elektrode und Lithiumpartikeln sorgen muss. Während eines Lade- bzw. Entladevorgangs pendeln die Lithiumionen zwischen dem jeweiligen Elektrodenpaar hin und her. Die entsprechenden Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse an den Elektroden laufen idealerweise vollständig reversibel ab. Selbst Verluste von 1% würden die Anzahl der Lade-Entlade-Zyklen drastisch reduzieren.

2.2.4. *Das Leitsalz*

Das Leitsalz bildet ein Kernelement des Elektrolyten und beschreibt maßgeblich seine Eigenschaften. Der Elektrolyt besteht in den meisten Fällen aus einem in Lösemittel gelösten Leitsalz. Die im Vorigen aufgelisteten Anforderungen an einen guten Elektrolyten können von einem Leitsalz nicht alle gleichzeitig erfüllt werden. Große, sterisch sehr anspruchsvolle Anionen verringern beispielsweise die Ionenassoziationen und verringern somit den Schmelzpunkt, im Gegenzug verringert sich allerdings auch die Löslichkeit. Es ist somit notwendig, für die jeweilige Anwendung ein passendes Leitsalz auszuwählen.

Die einfachste Möglichkeit stellen Lithiumhalogenide dar, welche leicht in einem großen Maßstab erhältlich sind. Diese scheiden jedoch durch ihre sehr schlechte Löslichkeit in nicht wässrigen Lösemitteln aus. So hat z.B. LiF eine Löslichkeit von 0.09mmol/L in THF [28].

Derzeitig werden fast ausschließlich anorganische Salze mit koordinativ abgesättigten Anionen verwendet. Beispiele hierfür sind $[\text{Li}]^+[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Li}]^+[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{Li}]^+[\text{BF}_4]^-$ und $[\text{Li}]^+[\text{AsF}_6]^-$. Diese Salze erfüllen die Grundvoraussetzung elektrochemischer Stabilität (oxidative Zersetzung tritt erst bei $>4,5\text{V}$ auf), was insbesondere gegenüber den hoch oxidierenden Kathodenmaterialien von Bedeutung ist [29].

Leider weisen gerade diese Salze mehrere negative Eigenschaften auf. So besitzt Lithiumtetrafluoroborat ($[\text{Li}]^+[\text{BF}_4]^-$) nur eine geringe Leitfähigkeit und kann sich zu BF_3 zersetzen und bildet damit eine starke Lewisäure, welche bei zyklischen Ethern eine Polymerisation initiieren kann. Beim Lithiumhexafluoroarsenid ($[\text{Li}]^+[\text{AsF}_6]^-$) kann eine Zersetzung zu AsF_5 die gleichen Folgen haben. Zudem sind die Zersetzungsprodukte dieses Salzes toxisch. Perchlorate wie $[\text{Li}]^+[\text{ClO}_4]^-$ weisen zwar eine gute Leitfähigkeit auf, neigen jedoch mit Mischungen von Ethern bei Überladung der Zelle zu Explosionen. Lithiumhexafluorophosphat ($[\text{Li}]^+[\text{PF}_6]^-$) hingegen ist hygroskopisch und bildet in Gegenwart von Wasser Flusssäure (HF). Es ist außerdem in gelöstem Zustand nur begrenzt thermisch stabil. Trotz der verschiedenen Nachteile wird heutzutage immer noch Lithiumhexafluorophosphat als Standardleitsalz eingesetzt, da sich herausgestellt hat, dass eine geringe Menge an HF die Lebensdauer der Zelle erhöht. Flusssäure führt dazu, dass sich eine starke Passivierungsschicht aus Aluminiumfluorid am Stromableiter bildet. Diese ist jedoch weiterhin für Lithiumionen durchlässig und schützt somit die Elektrode vor weiteren Nebenreaktionen [7, 30].

Eine mögliche Verbesserung stellen hier neue organische Leitsalze dar, wie Lithiumtriflat ($[\text{Li}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$) oder Lithiumbistrifluorsulfonimid ($[\text{Li}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$). Während Triflate eine hohe thermische Stabilität besitzen, haben sie jedoch nur eine geringe Leitfähigkeit. Die Lithiumimide weisen neben der thermischen Stabilität auch eine wesentlich höhere Leitfähigkeit auf. Bisher verhindert ein Einsatz dieser Salze nur die Tatsache, dass sie zu einer Passivierung des Aluminiumableiters in der Batterie führen [31].

2.2.5. *Verschiedene Arten von Lithiumbatterien*

2.2.5.1. *Flüssigbatterien*

Trotz der hohen Leistungsfähigkeit weisen Batterien, welche auf Flüssigelektrolyten (meist ein Gemisch aus EC/DEC) basieren, mehrere Sicherheitsrisiken auf. So besteht die Gefahr der Leckage bei mechanischer Belastung, z.B. durch einen Autounfall, oder die Gefahr der Deflagration im Falle von Überhitzung oder Überladung. Präventive Maßnahmen wie stabile, hermetisch versiegelte Batteriegehäuse, Überdruckventile und Auffangwannen für Elektrolyte sind daher unabdingbar. Sie vergrößern jedoch die Batterie um 30-40% und sorgen somit zur Verringerung der effektiven Energiedichte der Lithiumbatterie.

Ebenso wird durch die zusätzlichen Komponenten der mögliche Anwendungsbereich eingeschränkt, da immer kleinere Elektrogeräte auch immer flexiblere Energiespeichersysteme erfordern, wie z.B. für flexible Displays oder beheizbare Textilien, was starre und große Batteriegehäuse nicht leisten können [32].

Bestehende Sicherheitsbedenken und dendritische Kurzschlüsse, welche zu Bränden bei Lithiumbatterien führen können, machen das Konzept der lösemittelfreien Batterien immer interessanter. Hierzu gibt es mittlerweile zahlreiche theoretischen Überlegungen [33-56].

P.Wright entdeckte 1975, dass Alkalisalze in Polyethylenoxiden (PEO) gelöst eine signifikante Leitfähigkeit besitzen. Durch diese Entdeckung können die Probleme der Flüssigelektrolyten durch den Einsatz von Polymeren grundsätzlich umgangen werden [57-59]. Wenige Jahre später (1978) schlug Armand einen generellen Weg für den Einsatz polymerer Materialien als Elektrolyte vor und zeigte damit erstmals ein Konzept zur Entwicklung von Polymerelektrolyten [35, 60-66].

Diese Polymerelektrolyte zeichnen sich durch einige Vorteile aus. So kann bei diesen grundsätzlich auf einen Separator verzichtet werden, da die polymeren Komponenten selbst für eine räumliche Trennung der Elektroden sorgen. Zusätzlich haben diese, auch als polymere Festelektrolyte bezeichneten Systeme in der Regel eine deutlich höhere mechanische und thermische Stabilität als Flüssigbatterien.

2.2.5.2. Lithium-Polymer-Batterie

Festelektrolyte werden nach Bruce und Vincent als rein ionisch leitende feste Phasen definiert, welche aus Salzen in ionenkoordinierten Makromolekülen bestehen [67, 68].

Grundsätzlich lassen sich die polymeren Festelektrolyte in 4 verschiedene Gruppen einordnen [3]:

1. Trockene Polymerelektrolyte, bestehend aus einem System von einem in einer hochmolekularen polaren Polymermatrix gelöstem Salz [69].
2. Polymerelektrolyte, denen zur Erhöhung der Leitfähigkeit eine geringe Menge eines Lösungsmittels mit einer hohen Dielektrizitätskonstante beigegeben wird [70].
3. Gel-Elektrolyte, bestehend aus einer inerten Polymermatrix, welche eine Struktur besitzt, die große Mengen von Flüssigelektrolyt aufnehmen und auslaufsicher fixieren kann [70-77].
4. Verbundstoff-Elektrolyte (composite-electrolytes), bestehend aus verdichteten anorganischen Materialien mit großer Oberfläche, welche anschließend mit einem Flüssig-, Gel- oder Festelektrolyten benetzt werden [78, 79].

Nur erstgenannte Gruppe sind Festelektrolyte im eigentlichen Sinne, da ein im Polymer gelöstes Lithiumsalz als Elektrolyt eingesetzt wird, also keinerlei flüssige Bestandteile beinhaltet. Die durch den Aufbau resultierende, zumeist starre Struktur sorgt hier allerdings dafür, dass die Ionenleitfähigkeit dieser Polymerelektrolyten deutlich geringer ausfällt als dies bei Flüssigelektrolyten der Fall ist. So werden bei Festelektrolyten, basierend auf einem Polyether (PEO) und einem Leitsalz, erst bei Temperaturen ab 60°C relevante Leitfähigkeiten von 10^{-3} - 10^{-4} S/cm erreicht [80]. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Polymer-Salz-Komplex erst oberhalb des Glasübergangs im viskoseelastischen Bereich die notwendige Flexibilität zum Lithiumtransport aufweist. In Abbildung 4 ist der mögliche Mechanismus des Lithiumionentransports schematisch dargestellt. Durch die Oxophilie der Lithiumionen werden die Lithiumionen, nach theoretischen Berechnungen, von 5 Ethersauerstoffen komplexiert. Hierdurch wird die Beweglichkeit des Ions stark eingeschränkt [81]. Das Lithiumkation wandert in diesem Fall an den jeweiligen PEO-Ketten entlang, in Abhängigkeit von der Segmentbewegung der Etherkette. Die Segmentbewegung ist temperaturabhängig was zur Folge hat, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit besitzt [70, 82].

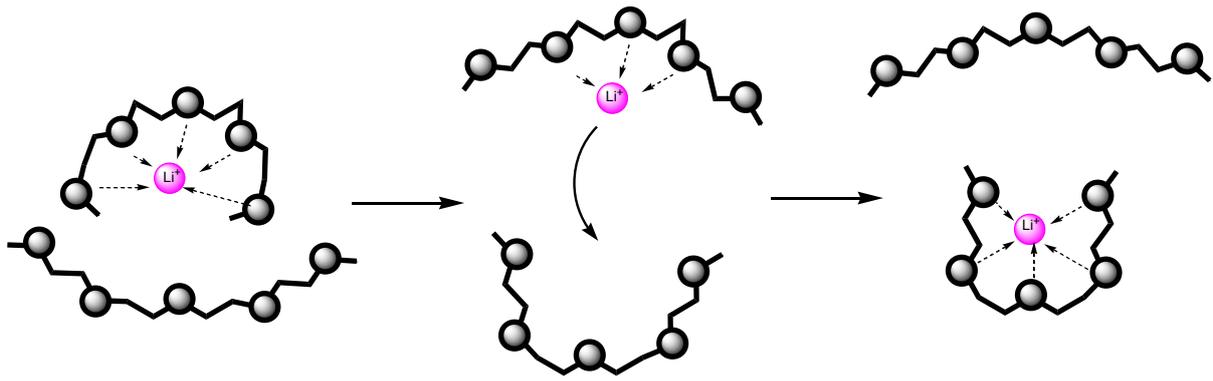


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Mechanismus des Lithiumionentransports in einer PEO-Matrix [70]

Der Lithiumionentransport über die Segmentbewegung der PEO-Ketten funktioniert jedoch erst bei höheren Temperaturen. Ein Grund dafür ist die Tatsache, dass PEO zur Kristallisation neigt und damit die Ionenmobilität stark einschränkt. Es ist daher notwendig, amorphe Strukturen zu verwenden. Nach Kerr und Sloop eignen sich hier verzweigte Matrixstrukturen, insbesondere für Anwendungen bei tiefen Temperaturen (vgl. Abb. 5) [83].

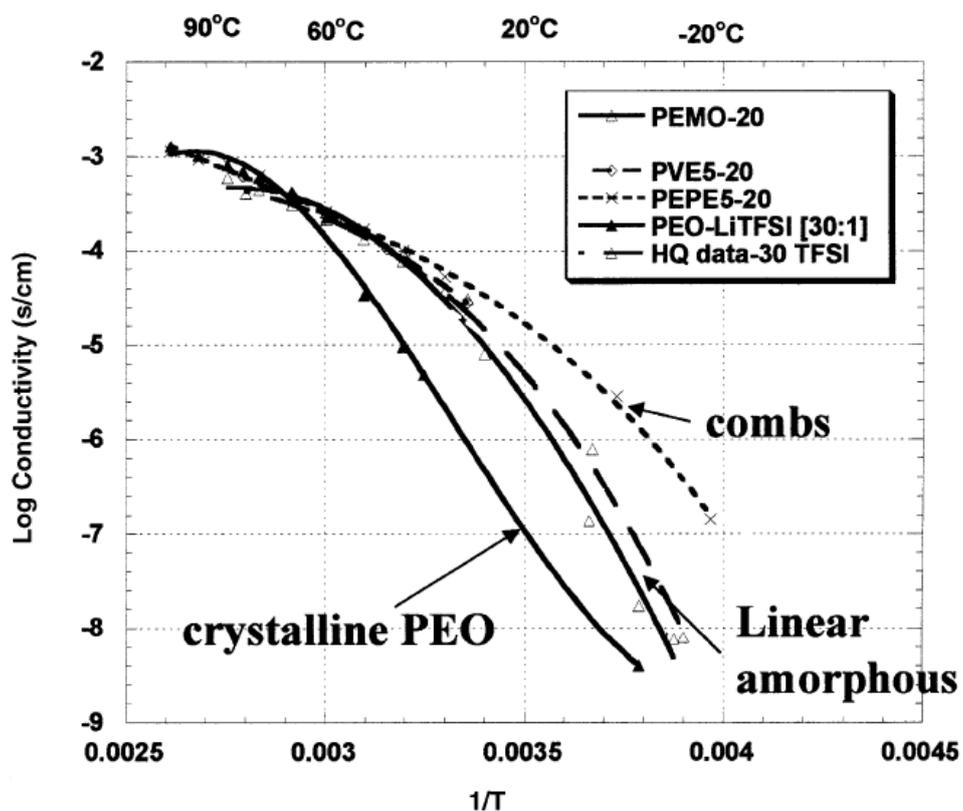


Abbildung 5: Leitfähigkeit von verzweigten und linearen polymer Elektrolyten mit LiTFSI (20:1-O-Li-Verhältnis) [83]

Da, wie oben bereits erwähnt, die Leitfähigkeiten von reinen PEO-basierten Festelektrolyten (solid-polymer-electrolytes) erst bei höheren Temperaturen relevant werden, konnten sich Batterien dieses Typs bislang nicht durchsetzen (die Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 10^{-6} S/cm bei RT) [84-86].

Oftmals werden anorganische Ionen leitende Nanopartikel wie Titandioxid oder Aluminiumdioxid hinzugefügt, um eine Kristallisation innerhalb der Struktur zu unterbinden und somit die Kationenüberföhrungszahl zu erhöhen [87].

Gel-Elektrolyte bilden einen Kompromiss zwischen Flüssig- und Festelektrolyten. Die Gel-Elektrolyte erreichen zwar nicht die kinetische Stabilität bzw. besitzen nicht die einfache Prozessierung der Festelektrolyten, weisen jedoch eine deutlich bessere Ionenleitfähigkeit auf. Zudem vermindern sie die Sicherheitsbedenken wie z.B. das Risiko einer Leckage.

Im Vergleich zum Flüssigelektrolyten sinkt die Leitfähigkeit abhängig vom Quellgrad des Gel-Elektrolyten um ca. 1-2 Größenordnungen, mindert allerdings in gleichem Maße die Risiken von Verpuffungen und Bränden.

Grundsätzlich lassen sich solche Polymer-Gel-Elektrolyte auf 2 verschiedenen Wegen herstellen: entweder durch Gelifizierung der verwendeten Lösungsmittel via Zugabe von löslichen polymeren Additiven wie z.B. PEO, Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyacrylnitril (PAN); oder durch tränken/quellen einer porösen polymeren Matrix mit einem Lösungsmittelgemisch wie EC/DEC [71].

Derzeitig werden von der Firma Li-Tec poröse Keramikseparatoren verwendet, deren Trägermaterial aus einem polymeren Vlies besteht.

2.3. Ionische Flüssigkeiten

2.3.1. *Definition*

Ionische Flüssigkeiten werden als flüssige organische Salze bezeichnet. Nach der Definition besteht eine ionische Flüssigkeit aus rein ionischen Komponenten und besitzt, im Gegensatz zu klassischen Salzschnmelzen, einen Schmelzpunkt von unter 100°C.

Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um organische Salze, deren Ionengitter, sei es durch sterische Einflüsse oder Ladungsdelokalisationseffekte, so schwach koordiniert sind, dass sie

bereits bei niedrigen Temperaturen einen flüssigen Aggregatzustand annehmen, ohne dass eine Solvatisierung durch ein Lösungsmittel nötig ist.

Mit Ethylammoniumnitrat, welches einen Schmelzpunkt von 12°C besitzt, wurde 1914 erstmals eine solche ionische Flüssigkeit von Paul Walden beschrieben [88]. Heute wird diese ionische Flüssigkeit ebenso zu den "room temperature ionic liquids (RTIL`s)" gezählt, welche einen Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur, oftmals auch weit unter 0°C besitzen. Gerade diese RTIL`s sind besonders interessant als Lösungsmittlersatz [89-92]. Eine Besonderheit von ionischen Flüssigkeiten besteht in ihren hervorragenden physikalischen Eigenschaften. Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch einen kaum messbaren Dampfdruck sowie einer sehr hohen thermischen wie chemischen Stabilität aus. Zudem sind sie nicht entzündlich und besitzen ausgezeichnete Lösungseigenschaften von organischen wie anorganischen Materialien. Durch ihre ionische Struktur weisen sie zudem meist elektrische Leitfähigkeiten sowie eine elektrochemische Stabilität auf, was sie für eine große Bandbreite an Anwendungen interessant macht [93-97].

Durch ihre sehr vielfältigen Eigenschaften haben ionischen Flüssigkeiten gerade in den 80er Jahren viel Aufmerksamkeit erfahren, insbesondere hinsichtlich der Nutzbarkeit als Lösemittel oder als Additiv in Batteriesystemen [98, 99].

Ionische Flüssigkeiten werden oftmals nach der Struktur ihrer Kationen klassifiziert. Häufig vertreten sind hier Ammonium-, Imidazolium-, Phosphonium-, Piperidinium- und Pyridiniumverbindungen [100, 101]. Die Kationen können mit einer breiten Anzahl verschiedener Anionen versehen werden. Dabei ist besonders zu beachten, dass Halogenide als Gegenionen in der Regel zu Salzen mit Schmelzpunkten von oberhalb 100°C führen. Nach der oben genannten Definition sind diese keine ionische Flüssigkeiten. Große und oder unsymmetrische Anionen hingegen bilden meist schwächere Kristallstrukturen aus und besitzen somit Schmelzpunkte von unter 100°C [102].

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften werden durch die Wahl der Zusammenstellung der jeweiligen Ionenpaare stark beeinflusst, weshalb ionische Flüssigkeiten vielfach auch als „Designer Solvents“ bezeichnet werden (vgl. Abb. 6) [90, 103, 104].

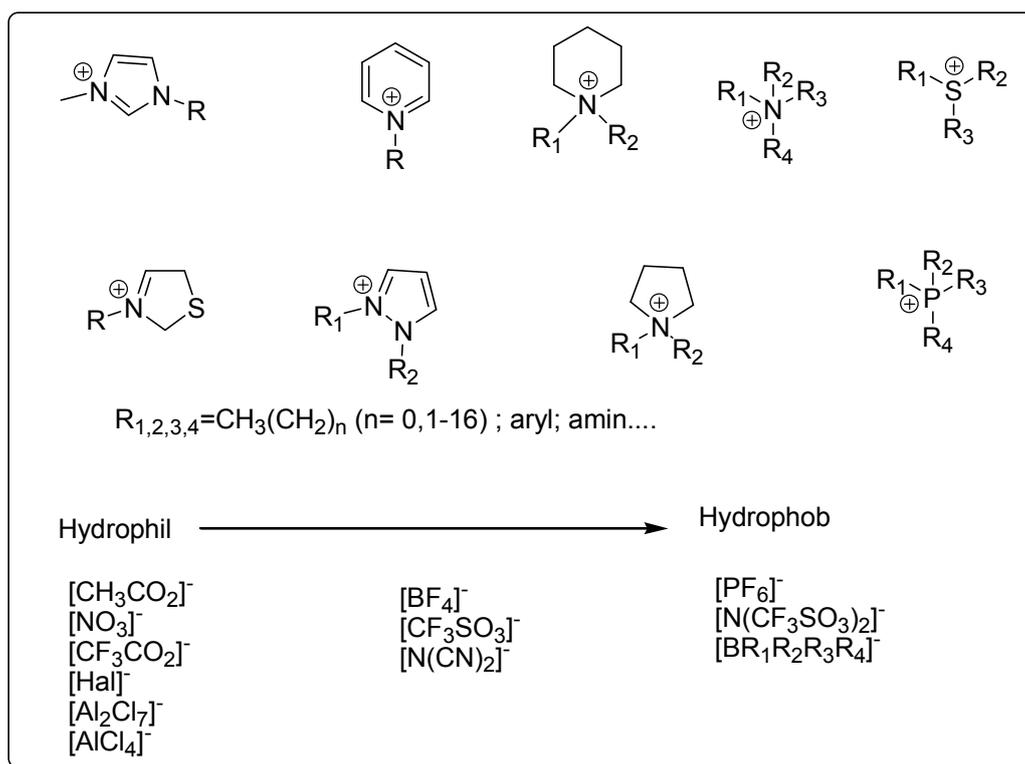


Abbildung 6: Einige gängige Kationengrundstrukturen von ionischen Flüssigkeiten mit gängigen Gegenionen [105]

Die ersten verwendeten ionischen Flüssigkeiten basierten zumeist auf hydrolyseempfindlichen Aluminiumhalogenidanionen, welche nur unter Inertbedingungen zu handhaben waren. 1992 haben schließlich Wilkes und Zaworotko [106] erstmals wasser- und luftstabile ionische Flüssigkeiten präsentiert. Diese basierten auf Imidazolium-Kationen und luft- bzw. wasserstabilen Anionen wie Carbonaten oder Nitraten. Durch diese Entdeckungen konnte die Handhabung der ionischen Flüssigkeiten stark vereinfacht werden und machte sie somit für einen breiteren Anwendungsbereich zugänglich.

Die heute gebräuchlichsten und am besten untersuchtesten ionischen Flüssigkeiten basieren auf Imidazol, Pyridinium oder Tetraalkylammoniumverbindungen [92, 102, 107-114]. Als Gegenionen werden in der Regel Triflate $[\text{OTf}]^-$, Hexafluorophosphate $[\text{PF}_6]^-$, Tetrafluoroborate $[\text{BF}_4]^-$ oder neuerdings Bis(trifluoromethan-sulfonyl)imide $[\text{TFSI}]^-$ verwendet [106, 108, 115, 116].

Die Arbeitsgruppen von Ohno und Cardiano haben kürzlich einen neuen Typ von ionischen Flüssigkeiten präsentiert, welcher sich durch eine polymerisierbare funktionale Gruppe, z.B. eine Akrylatgruppe, sowie einen Alkylspacer an einer auf Imidazol basierenden ionischen Flüssigkeit auszeichnet [94, 117-119]. Motivation war hierbei die Untersuchung des Effektes der terminalen

Kationenstruktur auf die ionische Leitfähigkeit der ionischen Flüssigkeit, um Erkenntnisse über mögliche Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten in Energiespeichern wie Lithiumbatterien zu gewinnen [118-124]. Ein weiterer besonderer Typus von ionischen Flüssigkeiten stellen polykationische ionische Flüssigkeiten dar, womit in der Regel Dikationen gemeint sind. Diese Art von ionischen Flüssigkeiten wurde erstmals von den Arbeitsgruppen Zhang und Lall [125-127] beschrieben und weist eine höhere Ladungsdichte als andere Arten von ionischen Flüssigkeiten auf. Sie sind damit möglicherweise besonders gute Kandidaten für einen Elektrolytersatz.

2.3.2. Synthese von acrylatfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten

Die Synthese der acrylatfunktionalisierten ionischen Flüssigkeiten wird gemäß den Arbeiten von Altomare *et al.* und Ohno *et. al* in zwei Reaktionsschritte geteilt. Zuerst wird durch eine Quarternisierungsreaktion ein Salz gebildet und anschließend in einem zweiten Schritt mittels Anionenaustausch in die gewünschte ionische Flüssigkeit umgewandelt [128-134].

2.3.3. Anwendungsgebiete

Mittlerweile zeigen ionische Flüssigkeiten ein breites Anwendungsspektrum. Sei es im Bereich der so genannten „Green Chemistry“, bei dem es hauptsächlich darum geht, halogenhaltige oder leicht flüchtige Lösungsmittel durch ionische Flüssigkeiten zu ersetzen [18], oder im industriellen Bereich als Katalysatoren [135-139]. Tabelle 2 listet einige Anwendungsmöglichkeiten auf.

Tabelle 2: Einige Anwendungsgebiete für ionische Flüssigkeiten

Anwendungsgebiet	Beispiel
Katalyse	Hydrierung [140]
Trennverfahren	Flüssig-flüssig Extraktionen[89]
Elektrochemie	Batterieelektrolyte [18]
Polymersynthese	Ziegler-Natta-Verfahren [141, 142]
Organische Synthese	Diels Alder Reaktion [129]
Biotechnologie	Biokatalyse [143]

Ionische Flüssigkeiten werden vor allem als Lösungsmittlersatz eingesetzt, weil sie folgende für Lösungsmittel gewünschte Eigenschaften besitzen:

- Sie haben in der Regel eine äußerst große Temperaturspanne (ca. 300°C), bei der sie flüssig bleiben (Wasser besitzt eine Temperaturspanne von nur 100°C), was eine sehr gute kinetische Kontrolle erlaubt.
- Ionische Flüssigkeiten weisen eine hohe Brønstedt- sowie Lewisazidität auf [144, 145].
- Sie sind thermisch bis 200°C stabil (Einige ionische Flüssigkeiten gehen auch über diesen Bereich weit hinaus).
- Ionische Flüssigkeiten können sowohl anorganische wie organische als auch polymere Materialien sehr gut lösen (nicht jedoch PTFE, Glas oder Polyethylen).
- Sie haben nahezu keinen Dampfdruck.
- Sie sind über einen weiten Bereich elektrochemisch stabil.
- Sie sind relativ günstig herstellbar.

Zudem weisen die meisten ionische Flüssigkeiten eine gute Wärmeleitfähigkeit auf, womit sich durch eine gute Wärmezufuhr die Aktivierungsenergie einer Reaktion schneller erreichen lässt. Bei exothermen Reaktionen gewährleistet die ionische Flüssigkeit dadurch eine gute Ableitung der Reaktionswärme, z.B. bei Polymerisationsreaktionen. Es wird durch die Verdünnung der Monomere in der ionischen Flüssigkeit ein Wärmestau verhindert, wodurch Polymerisationsreaktionen (insbesondere radikalische Polymerisationen) auch im großen Maßstab beherrschbar sind.

Weitere Anwendungsbereiche, wie der Einsatz in Sensoren z.B. in CO₂-Sensoren, werden in der Literatur ebenfalls zahlreich untersucht [146-148].

Der erste bekannte industrielle Einsatz von ionischen Flüssigkeiten ist der von BASF entwickelte BASIL-Prozess (**B**iphasic **A**cid **S**cavenging utilising **I**onic **L**iquids) [91, 149]. Der BASIL-Prozess dient der Herstellung von Alkoxyphenylphosphine (vgl. Abb. 7). Im Originalprozess wurde zuvor Triethylamin verwendet, um die bei der Reaktion entstehende Säure abzufangen. Allerdings entsteht dadurch Triethylammoniumchlorid als ein schwer lösliches Nebenprodukt. Durch den Ein-

satz von 1-Methylimidazol entsteht eine ionische Flüssigkeit, welche leicht mittels Phasenseparation abgetrennt werden kann.

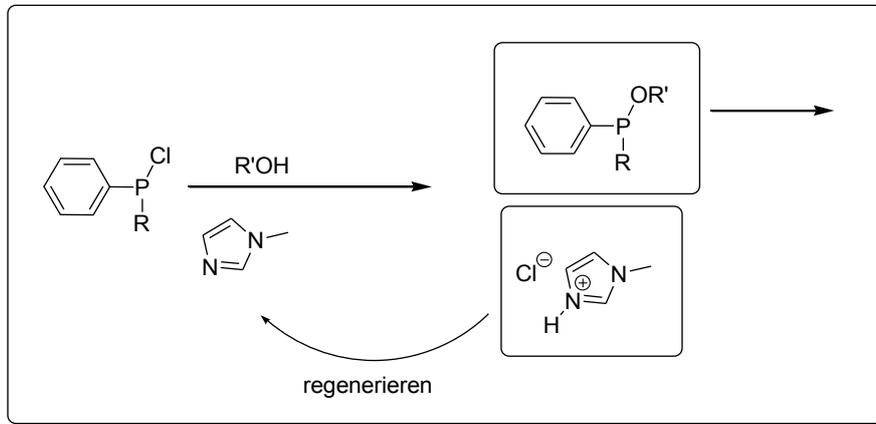


Abbildung 7: Schematische Darstellung des BASIL™-Prozesses [150]

Ein Beispiel für die katalytische Anwendung findet sich in der industriellen Herstellung von 1,4-Dichlorobutan. Während bei der Reaktion von Salzsäure mit 1,4-Butandiol mehrere Nebenprodukte entstehen, wird bei der Reaktion in ionischer Flüssigkeit das gewünschte 1,4-Dichlorobutan mit hoher Selektivität gewonnen [151, 152] (siehe Abb. 8).

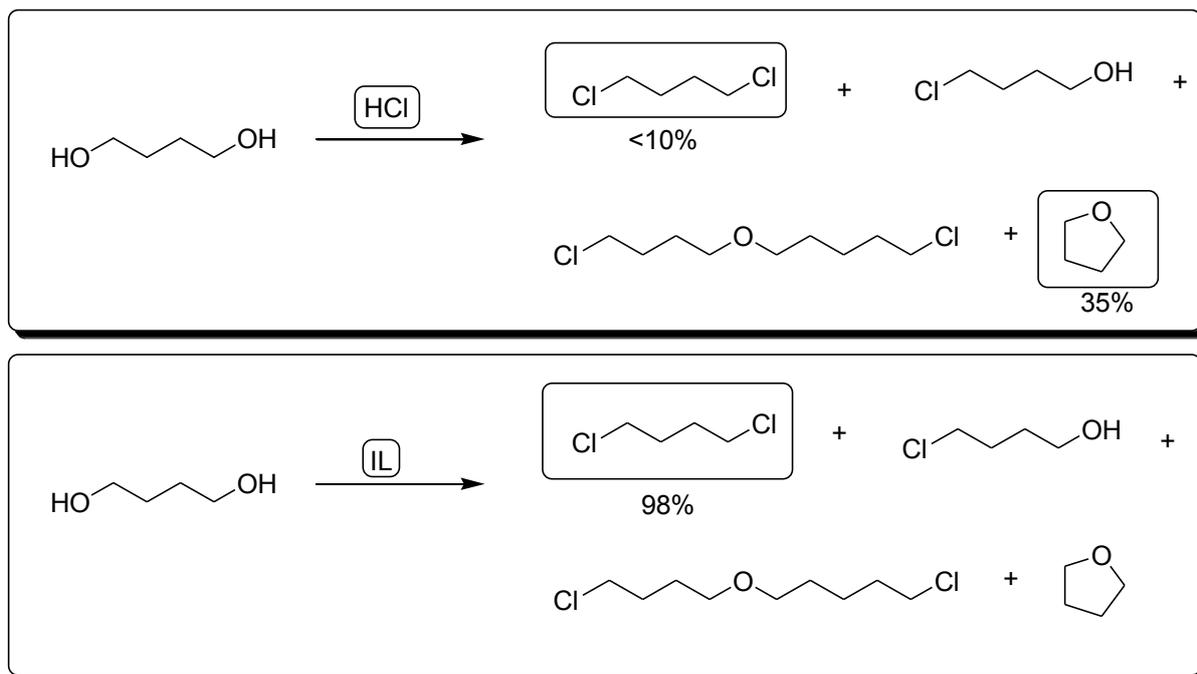


Abbildung 8: Industrielle Herstellung von 1,4-Dichlorobutan: Wird die Reaktion in ionischer Flüssigkeit durchgeführt, ist 1,4-Dichlorobutan das Hauptprodukt, in wässrige Lösung hingegen Tetrahydrofuran [152].

Ionische Flüssigkeiten mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe, z.B. mit einer Acrylatfunktion, können als Monomere eingesetzt werden, um durch Homopolymerisation ein Polyelektrolyt herzustellen. In Abhängigkeit von dem gewählten Gegenion können Polyelektrolyte mit hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften hergestellt werden [120, 147, 153-157].

Gegenwärtig gibt es große Bestrebungen, ionische Flüssigkeiten auch als Lösungsmittel bzw. Elektrolyt in Lithiumbatterien zu verwenden. Hierbei muss unterschieden werden, ob die ionische Flüssigkeit die gängigen Lösungsmittel ersetzt [97, 100, 105, 142] oder als Zusatz dient [70, 97, 102, 105, 119, 121, 123, 128, 153, 158-162].

2.4. Messmethoden

2.4.1. *Impedanzspektrometrie*

2.4.1.1. *Theoretische Grundlagen*

Eine wichtige Kenngröße für Festelektrolyte ist deren Ionenleitfähigkeit. Sie bestimmt die Beweglichkeit der Ionen durch ein festes Material. Es wird also ein direkter Stofftransport beschrieben. Die Ionenbeweglichkeit bzw. Ionenleitfähigkeit kann mittels Impedanzspektrometrie untersucht werden.

Die Methode der Impedanz wurde im Jahr 1868 [163] von Kohlrausch als Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten unter der Anwendung von Wechselstrom vorgeschlagen [163]. Der Wechselstrom wurde verwendet, da bei einer hinreichend hohen Frequenz Polarisierungseffekte an den Elektroden verhindert werden sollten. Weitere Studien von Warburg (1899) [164] und Randles (1947) [165] führten schließlich in den 1960er Jahren, vor allem durch die Entwicklung neuer elektronischer Bauteile wie Operationsverstärker, zur Verbreitung der Impedanzspektrometrie als Untersuchungsmethode, insbesondere für Korrosionsbeobachtungen und Elektrolytuntersuchungen [166].

Die Impedanzspektrometrie lässt sich in zwei verschiedenen Arten einteilen: a) Die Elektrochemische Impedanz Spektrometrie (EIS), welche sämtliche ionenleitfähigen Materialien wie Salze, leitfähige Gläser, Ionenkristalle, Batterien oder Korrosionseffekte untersucht, und b) alle anderen Arten von Impedanz. Bei letzterem werden vor allem dielektrische Materialien untersucht. Dazu gehören Fest- und Flüssigisolatoren wie z.B. Einkristalle oder amorphe Halbleiter.

Die Impedanzspektrometrie beruht hierbei auf der Messung des frequenzabhängigen Widerstandes bei einer angelegten Wechselspannung. Dazu wird sowohl die Phase als auch die Amplitude der Spannung beeinflusst. Im Detail bedeutet dies, dass durch ein geringes Wechselstromsignal das bestehende Systemgleichgewicht gestört wird. Das Antwortsignal, abhängig von der Frequenz und dem Elektrolyt-Elektrodensystem, wird als Strom mit einer spezifischen Amplitude und einer Phasenverschiebung ϕ gegenüber der angelegten Spannung erhalten.

Die sinusförmige Wechselspannung kann durch eine Funktion der Form

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t + \Phi_U)$$

beschrieben werden. Die Bestimmungsgrößen, welche die Systemantwort festlegen, sind die Amplitude U_0 , die Kreisfrequenz $\omega = \pi\nu$ sowie der Phasenwinkel Φ_U . Der Ladungstransport generiert hierbei einen ebenfalls sinusförmigen Strom, welcher durch die Formel

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \Phi_I)$$

beschrieben wird. Dabei hängt die Amplitude I_0 und der Phasenwinkel Φ_I vom elektrischen Schaltkreis ab. Für die zeitabhängigen Systeme lässt sich die Impedanz $Z(\omega)$, analog zum ohmschen Gesetz für zeitunabhängige Systeme, über den Quotienten aus der Wechselspannung $U(t)$ und dem Wechselstrom $I(t)$ bestimmen:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)}$$

Die Impedanz Z kann in der komplexen Ebene dargestellt und aus den Real- und Imaginärteilen $Z(\text{real})$, $Z(\text{imag})$ in der Vektordarstellung bestimmt werden (vgl. Abb. 9):

$$Z = Z_{\text{real}} - iZ_{\text{imag}} = |Z|\cos\varphi + i|Z|\sin\varphi = |Z|e^{i\varphi}$$

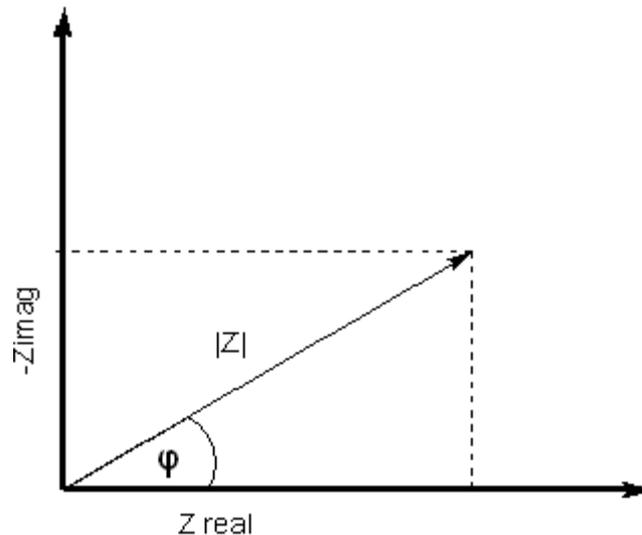


Abbildung 9: Vektordarstellung der Impedanz

Für die Bestimmung der Leitfähigkeiten von Materialien wird üblicherweise eine Wechselspannung mit niedriger Amplitude verwendet. Dabei erzeugt die zu untersuchende Probe, welche sich zwischen zwei Elektroden befindet, einen Wechselstrom gleicher Frequenz zur angelegten Wechselspannung.

2.4.1.2. Grafische Darstellungen

Für die grafische Darstellung der erhaltenen Systemantworten gibt es mehrere Möglichkeiten. Die häufigste Darstellung verwendet die zu jeder Frequenz ω zugehörigen Werte der Impedanz $Z(\omega)$ und der Phase $\phi(\omega)$ und stellt diese als Polarkoordinaten in der Gaußebene dar. Im Detail wird hierbei die negative Reaktanz gegen die Resistanz aufgetragen. Diese Darstellung wird als Nyquist-Plot, Ortskurve oder auch Cole-Cole-Plot bezeichnet [167, 168]. Für ein paralleles RC-Schaltbild würde sich bei dieser Darstellung ein Halbkreis ergeben, welcher die Abszisse im Ursprung und beim Ordinatenwert $Z'=R$ schneidet. Die Frequenz nimmt bei dieser Darstellung von rechts nach links auf der Abszisse zu (vgl. Abb. 10).

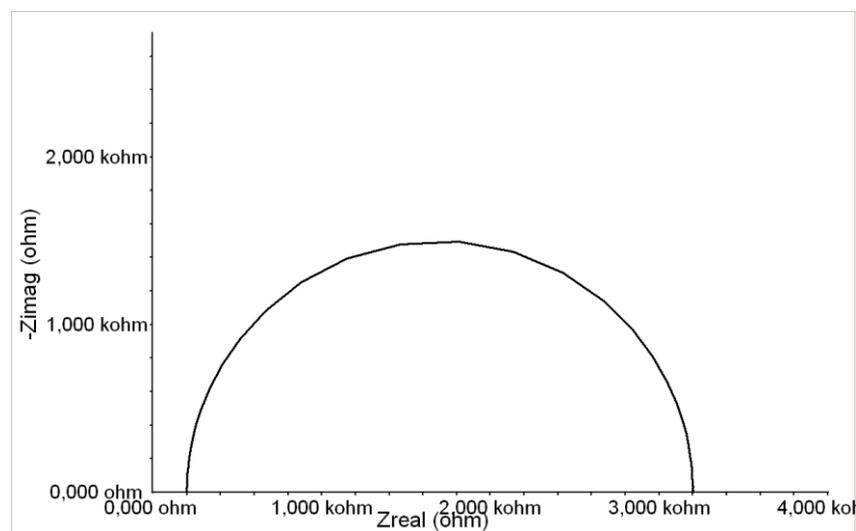


Abbildung 10: Schematische Darstellung von einem RC-Schaltbild in einem Nyquist-Plot (Simulation erstellt mittels Gamry Echem Analyst)

Eine weitere gängige Darstellung der Messdaten ist der Bode-Plot [169]. Hierbei wird sowohl der Betrag der Impedanz gegen die Frequenz, als auch die Frequenz gegen den Phasenwinkel logarithmisch aufgetragen. Beim Bode-Plot ist die Frequenzabhängigkeit der Messdaten im Gegensatz zum Nyquist-Plot deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 11).

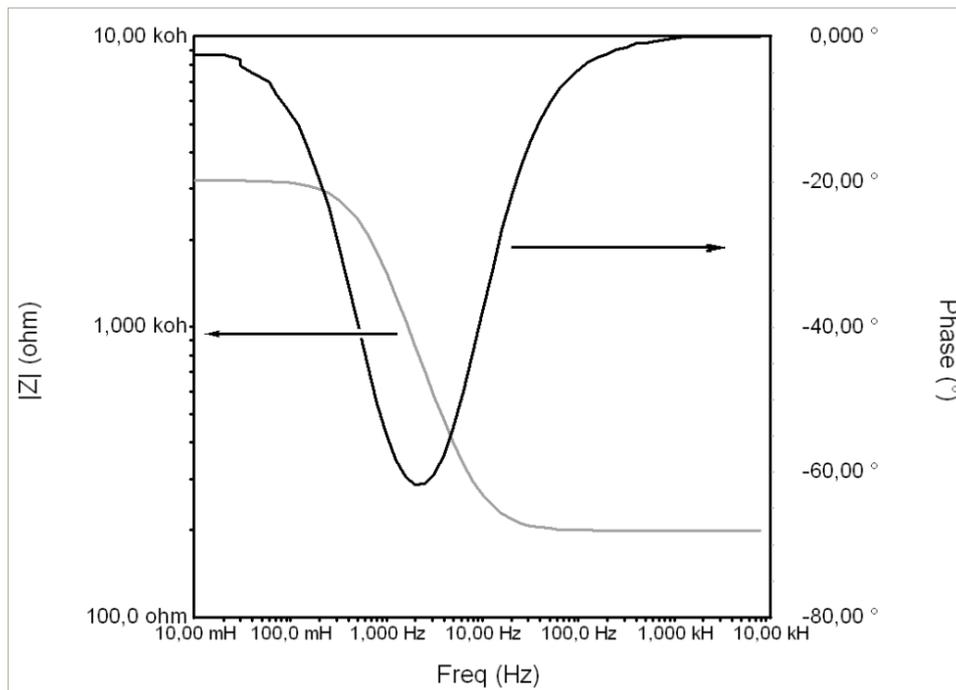


Abbildung 11: Schematische Darstellung von einem Bode-Plot (Simulation erstellt mittels Gamry Echem Analyst)

Üblicherweise werden zur Interpretation der Impedanzdaten beide grafischen Darstellungen verwendet.

2.4.1.3. Ersatzschaltbilder

Natürlich sind reale Systeme in der Regel wesentlich komplexer, als sie durch einen ohmschen Widerstand beschrieben werden können. Aus diesem Grund werden für die Auswertung von Impedanzspektren Ersatzschaltbilder verwendet. Diese beruhen auf theoretischen Überlegungen zum untersuchten System. Der Gedanke ist hier, dass elektrochemische Vorgänge, insbesondere an Grenzflächen, näherungsweise durch aus der Elektronik entlehnten Bauelemente modelliert werden. Dabei steht jedes Impedanzelement repräsentativ für einen bestimmten Elektrodenprozess. Diese Form der Ersatzschaltbilder wurde 1947 erstmals von Randles [165] vorgeschlagen. Bei der Doppelschichtkapazität einer elektrochemischen Zelle (Randlezelle) kommt das kapazitive Element der Realität schon sehr nahe. Es wird jedoch unzureichend, sobald man die Einflüsse der Oberflächenbeschaffenheit entsprechender Elektroden mit betrachtet. Aus diesem Grund ist die Kombination verschiedener Impedanzelemente zur Beschreibung der physikalischen Vorgänge an den Grenzflächen unter definierten Bedingungen wichtig. So reicht beispielsweise ein ein-

faches R-C-Schaltbild für Festelektrolyte nicht aus. Das Ersatzschaltbild wird hierzu um ein konstantes Phasenelement (CPE) ergänzt (vgl. Abb. 12). Dieses konstante Phasenelement dient zur Beschreibung der fraktalen Oberfläche der Grenzflächen [170, 171].

Das CPE wird beschrieben durch: $Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(i\omega)^\alpha}$.

Y_0 ist hier eine frequenzunabhängige Konstante, ω die Kreisfrequenz und α ein Parameter für die Oberflächenrauigkeit. Da das CPE sowohl kapazitive als auch ohmsche Eigenschaften beschreibt, ist eine physikalische Interpretation nicht mehr möglich. Für den Fall das $Y_0=1/C$ und $\alpha=1$ gilt, beschreibt das CPE einen idealen Kondensator. Für den Fall $Y_0=R$ und $\alpha=0$ beschreibt das CPE einen reinen ohmschen Widerstand.

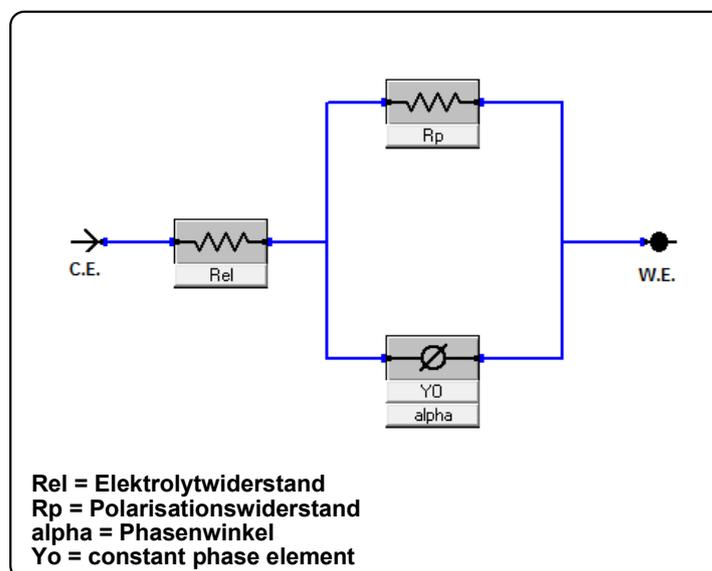


Abbildung 12: Ersatzschaltbild mit konstantem Phasenelement (CPE)

Nach C.A Schiller kann das CPE allerdings nicht nur zur Beschreibung von Elektrodeneigenschaften verwendet werden, sondern auch, um das nicht ideale Verhalten von Barrierefilmen wie z.B. Separatoren oder auch Festelektrolyte zu beschreiben [172, 173]. In jedem Fall beruht das CPE auf einem empirischen Ansatz und beschreibt keine exakten physikalischen Vorgänge, sondern dient ausschließlich als eine Näherung.

2.4.1.4. Bestimmung der Ionenleitfähigkeit mittels Impedanz

Die Ionenleitfähigkeit von Festelektrolyten kann mittels Impedanz nach der Methode von Bruce *et. al* ermittelt werden [56, 67, 174-176]. Hierzu wird ein Impedanzspektrum im Frequenzbereich von 0.1Hz bis 1MHz bei einer Spannung von 0.5mV aufgenommen. Aus dem Bulk-Widerstand (R_p) der Probe lässt sich die Leitfähigkeit (σ) in Kenntnis der Probendicke (d) und der Probenfläche (A) nach folgender Formel bestimmen:

$$\sigma = \frac{d}{(R_p A)}$$

Der Bulk-Widerstand wird aus dem Nyquist-Plot bestimmt. Es gilt: $R_p = Z_{real}$ bei $-Z_{imag} = 0$.

Zu diesem Zweck werden die erhaltenen Impedanzmessdaten an ein Äquivalentschaltbild angefügt, welches die ablaufenden Prozesse passend beschreibt. Mit den gefitteten Daten kann eine entsprechende Simulation durchgeführt werden, um gegebenenfalls den Bulk-Widerstand zu extrapolieren. In dieser Arbeit wurden Festelektrolyte entwickelt und mittels Impedanzspektrometrie charakterisiert. Hierzu wurde der entwickelte Polymerelektrolyt in einer Lithium-Lithium-Halbzelle untersucht (vgl. Abb. 13).

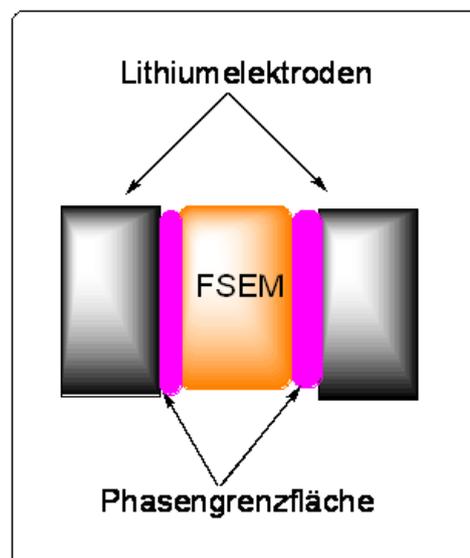


Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer Lithium-Lithium-Halbzelle

Der Nyquist-Plot ergibt für einen solchen Festelektrolyten zwei Halbkreise (vgl. Abb. 14). Der erste Halbkreis (hochfrequenter Bereich) beschreibt in diesem Fall die Materialeigenschaften des Systems und kann durch ein CPE-Schaltbild dargestellt werden. Der zweite Halbkreis (niederfrequenter Bereich) beschreibt Prozesse an den Elektroden und betrachtet somit die Phasengrenze zwischen Elektrode und Membran. Da es sich beim Zellaufbau um eine Lithium-gegen-Lithium-Anordnung handelt, sind die jeweiligen Phasengrenzen als äquivalent anzusehen, wodurch nur ein Halbkreis für diese materialunabhängigen Prozesse zu sehen ist. Bei unterschiedlichen Elektrodeneigenschaften würde man in diesem Fall drei Halbkreise erwarten. Für die Phasengrenzflächen wird ebenfalls ein CPE-Schaltbild verwendet (vgl. Abb. 10), um die Beschaffenheit der Elektroden zu berücksichtigen [56].

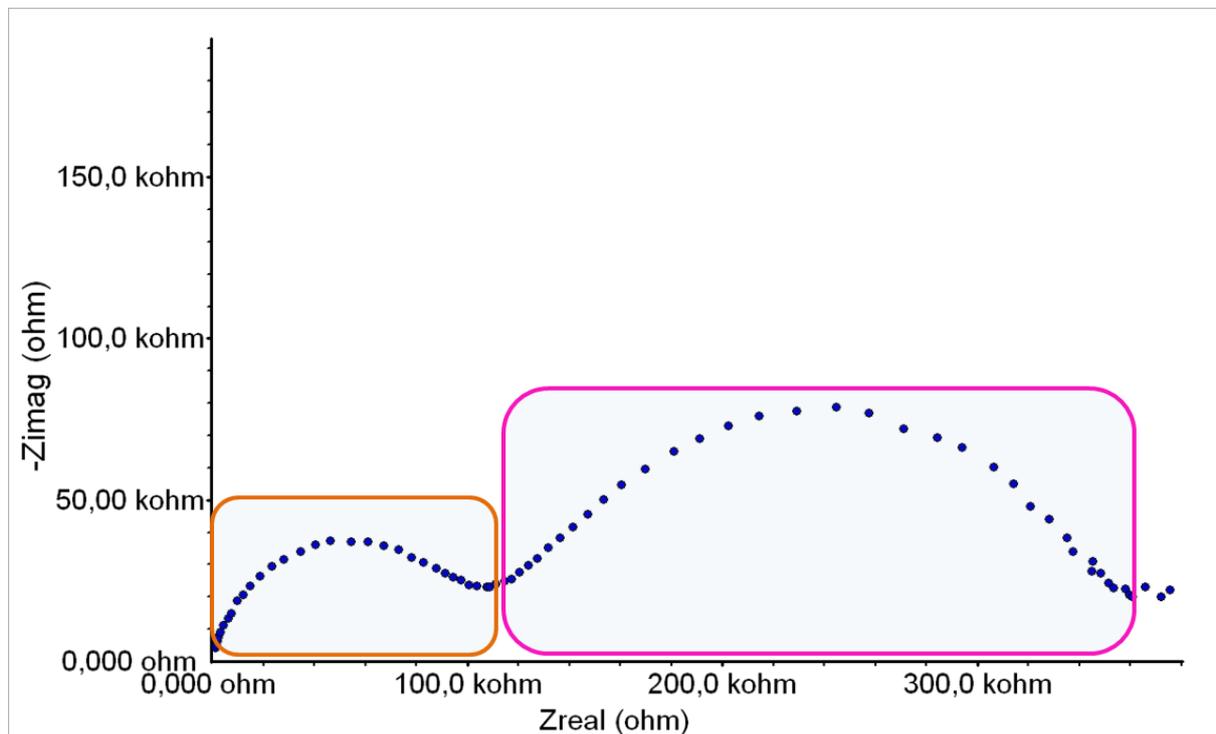


Abbildung 14: Nyquist-Plot von einer Feststoffelektrolytmembran. Der erste Halbkreis (orange eingerahmt) beschreibt die Materialeigenschaften, während der zweite (rosa eingerahmt) die Phasengrenzflächen zwischen Elektrode und Material beschreibt (vgl. Abb. 13).

Abgesehen von der theoretischen Überlegung, dass Ionenbewegungen eher im hochfrequenten Bereich ablaufen, können als Nachweis, dass der 1. Halbkreis die Materialeigenschaften beschreibt, Messzellen mit Membranen von unterschiedlicher Schichtdicke d verwendet werden.

Die Bulk-Widerstände ändern sich bei unterschiedlicher Schichtdicke, wohingegen sie an den Phasengrenzen gleich bleiben.

Für die während dieser Arbeit entwickelten Materialien und Festelektrolyten reicht ein einfaches CPE-Schaltbild nicht mehr aus. Um die Prozesse zu beschreiben, wurde daher ein CPE-CPE-Schaltbild verwendet, welches sowohl die Materialeigenschaften als auch die Phasengrenzen berücksichtigt (vgl. Abb. 15).

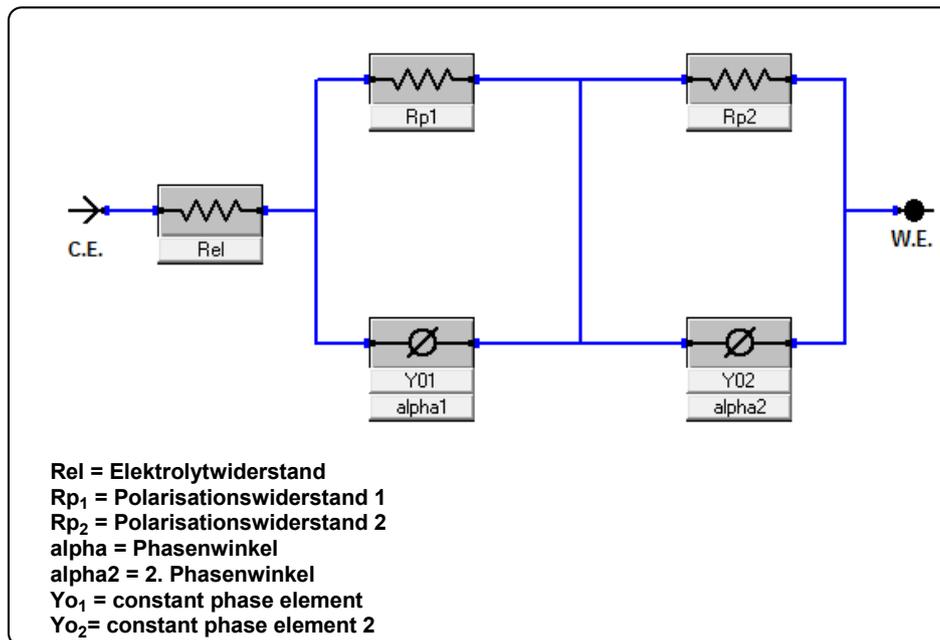


Abbildung 15: Ersatzschaltbild mit zwei in Reihe geschalteten CPE

In den Abbildungen 16 und 17 ist jeweils ein aufgenommenes Impedanzspektrum der hergestellten und vermessenen Polymermembran im Nyquist- bzw. Bode-Diagramm dargestellt. Der in den beiden Diagrammen eingezeichnete Fit (in grün bzw. gelb) wurde durch die Verwendung eines CPE-CPE-Schaltbildes erstellt.

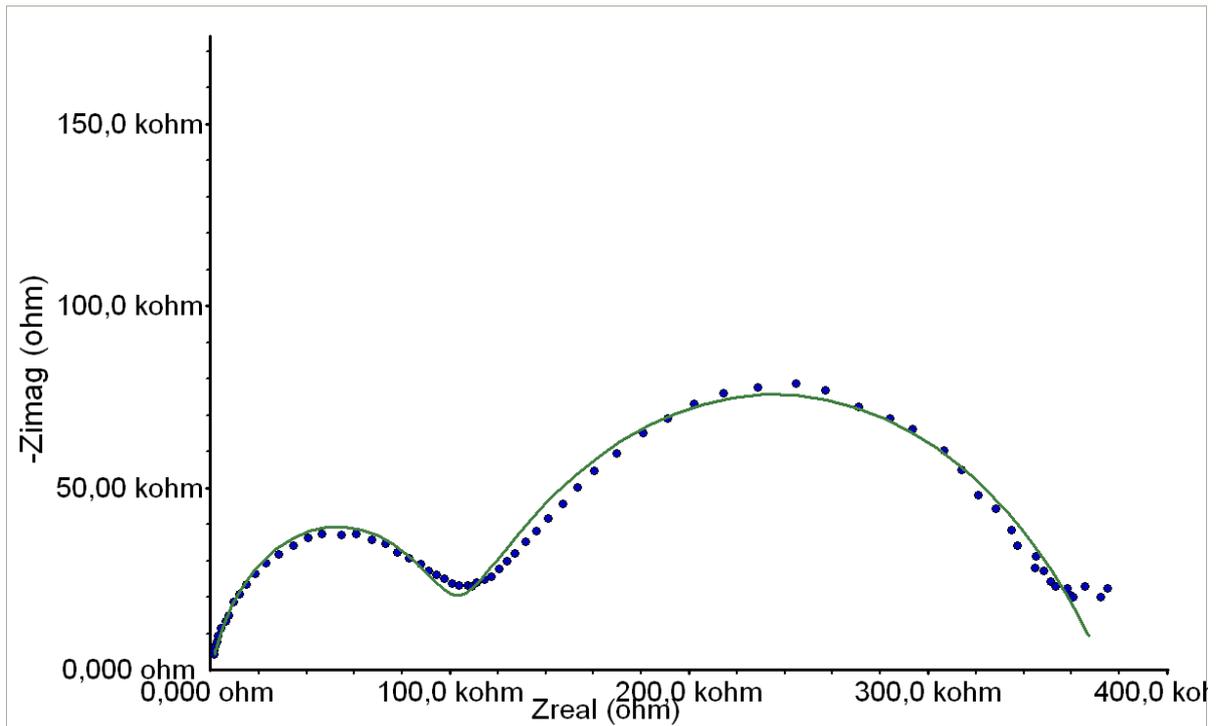


Abbildung 16: Beispiel für ein mit einem CPE-CPE-Ersatzschaltbild gefittetes Impedanzspektrum (Nyquist-Plot)

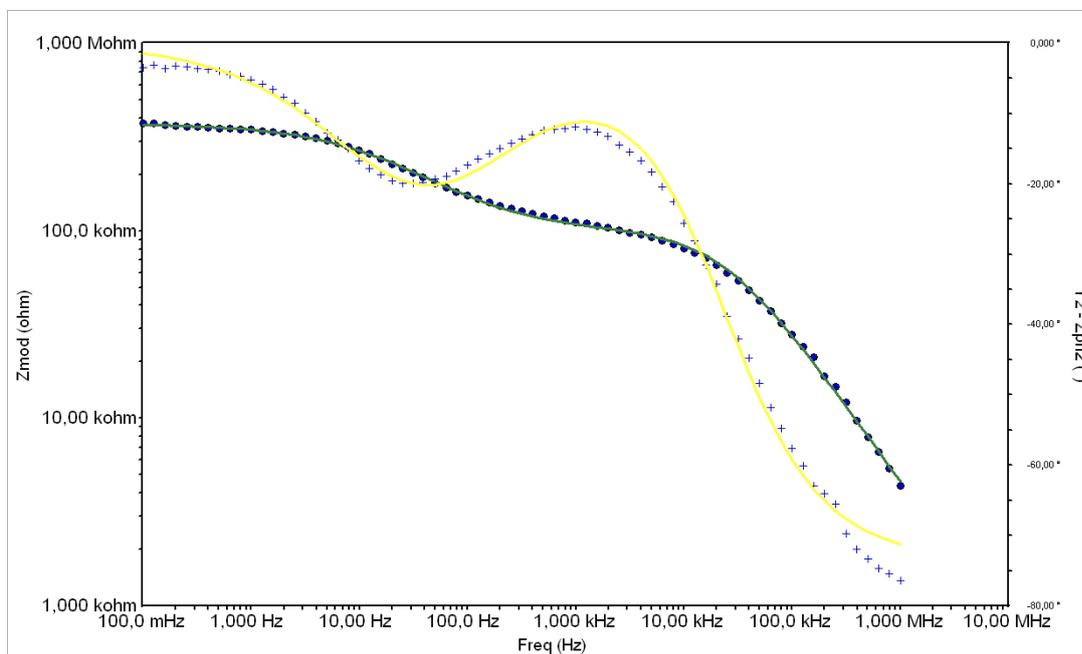


Abbildung 17: Beispiel für ein mit einem CPE-CPE-Ersatzschaltbild gefittetes Impedanzspektrum (Bode-Plot)

Anhand des Fits ist zu erkennen, dass das CPE-CPE-Ersatzschaltbild für den verwendeten Zellaufbau eine gute Näherung darstellt. Ein einfaches CPE-Schaltbild würde die Kurven nicht so wirksam abdecken. Wichtig bei der Anpassung des Fits und der entsprechenden Auswahl des Ersatzschaltbildes ist, dass der Fit für beide Darstellungen der Impedanz, der Bode- wie der Nyquist-Plot, passt.

2.4.2. Thermische Analyse

Die thermische Analyse ist ein wichtiges Verfahren zur Charakterisierung von Kunststoffen, da sich die Materialeigenschaften von Polymeren unter Temperatureinfluss drastisch verändern können. Hierbei werden die Eigenschaften der Polymere auf ihre thermische Stabilität und ihr Verhalten unter unterschiedlichen thermischen Bedingungen untersucht.

Im Einzelnen wurden folgende Methoden verwendet:

- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- Thermogravimetrische Analyse (TGA)
- Dielektrische Analyse

2.4.2.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der DSC werden die Kristallisations-, Schmelz-, Umwandlungs- und Vernetzungsenthalpien bei genau definierten Temperaturbedingungen untersucht. Bei der DSC gibt es zudem zwei unterschiedliche Messaufbauten: die Wärmestromdifferential-Kalorimetrie und die Leistungskompensations-Kalorimetrie. In dieser Arbeit wird nur die erste Variante der DSC die Wärmestromdifferential-Kalorimetrie verwendet. Hierbei liegen sowohl die zu untersuchende Probe als auch die Referenz, in der Regel eine Blindprobe, gemeinsam innerhalb eines Ofens (siehe Abb. 18).

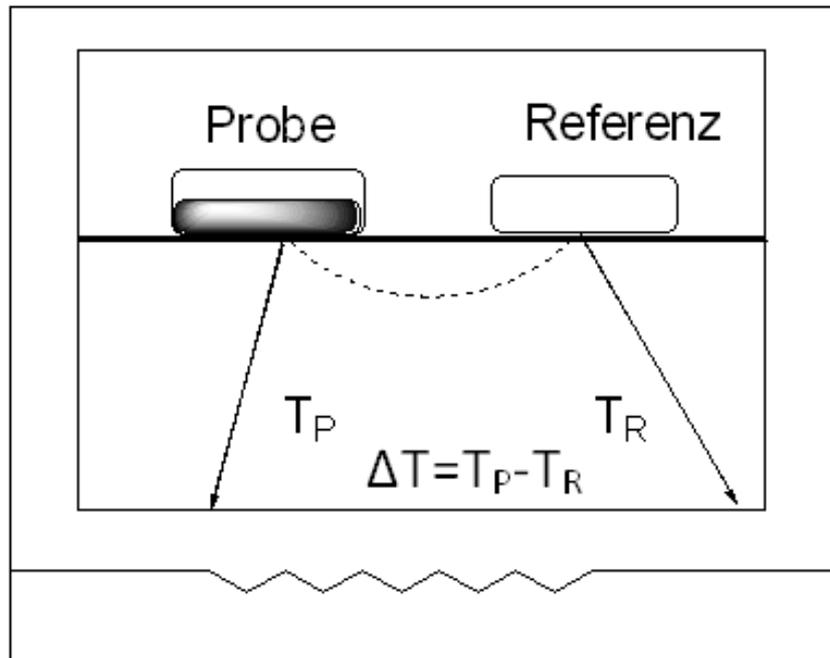


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der DSC

Während einer Messung wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz abgeglichen, woraus sich die Wärmestromänderung bestimmen lässt. Sobald bei der Probe eine Enthalpieänderung eintritt, z.B. durch Erreichen der Schmelztemperatur, kann dies als Peaks in der DSC-Messkurve registriert werden.

Üblicherweise wird bei der DSC-Kurve die Enthalpie über die Temperatur aufgetragen. So kann über die Ermittlung der Peakfläche zusätzlich die Energieänderung durch Schmelz- oder Kristallisationsvorgänge bestimmt werden [163] (vgl. Abb. 19).

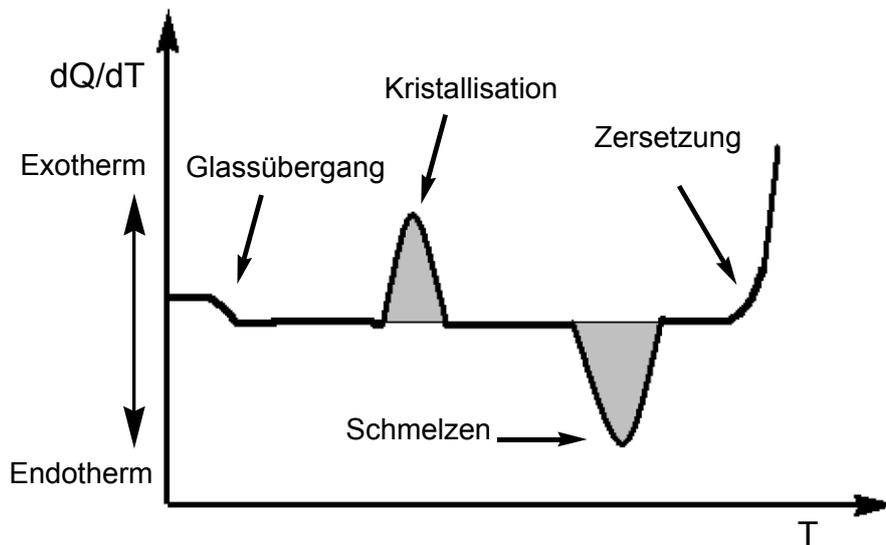


Abbildung 19: Schematische DSC-Messkurve mit charakteristischen Effekten

2.4.2.2. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die thermische Stabilität bzw. in diesem Fall die Zersetzungstemperatur eines Materials bestimmt. Hierzu wird die Probe stark erhitzt und die Änderung der Masse über der Temperatur registriert (vgl. Abb. 20).

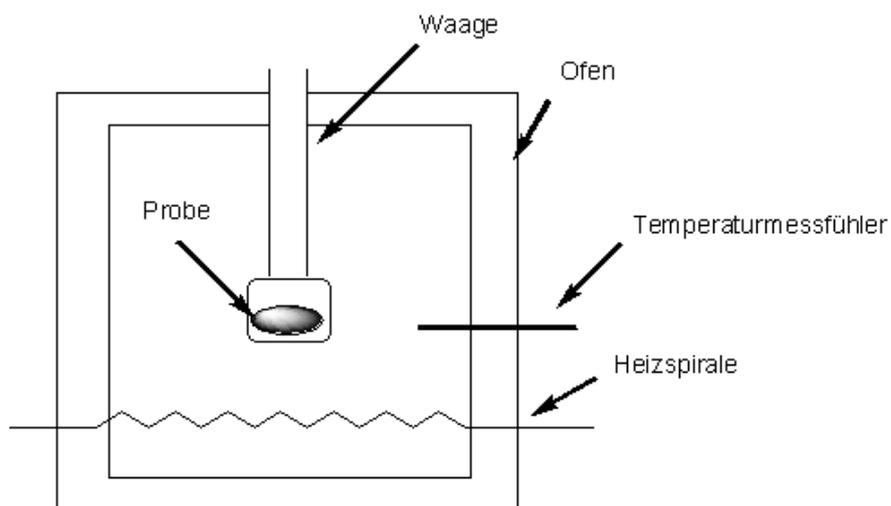


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der TGA

Dabei wird die TGA zumeist dazu genutzt, den Zersetzungspunkt, sprich die thermische Stabilität von Materialien zu bestimmen. Dazu wird oftmals der TG5-Wert ermittelt, der Punkt an dem der Masseverlust ca. 5% beträgt [177]. Alle Masseänderungen unterhalb von 5% sind in der Regel auf Verdampfung noch vorhandener Reste von Lösungsmitteln zurückzuführen. Ab einem Masseverlust von mehr als 5% setzt bei den meisten Materialien die Zersetzung ein. In seltenen Fällen kann es auch zu Massezuwächsen kommen. Dies ist immer dann der Fall, wenn Bestandteile des Materials während des Heizvorgangs oxidieren. Um dies zu unterbinden, wird daher die Heizkammer mit Inertgas gespült. In Abbildung 21 ist eine TGA-Kurve mit 3 Stufen abgebildet. Die erste Masseänderung ist auf Lösungsmittelreste zurückzuführen. Die zweite Masseänderung entspricht einer teilweisen Zersetzung des Materials. Im Falle eines Substanzgemisches könnte damit auch die Zersetzung bzw. Verdampfung einer Substanz vorliegen. Die große letzte Masseänderung zeigt eine nahezu vollständige Zersetzung der Probensubstanz.

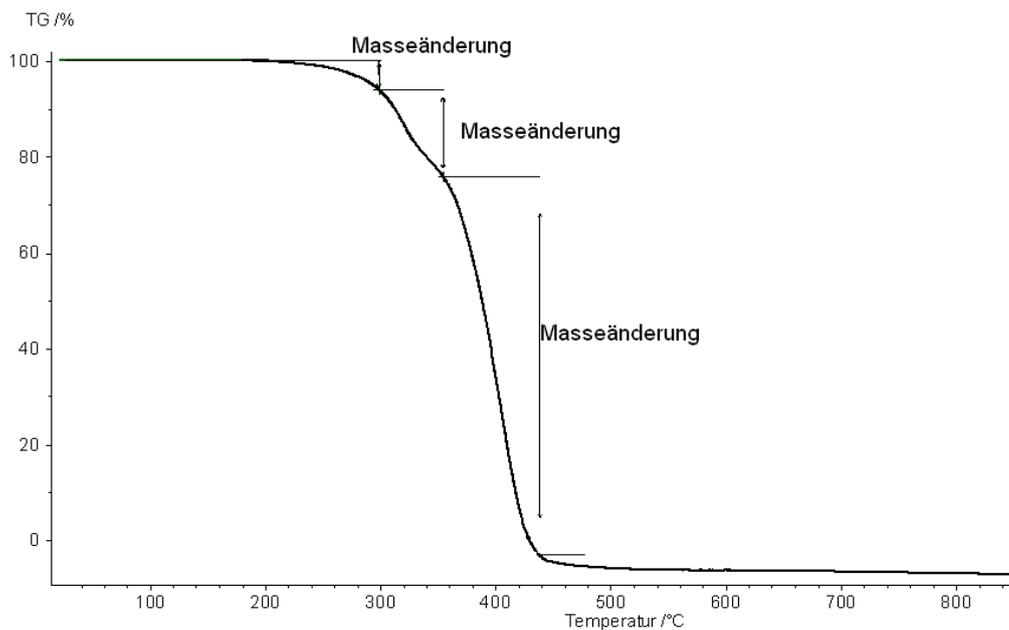


Abbildung 21: typische TGA-Messkurve

3. Experimenteller Teil

3.1. Aufgabenstellung

Die derzeitig verwendeten, auf Flüssigelektrolyten basierenden Systeme für den Einsatz in Batterien führen bei Beschädigung oft zu Bränden oder Verpuffungen. Deshalb muss bei der Wahl des Systems zwischen Leistung (sprich Leitfähigkeiten von 10^{-3} S/cm aufwärts) und Sicherheit (Explosionsschutz, Brandschutz etc.) abgewogen werden. Ein Verzicht auf flüssige und leicht brennbare Elektrolyte wie Ethylencarbonat ist daher wünschenswert.

Lösemittelfreie Systeme erfüllen hingegen hohe Sicherheitsanforderungen und vereinen in sich Vorteile wie eine gute Prozessierbarkeit und Arbeitsfähigkeit unter extremen thermischen Bedingungen. Dies ist beispielsweise für Sensoren in Bohrköpfen von Interesse, wo geringe Leitfähigkeiten, jedoch ebenfalls hohe Temperaturstabilitäten notwendig sind.

Gegenstand dieser Dissertation ist daher die Entwicklung von geeigneten Festelektrolyten basierend auf einem Blendsystem, bestehend aus einer vernetzbaren ionischen Flüssigkeit und einer vernetzbaren Matrix mit hohem Sauerstoffanteil, für Lithium basierte Energiespeicher. Die besondere Herausforderung besteht hierbei darin, ein Elektrolyt-Separatorsystem zu entwickeln, welches im thermischen Bereich von -20°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-4} S/cm aufweist, gleichzeitig allerdings auch eine ausreichende Stabilität gegenüber thermischen und kinetischen Einflüssen gewährleistet, um in einem Batteriesystem einsetzbar zu sein.

3.2. Lösungsansatz

Der entwickelte Lösungsansatz umfasst zwei generelle Konzepte, welche zuerst im Einzelnen realisiert und anschließend miteinander kombiniert werden. Die einzelnen Grundkonzepte dieses Lösungsansatzes werden in Abbildung 22 schematisch dargestellt.

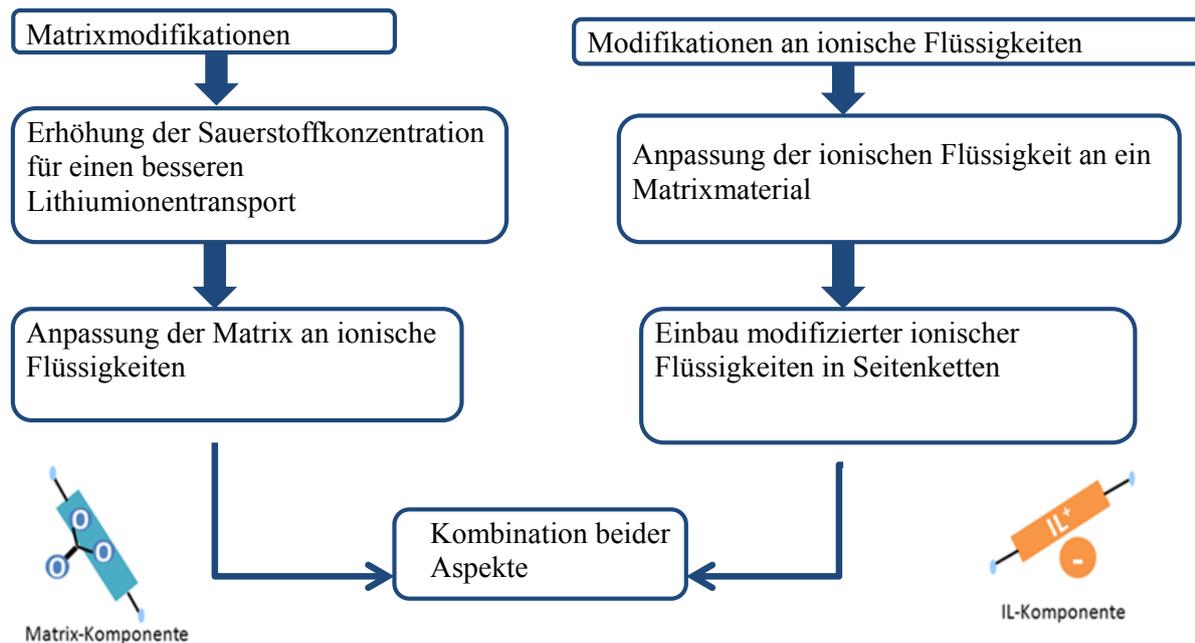


Abbildung 22: Schematische Darstellungen des Lösungsansatzes

Das erste Konzept umfasst Modifikationen an der Matrix. Ziel ist es hier, durch eine Erhöhung des Sauerstoffanteils, einen guten Lithiumionentransport zu gewährleisten (vgl. dazu Abschnitt 2.2.5 und Abbildungen 4 und 5). Entsprechend muss die Matrix auf das verwendete Lithiumsalz angepasst werden.

Das zweite Konzept umfasst Modifikationen an ionischen Flüssigkeiten. In diesem Teil wird die ionische Flüssigkeit an das Matrixmaterial angepasst. Dies erfolgt durch die Funktionalisierung der kationischen Struktur der ionischen Flüssigkeiten z.B. mit Acrylatfunktionen und durch variieren der Alkylkettenlänge am quarternären Stickstoff. Des Weiteren werden durch Auswahl unterschiedlicher Anionen die Eigenschaften (z.B. der Schmelzpunkt und die Leitfähigkeit) der ionischen Flüssigkeit beeinflusst.

Zuletzt werden beide Konzepte miteinander kombiniert, um die jeweiligen Eigenschaften beider Komponenten (modifizierte Matrix und polymerisierbare ionische Flüssigkeit) in ein polymeres Netzwerk zu übertragen. Die Lithiumionen werden somit durch die Matrix solvatisiert und die Ionenmobilität wird durch die Minimierung der ionischen Wechselwirkungen zur festen stationären Matrix maximiert (vgl. Abb. 23). Dabei wird die Zusammensetzung des Blendsystems so gewählt, dass eine thermische wie mechanische Stabilität des Blendsystems gewährleistet wird. Gleichzeitig wird die Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Ionenbeweglichkeit optimiert.

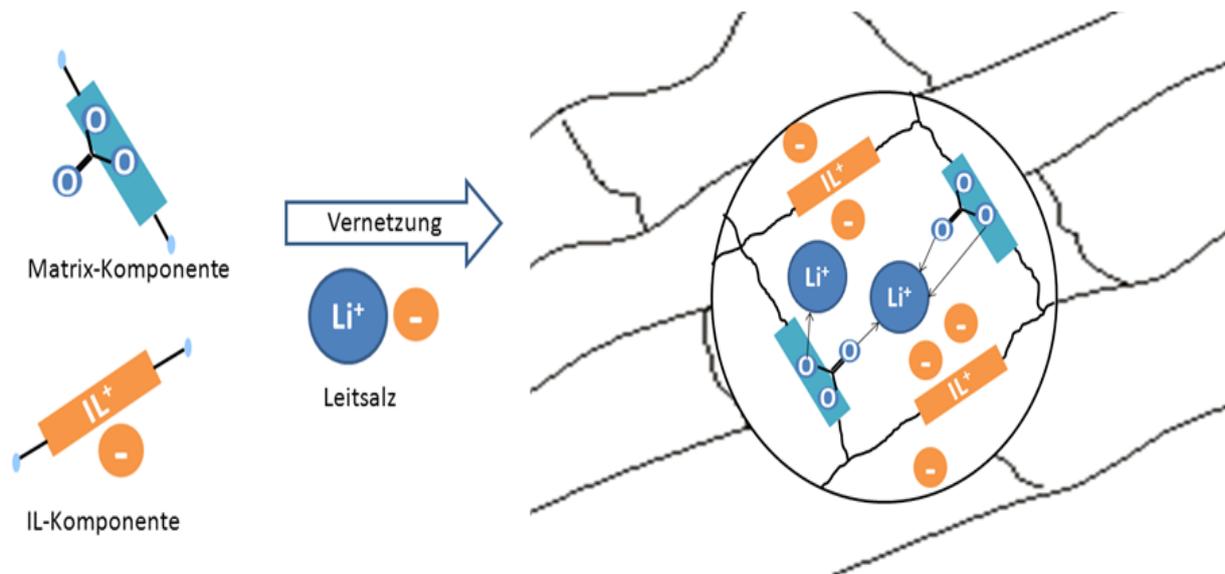


Abbildung 23: Schematische Darstellung eines vernetzten Polyelektrolyten, bestehend aus einer IL-Komponente und einer Matrix-Komponente (basierend auf PEO) © Meyer

3.3. Ergebnisse & Diskussion

3.3.1. Beschreibung und Herstellung der Einzelkomponenten für das Blendsystem

3.3.1.1. Matrixkonzept

Ziel dieses Konzeptes war es, eine sauerstoffreiche Matrix zu kreieren, welche sich besonders gut für die Solvatisierung und den Transport von Lithiumionen eignet. Dazu wurden sauerstoffreiche lineare Oligomere mit sich wiederholenden Einheiten, bestehend aus Ethylenoxiden, Carboxy- und Carbonylgruppen, verwendet. Um eine Kristallisation zu unterbinden, wurden die Matrixkomponenten mit Acrylat bzw. Methacrylatgruppen funktionalisiert.

Für die Matrixkomponenten wurden zuerst diacrylierte Polyethylenoxide mit 9-13 Wiederholungseinheiten verwendet. Der Einsatz von terminalen Acrylat-/Methacrylatgruppen sorgt nach der Vernetzung bereits für eine amorphe Struktur der Matrix.

In einem nächsten Schritt wurden eigene diacrylierte Matrixkomponenten entwickelt und synthetisiert, welche sich insbesondere durch einen deutlich erhöhten Sauerstoffgehalt auszeichnen. Diese werden in der Abbildung 24 zusammengefasst.

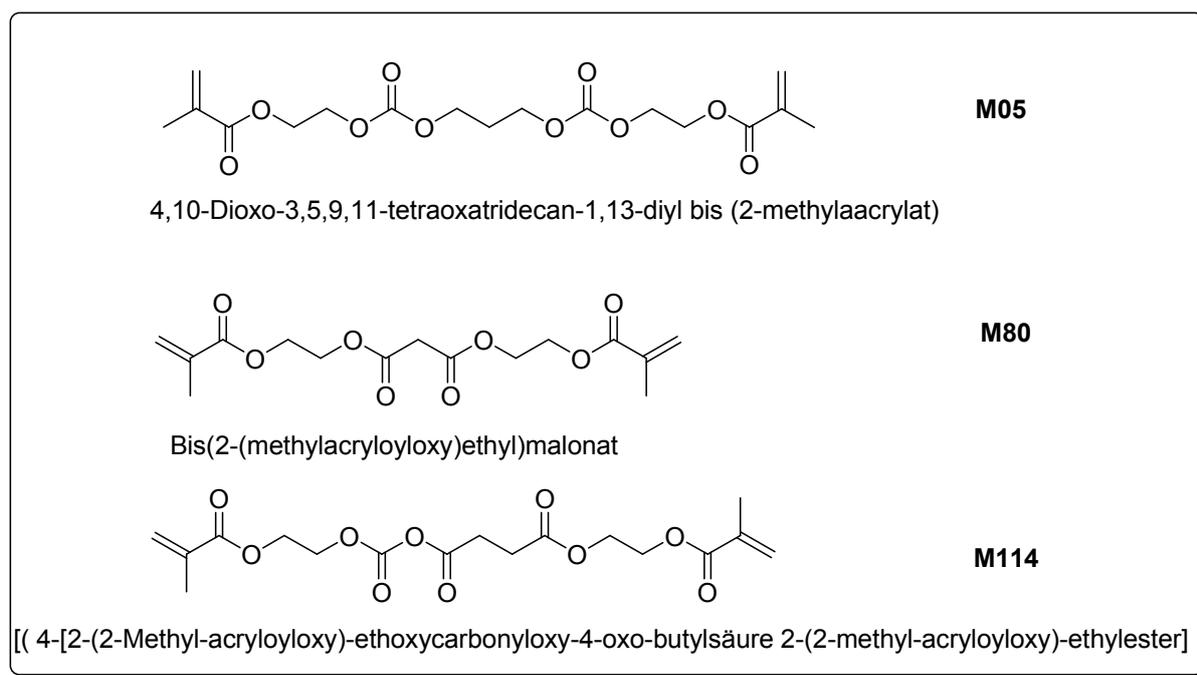


Abbildung 24: Chemische Strukturen der hergestellten Matrix-Komponenten

3.3.1.2. Synthese und Auswahl der Matrixkomponenten

Eine Anpassung der Matrix für den Lithiumionentransport bedingt einen relativ hohen Sauerstoffanteil. Zu diesem Zweck wurden sauerstoffreiche Diacrylate synthetisiert. Diese Diacrylate enthalten vor allem Carbonyl- und Carboxylgruppen, um für eine Solvatisierung der Lithiumionen zu sorgen. In Abbildung 25 sind einige der hergestellten Matrixkomponenten dargestellt. Für die Blendsysteme wurde dabei die Matrixkomponente M114 ausgewählt, da sie zum einen das günstigste Sauerstoff-zu-Masse-Verhältnis besitzt und zum anderen sich ohne Nebenprodukte in größeren Ausbeuten herstellen lässt. Bei der Synthese der Diacrylate M05 und M80 stellte sich heraus, dass diese sich jeweils nur in einem 1:1-Gemisch mit Nebenprodukten herstellen lassen. Wohin gegen die Verbindung M114 mit Ausbeuten von über 85% zu erhalten ist. Letztere eignet sich daher als einzige Komponente für eine spätere wirtschaftliche Nutzung und für ein "Upscaling".

Diese relativ kurzkettigen Strukturen wurden zuerst mit handelsüblichen Polyethylendiacrylaten (Polyethylenoxiddiacrylat Mn 575 und 700, Polyethylenoxiddimethacrylat Mn 550 und 750) vermischt. Dies führte jedoch zu glasartigen starren Polymerfilmen. Um weichere Polymerfilme zu

erreichen, wurden daher statt der diacrylierten-PEO-Derivate Monoacrylate mit der Matrix-Komponente gemischt (vgl. Abb. 25).

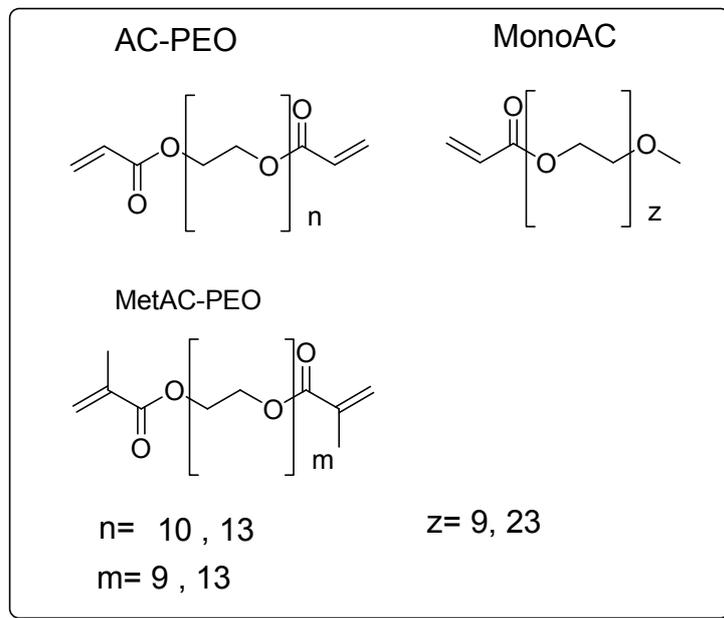


Abbildung 25: In den Blendsystemen verwendete Matrixzusätze

Bei den Monoacrylaten als zusätzliches Matrixmaterial wurden sowohl Kurze (z=9) als auch lange (z=23) Ethylenoxidketten getestet. Dabei erwies sich das kurzkettige Monoacrylat sowohl von der Viskosität als auch durch seine Leitfähigkeit im Blendsystem als das vorteilhaftere.

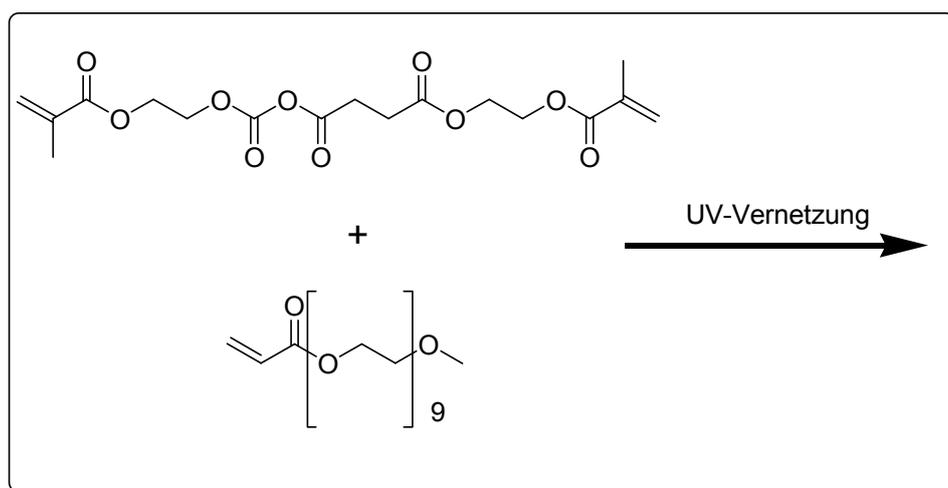


Abbildung 26: Zusammensetzung der Matrixkomponente in den verwendeten Polyelektrolyten

Das eingesetzte Matrixmaterial M114 wurde im Hinblick auf einen hohen Sauerstoffanteil designed. Im ersten Schritt wird Methacrylolsuccinat über ein Carbodiimid imidazolaktiviert und

anschließend in einem weiteren Schritt mit einem Hydroxymethylmethacrylat umgesetzt. Die Aufreinigung der Produkte erfolgt über Säulenchromatographie (vgl. Abb. 27).

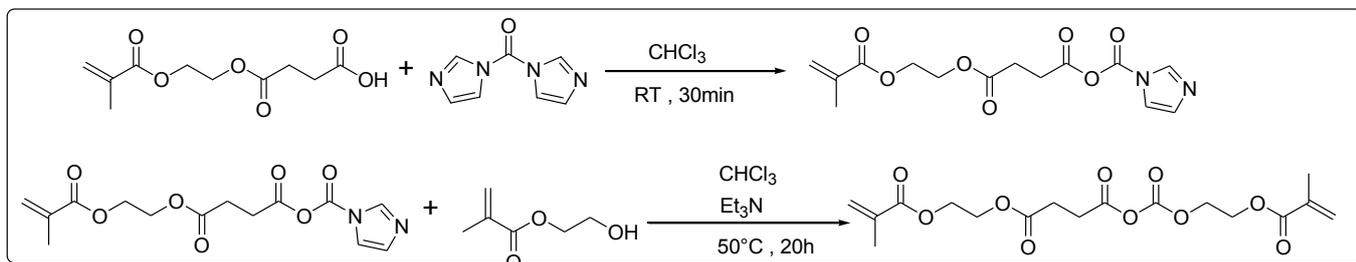


Abbildung 27: Reaktionsschema für die Matrix-Komponente M114

Die anderen Matrixkomponenten wurden über analoge Reaktionen mit imidazolaktivierten Carbonsäuren oder Säurechloriden hergestellt (vgl. Abb. 28). Bei diesen entstehen jedoch Nebenprodukte, da zum Teil nur Monoveresterungen stattfinden.

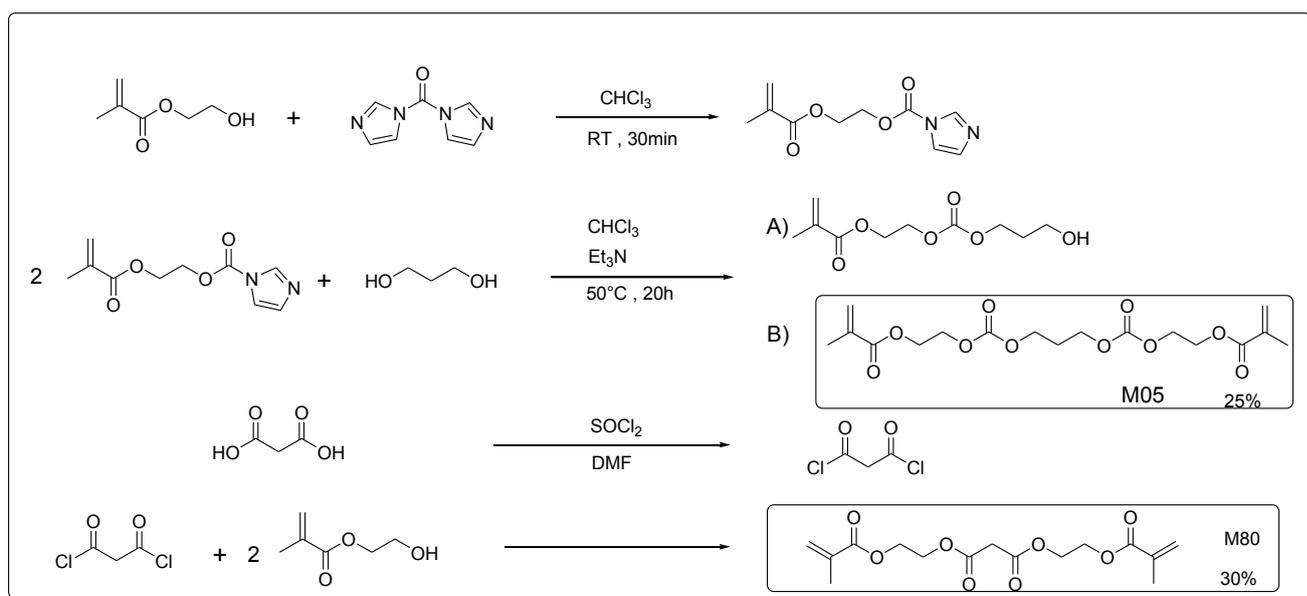


Abbildung 28: Reaktionsschema für die Matrixkomponenten M05 und M80 - Bei beiden Verbindungen entstehen als Nebenprodukte die einfach umgesetzten Veresterungen.

3.3.1.3. IL-Konzeption

Die Aufgabe der ionischen Flüssigkeit in einem polymeren Blendsystem ist es sowohl eine gute Löslichkeit des eingesetzten Leitsalzes zu gewährleisten, als auch dem Blendsystem eine gute thermische und chemische Stabilität zu verleihen.

Um in Blendsystemen eingesetzt werden zu können, muss die ionische Flüssigkeitskomponente einige Grundvoraussetzungen erfüllen:

- Sie muss bei Raumtemperatur bereits flüssig sein.
- Sie muss eine ausreichende Löslichkeit des Leitsalzes gewährleisten.
- Sie sollte thermisch stabil sein.
- Sie sollte eine relativ hohe Eigenleitfähigkeit besitzen.
- Sie sollte in guten Ausbeuten und hoher Reinheit synthetisierbar sein.

Ein sehr niedriger Schmelzpunkt ist notwendige Grundbedingung, um die Prozessierung des Blendsystems nicht zu komplizieren. Bereits ein Schmelzpunkt von 40°C würde beispielsweise eine eventuelle thermische Vernetzung deutlich erschweren. Zudem würde eine Filmherstellung bei höheren Temperaturen den Aufwand ebenfalls deutlich steigern.

Sowohl die thermische Stabilität als auch die Lösefähigkeit der IL-Komponente sind von großer Wichtigkeit, da die IL-Komponente genau dafür in dem Blendsystem zuständig ist. Eine hohe Eigenleitfähigkeit ist wünschenswert, da sie ein Maß für die Dissoziationsfähigkeit der ionischen Flüssigkeit darstellt. Zuletzt sollte sich die entsprechende ionische Flüssigkeit auch in einem großen Maßstab effektiv herstellen lassen, da für Verwendung in Batterien eine gewisse Wirtschaftlichkeit mit zu beachten ist.

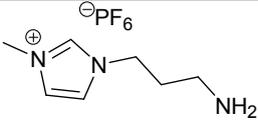
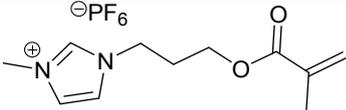
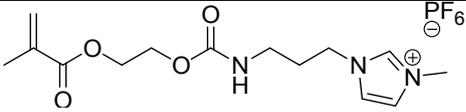
3.3.1.4. Synthese und Auswahl der IL-Komponente

Die ionische Flüssigkeitskomponente wird über die von den Arbeitsgruppen Altomare und Ohno vorgestellte Methode synthetisiert [119, 130]. Dabei wird die Reaktion in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst wird eine Quarternisierungsreaktion am tertiären Amin mit einem Alkylhalogenid durchgeführt, und anschließend findet ein Anionenaustausch mittels Salzmetathese statt.

Hierzu wurden zunächst neue imidazolbasierte ionische Flüssigkeiten mit einer Acrylat/Methacrylat-funktion und einem Spacer zwischen der Acrylatfunktion und dem quarternären Stickstoff synthetisiert. Als Spacer wurden hierzu entweder kurze Alkylketten oder

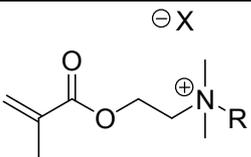
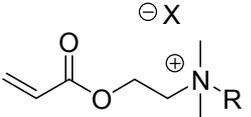
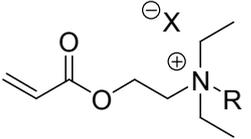
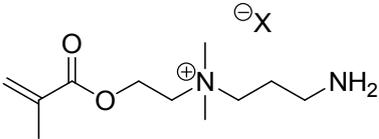
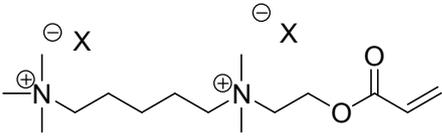
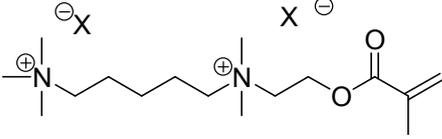
Carbonylgruppen verwendet. In Tabelle 3 werden diese imidazolbasierten ionischen Flüssigkeiten vorgestellt.

Tabelle 3: Neue hergestellte polymerisierbare ionische Flüssigkeiten auf Imidazolbasis und deren Leitfähigkeiten - Die Leitfähigkeiten wurden im flüssigen Zustand mit einem Mettler Toledo Seven Multi-Modular-Meter gemessen

Verbindung	Schmelzpunkt in °C	Leitfähigkeit in S/cm
 <p>3-(3-Aminopropyl)-1-methyl-3H-imidazol-1-ium Hexafluorophosphat</p>	<0°C	4.846e ⁻⁴ S/cm
 <p>1-Methyl-3-[3-(2-methylacryloyloxy)-propyl]-3H-imidazol-1-ium Hexafluorophosphat</p>	<0°C	2.0e ⁻⁵ S/cm
 <p>1-(3-((2-(Metacryloyloxy)ethoxy-carbonylamino)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium Hexafluorophosphat</p>	<0°C	4.90e ⁻⁵ S/cm

Da ionische Flüssigkeiten basierend auf Tetralkylammoniumverbindungen elektrochemisch stabiler sind [102], wurden im weiteren Verlauf der Arbeit mehrere dieser ionischen Flüssigkeiten entwickelt und synthetisiert. Dazu wurden vor allem Variationen in der Alkylkettenlänge und der Gegenionen vorgenommen. Das besondere Interesse bestand hierbei darin, zu erkennen, welchen Einfluss die Struktur der ionischen Flüssigkeit auf deren Leitfähigkeits- und Schmelzverhalten besitzt. Zusätzlich wurden die entsprechenden Materialien auf ihre Tauglichkeit als Komponente für einen Festelektrolyten untersucht [102, 116, 126, 178, 179].

Tabelle 4: ionische Flüssigkeiten auf Basis von Tetraalkylammoniumverbindungen mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen und unterschiedlichen Gegenionen. $C_2 = CH_2CH_3$; $C_6 = (CH_2)_5CH_3$; $C_8 = (CH_2)_7CH_3$; $C_{16} = (CH_2)_{15}CH_3$

Bezeichnung	Verbindung
DMAEMA- C_2 - C_{16}	
DMAEA - C_2 - C_8	
DEAEA - C_2 - C_6	
DAPAMA	
DMAPTAA	
DMAPTAMA	
R = CH_2CH_3 ; $(CH_2)_5CH_3$; $(CH_2)_7CH_3$; $(CH_2)_{15}CH_3$	X = $[PF_6]^-$; $[OTf]^-$; $[TFSI]^-$

In Tabelle 3 werden einige der später synthetisierten auf imidazolbasierenden ionische Flüssigkeiten gezeigt. Diese wurden jedoch nicht weiter in Blendsystemen eingebracht, da ihre elektrochemische Stabilität geringer ausfallen dürfte als bei ammoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. Zudem erwiesen sich die Synthesen von den Ausbeuten her als nicht akzeptabel, da bereits in den Quaternisierungsreaktionen nur Ausbeuten im Bereich von 20-60% erreicht wurden. Sie sind deshalb in einem späteren "Upscaling" nicht verwendbar. In Abbildung 29 ist die Synthese-

route einer acrylhaltigen imidazolbasierten ionischen Flüssigkeit mit einem Amidspacer beschrieben.

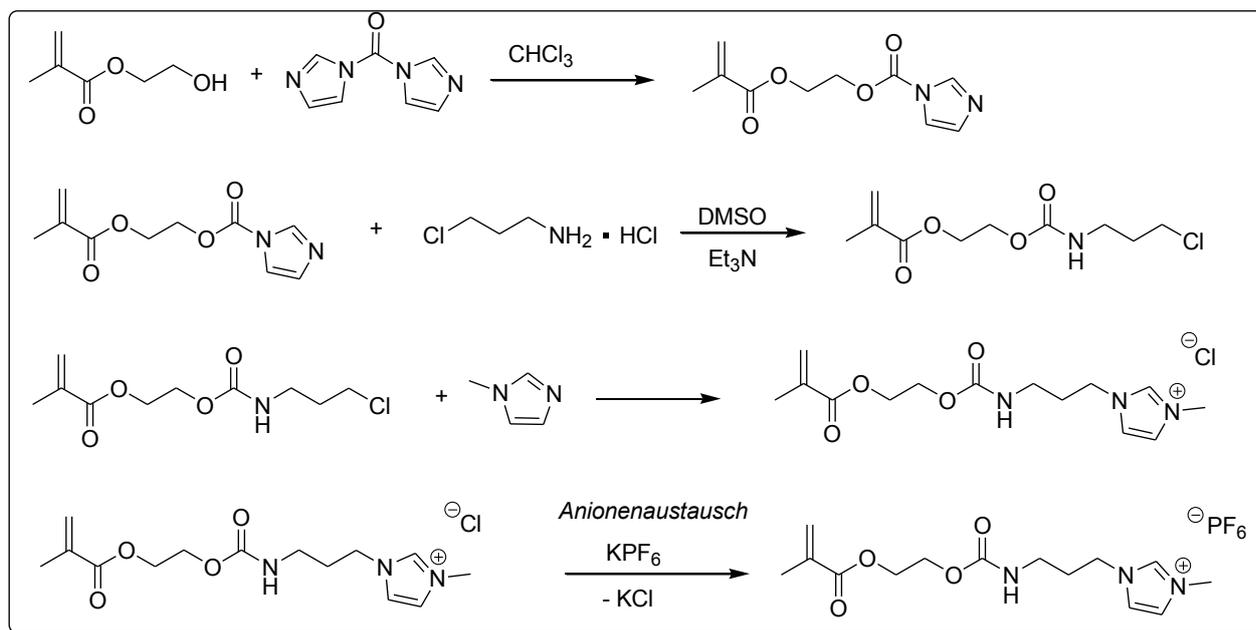


Abbildung 29: Reaktionsschema für eine polymerisierbare ionische Flüssigkeit auf Imidazolbasis

Aufgrund der Nachteile der Imidazolsysteme, wie geringe Ausbeuten und eine geringere elektrochemischen Stabilität, wurde das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf die ammoniumbasierten ionischen Flüssigkeiten gelegt.

Hierzu wurden mehrere acrylat- und methacrylatfunktionalisierte ionische Flüssigkeiten auf Tetraalkylammoniumbasis mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge und unterschiedlichen Gegenionen hergestellt. Zuletzt wurden auch die aus der Literatur bekannten Ansätze für dikationische ionische Flüssigkeiten und polymerisierbare ionische Flüssigkeiten kombiniert und einige dikationische ionische Flüssigkeiten auf Tetraalkylammoniumbasis hergestellt [118, 119, 125, 126, 180].

Für die Untersuchung wurden die Schmelzpunkte und die Eigenleitfähigkeiten der unpolymersierten ionischen Flüssigkeiten bestimmt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden nach dem in Abbildung 30 beschriebenen Schema hergestellt.

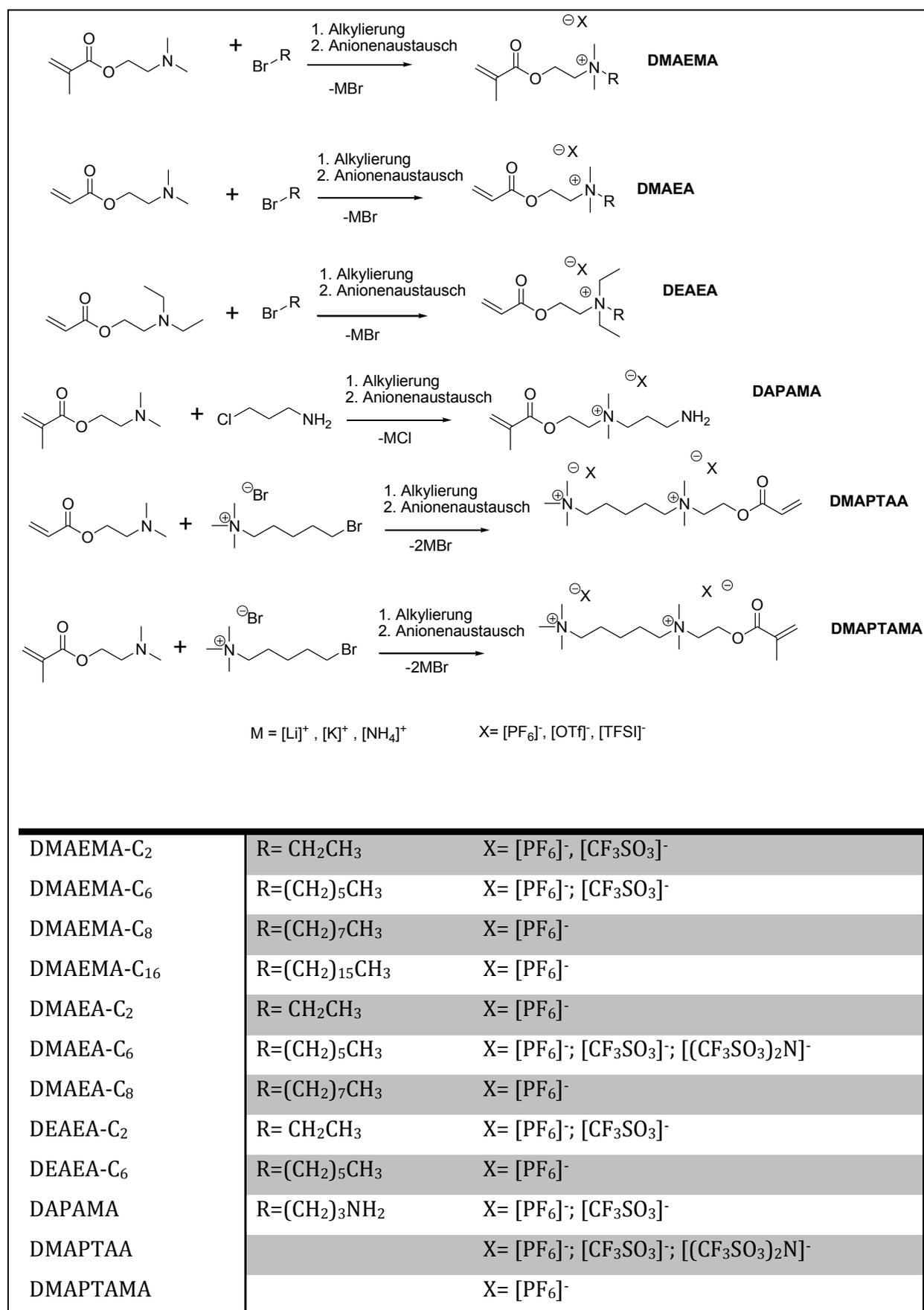


Abbildung 30: Allgemeine 2-Stufensynthese zu ionischen Flüssigkeiten auf Ammoniumbasis [181]

Die Quartenisierungsreaktion des Amins mit dem Alkylhalogenid resultiert bereits in einem organische Salz, dessen Schmelzpunkte jedoch in der Regel oberhalb des Bereiches von 100°C liegen, um als ionische Flüssigkeit bezeichnet zu werden. Im zweiten Schritt wird das Halogen via Anionenaustausch mit $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ und $[(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}]^-$ ausgetauscht. Die Alkylierung von DMAEMA und DMAEA erfolgt mit hohen Ausbeuten von ca. 90%, wenn sie unter Schutzgas und mit Erwärmen auf 50°C durchgeführt werden.

In Tabelle 5 werden die Schmelzpunkte und Leitfähigkeiten im Flüssigzustand der jeweiligen ionischen Flüssigkeiten aufgelistet. Auffallend ist hierbei, dass Methacrylate im Allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt besitzen, im Gegensatz zu Acrylaten (vgl. Tabelle 5). Die zusätzliche Methylgruppe ordnet die Monomere offensichtlich so an, dass eine Kristallisation bevorzugt wird. Der Austausch der Methylgruppen am Ammoniumstickstoff mit Ethylgruppen hingegen senkt den Schmelzpunkt deutlich aufgrund des damit entstehenden sterischen Anspruchs. Allerdings wird dadurch auch die Entstehung des quarternären Ammoniumsalzes signifikant verringert.

Tabelle 5: Schmelzpunkte und Leitfähigkeiten

Ionische Flüssigkeit (Monomer)	Schmelzpunkt in °C	Leitfähigkeit im Flüssigzustand in S/cm bei RT
DMAEMA-C ₂ -PF ₆	40	5.86E-06
DMAEMA-C ₂ -OTf	-49	4.86E-04
DMAEMA-C ₆ -PF ₆	44	2.50E-04 *
DMAEMA-C ₆ -OTf	74	1.25E-05 **
DMAEMA-C ₈ -PF ₆	-30	1.71E-04
DMAEMA-C ₁₆ -PF ₆	57	1.37E-05 *
DMAEA-C ₂ -PF ₆	70	3.03E-04 **
DMAEA-C ₆ -PF ₆	-84	4.20E-04
DMAEA-C ₆ -OTf	51	2.63E-05 *
DMAEA-C ₆ -TFSI	-61	7.14E-04
DMAEA-C ₈ -PF ₆	< -100	4.95E-05
DEAEA-C ₂ -PF ₆	-33	1.41E-04
DEAEA-C ₂ -OTf	-56	3.80E-04
DEAEA-C ₆ -PF ₆	-45	5.65E-06
DAPAMA-PF ₆	-36	3.33E-05
DAPAMA-OTf	-34	1.95E-04
DMAPTAA-PF ₆	< -100	2.20E-03
DMAPTAA-OTf	-43	1.90E-04
DMAPTAA-TFSI	-49	4.24E-04
DMAPTAMA-PF ₆	<-100	7.30E-04

*Gemessen bei 60°C; ** gemessen bei 100°C

Die Einführung von kurzen Alkylketten wie Ethylgruppen verhindert die Kristallisation bereits bei moderaten Temperaturen (0-40°C). Im Gegensatz dazu ermöglichen lange Alkylketten wie Hexadecylgruppen eine Kristallisation entlang der Alkylkette. Es stellte sich heraus, dass Alkylkettenlängen im Bereich von 4-8 zu ionischen Flüssigkeiten führen, die bei Raumtemperatur flüssig sind (vgl. Abb. 31-33).

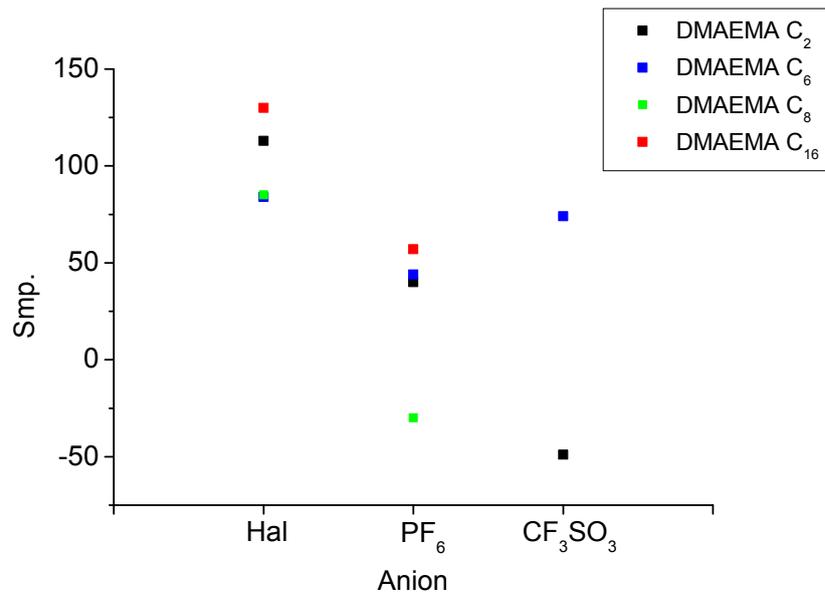


Abbildung 31: Schmelzpunkte vs. Anion: DMAEMA mit C₂ bis C₁₆–Alkylkettenlänge

Die Wahl der Gegenionen hat einen deutlich größeren Einfluss auf den Schmelzpunkt. Schwach koordinierende oder sterisch anspruchsvolle Anionen wie Hexafluorophosphate und Triflate reduzieren den Schmelzpunkt deutlich. Sehr große Gegenionen wie zum Beispiel das Bis(Trifluoromethansulfonyl)imidion führen nahezu immer zu einer amorphen Struktur mit niedrigem Schmelzpunkt (vgl. Abb. 31-33). Dabei senken Hexafluorophosphate und Bis(Trifluoromethansulfonyl)imide den Schmelzpunkt meist stärker herab als Triflate. Dies ist vor allem dadurch zu erklären, dass das Hexafluorophosphatanion und das Bis(Trifluoromethansulfonyl)imidion zu den nichtkoordinierenden Anionen gehören, während das Trifluoromethansulfantion schwach koordinierend ist [182, 183].

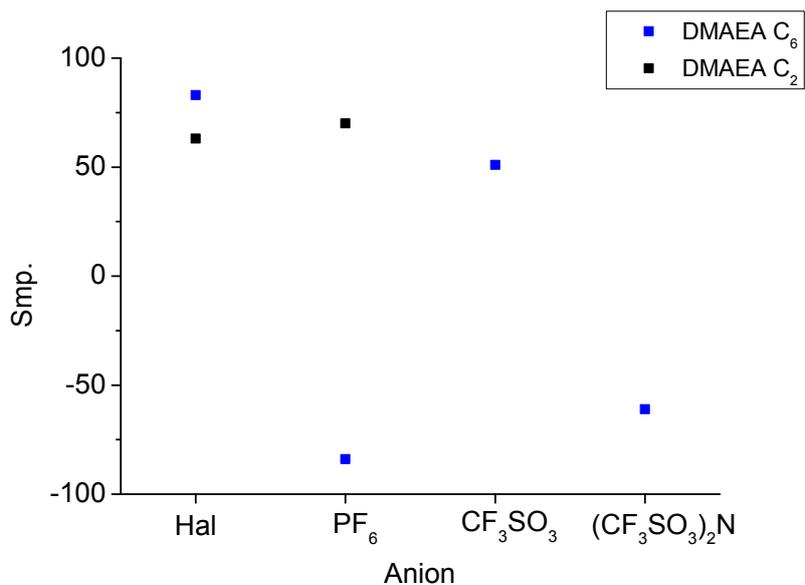


Abbildung 32: Schmelzpunkte vs. Anion: DMAEA mit C2 bis C6 –Alkylkettenlänge

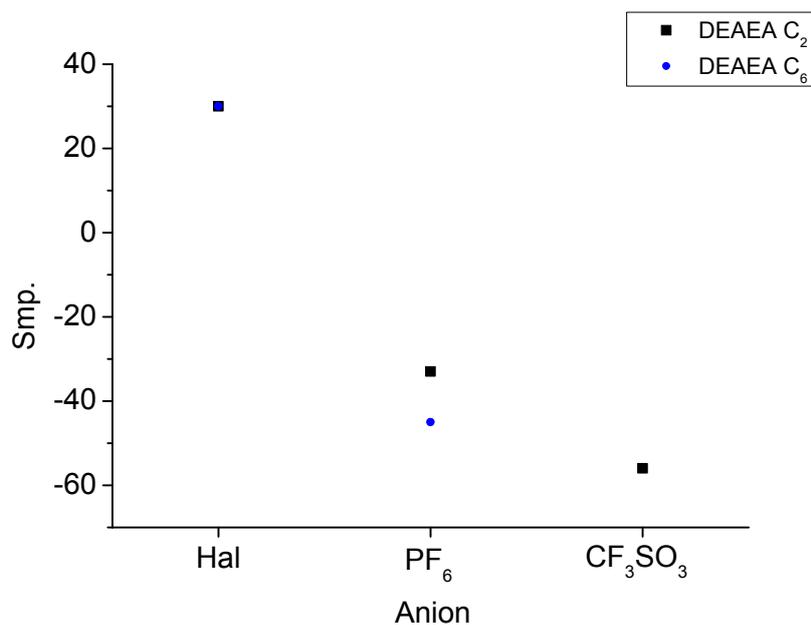


Abbildung 33: Schmelzpunkte vs. Anion: DEAEA mit C2 bis C6 –Alkylkettenlänge

Dikationische ionische Flüssigkeiten besitzen hingegen einen relativ hohen Schmelzpunkt, solange sie Halogene als Gegenionen besitzen. Nach dem Anionenaustausch fällt der Schmelzpunkt hingegen sehr deutlich ab. In diesem Fall konnte für Hexafluorophosphat als Gegenion keine Kristallisation bei DSC-Messungen beobachtet werden. Ein Kristallisationspunkt muss sich demnach entweder weit unter -100°C befinden oder dieses Salz bildet unterkühlte Flüssigkeiten.

Die Ionenleitfähigkeit ist eine wichtige Eigenschaft für ionische Flüssigkeiten, wenn sie als Lösemittlersatz in Batterien fungieren sollen. Die Leitfähigkeit hängt dabei unter anderem von ihrer Viskosität und damit indirekt von ihrem Schmelzpunkt ab. Eine geringe Viskosität resultiert in der Regel in einer hohen Ionenleitfähigkeit. Das Bis(trifluoromethanesulfonyl)imidanion setzt den Schmelzpunkt aufgrund seiner sterischen Struktur und seiner sehr schwachen ionischen Koordination stark herab und erreicht zugleich auch die höchsten Ionenleitfähigkeiten [184] (vgl. Abb. 34-36).

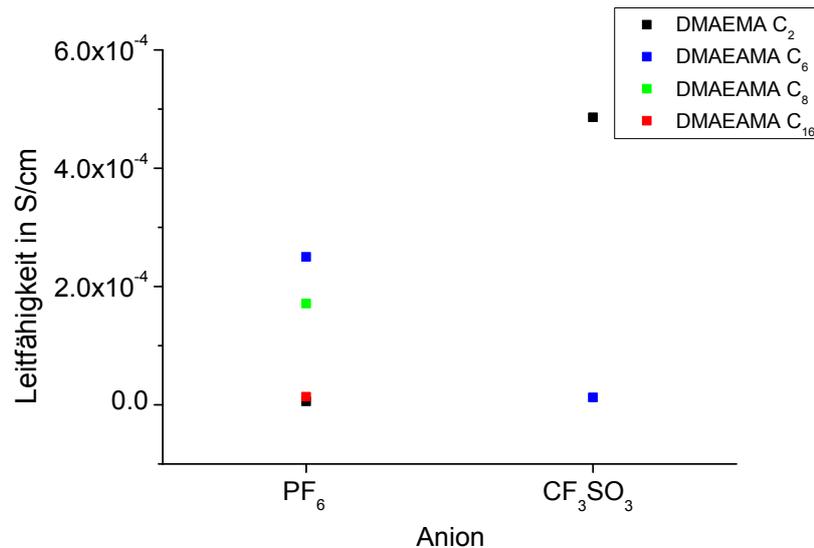


Abbildung 34: Leitfähigkeiten vs. Anion: DMAEMA mit C₂ bis C₁₆-Alkylkettenlänge

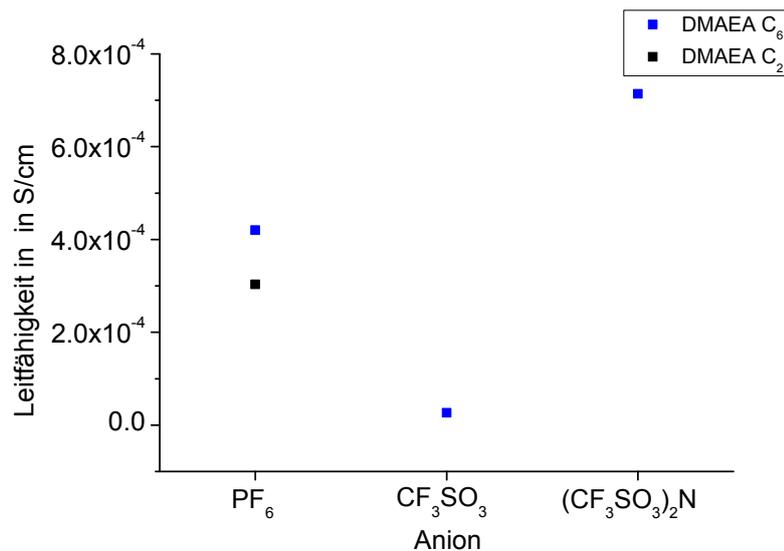


Abbildung 35: Leitfähigkeiten vs. Anion: DMAEA mit C₂ bis C₆-Alkylkettenlänge

Um eine hohe Ionenleitfähigkeit zu erreichen, ist wie beim Schmelzpunkt die Kombination von Gegenion und Alkylkettenlänge am quarternären Stickstoff entscheidend. Eine Alkylkettenlänge von 6 wies in den Messreihen gegenüber C_2 - und C_8 -Ketten höhere Ionenleitfähigkeiten auf. Auch die Wahl von Hexafluorophosphat als Gegenion steigert die Ionenleitfähigkeit gegenüber Triflaten als Gegenion. Dies lässt sich wiederum durch die Koordinationseigenschaften der Anionen erklären [183].

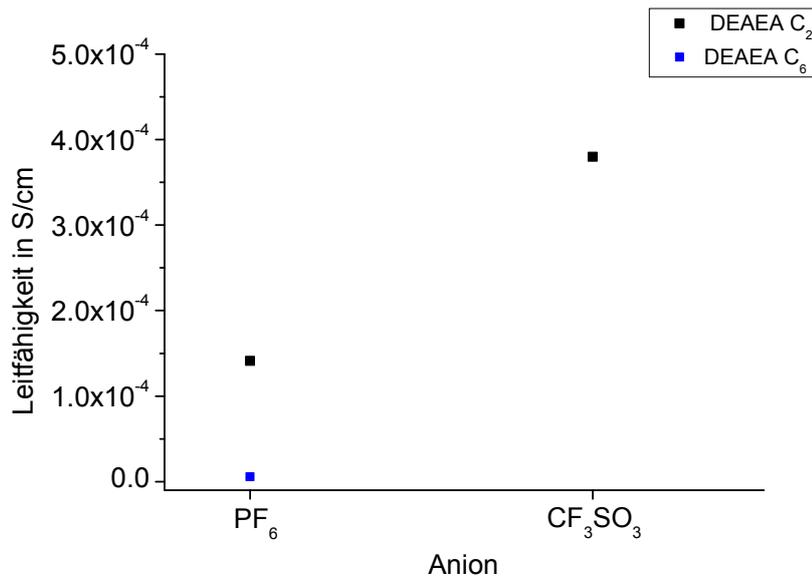


Abbildung 36: Leitfähigkeiten vs. Anion: DMAEMA mit C_2 bis C_6 -Alkylkettenlänge

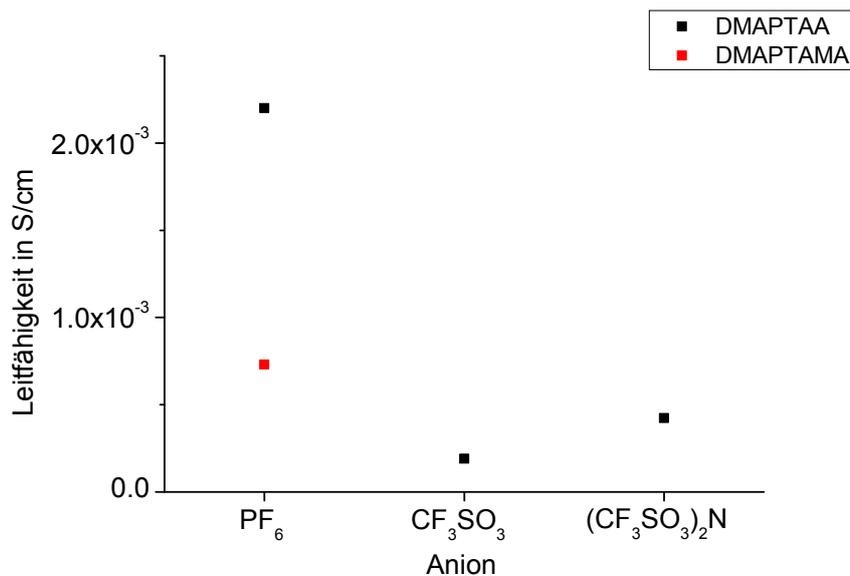


Abbildung 37: Leitfähigkeiten vs. Anion: Dikationische ionische Flüssigkeiten

Wie zu erwarten, besitzen die dikationischen ionischen Flüssigkeiten eine höhere Leitfähigkeit aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte innerhalb des Moleküls (vgl. Tabelle 4, Abb. 37).

Im polymerisierten Zustand verringert sich die Ionenleitfähigkeit der ionischen Flüssigkeiten deutlich um zum Teil mehrere Größenordnungen. Kleine und sehr schwach koordinierende Gegenionen wie $[\text{PF}_6^-]$ haben hier offensichtlich den Vorteil, dass eine gewisse Mobilität erhalten bleibt (vgl. Tabelle 5). Dies ist vor allem durch den sterischen Anspruch der anderen Gegenionen zu erklären. Diese werden durch die Struktur des polymeren Netzwerkes soweit behindert, dass nur eine geringe Migration möglich wird (vgl. Tabelle 6). Aufgrund dieser Gegebenheiten und der Tatsache, dass in den später realisierten Blendsystemen LiPF_6 als Leitsalz eingesetzt wird, wurden vor allem Hexafluorophosphate als Gegenionen ausgewählt.

Tabelle 6: Vergleich der Leitfähigkeiten einiger ionischer Flüssigkeiten als Monomer und als Polymerfilm.

Verbindung	Leitfähigkeit in S/cm (Monomer) *	Leitfähigkeit in S/cm (Polymer) **
DMAEA-C ₆ -PF ₆	4.20E-4	1.62E-5
DMAEA-C ₆ -TFSI	7.14E-4	9.70E-6
DMAPTAA-PF ₆	2.20E-3	2.28E-5

* mit einem Mettler Toledo Seven Multi-modular-Meter im Flüssigzustand bestimmt

** mittels AC-Impedanz in einer Li-Li-Halbzelle bestimmt

Für den Einsatz in Blendsystemen bzw. als Festelektrolyt eignen sich die ionischen Flüssigkeiten DMAEA-C₆ sowie die dikationischen DMAPTAA am besten aufgrund ihrer Schmelzpunkt-Leitfähigkeitsbeziehung. In den verwendeten Polyelektrolytblendsystemen wurde die ionische Flüssigkeit DMAEA-C₆-PF₆ eingesetzt (vgl. Abb. 38), da sich diese ionische Flüssigkeit erstens in guten Ausbeuten (> 80%) und zweitens in guter Reinheit herstellen ließ. Zudem weist diese ionische Flüssigkeit auch als Polymer eine gute Leitfähigkeit auf.

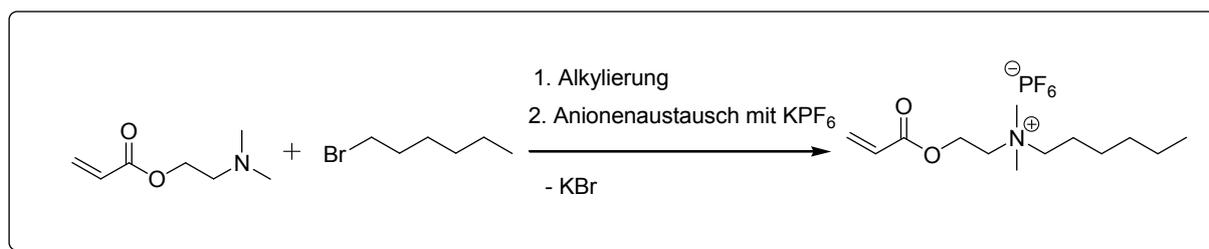


Abbildung 38: Reaktionsschema für die eingesetzte IL-Komponente

3.3.1.5. Realisierung von Blendsystemen

Es wurden zwei Blendsysteme mit unterschiedlichem Aufbau realisiert. Im ersten Aufbau wird das Blendsystem aus sauerstoffreichen, linearen diacrylierten PEO-Oligomeren aufgebaut, welche anschließend mit einer ionischen Flüssigkeit und einem Leitsalz vermischt werden. Bei der Vernetzung wird die ionische Flüssigkeit einpolymerisiert. Während die sauerstoffhaltigen Gruppen der PEO-Derivate für eine Solvatisierung der Lithiumionen sorgen sollen, dient die ionische Flüssigkeit als ein Lösungsmittel für das eingesetzte Leitsalz und soll zudem eine hohe thermische Stabilität gewährleisten (vgl. Abb. 39).

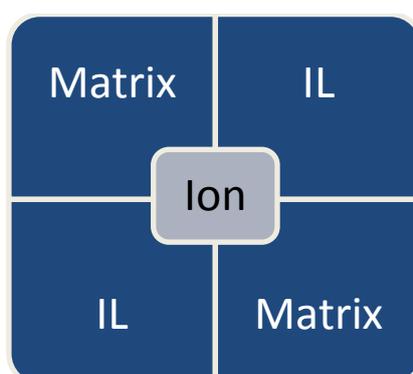


Abbildung 39: Schematische Darstellung, wie das Ion sowohl von Matrix als auch IL-Komponente eingebunden wird.

Der zweite Aufbau des Blendsystems basiert auf einer polymerisierbaren kationischen peralkylierten Ammoniumverbindung, die Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit besitzt. Diese IL-Komponente weist nur eine schwach ausgeprägte Ionenbindung mit kristallbildenden Tenden-

zen auf und ermöglicht damit hohe Ionenbeweglichkeiten. Diese IL-Komponente wird mit einer sauerstoffreichen Matrix, bestehend aus mehreren mit Carbonyl-, Carboxylgruppen und mit endständigen Acrylatgruppen versehenen PEO-Derivaten, vermischt und polymerisiert (vgl. Abb. 23, Abschnitt 3.2.). Die diacrylhaltige neue sauerstoffreiche Matrix wurde wie in Abschnitt 3.3.1.2 beschrieben, hergestellt. Dabei gewährleistet die Funktionalisierung mit Acrylatgruppen bei der Polymerisation eine amorphe Struktur des Blendsystems.

Die IL-Komponente hat mehrere Aufgaben in diesem Aufbau: Zum einen wirkt sie als ein Weichmacher und Verstärker für die Lithiumkomplexierung in der Matrix und damit letztendlich für den Lithiumionentransport durch die Membran. Zum anderen sorgt die IL-Komponente für eine thermische und elektrochemische Stabilität des Blendsystems.

Die unterschiedlichen Konfigurationen der beiden realisierten Blendsysteme wurden mittels TGA, DSC und AC-Impedanz untersucht, um die Einflüsse der jeweiligen Komponenten auf ihre thermische Stabilität und ihre ionische Leitfähigkeit zu bestimmen.

Aufbau des Blendsystems

Zuerst wurde versucht, ein klassisches Blendsystem aus PEO-Derivaten mit einer handelsüblichen ionischen Flüssigkeit wie Bmim-PF₆ aufzubauen. Dazu wurden diacrylierte Polyethylenoxide mit 9-13 Wiederholungseinheiten verwendet, welche anschließend mit einer ionischen Flüssigkeit auf Imidazolbasis (Bmim-PF₆) vermischt wurden.

Hierbei stellte sich heraus, dass die ionische Flüssigkeit nur zu einem geringen Teil innerhalb des Polymerfilms verbleibt, nämlich maximal bis zu 25M%, während der Rest ausläuft. Zudem fallen die Leitfähigkeiten mit 10⁻⁷S/cm äußerst gering aus (vgl. Abb. 40).

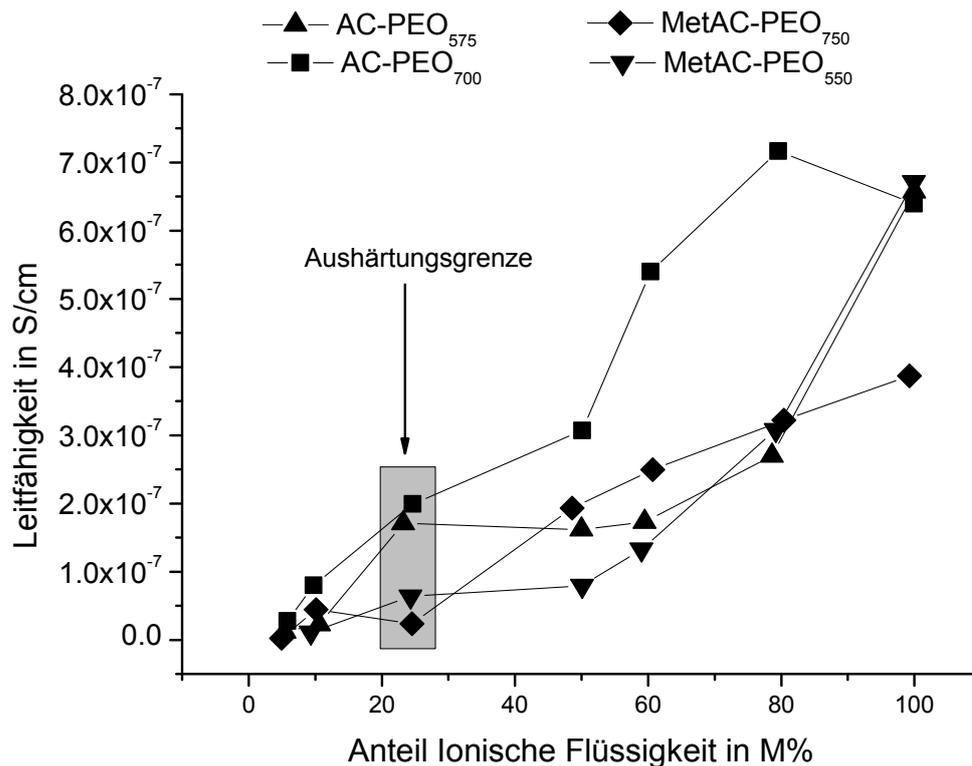


Abbildung 40: Leitfähigkeiten aus 4-Punktmessung an ca. 70 μm dünnen PEO-Polymerfolien. Ab einem Anteil von 25M% läuft die IL teilweise aus der Folie aus.

Daher wurden polymerisierbare ionische Flüssigkeiten entwickelt und in dem Blendsystem eingesetzt. Diese IL-Komponente wird während der Vernetzung direkt als Seitenkette der Matrix eingebaut und garantiert eine amorphe Struktur, welche für eine gute Leitfähigkeit notwendig ist (vgl. Abb. 23, Abschnitt 3.2.). Mit diesem Aufbau kann wesentlich mehr ionische Flüssigkeit eingesetzt werden (bis zu 40M%). Der Einfluss der jeweiligen Verhältnisse von Leitsalz zu IL-Komponente zur Matrixzusammensetzung wurde mittels AC-Impedanzspektrometrie untersucht.

Blendherstellung

Die entsprechenden präparativen Arbeiten zur Herstellung der Blendsysteme wurden, aufgrund des im Blendsystem eingesetzten Lithiumleitsalzes, in einer mit Argon gefüllten "Glovebox" durchgeführt. Die Filme wurden mittels Rakelverfahren oder Spin-coating Technik hergestellt (siehe Abb. 41, 42).

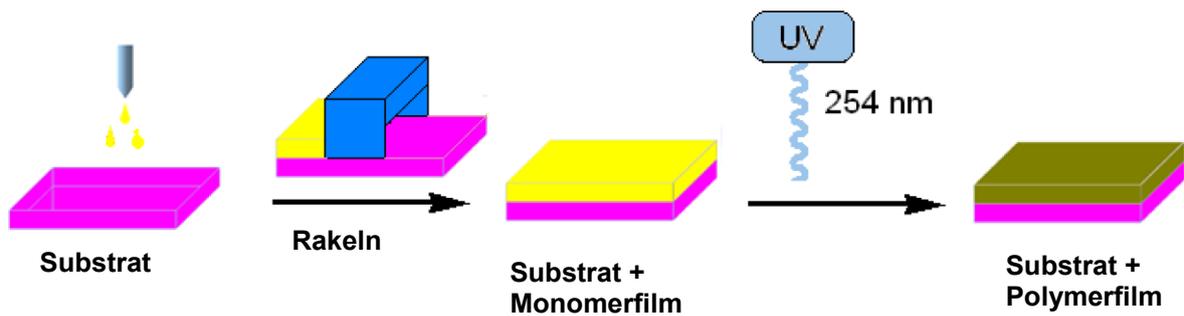


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Filmpräparation mittels Rakeltechnik auf einem Lithiumsubstrat

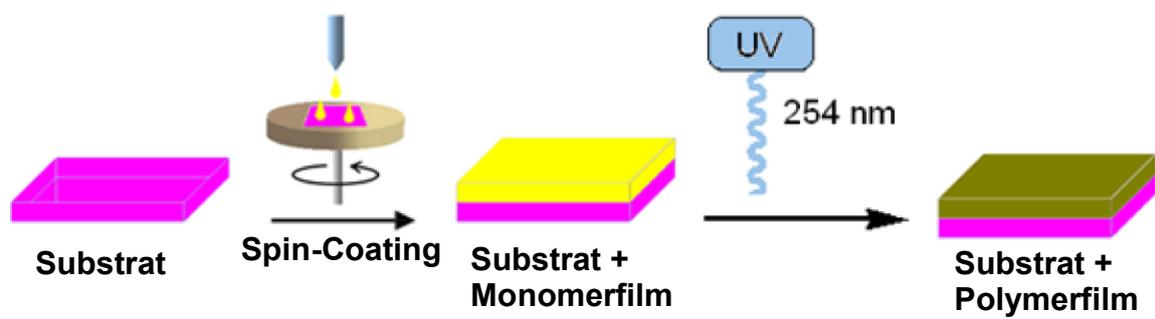


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Filmpräparation mittels Spin-Coatingtechnik auf einem Lithiumsubstrat

Es wurden ebenfalls Versuche mit einem Gießverfahren unternommen, bei dem die Monomermischungen in eine "Teflonform" gegossen wurden (vgl. Abb. 43).

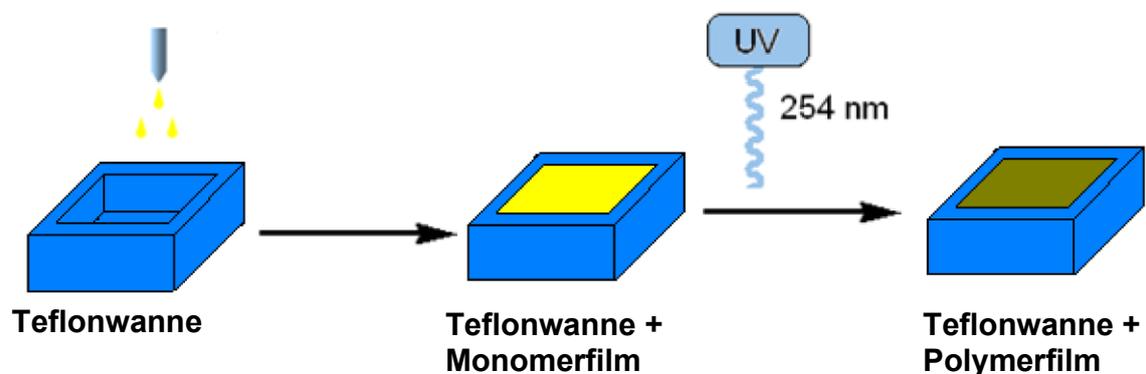


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Filmpräparation mittels Gießverfahren

Bei Letzterem sind aufgrund des Aufbaus nur verhältnismäßig dicke Schichten von 500-600µm erreichbar. Bei Rakel und Spin-coating Techniken wurden Schichtdicken von 100-300µm realisierbar (vgl. Abb. 44).



Abbildung 44: Polymerfilm bestehend aus einer PEO-Matrix und einer IL-Komponente, hergestellt mittels Rakelverfahren (Foto: Dorian Grothe)

Hierbei wird die Monomermischung direkt auf einer Lithiumelektrode präpariert und mittels UV-Bestrahlung ausgehärtet. Dazu wurden die Filme mit UV-Licht der Wellenlänge 254nm für ca. 15 Minuten bestrahlt. Als Initiator wurde hierfür der Radikalstarter Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexyl-phenyl-ke-ton) verwendet.

Beschichtungen auf anderen Substraten wie Glas, Hostaphan oder PET-Folie ermöglichten Schichtdicken von unter 100µm. Allerdings war die Adhäsion der jeweiligen dünnen Filme auf den Substraten so stark, dass es nicht möglich war, diese Blendsysteme in Flächen von 1cm² unbeschädigt vom Substrat zu lösen. Die Schichtdicken der jeweiligen Blendsysteme wurden mittels Mikrometerschraube oder mittels Profilometer bestimmt.

Die verwendeten Monomermischungen sind inklusive des UV-Initiators hierzu vorab angemischt worden. Das hydrolyseempfindliche Leitsalz wurde anschließend in einer mit Argon gefüllten Glovebox in der Monomermischung gelöst. Dazu wurde die Monomermischung unter Rühren auf ca. 50°C erwärmt, um eine schnellere Lösung zu erreichen.

3.3.2. Impedanzmessungen

3.3.2.1. Testzellenaufbau

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Polyelektrolytmembranen wurde mit einer versiegelten Glastestzelle mit einem 2-Elektrodenaufbau durchgeführt (vgl. Abb. 45). Dabei wird der

Polymerfilm zwischen zwei Lithiumelektroden gepresst (die aktive Elektrodenfläche beträgt 0.78cm^2). Alle Arbeiten hierzu wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox durchgeführt.



Abbildung 45: Die einzelnen Bauteile der verwendeten Testzelle: A: Spiraldruckfeder, B Glasdoppelgewinderohr, C: Edelstahlplättchen (Elektrodenträger), D Edelstahlstempel als Verschluss, E: Kunststoffgewindekappen mit Kunststoffdichtung (Foto: Dorian Grothe)

3.3.2.2. Bestimmung der Ionenleitfähigkeit

Die ionischen Leitfähigkeiten der Membranen wurde mittels der AC-Impedanzmethode nach Bruce & Vincent bestimmt [174-176]. Dazu wurde eine Li/SPE/LI-Geometrie gewählt. Die Messungen wurden hierfür an einem Gamry Reference 600 Potentiostaten durchgeführt. Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 0.1Hz bis 1MHz bei einer Wechselspannung von 0.5mV aufgenommen. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde jede Testzelle im Temperaturbereich von 20-60°C in 20°C Schritten vermessen. Vor jeder Messung wurden die Testzellen jeweils 20-30 Minuten bei der entsprechenden Temperatur getempert. Zum Tempern wurde eine selbst gebaute thermostatgesteuerte Wärmekammer aus Glas verwendet (vgl. Abb. 46).



Abbildung 46: Testzelle in der verwendeten Glas-Wärmekammer (Foto: Dorian Grothe)

Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels der Gamry-Echem Analyst Software. Für die Festelektrolyten wurde hierzu ein CPE-CPE-Schaltbild (vgl. Abb.13) verwendet. Die Werte für die Leitfähigkeit wurden mittels der Formel $\sigma = \frac{d}{(R_p A)}$ berechnet. Der dazu notwendige Bulkwiderstand R_p wurde aus dem Nyquist-Plot ermittelt.

Jede Impedanzmessung wurde mit mindestens zwei unterschiedlichen Testzellen durchgeführt und für jeden Temperaturschritt mindestens 5-mal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu gewährleisten. Zur Auswertung der Spektren wurde ein CPE-CPE-Ersatzschaltbild verwendet (vgl. Abschnitt. 2.4.1.4.), welches sich als Näherung für das aufgebaute Blendsystem gut eignet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Molare Zusammensetzung und ionische Leitfähigkeit der polymeren Festelektrolyte bei 20°C, 40°C und 60°C

Probe	Matrix Zusammensetzung MonoAc-PEO / M114	IL-Anteil (M%)	Leitsalzan- teil (M%)	Leitfähigkeit(S/cm)		
				20°C	40°C	60°C
D50	2:1	10	4	1,04E-04	1,06E-04	1,23E-04
D51	1:1	10	4	9,33E-05	9,77E-05	1,02E-04
D52	1:2	10	4	8,42E-05	1,08E-04	1,26E-04
D53	2:1	40	4	1,11E-04	1,29E-04	1,34E-04
D54	1:1	40	4	9,42E-05	1,07E-04	1,07E-04
D55	1:2	40	4	1,02E-04	1,06E-04	1,40E-04
D56	2:1	30	9	1,04E-04	1,28E-04	1,29E-04
D57	1:1	30	9	6,90E-05	1,29E-04	-
D59	1:2	30	9	1,26E-04	1,55E-04	1,81E-04
D60	1:2	40	9	1,26E-04	1,69E-04	1,87E-04
*D63	1:2	*30	8	9,15E-05	9,76E-05	1,01E-04
**D64	1:2	40	7	3,44e-04	3,61e-04	4,90e-04

* Im Blendsystem D63 wurde im Gegensatz zu den anderen, als IL-Komponente nicht DMAEA-C₆-PF₆ verwendet, sondern die dikationische ionische Flüssigkeit DMAPTAA-PF₆.

** Dieses Blendsystem wurde mit einer deutlich geringeren Schichtdicke hergestellt.

Wie zu erwarten, steigt die ionische Leitfähigkeit mit höherem Leitsalzgehalt ebenfalls an. Dennoch ist der Anteil des Leitsalzes durch die Viskosität der Monomermischung limitiert. Ein zu großer Anteil von Lithiumhexafluorophosphat führt zu einer Versteifung der Monomermischung. Dies verhindert zum einen eine homogene Prozessierung, zum anderen führt es aber auch wieder zu einer Reduzierung der Leitfähigkeit im Polyme, da dieses nach der Polymerisierung glasartig wird. Das Maximum für die Leitsalzkonzentration lag für diesen Aufbau bei bei ca. 9M%.

Der Einfluss der IL-Komponente ist hier ebenfalls zu beobachten. Ein erhöhter Anteil der IL-Komponente im Blendsystem führt zu einer flexibleren Struktur des Systems und ermöglicht somit höhere Ionenmobilitäten. Ein zu hoher Anteil der IL-Komponente hingegen lässt keine mechanisch stabilen Filme zu. Das erreichbare Maximum für diesen Aufbau lag bei 40M%.

Der Einsatz dikationischer ionischer Flüssigkeiten führt hier jedoch nicht zu einer Steigerung der Leitfähigkeiten.

Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit

In Abbildung 47 wird der Einfluss der Temperatur auf die Impedanzmessungen anhand der Nyquistkurve gezeigt. Der Nyquist-Plot kontrahiert, wie in Abbildung 47 zu sehen, deutlich mit steigender Temperatur. Das bedeutet in diesem Fall, dass sich die gemessenen Widerstände bei höheren Temperaturen deutlich verringern. In Abbildung 48 ist dies dadurch zu erkennen, dass der Scheitelpunkt der Messkurve für die Messung bei Raumtemperatur im Bereich von 10^7 Ohm liegt, während bei einer Messung bei 60°C dieser bereits bei 10^5 Ohm zu finden ist.

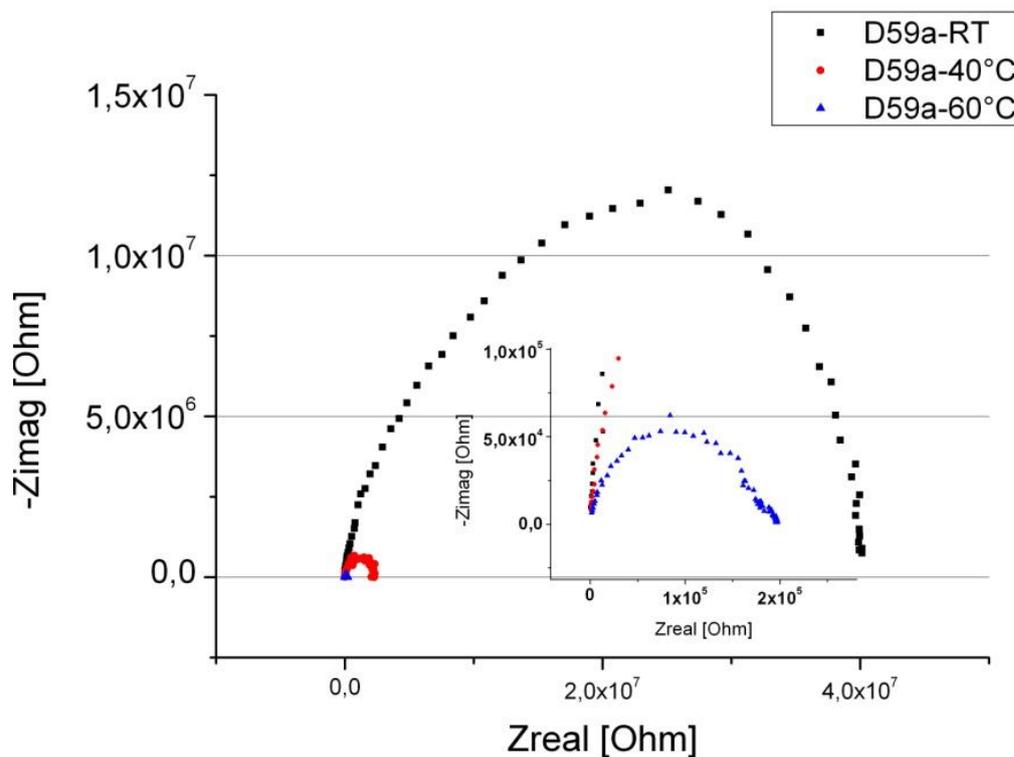


Abbildung 47: Impedanzspektrum eines Festelektrolyten bei unterschiedlichen Temperaturen

In den Abbildungen 48-51 wird die ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für die Festelektrolyte verglichen. Dargestellt werden diese Ergebnisse über einen Arrhenius-Plot, womit die Steigerung der Ionenleitfähigkeit durch die Erhöhung der Temperatur sichtbar wird. Die ionische Leitfähigkeit von $0,1\text{mS/cm}$ wird hierbei schon bei Raumtemperatur erreicht. Die meisten in der Literatur bekannten Festelektrolyte erreichen diesen Bereich erst bei 60°C .

Es stellte sich heraus, dass der Anteil des Leitsalzes den mit Abstand größten Einfluss auf die Leitfähigkeit aufweist. So konnte durch eine Erhöhung des Leitsalzgehaltes von 4,3M% auf 8,6M% die Leitfähigkeit um bis zu $0,4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ gesteigert werden. Der Leitsalzanteil ist bei diesem Blendaufbau auf ca. 9M% limitiert (vgl. Abb. 48).

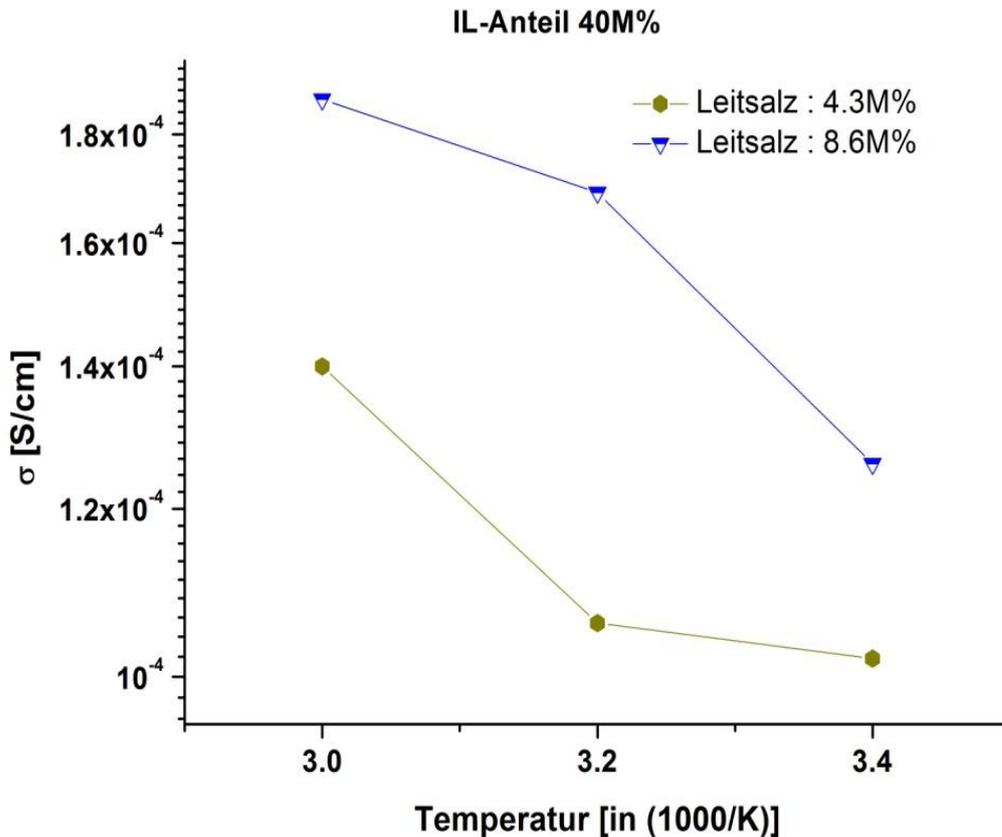


Abbildung 48: Arrhenius-Plot der Ionenleitfähigkeit über der Temperatur mit 40M% IL-Anteil und unterschiedlichem Leitsalzgehalt

Auffallend ist auch, dass sich die Leitfähigkeit durch einen größeren Anteil an ionischer Flüssigkeit im Blendsystem erhöhen lässt. Die IL-Komponente sorgt für flexiblere Filme, welche dadurch eine bessere Ionenmobilität zulassen (vgl. Abb. 49).

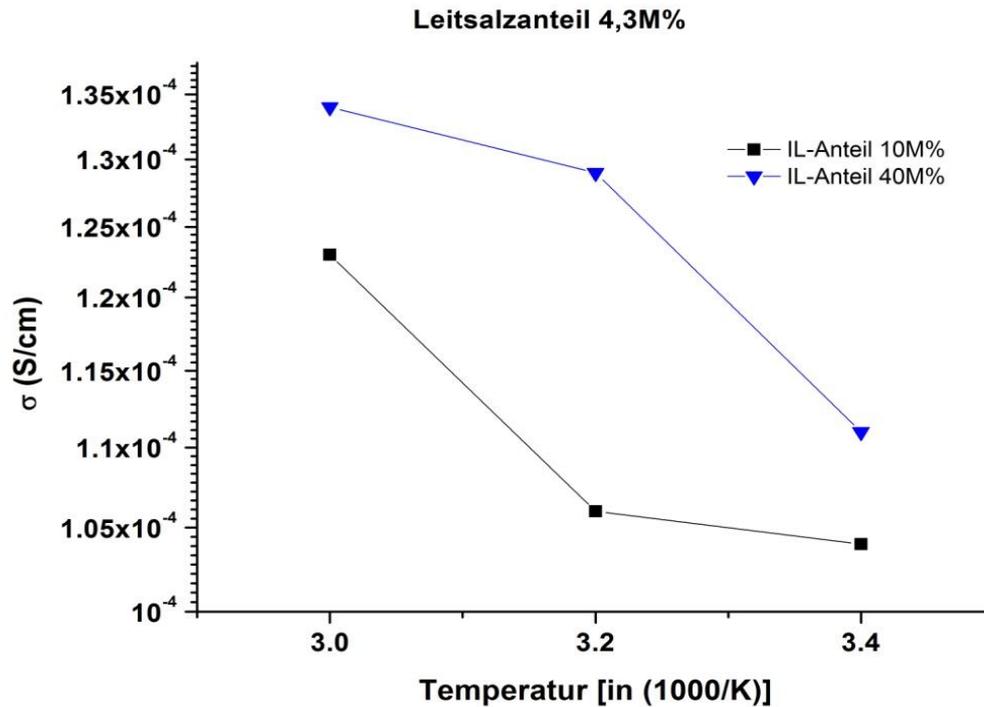


Abbildung 49: Arrhenius-Plot der Ionenleitfähigkeit über der Temperatur mit 4.3M% Leitsalzanteil und unterschiedlichem IL-Gehalt

Der größte Vorteil eines höheren IL-Anteils ist allerdings die Tatsache, dass dieser einen ebenfalls höheren Anteil an Leitsalz im Blendsystem erlaubt. So liegt das Limit für die Leitsalzkonzentration bei einem IL-Anteil von 10M% bereits bei 4,3M%.

Aufgrund der Acrylatfunktionalisierung der ionischen Flüssigkeit ist es möglich, den Anteil der ionischen Flüssigkeit auf ca. 40M% im Blendsystem zu erhöhen, ohne große Einbußen bei der mechanischen Stabilität zu verzeichnen. Damit wird auch ein maximaler Leitsalzanteil von ca. 9M% gewährleistet (vgl. Tabelle 6).

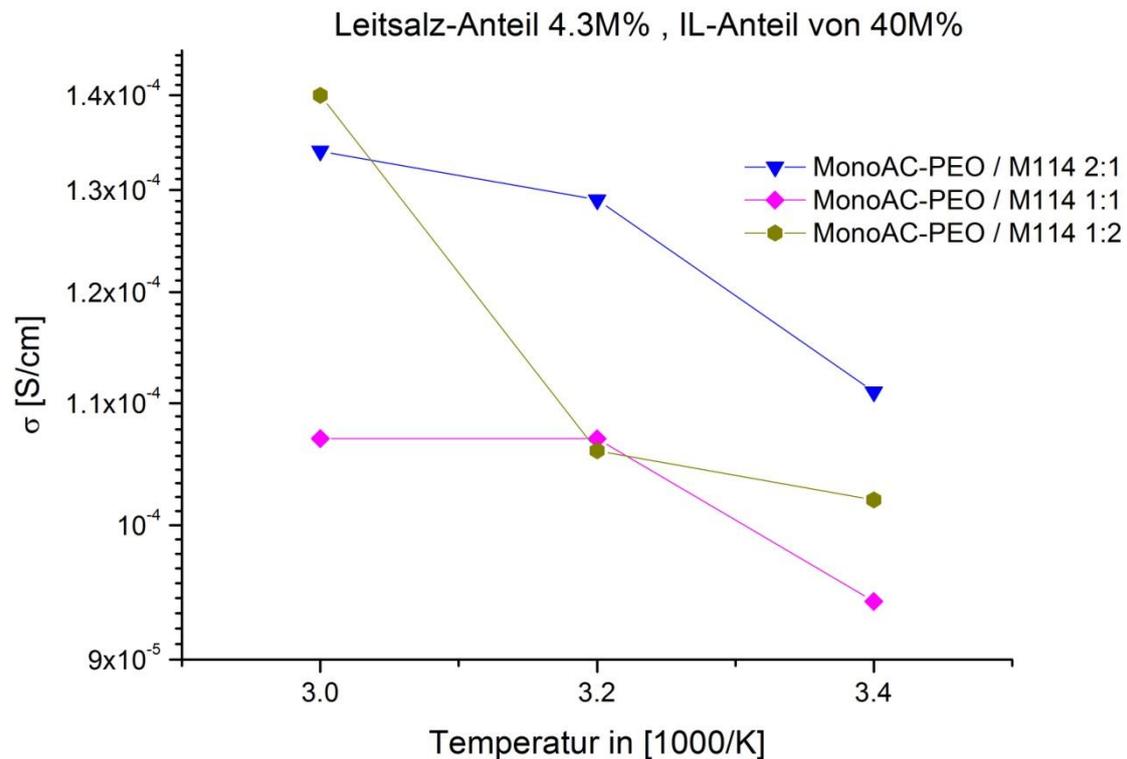


Abbildung 50: Arrhenius-Plot der Ionenleitfähigkeit über der Temperatur mit 4.3M% Leitsalzanteil und unterschiedlicher Matrixzusammensetzung

Ein weiterer, wenn auch geringer, Einfluss ist außerdem in der Matrixzusammensetzung zu beobachten. Während die Matrixkomponente M114 die Ionenleitfähigkeit aufgrund ihres hohen Anteils an Sauerstoff erhöht, fungiert das relativ kurzketzige Monoacrylat als ein Weichmacher, welcher die Ionenleitfähigkeit ebenfalls positiv beeinflusst. Entscheidend ist hierbei offensichtlich das Mischungsverhältnis dieser beiden Komponenten, da das Verhältnis von Diacrylaten zu Monoacrylaten den Vernetzungsgrad beeinflusst. Durch eine höhere Vernetzung kann eine amorphere Struktur erreicht werden. In den Testreihen ließ sich beobachten, dass ein 1:2-Verhältnis von Monoacrylat zu M114 zu den besten Ergebnissen führt. Auffallend ist dabei, dass ein 1:1-Verhältnis der Matrixkomponenten die schlechtesten Leitfähigkeiten aufweisen (vgl. Abb. 50).

Es wurden zum Vergleich ebenfalls Blendsysteme mit einer acrylatfunktionalisierten dikationischen ionischen Flüssigkeit aufgebaut und vermessen. Als ionische Flüssigkeit wurde DMAPTAA-PF₆ verwendet. (vgl. Abb.51).

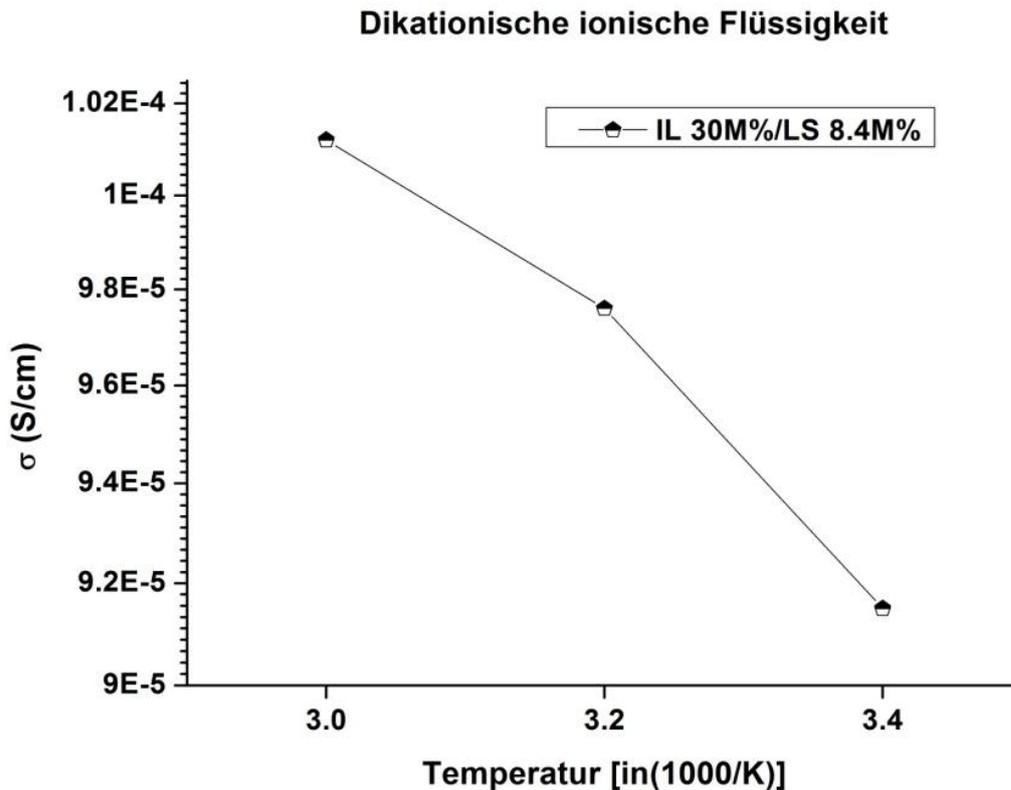


Abbildung 51: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit eines Blendsystems mit einer dikationischen polymerisierbaren ionischen Flüssigkeit

Interessanterweise heben sich dikationische ionische Flüssigkeiten nicht von den Leitfähigkeiten der monokationischen Spezies ab, sondern sind sogar geringfügig schlechter. In Anbetracht des großen Reinigungsaufwandes bei dikationischen Spezies eignen sich Monokationen daher offensichtlich besser für den Einsatz in polymeren Blendsystemen.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass der Anteil an Leitsalz den größten Einfluss auf die Leitfähigkeit besitzt. Die Zusammensetzung der Matrixkomponente und der IL-Anteil haben eine geringere Wirkung. Wobei der Anteil der IL-Komponente auch das Limit für den Leitsalzgehalt beeinflusst. Ein höherer IL-Gehalt erlaubt einen ebenfalls höheren Leitsalzgehalt.

Als beste Komposition für ein Blendsystem, bestehend aus IL-Komponente, Leitsalz und den Matrixkomponenten MonoAC und M114, erwies sich die Zusammenstellung D64. Es wurde ein Matrixkomponentenverhältnis von 1:2 (MonoAC : M114) sowie ein 40M%-Anteil der IL-Komponente DMAEA-C₆-PF₆ bei einem Leitsalzgehalt von 7M% ausgewählt.

3.3.3. Thermische Analyse

Die thermischen Eigenschaften der Proben wurden mittels DSC, TGA und DEA untersucht. Bei diesen Messungen sind die thermische Stabilität (Zersetzung) und der Glasübergang von Bedeutung.

3.3.3.1. DSC-Messungen

Es wurden DSC-Messungen im Bereich von 0°C bis 250°C bei einer Scanrate von 10K/min durchgeführt. Die Messergebnisse zeigen, dass bereits ein 1:1-Gemisch aus einem Polyethylendiacylat mit einer ionischen Flüssigkeit eine sehr hohe thermische Stabilität aufweist. Es ist bei diesem Aufbau des Blendsystems keinerlei Zersetzung des Materials bis 250°C zu beobachten (vgl. Abb. 52).

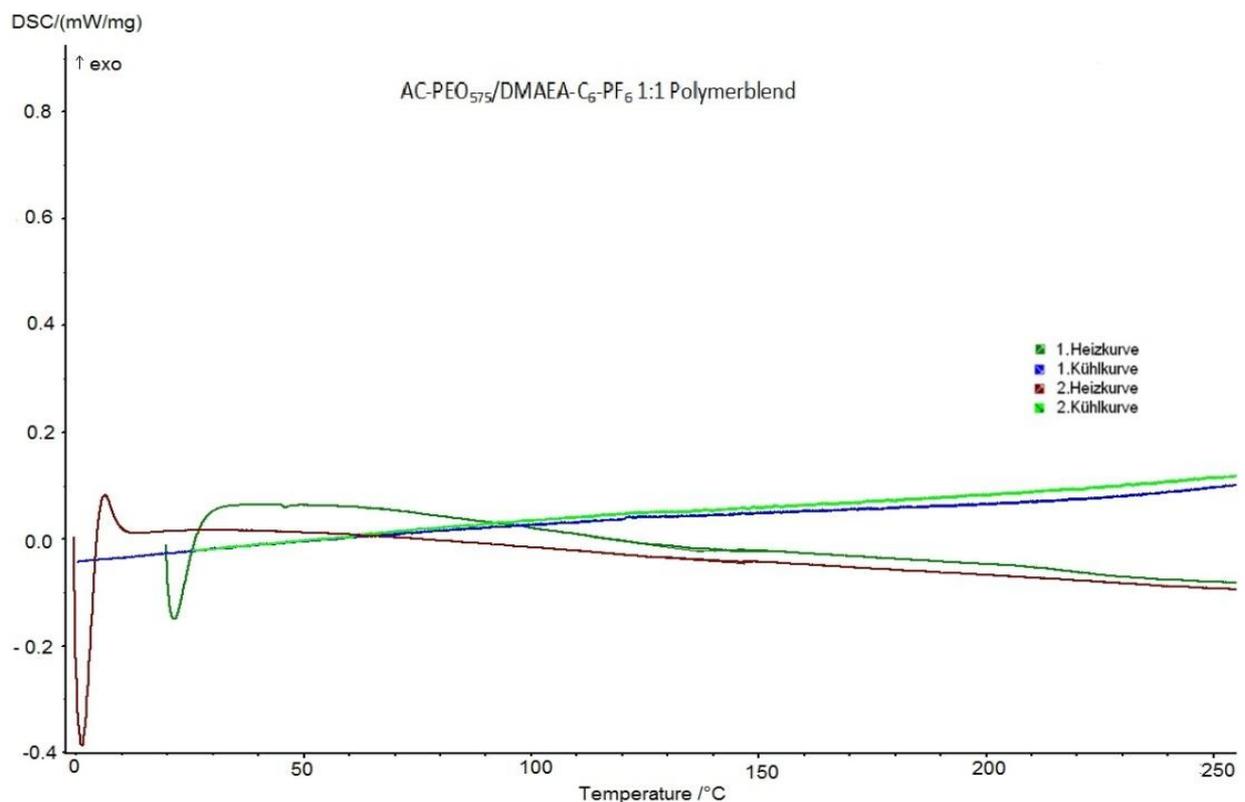


Abbildung 52: DSC-Kurve für ein Polymerblendsystem mit 1:1-Verhältnis von Polyethylendiacylat zu IL

Auch bei DSC-Aufnahmen von einem rein aus Polyethylendiacylat hergestellten Film sind keinerlei Zersetzungen des Materials in diesem Temperaturbereich zu beobachten. Bei der DSC-Kurve des reinen PEO-Derivats ist ein Glasübergang bei ca. 96°C zu beobachten (vgl. Abb. 54). Für das Blendsystem konnte kein genauer Glasübergang mittels DSC ermittelt werden.

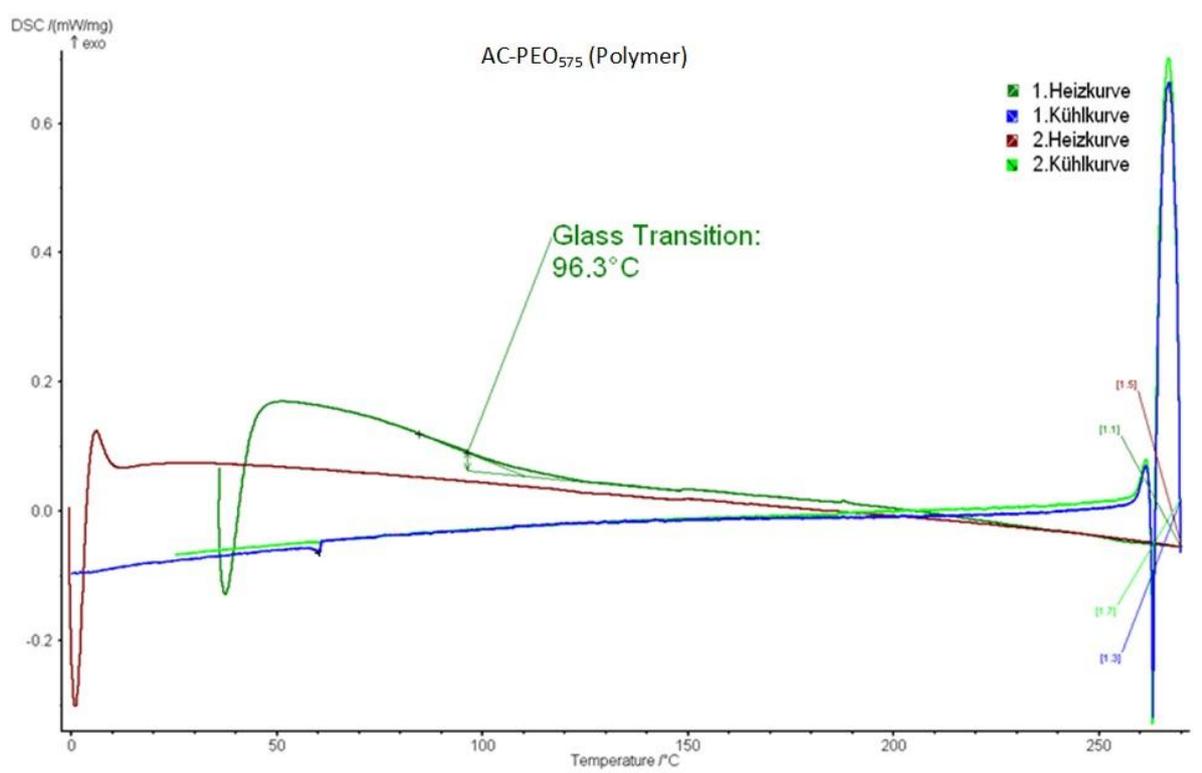


Abbildung 53: DSC-Kurve eines diacrylatfunktionalisierten Polyethylenoxidfilms

3.3.3.2. TGA-Messungen

Untersuchungen der ausgewählten ionischen Flüssigkeit DMAEA-C₆PF₆ zeigen, dass eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit erst ab dem Temperaturbereich von 300°C beginnt. Bei dem Polymerelektrolyten mit 10M% IL-Anteil beginnt dieser bereits bei ca. 260°C. Im Gegensatz dazu beginnt eine Zersetzung mit 40M% IL-Anteil erst bei 290°C. Auffällig hierbei ist, dass für den geringen IL-Anteil eine mehrstufige Zersetzung erkennbar ist, wo hingegen bei einem hohen IL-Anteil die erste Stufe offensichtlich durch die zweite überlagert wird. Es ist durch diese Untersuchungen allerdings festzuhalten, dass ein höherer Anteil von ionischen Flüssigkeiten die thermische Stabilität der Polymerfilme verbessert (vgl. Abb. 54-56).

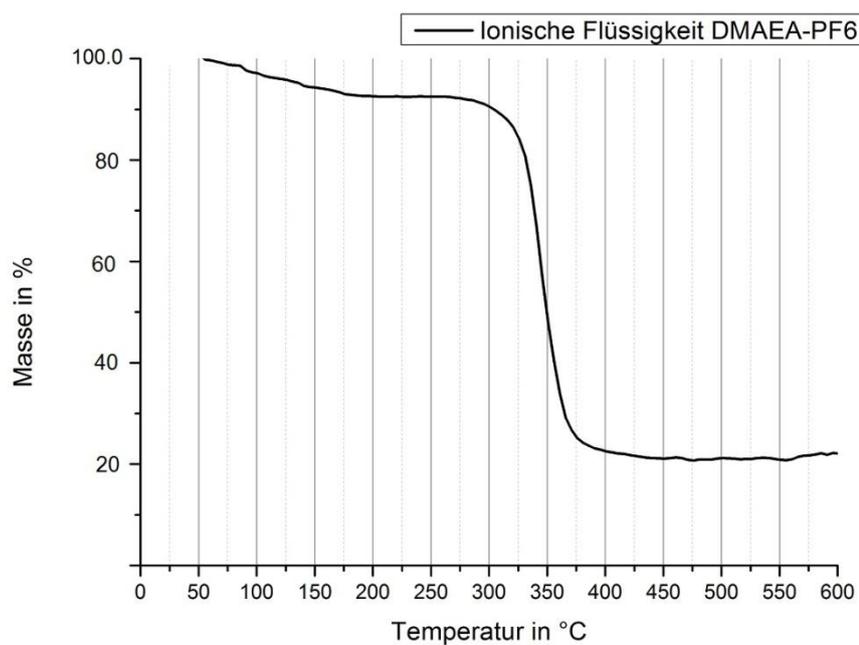


Abbildung 54: TGA-Messungen an der verwendeten ionischen Flüssigkeit DMAEA-C₆PF₆ (Monomer)

Die ionische Flüssigkeit mit einem Zersetzungspunkt bei ca. 300°C bewegt sich damit etwa in dem Rahmen der bekannten ionischen Flüssigkeiten [185].

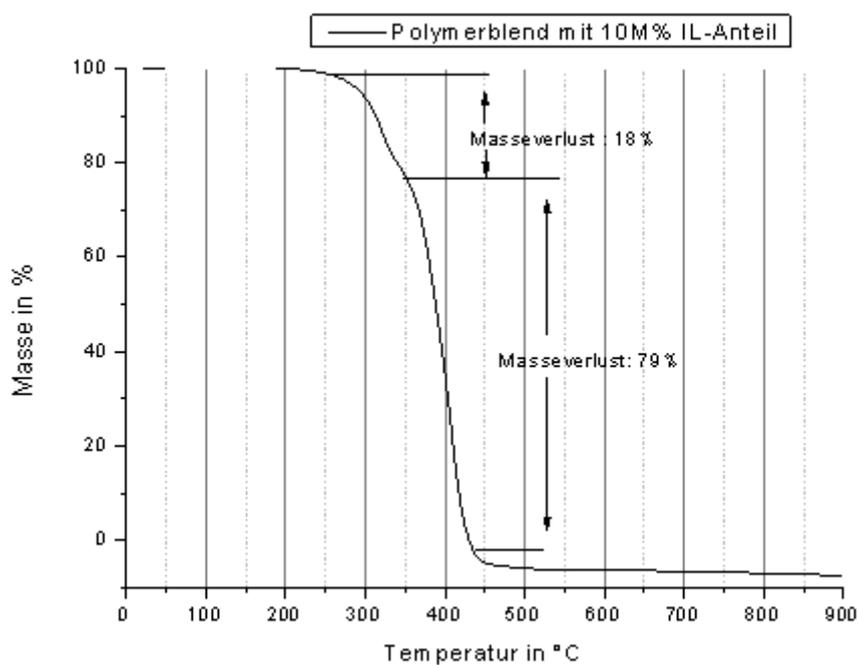


Abbildung 55: TGA Messung an einem Polymerblendsystem mit 10M% IL-Anteil (Polymer)

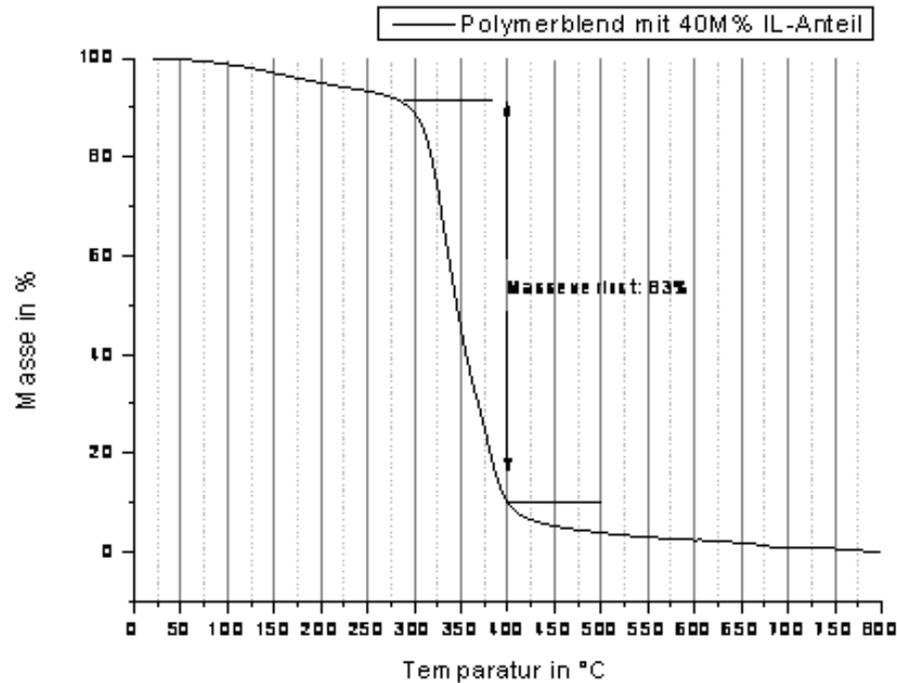


Abbildung 56: TGA Messung an einem Polymerblendsystem mit 40M% IL-Anteil (Polymer)

3.3.4. Oberflächenuntersuchungen

Die Oberflächenstruktur eines Festelektrolyten ist von großer Bedeutung, da diese die Kontaktfläche zu den Elektroden bestimmt. Eine hohe Rauigkeit würde zum Beispiel die effektive Fläche für den Ladungsübergang verringern. Das Gleiche gilt allerdings auch für die Elektroden. Ziel ist es also, eine möglichst glatte Polymerschicht zu erreichen, die optimal auf der Elektrodenoberfläche aufliegt. Hierzu wurden Untersuchungen mittels AFM (Atomic Force Microscope / Rasterkraftmikroskop) und Profilometer durchgeführt. Letzteres wurde auch für Schichtdickenbestimmungen verwendet (vgl. Abb. 57).

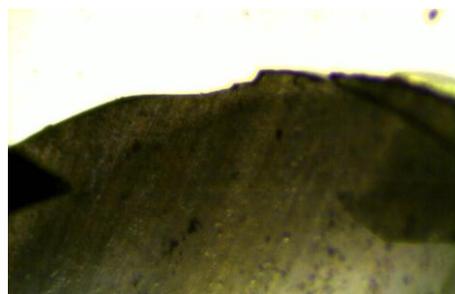


Abbildung 57: Profilometer-Kameraaufnahme, Rand einer Polyelektrolytmembran mit ca. 100µm Schichtdicke

Die Messungen wurden an einem Blendsystem mit der Zusammensetzung D64 auf einem Glassubstrat durchgeführt. Da diese Messungen nicht unter Inertbedingungen durchgeführt werden konnten, wurde das Blendsystem ohne Lithiumsalz aufgebaut (vgl. Abb. 58-69).

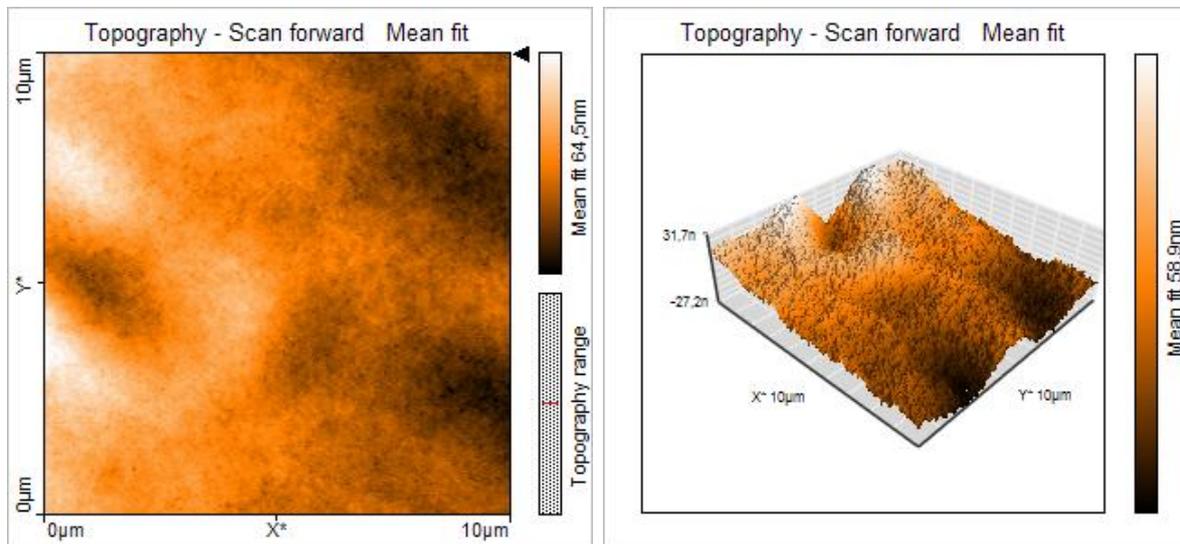


Abbildung 58: AFM-Aufnahmen an einem 30 μm dicken Blendsystem bestehend aus Matrixmaterial und ionischer Flüssigkeit auf einem Glassubstrat

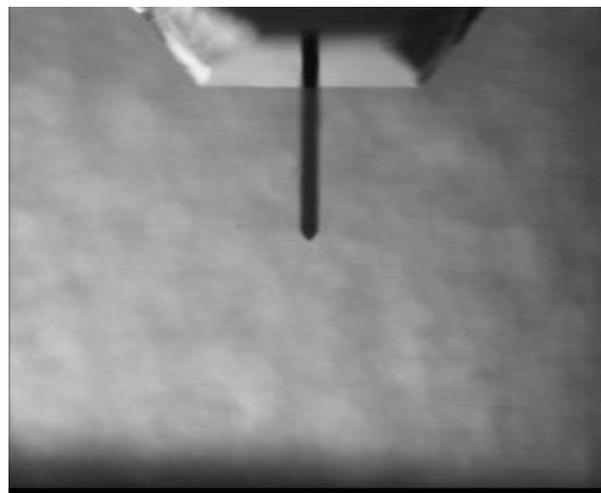


Abbildung 59: AFM-Kameraaufnahme (Top-View) an einem Blendsystem

AFM-Messungen ergaben dabei, dass die Blendsysteme eine Oberflächenrauigkeit von ca. 10 nm aufweisen und damit als relativ glatt anzusehen sind. Dadurch konnte gezeigt werden, dass sich die Methoden Rakeln/Spin-coating gut eignen, homogene Polymerfilme herzustellen. Eine gute Kontaktierung an eine Elektrode ist somit bei diesem Blendaufbau gewährleistet.

4. Zusammenfassung

Für den Einsatz in Autobatterien gibt es besondere Anforderungen an den Elektrolyten im Bereich der Energie- und Leistungsdichten, um beispielsweise thermische Verluste gering zu halten. Hochleitfähige Elektrolyte mit Leitfähigkeiten im Millisiemensbereich sind hier ebenso notwendig wie auch sichere, d.h. möglichst nicht brennbare und einen niedrigen Dampfdruck besitzende Materialien.

Aufgrund der elektronischen Isolierung und der Verhinderung von Dendritenbildung (interner Kurzschluss) sind Separatoren unabdingbar. Hierbei erweist sich eine intrinsische Lithiumleitfähigkeit als sehr vorteilhaft.

Um diese Vorgaben zu erreichen, ist es notwendig, einen polymeren Lithiumionenleiter zu entwickeln, welcher auf brennbare organische Lösungsmittel verzichtet und damit eine drastische Steigerung der Sicherheit gewährleistet. Gleichzeitig müssen hierbei die Leistungsvorgaben bezüglich der Leitfähigkeit erfüllt werden.

Zu diesem Zweck wurde ein Konzept basierend auf der Kombination von einer polymeren sauerstoffreichen Matrix und einer ionischen Flüssigkeit entwickelt und verifiziert.

Zunächst erfolgte die Untersuchung verschiedener auf Polyethylenoxid basierender Diacrylate auf ihre Tauglichkeit als Matrixmaterial. DSC-Messungen ergaben, dass Diacrylatfunktionen eine Kristallisation unterbinden und somit Acrylierte-PEO-Derivate als Matrixmaterial geeignet sind.

Im Anschluss wurden auf der Grundlage dieser Erkenntnisse für den Lithiumtransport optimierte acryl- bzw. methacrylfunktionalisierte sauerstoffreiche Matrixkomponenten synthetisiert. Diese diacrylhaltigen Verbindungen wurden über imidazolaktivierte Carbonsäuren hergestellt und mittels Säulenchromatographie gereinigt. Im Blendsystem wurde [(4-[2-(2-Methyl-acryloyloxy)-ethoxycarbonyloxy-4-oxo)-butylsäure] 2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethylester] (M114) als Matrixkomponente eingesetzt.

Des Weiteren wurden mehrere ionische Flüssigkeiten aufbauend auf Imidazol- und Tetraalkylammoniumsalzen und mit terminalen Acrylat- und Metahacrylatgruppen hergestellt. Die Schmelzpunkte und ionischen Leitfähigkeiten dieser ionischen Flüssigkeiten wurden ermittelt. Die Kationenstruktur der ionischen Flüssigkeit wurde hinsichtlich Acrylat- oder Metacrylatfunktionen sowie Alkylresten am Stickstoff variiert und in unterschiedliche Gruppen

eingeteilt. Innerhalb der jeweiligen Gruppen wurde der Effekt verschiedener Gegenionen untersucht.

Dabei wurde der Effekt der Strukturelemente des Kations im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Materialkomponente im polymeren Festelektrolyten betrachtet. Die neu hergestellten ionischen Flüssigkeiten wurden mittels NMR- und FTIR-Analysen charakterisiert.

Der Austausch von Halogenionen wie Bromiden zu $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{OTf}]^-$ oder $[\text{TFSI}]^-$ senkt die Schmelzpunkte deutlich und führt zu Ionenleitfähigkeiten von 10^{-4} S/cm bei Raumtemperatur. Im Falle von dikationischen ionischen Flüssigkeiten wurden Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-3} S/cm beobachtet.

Aus den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurde die ionische Flüssigkeit DMAEA- $\text{C}_6\text{-PF}_6$ ausgewählt und in einem Blendsystem verwendet.

Mittels Rakel und Spin-coating Verfahren wurden Blendsysteme mit verschiedener Zusammensetzung von zuvor entwickelten Matrixkomponenten, ionischen Flüssigkeitskomponenten und einem Leitsalz (LiPF_6) zu dünnen Schichten verarbeitet. Diese Schichten wurden mittels UV ausgehärtet und über Impedanzspektrometrie in einer Li-Li-Halbzelle bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dabei erzielte die Zusammensetzung mit einem Leitsalzanteil von 7M% bei einem Anteil von 40M% der IL-Komponente DMAEA- $\text{C}_6\text{-PF}_6$ Leitfähigkeiten von 10^{-4} S/cm bei RT. Als Matrix wurde in dieser Zusammenstellung eine Komposition aus Poly-(ethylenglycol)methyletheracrylat und [(4-[2-(2-Methyl-acryloyloxy)-ethoxycarbonyloxy-4-oxo]-butylsäure] 2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethylester] in einem 1:2-Verhältnis verwendet.

Mit diesem Verfahren konnten Schichten mit einer Schichtdicke von 100-250 μm hergestellt werden. Dabei wurden Leitfähigkeiten von 10^{-4} S/cm bei Raumtemperatur erreicht. Bei 60°C traten Leitfähigkeiten im Bereich von bis zu $4.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ auf (Zum Vergleich: Die meisten bekannten polymeren Festelektrolyten besitzen bei Raumtemperatur nur Leitfähigkeiten im 10^{-5} Bereich.).

Weitere Untersuchungen ergaben, dass diese polymeren Blendsysteme außerdem eine hohe thermische Stabilität aufweisen, da eine Zersetzung der Materialien erst oberhalb von 250°C einsetzt.

Zusammenfassend sind durch die vorliegende Arbeit folgende Erkenntnisse im Bezug auf Materialien für Polymerelektrolyten gewonnen worden, welche als Grundlage für weitere Forschung

im Bereich ionischer Flüssigkeiten und Energiespeicher auf der Basis von polymeren Festelektrolyten dienen:

1. Es wurden neuartige diacrylierte sauerstoffreiche Matrixkomponenten mit vielen Carbonylfunktionen synthetisiert.
2. Es wurden mehrere neue ionische Flüssigkeiten sowohl auf Imidazolbasis als auch auf Ammoniumbasis synthetisiert und charakterisiert.
3. Die Einflüsse der Kationenstruktur und der Einfluss der Gegenionen im Bezug auf Schmelzpunkte und Leitfähigkeiten wurden untersucht.
4. Aus den entwickelten Materialien wurden Blendsysteme hergestellt und mittels Impedanzspektrometrie untersucht: Leitfähigkeiten von 10^{-4} S/cm bei Raumtemperatur sind realisierbar.
5. Die Blendsysteme wurden auf ihre thermische Stabilität hin untersucht: Stabilitäten bis 250°C sind erreichbar. Dabei wird keine kristalline Struktur beobachtet.

5. Ausblick

Um in Energiespeichern für hochenergetische Anwendungen wie Batterien für Elektroautos oder stationären Systemen eingesetzt zu werden, müssen noch weitere Steigerungen in der Leitfähigkeit erreicht werden. Die Leitfähigkeiten des in dieser Arbeit vorgestellten Systems müssten damit um eine Größenordnung zu 10^{-3} S/cm gesteigert werden, bei gleichzeitig hohen Lithiumüberführungszahlen. Nach Kerr und Sloop würden sich hierfür verzweigte Matrixstrukturen eignen, insbesondere für Anwendungen bei tiefen Temperaturen [83].

Um eine gute Ionenbeweglichkeit zu erreichen, wären monoacrylierte oder sehr langkettige, diacrylierte, verzweigte, auf PEO basierende Substanzen denkbar. In Abbildung 60 wird eine solche Grundstruktur vorgeschlagen. Problematisch ist hierbei, dass auch bei niedrigeren Temperaturen wie Raumtemperatur keine Kristallisation erfolgen sollte, da diese einerseits die Prozessierung erheblich erschweren und andererseits die Leitfähigkeit senken würde. Grundsätzlich sind deshalb "weiche" Materialien mit einem niedrigen Glasübergang anzustreben. Auch ein hochviskoses Gel wäre für eine Anwendung im Batteriebereich gut denkbar, solange man die einzelnen Komponenten auslaufsicher fixieren kann.

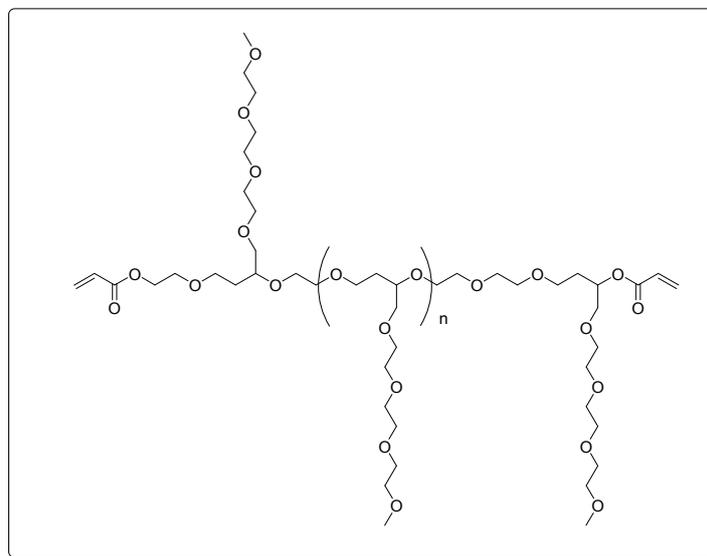


Abbildung 60: Mögliche verzweigte Matrixpolymere auf PEO-Basis

Um solche verzweigten Strukturen im Polymerelektrolyten aufzubauen, könnten multifunktionale Gruppen verwendet werden, welche sich beispielsweise über Michaeladditionen dendritisch vernetzen lassen (vgl. Abb. 62).

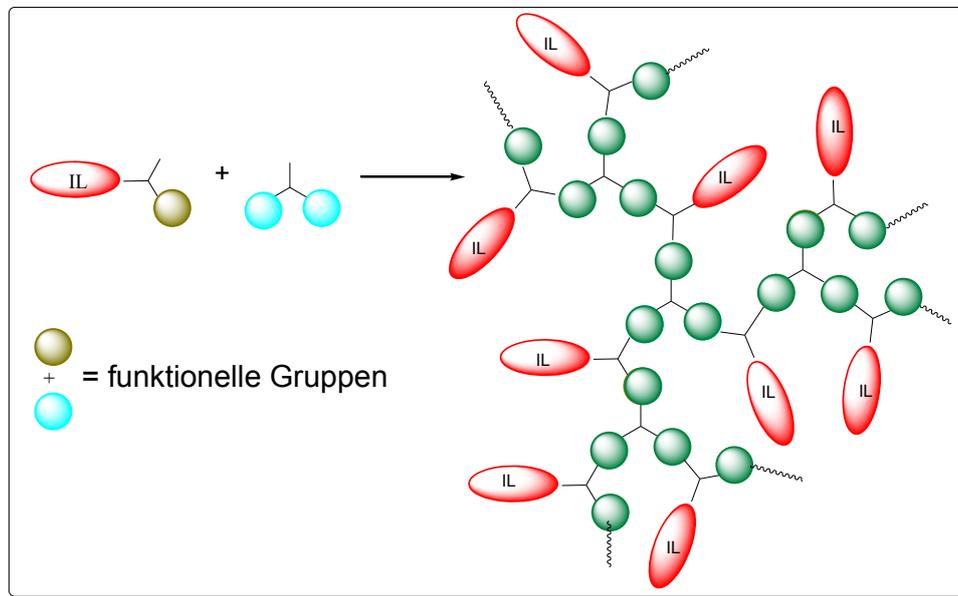


Abbildung 62: Schematische Darstellung eines dendritischen Polyelektrolytaufbaus über Michaeladdition.

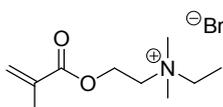
Für die ionischen Flüssigkeiten sind ebenfalls Einsatzmöglichkeiten in anderen Batteriesystemen von anderer Ausrichtung denkbar. 2011 wurde von Fichtner *et al.* zum Beispiel Überlegungen und erste Versuche zu einem Batteriesystem vorgestellt, basierend auf einem Fluoridtransport [186]. Das Fluoridanion eignet sich hier ebenso zum Ladungstransport wie das Lithiumkation, da es prinzipiell nicht relevant ist, ob sich Kationen oder Anionen durch den Elektrolyt bewegen. Derzeit gibt es für diesen Ansatz des Batterieaufbaus noch keine für den Anionentransport optimierte Elektrolyt/Separatorsysteme. Entsprechend angepasste polymerisierbare ionische Flüssigkeiten könnten hierfür eine Lösung sein.

6. Synthesevorschriften

6.1. Synthese Monokationischer ionischer Flüssigkeiten (Halogenstufe)

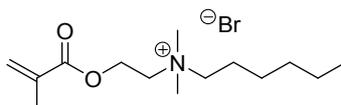
6.1.1. *Ionische Flüssigkeiten auf Ammoniumbasis*

[2-(Methacryloyloxy) ethyl] dimethylethylammonium bromid



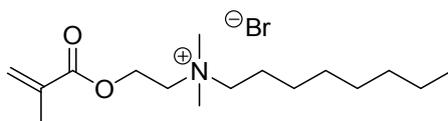
Ein Gemisch aus 2,2-Dimethylaminoethylmethylacrylat (10.07 g, 64.05 mmol) und 1-Bromoethan (7.03 g, 64.51 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 55°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird ein gelber Rückstand erhalten, welcher anschließend mit Diethylether gewaschen wird. Entstehender Niederschlag wird abfiltriert, gesammelt und anschließend nochmals mit Diethylether gewaschen. Der erhaltene weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. (16.04g , 94.1%). Smp.: 113 °C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.40 (t, 3H, CH₃); 1.95 (s, 3H, CH₃); 3.20 (s, 6H, CH₃-N); 3.60 (m, 2H, CH₂-N); 3.85 (m, 2H, CH₂-N); 4.60 (m, 2H, CH₂-O); 5.65 (s, 1H, vinyl-CH); 6.10 (s, 1H, vinyl-CH; IR (cm⁻¹): 955 cm⁻¹ δ(-(CH₂)_n); 1019 δ(CH₂-CH₃); 1154 ν_s(C-O-C); 1319 ν_{as}(C-O-C); 1457 δ_s(CH₃); 1633 ν(C=C); 1712 ν(C=O); 3003 ν(C-H).

[2-(Methacryloyloxy) hexyl] dimethylethylammonium bromid

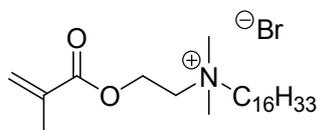


Ein Gemisch aus 2,2-Dimethylaminoethylmethacrylat (10.02 g, 63.74 mmol) und 1-Bromohexan (10.51 g, 63.67 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird ein weißer wachsartiger Rückstand erhalten. Dieser wird anschließend mit Aceton umkristallisiert und anschließend mit Diethylether gewaschen. Nach trocknen im Vakuum wird ein weißer Feststoff erhalten (16.94 g, 82.6%) Smp.: 84 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.35 (m, 6H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.55 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.70 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 747 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1153 $\nu_s(\text{C-O-C})$; 1307 $\nu_{as}(\text{C-O-C})$; 1461 $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1636 $\nu(\text{C=C})$; 1719 $\nu(\text{C=O})$; 2938 $\nu(\text{C-H})$.

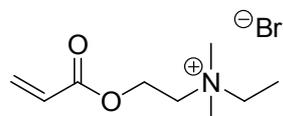
[2-(Methylacryloyloxy)octyl]dimethylethylammonium bromid



Ein Gemisch aus 2,2-Dimethylaminoethylmethacrylat (2.80g, 17.79 mmol) und 1-Bromooctan (3.66 g, 18.90 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der gelbliche Rückstand mit Diethylether gewaschen und ausgefällt. Der entstehende weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. (3.88 g, 62.3%) Smp.: 85 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.20–1.40 (m, 10H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.55 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.70 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 723 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1154 $\nu_s(\text{C-O-C})$; 1318 $\nu_{as}(\text{C-O-C})$; 1391 $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1463 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$; 1635 $\nu(\text{C=C})$; 1720 $\nu(\text{C=O})$; 2922 $\nu(\text{C-H})$.

[2-(Methylacryloyloxy)hexadecyl]dimethylethylammonium bromid

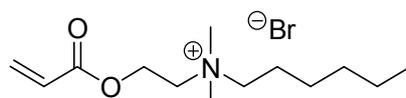
Ein Gemisch aus 2,2-Dimethylaminoethylmethylacrylat (3.72 g, 23.66 mmol) und 1-Bromohexadecan (7.30 g, 23.90 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der gelbliche Rückstand mit Diethylether gewaschen und ausgefällt. Der entstehende weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. (9.03 g, 82.5%) Smp.: 130 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.20–1.40 (m, 26H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.20 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.65 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH; IR (cm^{-1}): 723 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1166 ν_s (C–O–C); 1300 ν_{as} (C–O–C); 1463 δ_s (CH_3); 1636 ν (C=C); 1719 ν (C=O); 2916 ν (C–H).

[2-(Acryloyloxy)ethyl]dimethylethylammonium bromid

Ein Gemisch aus 2,2-Dimethylaminoethylacrylat (1.40 g, 9.84 mmol) und 1-Bromoethan (1.07 g, 9.85 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Das entstehende gelbe Gel wird aus Aceton kristallisiert und erneut mit Diethylether gewaschen, um einen orange-weißen Feststoff zu erhalten. Nach trocknen im Vakuum wird das gewünschte Produkt erhalten (1.66 g, 67.2%) Smp.: 73 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.45 (t, 3H, CH_3); 3.50 (s, 6H, N-CH_3); 3.85 (m, 2H, N-CH_2); 4.15 (m, 2H, N-CH_2);

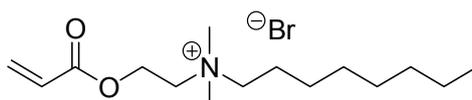
4.70 (m, 2H, O-CH₂); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (m, 1H; vinyl-CH), 6.45(m, 1H, vinyl-CH). IR (cm⁻¹): 965 δ -(CH₂)_n; 1049 δ (CH₂-CH₃); 1176 ν _s(C-O-C); 1262 ν _{as}(C-O-C); 1456 δ _{as}(CH₃); 1632 ν (C=C); 1725 ν (C=O); 2974 ν (C-H).

[2-(Acryloyloxy)hexyl]dimethylethylammonium bromid



Ein Gemisch aus 2,2-Dimethylaminoethylacrylat (14.08 g, 105.50 mmol) und 1-Bromohexan (17.70 g, 107.22 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der gelbliche Rückstand mit Diethylether gewaschen und ausgefällt. Der Entstandene weiße gelbe Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet (31.07 g, 95.9%). Smp.: 83 °C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH₃); 1.3(m, 6H, CH₂); 1.75 (m, 2H, CH₂); 3.50 (s, 6H, CH₃-N); 3.65 (m, 2H, CH₂-N); 4.15 (m, 2H, CH₂-N); 4.70 (m, 2H, CH₂-O); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, C=CH-CO); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm⁻¹): 734 cm⁻¹ δ -(CH₂)_n, n > 4); 1178 ν _s(C-O-C); 1293 ν _{as}(C-O-C); 1410 δ _s(CH₃); 1466 δ _{as}(CH₃); 1636 ν (C=C); 1727 ν (C=O); 2959 ν (C-H).

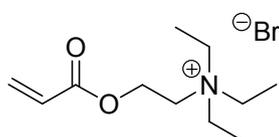
[2-(Acryloyloxy)octyl]dimethylethylammonium bromid



Ein Gemisch aus 2,2-Dimethylaminoethylacrylat (2.80 g, 19.69 mmol) und 1-Bromooctan (4.00 g, 20.69 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der

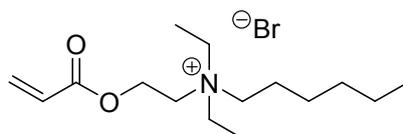
Rückstand mehrfach mit Diethylether gewaschen das erhaltene orangefarbene Öl wird im Vakuum getrocknet (4.54 g, 69.0%)¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH₃); 1.25–1.35 (m, 10H, CH₂); 1.75 (m, 2H, CH₂); 3.15 (s, 6H, CH₃-N); 3.35 (m, 2H, CH₂-N); 3.75 (m, 2H, CH₂-N); 4.55 (m, 2H, CH₂-O); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, C=CH-CO); 6.45 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm⁻¹): 749 cm⁻¹ δ(-(CH₂)_n, n > 4); 1186 ν_s(C-O-C); 1280 ν_{as}(C-O-C); 1444 δ_s(CH₃); 1467 δ_{as}(CH₃); 1644 ν(C=C); 1728 ν(C=O); 2927 ν(C-H).

[2-(Acryloyloxy)ethyl]diethylethylammonium bromid



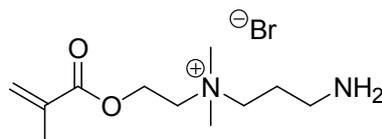
Ein Gemisch aus 2,2-Diethyl-aminoethyl acrylat (6.45 g, 37.67 mmol) und 1-Bromoethan (4.38 g, 40.19 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der Rückstand mehrfach mit Diethylether gewaschen das erhaltene orangefarbene Öl wird im Vakuum getrocknet (3.68 g, 34.9%)¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.35 (m, 9H, CH₃); 3.45 (m, 6H, CH₂-N); 3.70 (m, 2H, CH₂-N); 4.55 (m, 2H, CH₂-O); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, C=CH-CO); 6.45 (d, 1H, vinyl-CH).

[2-(Acryloyloxy)hexyl]diethylethylammonium bromid

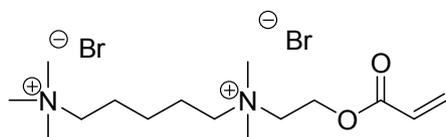


Ein Gemisch aus 2,2-diethyl-aminoethyl acrylate (10.00 g, 58.40 mmol) und 1-bromohexane (11.00 g, 66.63 mmol) wird in destilliertem Chloroform gelöst und unter Inert-Atmosphäre bei 50°C für 24h gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der Rückstand mehrfach mit Diethylether gewaschen und ausgefällt. Der Entstehende weiß-beige Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. (0.40g, 2.1%). Smp.: 83 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.30–1.40 (m, 14H, CH_2 , $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.70 (m, 2H, CH_2); 3.25 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, C=CH-CO); 6.45 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 804 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1070 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1188 ν_s (C-O-C); 1266 ν_{as} (C-O-C); 1409 δ_s (CH_3); 1456 δ_{as} (CH_3); 1624 ν (C=C); 1722 ν (C=O); 2959 ν (C-H).

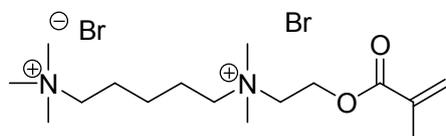
[2-(Methacryloyloxy)propylamin]dimethylethylammonium chlorid



Ein Gemisch aus Chloropropylamin Hydrochlorid (4.13 g, 31.79 mmol) und Dimethylaminoethyl methacrylat (4.85 g, 30.82 mmol) wird in trockenem Acetonitril gelöst und Inert-Atmosphäre für 48h bei 60°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Chloroform gelöst. Nicht lösliche Bestandteile werden mittels Filtration entfernt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Das erhaltene gelb-braune Gel wird im Vakuum getrocknet. (5.76 g, 74.5%) Smp.: 20 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.35 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 2.95 (s, 6H, N-CH_3); 3.20 (m, 2H, N-CH_2); 3.40 (m, 2H, N-CH_2); 3.75 (m, 2H, N-CH_2); 4.40 (m, 2H, O-CH_2); 5.65 (m, 1H, vinyl-CH); 6.10 (m, 1H; vinyl-CH).

6.2. Synthese Dikationischer ionischer Flüssigkeiten (Halogenstufe)*5-[(2-Acryloyloxyethyl)-dimethylammonium]-pentyltrimethylammonium bromid*

Ein Gemisch aus (5-Bromopentyl)-trimethylammonium bromid (1.44 g, 4.99 mmol) und Dimethylaminoethyl acrylat (0.74 ml, 4.86 mmol) wird in trockenem Acetonitril gelöst und unter Inert-Atmosphäre für 48h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Diethylether gewaschen und ausgefällt. Der entstehende gelb-weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet (1.6g, 76.3%) Smp.: 100 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm): 1.55 (t, 2H, CH_2); 1.95 (m, 4H, CH_2); 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.25 (s, 15H, CH_3), 3.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6.05 (d, 1H, vinyl-CH); 6.25 (dd, 1H, vinyl-CH); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 809 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1025 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1185 ν_s (C-O-C); 1267 ν_{as} (C-O-C); 1407 δ_s (CH_3); 1480 δ_{as} (CH_3); 1629 ν (C=C); 1723 ν (C=O); 2952 ν (C-H).

5-[(2-Methylacryloyloxyethyl)dimethylammonium]-pentyltrimethylammonium bromid

Ein Gemisch aus (5-Bromopentyl)-trimethylammonium bromid (1.19 g, 4.12 mmol) und Dimethylaminoethyl methacrylat (0.69 ml, 4.09 mmol) wird in trockenem Acetonitril gelöst und unter Inert-Atmosphäre für 48h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Diethylether gewaschen und ausgefällt. Der entstehende weiße Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet (1.75g, 95.9%) Smp.: 158

°C; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm): 1.55 (t, 2H, CH_2); 1.90 (m, 4H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.25 (s, 15H, CH_3), 3.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6.05 (d, 1H, vinyl-CH); 6.25 (dd, 1H, vinyl-CH); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 847 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1031 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1161 ν_s (C-O-C); 1296 ν_{as} (C-O-C); 1480 δ_{as} (CH_3); 1634 ν (C=C); 1718 ν (C=O); 2953 ν (C-H).

6.3. Anionenaustausch

Der Anionenaustausch wird an dieser Stelle gesammelt für alle einzelnen, im vorigen beschriebenen ersten Stufen der ionischen Flüssigkeiten beschrieben.

Monokationische ionische Flüssigkeiten:

$[\text{PF}_6]^-$:

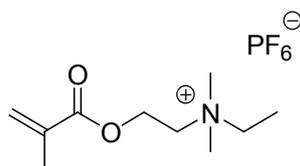
Das Ammoniumhalogensalz wird in Chloroform gelöst und mit einer stöchiometrischen Lösung aus Kaliumhexafluorophosphat in Aceton versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung für 24h bei 45°C gerührt, entstehender Niederschlag wird mittels Filtration entfernt. Danach wird die Reaktionslösung solange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase keine Spuren von Halogenen aufweist. Hierzu wird der Silbernitratstest als Nachweis verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das entsprechende Produkt über 24h im Vakuum getrocknet.

$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^- / [(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}]^-$:

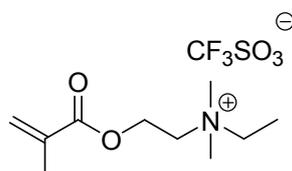
Das Ammoniumhalogensalz wird in Chloroform gelöst und mit einer stöchiometrischen Lösung aus Kaliumtriflat/ Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imid in Methanol versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung für 24h bei 45°C gerührt, entstehender Niederschlag wird mittels Filtration entfernt. Danach wird die Reaktionslösung solange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase keine Spuren von Halogenen aufweist. Hierzu wird der Silbernitratstest als Nachweis verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das entsprechende Produkt über 24h im Vakuum getrocknet.

*Dikationische ionische Flüssigkeiten***[PF₆]⁻/[CF₃SO₃]⁻/[(CF₃SO₃)₂N]⁻:**

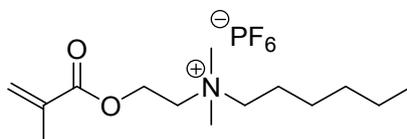
Das Ammoniumhalogensalz wird in Methanol gelöst und mit einer Lösung von Kaliumtriflat/ Lithium-bis(trifluoromethanesulphonyl)imid in Methanol respektive Aceton für Kaliumhexafluorophosphat versetzt. Die Reaktionslösung wird für 24h bei 45°C gerührt. Entstehender Niederschlag wird mittels Filtration entfernt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Acetonitril gelöst. Unlösliche Bestandteile werden ebenfalls via Filtration entfernt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit deionisiertem Wasser gewaschen bis die Waschlösung keine Spuren von Halogenen mehr aufweist. Zum Nachweis der Halogenionen wird der Silbernitratstest durchgeführt. Das erhaltene Produkt wird nun 24h im Vakuum getrocknet.

6.4. Spektrendaten ionischer Flüssigkeiten auf Ammoniumbasis*[2-(Methacryloyloxy) ethyl] dimethylethylammonium Hexafluorophosphat*

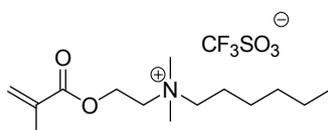
Smp.:40°C; ¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 1.40 (t, 3H, CH₃); 1.95 (s, 3H, CH₃); 3.20 (s, 6H, CH₃-N); 3.60 (m, 2H, CH₂-N); 3.85 (m, 2H, CH₂-N); 4.60 (m, 2H, CH₂-O); 5.65 (s, 1H, vinyl-CH); 6.10 (s, 1H, vinyl-CH); IR (cm⁻¹): 955 cm⁻¹ δ(-(CH₂)_n); 1019 δ(CH₂-CH₃); 1154 ν_s(C-O-C); 1319 ν_{as}(C-O-C); 1457 δ_s(CH₃); 1633 ν(C=C); 1712 ν(C=O); 3003 ν(C-H).

[2-(Methacryloyloxy) ethyl] dimethylethylammonium Triflat

Smp.: -49°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.40 (t, 3H, CH_3); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.20 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.85 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.65 (s, 1H, vinyl-CH); 6.10 (s, 1H, vinyl-CH; IR (cm^{-1}): 955 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$); 1019 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1154 ν_s (C-O-C); 1319 ν_{as} (C-O-C); 1457 δ_s (CH_3); 1633 ν (C=C); 1712 ν (C=O); 3003 ν (C-H).

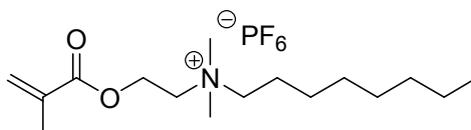
[2-(Methacryloyloxy) hexyl] dimethylethylammonium Hexafluorophosphat

Smp.: 44 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.35 (m, 6H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.55 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.70 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH; IR (cm^{-1}): 747 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1153 ν_s (C-O-C); 1307 ν_{as} (C-O-C); 1461 δ_s (CH_3); 1636 ν (C=C); 1719 ν (C=O); 2938 ν (C-H).

[2-(Methacryloyloxy) hexyl] dimethylethylammonium Triflat

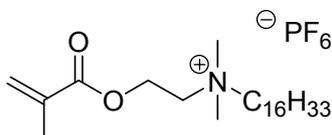
Smp.: 74 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.35 (m, 6H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.55 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.70 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH; IR (cm^{-1}): 747 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1153 $\nu_s(\text{C-O-C})$; 1307 $\nu_{as}(\text{C-O-C})$; 1461 $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1636 $\nu(\text{C=C})$; 1719 $\nu(\text{C=O})$; 2938 $\nu(\text{C-H})$.

[2-(Methylacryloyloxy)octyl]diethylammonium Hexafluorophosphat

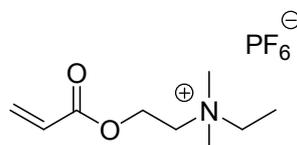


Smp.: -30 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.20–1.40 (m, 10H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.55 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.70 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH; IR (cm^{-1}): 723 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1154 $\nu_s(\text{C-O-C})$; 1318 $\nu_{as}(\text{C-O-C})$; 1391 $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1463 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$; 1635 $\nu(\text{C=C})$; 1720 $\nu(\text{C=O})$; 2922 $\nu(\text{C-H})$.

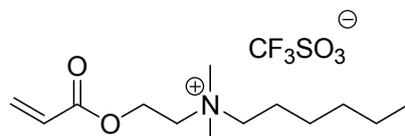
[2-(Methylacryloyloxy)hexadecyl]diethylammonium Hexafluorophosphat



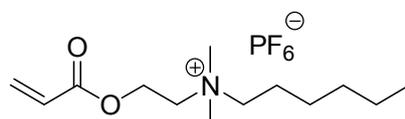
Smp.: 57 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.20–1.40 (m, 26H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.20 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.65 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH; IR (cm^{-1}): 723 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1166 $\nu_s(\text{C-O-C})$; 1300 $\nu_{as}(\text{C-O-C})$; 1463 $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1636 $\nu(\text{C=C})$; 1719 $\nu(\text{C=O})$; 2916 $\nu(\text{C-H})$.

[2-(Acryloyloxy)ethyl]dimethylethylammonium Hexafluorophosphat

Smp.: 70 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.45 (t, 3H, CH_3); 3.50 (s, 6H, N-CH_3); 3.85 (m, 2H, N-CH_2); 4.15 (m, 2H, N-CH_2); 4.70 (m, 2H, O-CH_2); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (m, 1H; vinyl-CH), 6.45(m, 1H, vinyl-CH). IR (cm^{-1}): 965 δ ($-(\text{CH}_2)_n$); 1049 δ (CH_2-CH_3); 1176 $\nu_s(\text{C-O-C})$; 1262 $\nu_{as}(\text{C-O-C})$; 1456 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$; 1632 $\nu(\text{C=C})$; 1725 $\nu(\text{C=O})$; 2974 $\nu(\text{C-H})$.

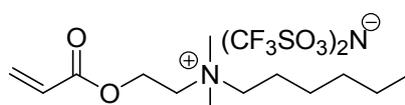
[2-(Acryloyloxy)hexyl]dimethylethylammonium Triflat

Smp.: 51 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.3(m, 6H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 3.50 (s, 6H, CH_3-N); 3.65 (m, 2H, CH_2-N); 4.15 (m, 2H, CH_2-N); 4.70 (m, 2H, CH_2-O); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, C=CH-CO); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 734 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1178 $\nu_s(\text{C-O-C})$; 1293 $\nu_{as}(\text{C-O-C})$; 1410 $\delta_s(\text{CH}_3)$; 1466 $\delta_{as}(\text{CH}_3)$; 1636 $\nu(\text{C=C})$; 1727 $\nu(\text{C=O})$; 2959 $\nu(\text{C-H})$.

[2-(Acryloyloxy)hexyl]dimethylethylammonium Hexafluorophosphat

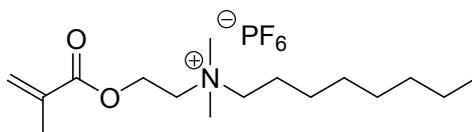
Smp.: $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.3(m, 6H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 3.50 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}\text{-CO}$); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 734 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); $1178\text{ v}_s(\text{C-O-C})$; $1293\text{ v}_{as}(\text{C-O-C})$; $1410\text{ }\delta_s(\text{CH}_3)$; $1466\text{ }\delta_{as}(\text{CH}_3)$; $1636\text{ v}(\text{C}=\text{C})$; $1727\text{ v}(\text{C}=\text{O})$; $2959\text{ v}(\text{C-H})$.

[2-(Acryloyloxy)hexyl]dimethylethylammonium Bis(trifluoromethanesulphonyl)imid

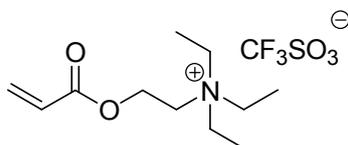


Smp.: $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.3(m, 6H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 3.50 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.15 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}\text{-CO}$); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 734 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); $1178\text{ v}_s(\text{C-O-C})$; $1293\text{ v}_{as}(\text{C-O-C})$; $1410\text{ }\delta_s(\text{CH}_3)$; $1466\text{ }\delta_{as}(\text{CH}_3)$; $1636\text{ v}(\text{C}=\text{C})$; $1727\text{ v}(\text{C}=\text{O})$; $2959\text{ v}(\text{C-H})$.

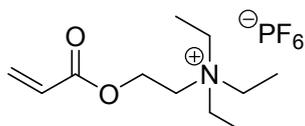
[2-(Acryloyloxy)octyl]dimethylethylammonium Hexafluorophosphat



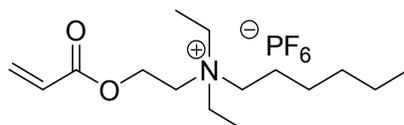
Smp.: $<-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.25–1.35 (m, 10H, CH_2); 1.75 (m, 2H, CH_2); 3.15 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 3.35 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}\text{-CO}$); 6.45 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 749 cm^{-1} δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); $1186\text{ v}_s(\text{C-O-C})$; $1280\text{ v}_{as}(\text{C-O-C})$; $1444\text{ }\delta_s(\text{CH}_3)$; $1467\text{ }\delta_{as}(\text{CH}_3)$; $1644\text{ v}(\text{C}=\text{C})$; $1728\text{ v}(\text{C}=\text{O})$; $2927\text{ v}(\text{C-H})$.

[2-(Acryloyloxy)ethyl]diethylethylammonium Triflat

Smp.: -56 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.35 (m, 9H, CH_3); 3.45 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}\text{-CO}$); 6.45 (d, 1H, vinyl-CH).

[2-(Acryloyloxy)ethyl]diethylethylammonium Hexafluorophosphat

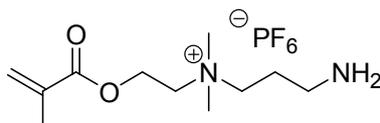
Smp.: -33 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.35 (m, 9H, CH_3); 3.45 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}\text{-CO}$); 6.45 (d, 1H, vinyl-CH).

[2-(Acryloyloxy)hexyl]diethylethylammonium Hexafluorophosphat

Smp.: -45°C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 0.95 (t, 3H, CH_3); 1.30–1.40 (m, 14H, CH_2 , $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$); 1.70 (m, 2H, CH_2); 3.25 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.45 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.60 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.95 (d, 1H, vinyl-CH); 6.15 (dd, 1H, $\text{C}=\text{CH}\text{-CO}$); 6.45 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 804 δ (-

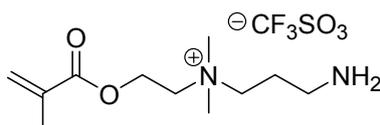
$(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1070 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1188 ν_s (C-O-C); 1266 ν_{as} (C-O-C); 1409 δ_s (CH_3); 1456 δ_{as} (CH_3); 1624 ν (C=C); 1722 ν (C=O); 2959 ν (C-H).

[2-(Methacryloyloxy)propylamin]dimethylethylammonium Hexafluorophosphat



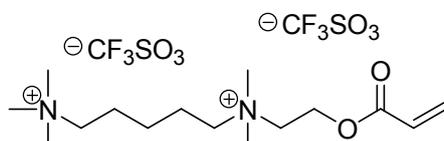
Smp.: $-36\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.35 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 2.95 (s, 6H, N-CH_3); 3.20 (m, 2H, N-CH_2); 3.40 (m, 2H, N-CH_2); 3.75 (m, 2H, N-CH_2); 4.40 (m, 2H, O-CH_2); 5.65 (m, 1H, vinyl-CH); 6.10 (m, 1H; vinyl-CH).

[2-(Methacryloyloxy)propylamin]dimethylethylammonium Triflat



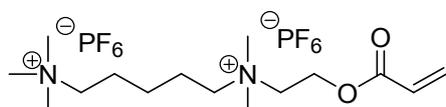
Smp.: $-34\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 1.35 (m, 2H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 2.95 (s, 6H, N-CH_3); 3.20 (m, 2H, N-CH_2); 3.40 (m, 2H, N-CH_2); 3.75 (m, 2H, N-CH_2); 4.40 (m, 2H, O-CH_2); 5.65 (m, 1H, vinyl-CH); 6.10 (m, 1H; vinyl-CH).

5-[(2-Acryloyloxyethyl)-dimethylammonium]-pentyltrimethylammonium Triflat



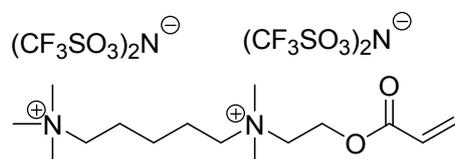
Smp.: -43°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm): 1.55 (t, 2H, CH_2); 1.95 (m, 4H, CH_2); 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.25 (s, 15H, CH_3), 3.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6.05 (d, 1H, vinyl-CH); 6.25 (dd, 1H, vinyl-CH); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 809 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1025 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1185 ν_s (C-O-C); 1267 ν_{as} (C-O-C); 1407 δ_s (CH_3); 1480 δ_{as} (CH_3); 1629 ν (C=C); 1723 ν (C=O); 2952 ν (C-H).

5-[(2-Acryloyloxyethyl)-dimethylammonium]-pentyltrimethylammonium Hexafluorophosphat



Smp.: $<-100^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm): 1.55 (t, 2H, CH_2); 1.95 (m, 4H, CH_2); 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.25 (s, 15H, CH_3), 3.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6.05 (d, 1H, vinyl-CH); 6.25 (dd, 1H, vinyl-CH); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 809 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1025 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1185 ν_s (C-O-C); 1267 ν_{as} (C-O-C); 1407 δ_s (CH_3); 1480 δ_{as} (CH_3); 1629 ν (C=C); 1723 ν (C=O); 2952 ν (C-H).

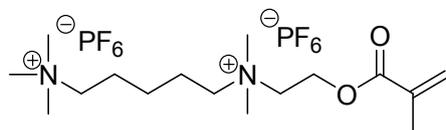
5-[(2-Acryloyloxyethyl)-dimethylammonium]-pentyltrimethylammonium-bis(trifluoromethanesulphonyl)imid



Smp.: -49°C ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm): 1.55 (t, 2H, CH_2); 1.95 (m, 4H, CH_2); 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.25 (s, 15H, CH_3), 3.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6.05 (d, 1H, vinyl-CH); 6.25 (dd, 1H, vinyl-CH); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); IR (cm^{-1}): 809 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1025 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1185 ν_s (C-O-C); 1267 ν_{as} (C-O-C); 1407 δ_s (CH_3); 1480 δ_{as} (CH_3); 1629 ν (C=C); 1723 ν (C=O); 2952 ν (C-H).

5-[(2-Methylacryloyloxyethyl)dimethylammonium]-pentyltrimethylammonium

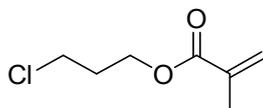
Hexafluorophosphat



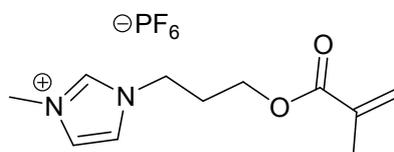
Smp.: $-100\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ (ppm): 1.55 (t, 2H, CH_2); 1.90 (m, 4H, CH_2); 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.15 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.25 (s, 15H, CH_3), 3.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4.65 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 6.05 (d, 1H, vinyl-CH); 6.25 (dd, 1H, vinyl-CH); 6.50 (d, 1H, vinyl-CH); **IR** (cm^{-1}): 847 δ ($-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$); 1031 δ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1161 ν_s (C-O-C); 1296 ν_{as} (C-O-C); 1480 δ_{as} (CH_3); 1634 ν (C=C); 1718 ν (C=O); 2953 ν (C-H).

6.5. Ionische Flüssigkeiten auf Imidazolbasis

3-Chloropropyl methacrylat



3-Chloropropanol (2.04g, 21.60mmol) wird in dest. Chloroform gelöst und mit Triethylamin (3ml) versetzt. Unter Schutzgas wird langsam Methylacryloylchlorid (2.50ml, 25.80mmol) hinzugegeben. Es wird für 48h bei RT unter Schutzgas gerührt. Anschließend wird mit Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein gelbes Öl erhalten (2.12g, 60%) $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 1.95 (s, 3H, CH_3); 2.15 (m, 2H, CH_2); 3.65 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 4.30 (t, 2H, CH_2O); 5.60 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH).

1-(3-(Methacryloyloxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium Hexafluorophosphat

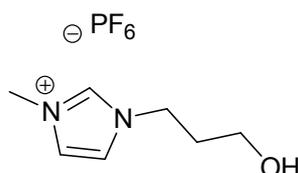
Ein Gemisch aus 3-Chloropropyl-methacrylat (0.52g, 3.19mmol) und 1-Methylimidazol (0.25ml, 3.07mmol) wird in dest. Chloroform gelöst und für 24h unter Inert-Atmosphäre bei 65°C gerührt. Anschließend wird zur Reaktionslösung eine Lösung von Kaliumhexafluorophosphat (0.58g, 3.15mmol) in Aceton hinzugegeben. Es wird für bei RT für 24h gerührt. Entstehender Niederschlag wird abfiltriert. Die Reaktionslösung wird mittels Spritzenfilter (0.2µm) nochmals gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein gelbliches Öl erhalten. (0.68g, 58%). $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 1.95 (s, 3H, CH_3); 2.15 (m, 2H, CH_2); 3.65 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 3.70 (s, 3H, N-CH_3), 4.30 (t, 2H, CH_2O); 5.60 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH); 6.90 (m, 1H, Ar-H); 7.05 (m, 1H, Ar-H); 7.45 (m, 1H, Ar-H).

1-(3-Aminopropyl)-3-methyl-1H-Imidazol-3-ium Triflat

Ein Gemisch aus 3-Chloro-1-Propylamin (787mg, 6.05mmol) und 1-Methylimidazol (0.5ml, 6.30mmol) wird in Acetonitril gelöst und für 48h bei 80°C unter Inert-Atmosphäre gerührt. Nach Ende der Reaktion wird diese auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wird eine Lösung von Ammoniumtriflat (797mg, 4.77mmol) in 25ml Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 24h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen. Entstehender Niederschlag wird mittels Filt-

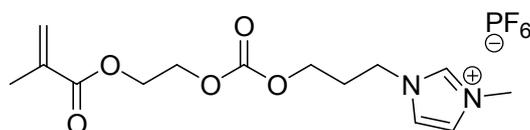
ration entfernt. Es wird ein gelbliches Öl erhalten (590mg, 42.7%). $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 3.35 (s, 4H, CH_2); 3.76 (s, 3H, N-CH_3); 4.90 (br, 2H, NH_2); 6.95 (m, 1H, Ar-H), 7.15 (m, 1H, Ar-H); 7.65 (m, 1H, Ar-H)

1-(3-Hydroxypropyl)-3-ethyl-1H-imidazol-3-ium Hexafluorophosphat



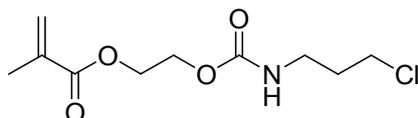
3-Chloropropanol (4.24g, 44.85mmol) werden in Toluol gelöst und mit 1-Methylimidazol (3.11g, 37.82mmol) versetzt. Es wird für 24h unter inerter Atmosphäre auf 70°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Acetonitril aufgenommen und es wird ein Äquivalent KPF_6 hinzugegeben. Es wird unter inerter Atmosphäre für 24h bei RT gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat wird über Celite gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das entstehende Öl mit durch einen Spritzenfilter ($0.2\mu\text{m}$) nochmals gereinigt. Das Filtrat wird für 4h bei 60°C im Vakuum getrocknet. Es entsteht ein gelbliches Öl. (2.48g, 23%). $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.05 (p, 2H, CH_2) 3.65 (s, 4H, CH_2), 3.75 (s, 3H, N-CH_3), 4.4 (br, 1H, OH); 6.90 (m, 1H, Ar-H); 7.05 (m, 1H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H)

1-Methyl 3-(3-[2-(2-methylacryloyloxy)ethoxycarbonyloxy]-propyl)-3H-imidazol-1-ium Hexafluorophosphat



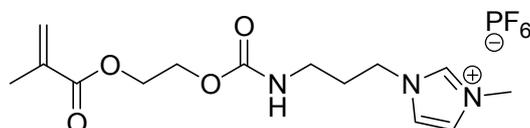
1-(3-Hydroxypropyl)-3-ethyl-1H-imidazol-3-ium Hexafluorophosphat (2.17g, 7.58mmol) und 2-(methacryloyloxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxylat (1.04g, 4.64mmol) werden in dest. Chloroform gelöst und mit Triethylamin (1ml) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 48h unter Argon bei 50°C gerührt. Anschließend wird mit Eiswasser (3x30ml), 2N HCl (1x30ml), Eiswasser (2x30ml), ges. NaHCO₃-Lsg (1x30ml) und Eiswasser (2x30ml) extrahiert. Die organische Phase wird über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein gelbliches Öl erhalten (400mg, 12%). ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.95 (s, 3H, CH₃); 2.10 (m, 2H, CH₂); 3.65 (m, 2H, CH₂); 4.20 (m, 2H, CH₂); 4.35 (m, 2H, CH₂); 4.40 (m, 4H, OCH₂CH₂O); 5.60 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH);

2-(3-Chloropropylcarbamoyloxy)ethyl methacrylat



Ein Gemisch aus Chloropropylamin (4.9g, 37.36mmol) und 2-(Methacryloyloxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxylat (2.04g, 9.10mmol) wird in DMSO gelöst. Bei RT wird unter Rühren langsam Triethylamin (2ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 48h bei 45°C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat wird mit Diethylether (4x50ml) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein gelbliches Öl erhalten. (970g, 43%) ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 1.95 (s,3H, CH₃); 2.05 (m, 2H, CH₂); 3.35 (m, 2H, CH₂-N); 3.65 (m, 2H, CH₂-Cl), 4.35 (s, 4H, CH₂-O); 5.00 (b, 1H, NH); 5.6, 6.2 (s, 1H jeweils, vinyl-CH)

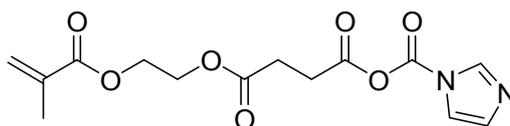
1-(3-((2-(Metacryloyloxy)ethoxy)carbonylamino)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium
Hexafluorophosphat



2-(3-Chloropropylcarbamoyloxy)ethyl methylacrylat (750mg, 3.01mmol) werden in Chloroform gelöst und mit 1-Methylimidazol (259mg, 3.15mmol) versetzt. Es wird unter Inert-Atmosphäre für 24h bei 70°C gerührt. Anschließend wird Kaliumhexafluorophosphat (560mg, 3.04mmol) in Methanol hinzugegeben. Es wird für 24h bei RT gerührt. Entstehender Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung eingengt. Anschließend wird die Lösung mehrfach mittels Spritzenfiltration (2µm) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das erhaltene Öl im Vakuum bei 56°C getrocknet. Es wird ein gelbliches Öl erhalten (890mg, 66.9%). ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.95 (s, 3H, CH₃); 2.60 (s, 2H, CH₂); 3.35 (m, 2H, CH₂); 3.65 (m, 2H, CH₂); 3.75 (m, 3H, N-CH₃); 4.35 (m, 4H, COCH₂CH₂CO); 4.95 (br, 1H, NH); 5.60 (s, 1H, vinyl-CH); 6.15 (s, 1H, vinyl-CH); 6.90 (m, 1H, Ar-H); 7.10 (m, 1H, Ar-H); 7.45 (m, 1H, Ar-H)

6.6. Matrixsynthesen

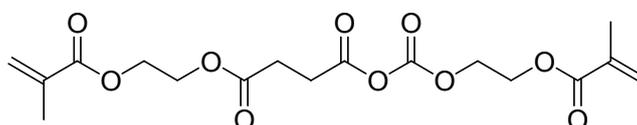
2-[(1-Imidazolyl)-(carbonyloxy-succinyloxy)]ethyl-methylacrylat



Zu einer Lösung von Carbodiimid (25.14g, 155.19mmol) in Chloroform wird Mono-2-(methylacryloyloxy)ethyl succinat (10ml, 51.7mmol) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird diese mit Eiswasser extrahiert, bis die

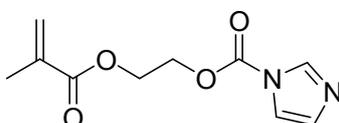
wässrige Phase einen neutralen pH-Wert aufweist. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird nochmals mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein gelbliches Öl erhalten. (11.4g, 68%). $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 1.95 (s, 3H, CH_3); 2.85 (dd, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 3.25 (dd, 2H, CH_2COO); 4.4 (m, 4H, CH_2O); 5.6 (s, 1H, vinyl CH) 6.2 (s, 1H, vinyl CH); 7.1 (s, 1H, Ar-CH); 7.45 (s, 1H, Ar-CH); 8.2 (s, 1H, Ar-CH).

[[4-[2-(2-Methyl-acryloyloxy)-ethoxycarbonyloxy-4-oxo-butylsäure 2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethylester]



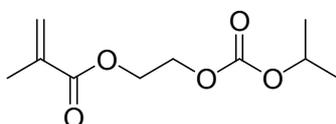
2-[(1-Imidazolyl)-(carbonyloxy-succinyloxy)]ethyl-methylacrylat (3.91g, 12.07mmol) wird in dest. Chloroform gelöst und es wird eine Lösung von Hydroxyethylmethylacrylat (1.60g, 12.30mmol) in Chloroform hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird mit Triethylamin versetzt und für 24h bei 50°C unter inerter Atmosphäre gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl_3/EE ; 6:1) gereinigt. Es wird ein leicht gelbliches, klares Öl erhalten (4.18g, 89.6%). $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 1.95 (s, 6H, CH_3); 2.75 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$); 4.35 (m, 8H, CH_2O); 5.6 (s, 2H, vinyl CH) 6.2 (s, 2H, vinyl CH); **IR**(cm^{-1}) : 652 δ ($\text{CH}_3=\text{CH}_2$), 817 δ (C-O-C), 945 ν (C-O), 1046 ν (C-O); 1142 ν_s (C-O-C); 1298 ν_{as} (C-O-C); 1442 δ_s (CH_3); 1635 ν (C=C); 1723 ν (C=O); 2961 ν (C-H)

2-(Methacryloyloxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxylat



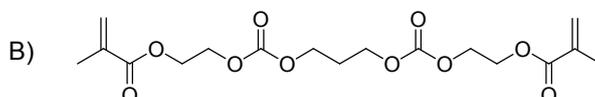
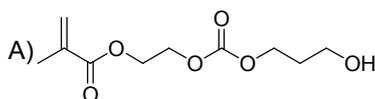
Ein Gemisch aus 2-Hydroxyethylmethacrylat (14.06g, 108.04mmol) und N,N'-Carbonyldiimidazol (50.01g, 303.09mmol) wird in dest. Chloroform gelöst. Die Reaktionslösung wird bei RT für 23 Minuten gerührt. Anschließend wird mit Eiswasser bis zur neutralen Reaktion der Waschlösung extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird eine gelbliche, viskose Flüssigkeit erhalten (19.88g, 83%) $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 1.9 (s, 3H, CH_3); 4.5 (t, 2H, CH_2O); 4.7 (t, 2H, CH_2O); 5.6, 6.2 (s, 1H jeweils, vinyl CH); 7.1 (s, 1H, Ar-CH); 7.4 (s, 1H, Ar-CH); 8.2 (s, 1H, Ar-CH)

2-(isopropoxycarbonyloxy)ethyl methacrylat



Ein Gemisch aus 2-(Methacryloyloxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxylat (2.02g, 9.01mmol) und trockenem 2-Propanol (2.11g, 35.1mmol) wird in dest. Chloroform gelöst und mit Triethylamin (2.5ml) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 48h bei 45°C gerührt. Anschließend wird diese mit 50ml Chloroform verdünnt und mit Eiswasser (3x20ml), 2N HCl (2x20ml), Eiswasser (2x20ml) NaHCO_3 -Lsg (1x25ml) und nochmals mit Eiswasser (2x20ml) extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird ein farbloses Öl erhalten (1.58g, 81%) $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 1.3 (s, 6H, CH_3); 1.9 (s, 3H, CH_3); 4.2 (q, 1H, CH); 4.4 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 5.6, 6.2 (s, 1H jeweils, vinyl CH)

A) *2-((3-Hydroxypropoxy)caronyloxy)ethyl methacrylat*



Ein Gemisch aus 2-(Methacryloyloxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxylat (1.50g, 6.69mmol) und 1,3-Propanol (0.50g, 6.58mmol) wird in dest. Chloroform gelöst und mit Triethylamin (1ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 20h bei 45°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 50ml Chloroform verdünnt und mit Eiswasser (3x25ml), 2N HCl (2x30ml), Eiswasser (2x25ml) NaHCO₃-Lsg (1x30ml) und nochmals mit Eiswasser (2x25ml) extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch getrennt. (Kieselgel DCM/EE 10:1)

Es wird eine gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten [A)400mg, 26% B) 470mg, 18%]

A) ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 1.95 (m, 5H, CH₃, CH₂); 3.75 (t, 2H, CH₂OH); 4.30 (m, 2H, CH₂O); 4.40 (t, 4H, CH₂-O); 5.6, 6.2 (s, 1H jeweils, vinyl-CH)

B) ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 1.75 (s, 2H, CH₂); 1.9 (s, 6H, CH₃); 4.3 (t, 4H, CH₂); 4.4 (m, 8H, CH₂-O); 5.6, 6.15 (s, 1H jeweils, vinyl-CH)

7. Literatur

1. S.Zhang, S., *J.Power Sources* 2007. **164**: p. 351.
2. Baril, D., C. Michot, and M.B. Armand, *Solid state Ionics*, 1997. **94**: p. 35.
3. Arora, P., Zhang, Z. , *Battery Separators*. Chem. Rev., 2004. **104**: p. 4419-4462.
4. Winter, M. and J.O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit*, 1999. **33**: p. 252.
5. Linden, D., ed. *Handbook of Batteries*. 1995, Mc Graw-Hill: New York.
6. M. Wakihara, M. Nakayama, and Y. Kato, *Lithium Ion Rechargeable Batteries Materials, Technology and New Applications* 2009, Weinheim: Wiley-VCH.
7. Matsuki, K. and K.Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries Materials, Technology and New Applications* 2009, Weinheim: Wiley -VCH.
8. Riedel, E. and C. Janiak, *Anorganische Chemie*. Vol. 5. Auflage. 2002, Berlin: de Gruyter
9. Hoffmann, D.K. and K.M. Abraham. *Proceedings of the 5th International Seminar on Lithium Battery Technology and Applications*. 1991. Deerfield Beach.
10. Sachan, S., C.A. Ray, and S.A. Perusich, *Lithium ion transport through nonaqueous perfluoronomeric membranes*. *Polymer Engineering & Science*, 2002. **42**(7): p. 1469-1480.
11. F. Cheng, J.L., Z.Tao; J.Chen, *Functional Materials for Rechargeable Batteries*. *Adv. Mater.*, 2011. **23**: p. 1695-1715.
12. J.-A. Choi, S.H.K., D.-W. Kim, *Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators*. *J. Power Sources*, 2010. **195** p. 6192-6196.
13. T. Ohta, S.T., E. Tsuchida and Y.P.W. H. Feng, *A Lithium Secondary Battery Using a Thin Film of Polymer Electrolyte as a Separator*. *Polym. Adv. Technol.*, 1992. **3**: p. 433-436.
14. H.-S. Jeong, D.-W.K., Y. Jeong, S.-Y. Lee, *Effect of phase inversion on microporous structure development of Al₂O₃/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based ceramic composite separators for lithium-ion batteries* *J. Power Sources*, 2010. **195** p. 6116-6121.
15. I. W. Seong, W.Y.Y., *Electrochemical behavior of a silicon monoxide and Li-powder double layer anode cell*. *J. Power Sources* 2010. **195**: p. 6143-6147.
16. Penth, B., *Herstellung eines Keramik-Edelstahlgewebe-Verbundes*, in DE19741498A11991.
17. J. Barthel, et al., *Chemistry of Nonaqueous Solutions - Current Progress*. ed1994, New York, Weinheim, Cambridge: Wiley-VCH.
18. Endres, F. and T. Welton, *Inorganic Synthesis*, in *Ionic Liquids in Synthesis* 2003, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 289-318.
19. J.-H. Shin, W.A.H., S. Scaccia, P. P. Proisini, S. Passerini, *J. Power Sources* 2006. **156**: p. 560-566.
20. S. Subianto, M.K.M., N. R Choudhury, N. K. Dutta, R. Knott, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009. **1**(6).
21. Sato, T., et al., *Novel Solid-State Polymer Electrolyte of Colloidal Crystal Decorated with Ionic-Liquid Brush*. *Adv. Mater.*, 2011. **23**: p. 4868-4872.
22. Ohno, H., *Molten salt Type polymer electrolytes*. *Electrochim. Acta*, 2001. **46**: p. 1407-1411.
23. Chusid, O., et al., *Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium battery electrolyte systems*. *Journal of Power Sources*, 1993. **43**(1-3): p. 47-64.
24. Dahn, J.R., et al., *Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon*. *Electrochimica Acta*, 1993. **38**(9): p. 1179-1191.
25. Simon, B., J.P. Boeue, and M. Broussely, *Electrochemical study of the passivating layer on lithium intercalated carbon electrodes in nonaqueous solvents*. *Journal of Power Sources*, 1993. **43**(1-3): p. 65-74.
26. Lanz, M. and P. Novák, *DEMS study of gas evolution at thick graphite electrodes for lithium-ion batteries: the effect of γ -butyrolactone*. *Journal of Power Sources*, 2001. **102**(1-2): p. 277-282.

27. Aurbach, D., et al., *The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **339**(1–2): p. 451-471.
28. Wynn, D.A., M.M. Roth, and B.D. Pollard, *The solubility of alkali-metal fluorides in non-aqueous solvents with and without crown ethers, as determined by flame emission spectrometry*. Talanta, 1984. **31**(11): p. 1036-1040.
29. Moosbauer, D., et al., *Effect of Ionic Liquids as Additives on Lithium Electrolytes: Conductivity, Electrochemical Stability, and Aluminum Corrosion†*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. **55**(5): p. 1794-1798.
30. J. Barthel and H.J. Gores, *Liquid Nonaqueous Electrolytes Handbook of Battery Materials* 1999, Weinheim, Berlin, New York: Wiley-VCH.
31. Eberwein, M., *Die Synthese und elektrochemische Charakterisierung von neuen stabilen Lithiumsalzen mit organischen Anionen und Untersuchungen an Polymer-Gelelektrolyten*, 2003, Regensburg.
32. *Annual Report*; 2004, Fraunhofer ISIT Sollith Batteries GmbH: Itzehoe, Germany; and Bullith Batteries AG: München, Germany. p. 69.
33. Wang, R.H., et al., *Syntheses and characterization of unsymmetric dicationic salts incorporating imidazolium and triazolium functionalities*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(16): p. 6396-6403.
34. X.-G. Sun, J.H., J.B. Kerr, *Comb-shaped single ion conductors based on polyacrylate ethers and lithium alkyl sulfonate*. Electrochim. Acta, 2005 **50**: p. 1139-1147
35. Armand, M., *THE HISTORY OF POLYMER ELECTROLYTES*. Solid State Ionics, 1994. **69**(3-4): p. 309-319.
36. Lenest, J.F., H. Cheradame, and A. Gandini, *A MECHANISM OF IONIC-CONDUCTION IN CROSS-LINKED POLYETHERS*. Solid State Ionics, 1988. **28**: p. 1032-1037.
37. Papke, B.L., et al., *ION-PAIRING IN POLYETHER SOLID ELECTROLYTES AND ITS INFLUENCE ON ION-TRANSPORT*. Solid State Ionics, 1981. **5**(OCT): p. 685-688.
38. Reiche, A., et al., *Gel electrolytes with plasticizers of different polarity*. Solid State Ionics, 1996. **85**(1-4): p. 121-127.
39. Shriver, D.F., et al., *STRUCTURE AND ION-TRANSPORT IN POLYMER-SALT COMPLEXES*. Solid State Ionics, 1981. **5**(OCT): p. 83-88.
40. Z. Tang, L.Q., G. Gao Solid State Ionics 2009. **180**: p. 226-230.
41. Nagaoka, K., et al., *HIGH IONIC-CONDUCTIVITY IN POLY(DIMETHYL SILOXANE-CO-ETHYLENE OXIDE) DISSOLVING LITHIUM PERCHLORATE*. Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters, 1984. **22**(12): p. 659-663.
42. Clancy S., S.D.F., Ochrymowycz L. A., Macromolecules, 1986. **19**(3): p. 606-611.
43. S. Fang, P.Z., Y. Jiang, Polym. Bull., 1988. **19**: p. 81-87.
44. Gray, F.M., *Solid Polymer Electrolytes. Fundamentals and Technological applications* 1991: VCH. 245 pp.
45. C. Tiyapiboonchaiya, D.R.M., J. Sun, M. Forsyth, Macromol. Chem. Phys. , 2002. **203**: p. 1906-1911.
46. Cha, E.H., et al., *Ionic conductance of PDMAEMA/PEO polymeric electrolyte containing lithium salt mixed with plasticizer*. Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 269-273.
47. S. Livshin, M.S.S., *Crystallinity in Cross-Linked Porous Polymers from High Internal Phase Emulsions*. Macromolecules, 2007. **40**: p. 6349-6354.
48. B. Rupp , M.S., A. Balducci, M. Winter, W. Kern Eur. Polym. J., 2008. **44** p. 2986-2990.
49. J. Rymarczyk , M.C., G. B. Appetecchi , D. Zane, F. Alessandrini , S. Passerini, Eur. Polym. J., 2008. **44**: p. 2153-2161.
50. I. Stepniak, E.A., Electrochim. Acta 2009. **54**: p. 5660-5665.
51. G. A. Snook, A.S.B., J. Mater. Chem., 2009. **19**: p. 4248-4254.
52. J. E. Bara, R.D.N., D. L. Gin, Ind. Eng. Chem. Res. , 2009. **48**: p. 4607-4610.

53. Wakihara, M., M. Nakayama, and Y. Kato, *Characterization of Solid Polymer Electrolytes and Fabrication of all Solid-State Lithium Polymer Secondary Batteries*, in *Lithium Ion Rechargeable Batteries* 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 213-255.
54. Z. Zhang, J.D., R. West, K.Aminea, *Oligo(ethylene glycol)-functionalized disiloxanes as electrolytes for lithium-ion batteries*. *J. Power Sources* 2010. **195**: p. 6062-6068.
55. Nagasubramanian, G. and C. Orendorff, *Hydrofluoroether electrolytes for lithium-ion batteries: Reduced gas decomposition and nonflammable*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(20): p. 8604-8609.
56. Peled, E., et al., *The SEI Model - Application to Lithium-Polymer Electrolyte Batteries*. *Electrochim. Acta*, 1995. **40**(13): p. 2197-2204.
57. Wright, P.V., *DILUTE-SOLUTION VISCOSITIES OF ALKYLAMMONIUM POLYACRYLATES*. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 1975. **176**(3): p. 801-802.
58. Fenton, D.E., J.M. Parker, and P.V. Wright, *COMPLEXES OF ALKALI-METAL IONS WITH POLY(ETHYLENE OXIDE)*. *Polymer*, 1973. **14**(11): p. 589-589.
59. Wright, P.V., *Polymer electrolytes - the early days*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(10-11): p. 1137-1143.
60. Armand, M.B., J.M. Chabagno, and M.J. Duclot. *Polyethers as solid electrolytes*. 1979. Elsevier N Holland.
61. J.-M. Tarascon, M.A., *NATURE* 2001. **414** p. 359-367.
62. Gale, R.J. and R.A. Osteryoung, *POTENTIOMETRIC INVESTIGATION OF DIALUMINUM HEPTACHLORIDE FORMATION IN ALUMINUM CHLORIDE 1-BUTYLPYRIDINIUM CHLORIDE MIXTURES*. *Inorganic Chemistry*, 1979. **18**(6): p. 1603-1605.
63. D. W. Xia, D.S., J. Smid, *Solid State Ionics* 1984. **14**: p. 221-224.
64. D.Zhou, G.M.S., M. Forsyth, J. Sun, *Electrochim. Acta* 2003. **48**: p. 2355-2359.
65. Shaplov, A.S., et al., *Ionic IPNs as Novel Candidates for Highly Conductive Solid Polymer Electrolytes*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2009. **47**(17): p. 4245-4266.
66. S. Takeoka, H.O., E. Tsuchida, *Recent Advancement of Ion-conductive Polymers*. *Polym. Adv. Technol.*, 1992. **4**: p. 53-73.
67. Lightfoot, P., M.A. Mehta, and P.G. Bruce, *CRYSTAL-STRUCTURE OF THE POLYMER ELECTROLYTE POLY(ETHYLENE OXIDE)₃LiClF₃SO₃*. *Science*, 1993. **262**(5135): p. 883-885.
68. Bruce, P.G. and C.A. Vincent, *POLYMER ELECTROLYTES*. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1993. **89**(17): p. 3187-3203.
69. Peled, E., *Lithium Batteries* 1982, New York: Academic Press.
70. Meyer, W.H., *Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*. *Adv. Mater.*, 1998. **10**(6): p. 439-448.
71. Gray, F. and M. Armand, *Polymer Electrolytes*, in *Handbook of Battery Materials* 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 627-656.
72. Lee, S.Y., W.H. Meyer, and G. Wegner, *Phase behavior of gel-type polymer electrolytes and its influence on electrochemical properties*. *Chemphyschem*, 2005. **6**(1): p. 49-53.
73. Reiche, A., et al., *ION-TRANSPORT IN GEL ELECTROLYTES*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**(13-14): p. 2153-2157.
74. Jayathilaka, P., et al., *Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI*. *Solid State Ionics*, 2003. **156**(1-2): p. 179-195.
75. A. Susan, T.K., A. Noda, M. Watanabe, *J. AM. CHEM. SOC.*, 2005. **127**: p. 4976-4983.
76. H. Bircana, V.S., J. Padillab, M. Invernalea, T.F. Oterob, G.A. Sotzinga, *Journal of Physics: Conference Series* 2008. **127** p. 1-7.
77. C. Li, L.X., M. Zhai a, G. Wei, *Swelling behavior of amphiphilic gels based on hydrophobically modified dimethylaminoethyl methacrylate*. *Polymer* 2009. **50**: p. 4888-4894.
78. Lauter, U., W.H. Meyer, and G. Wegner, *Molecular composites from rigid-rod poly(p-phenylene)s with oligo(oxyethylene) side chains as novel polymer electrolytes*. *Macromolecules*, 1997. **30**(7): p. 2092-2101.

79. Wu, F., et al., *Novel Solid-State Li/LiFePO₄ Battery Configuration with a Ternary Nanocomposite Electrolyte for Practical Applications*. *Adv. Mater.*, 2011. **23**: p. 5081-5085.
80. Li, J. and I.M. Khan, *Highly conductive solid polymer electrolytes prepared by blending high molecular weight poly(ethylene oxide), poly(2-or 4-vinylpyridine), and lithium perchlorate* *Macromolecules*, 1993. **26**: p. 4544-4550.
81. Mullerplathe, F. and W.F. Vangunsteren, *COMPUTER-SIMULATION OF A POLYMER ELECTROLYTE - LITHIUM IODIDE IN AMORPHOUS POLY(ETHYLENE OXIDE)*. *Journal of Chemical Physics*, 1995. **103**(11): p. 4745-4756.
82. M.M. Doeff, L.E., S.E. Sloop, J. Kerr, L.C. De Jonghe, *Transport properties of binary salt polymer electrolytes* *J. Power Sources* 2000. **89**: p. 227-231.
83. J. B. Kerr, S.E.S., G. Liu, Y. B.Han, S. Wang, *From molecular models to system analysis for lithium battery electrolytes* *J. Power Sources*, 2002. **110**: p. 389-400.
84. N. Kobayashi, M.U., E. Tsuchida *Solid State Ionics* 17 (1985) 307-311, 1985. **17**: p. 307-311.
85. A. Carbone, I.G., A. Ohira, L. Wu, E. Passalacqua, *Influence of post-casting treatments on sulphonated polyetheretherketonecomposite membranes* *J. Power Sources* 2010. **195**: p. 6037-6042.
86. J.-I. Lee, D.W.K., C. Lee, Y. Kang, *Enhanced ionic conductivity of intrinsic solid polymer electrolytes using multi-armed oligo(ethylene oxide) plasticizers* *J. Power Sources* 2010. **195** p. 6138-6142.
87. Wright, P.V., *Developments in polymer electrolytes for lithium batteries*. *Mrs Bulletin*, 2002. **27**(8): p. 597-602.
88. Walden, P., *Ueber die Molekülgrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze*. *Bull. Acad. Impér. Sci. St. Pétersbourg*, 1914. **8**: p. 405-422.
89. Huddleston, J.G., et al., *Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction*. *Chemical Communications*, 1998(16): p. 1765-1766.
90. J.Fraga-Dubreuil, M.-H.F., J. P. Bazureau, *Ecofriendly Fast Synthesis of Hydrophilic Poly(ethyleneglycol)-Ionic Liquid Matrices for Liquid-Phase Organic Synthesis*. *Org. Process Res. Dev.*, 2002. **6**(4): p. 374-378.
91. Rogers, R.D. and K.R. Seddon, *Ionic liquids - Solvents of the future?* *Science*, 2003. **302**(5646): p. 792-793.
92. Schleicher, J.C., Scurto, A. M., *Kinetics and solvent effects in the synthesis of ionic liquids: imidazolium*. *Green Chem.*, 2009. **11**: p. 694-703.
93. Seddon, K.R., *Ionic Liquids for Clean Technology*. *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 1997. **68**: p. 351-356.
94. Hirao, M., K. Ito, and H. Ohno, *Preparation and polymerization of new organic molten salts; N-alkylimidazolium salt derivatives*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(8-9): p. 1291-1294.
95. N. Matsumi, A.K., K. Aoi, *Synthesis of supramolecular solid polymer electrolytes via self-assembly of diborylated ionic liquid*. *J. Power Sources* 2010. **195** p. 6182-6186.
96. Mecerreyes, D., *Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes*. *Progress in Polymer Science*, 2011. **36**(12): p. 1629-1648.
97. Strehmel, V., *Ionic Liquids in Polymer Synthesis*. *Chemie Ingenieur Technik*, 2011. **83**(9): p. 1443-1453.
98. Wilkes, J.S., et al., *DIALKYLIMIDAZOLIUM CHLOROALUMINATE MELTS - A NEW CLASS OF ROOM-TEMPERATURE IONIC LIQUIDS FOR ELECTROCHEMISTRY, SPECTROSCOPY, AND SYNTHESIS*. *Inorganic Chemistry*, 1982. **21**(3): p. 1263-1264.
99. Hussey, C.L., *ROOM-TEMPERATURE HALOALUMINATE IONIC LIQUIDS - NOVEL SOLVENTS FOR TRANSITION-METAL SOLUTION CHEMISTRY*. *Pure and Applied Chemistry*, 1988. **60**(12): p. 1763-1772.
100. Welton, T., *Ionic Liquid in Synthesis* 2007: Wiley-VCH.
101. K. Matsumoto, T.E., *Macromolecules* 2009. **42**: p. 4580-4584.
102. M. Galinski, A.L., I. Stępnia, *Ionic liquids as electrolytes*. *Electrochim. Acta*, 2006. **51**: p. 5567-5580.

103. Marcilla, R., et al., *Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005. **206**(2): p. 299-304.
104. Gong, S., H. Ma, and X. Wan, *Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate induced by an initiator derived from an ionic liquid*. *Polym. Int.*, 2006. **55**: p. 1420-1425.
105. Plechkova, N.V. and K.R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. *Chemical Society Reviews*, 2008. **37**(1): p. 123-150.
106. Wilkes, J.S. and M.J. Zaworotko, *AIR AND WATER STABLE 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS*. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1992(13): p. 965-967.
107. Bonhote, P., et al., *Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*. *Inorganic Chemistry*, 1996. **35**(5): p. 1168-1178.
108. Hagiwara, R. and Y. Ito, *Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000. **105**(2): p. 221-227.
109. Egashira M., O.S., Scrosati B., *The preparation of quaternary ammonium-based ionic liquid containing a cyano group and its properties in a lithium battery electrolyte*. *J. Power Sources*, 2004. **138**: p. 240-244.
110. Forsyth, S.A., J.M. Pringle, and D.R. MacFarlane, *Ionic liquids - An overview*. *Australian Journal of Chemistry*, 2004. **57**(2): p. 113-119.
111. H. Matsumoto, H.S., K. Tatsumi, *Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte*. *J. Power Sources*, 2005. **146**: p. 45-50.
112. W. Ogihara, S.W., H. Nakajima, H. Ohno, *Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids*. *Electrochim. Acta*, 2006. **51**: p. 2614-2619.
113. L. XU, M.Z., L. HUANG, JI. PENG, J. LI, G. WEI, *Specific Stimuli-Responsive Antipolyelectrolyte Swelling of Amphiphilic Gel Based on Methacryloxyethyl Dimethyloctane Ammonium Bromide*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008. **46**: p. 473-480.
114. Ito, K., N. Nishina, and H. Ohno, *Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts*. *Electrochimica Acta*, 2000. **45**(8-9): p. 1295-1298.
115. E. Zygadło-Monikowska, Z.F.c., K. Słuzewska, J. Ostrowska, N. Langwald, A. Tomaszewska, *Lithium conducting ionic liquids based on lithium borate salts* *J. Power Sources* 2010. **195**: p. 6055-6061.
116. Hagiwara, R., et al., *Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1999. **99**(1): p. 1-3.
117. Aoki, S. and Y. Morimoto, *Polymerization of amphiphilic quaternary ammonium salts of acrylic, methacrylic, and ethacrylic acids*. *Colloid Polym. Sci.*, 1995. **273**: p. 733-739.
118. Cardiano, P., Mineo, P.G., Piraino, P., *A new application of ionic liquids: hydrophobic properties of tetraalkylammonium-based poly(ionic liquid)s*. *J. Mater. Chem.*, 2008. **18**: p. 1253-1260.
119. Yoshizawa, M. and H. Ohno, *Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity*. *Electrochim. Acta*, 2001. **46**: p. 1723-1728.
120. M. Yoshizawa, W.O., H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.*, 2002. **13**: p. 589-594.
121. G.T. Kim, G.B.A., M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, *UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids*. *J. Power Sources* 2010. **195**: p. 6130-6137.
122. Kim, G.T., et al., *Solvent-free, PYR1A TFSI ionic liquid-based ternary polymer electrolyte systems I. Electrochemical characterization*. *Journal of Power Sources*, 2007. **171**(2): p. 861-869.
123. Oh, J.S., Y. Kang, and D.W. Kim, *Lithium polymer batteries using the highly porous membrane filled with solvent-free polymer electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 2006. **52**(4): p. 1567-1570.
124. S.-H. Yeon, K.-S.K., S. Choi, J.-H. Cha, H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109**: p. 17928-17935.
125. Lall, S.I., et al., *Polycations. Part X. LIPs, a new category of room temperature ionic liquid based on polyammonium salts*. *Chemical Communications*, 2000(24): p. 2413-2414.

126. Zhang Z., Y.L., Luo S., Kamijima K., *onic liquids based on aliphatic tetraalkylammonium dications and TFSI anion as potential electrolytes*. J. Power Sources, 2007. **167**: p. 217–222.
127. Anderson, J.L., et al., *Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(2): p. 593-604.
128. Ohno, H., *APPLICATIONS OF POLYMER ELECTROLYTES: ELECTROCHROMICS, SENSORS AND BIOLOGY*. Electrochim. Acta, 1992. **37**(9): p. 1649-1651.
129. Welton, T., *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*. Chemical Reviews, 1999. **99**(8): p. 2071-2083.
130. Altomare, A., Ciardelli, F., Solaro, R., Tirelli, N., *Synthesis and photobehaviour of hydrophilic acrylic polymers containing azobenzene groups*. Macromol. Chem. Phys., 1995. **196**: p. 3229-3242.
131. E.Ranucci, G.S., P. Ferruti, *2-[[1-Imidazolyl]formyloxy]ethyl methacrylate as a new chemical precursor of functional polymers*. Macromol. Rapid Commun., 1998. **20**: p. 1-6.
132. J. D. Holbrey, K.R.S., *The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999: p. 2133–2139.
133. Mineo, P.G., et al., *Very fast CO₂ response and hydrophobic properties of novel poly(ionic liquid)s*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(46): p. 8861-8870.
134. Cai, Y.Q., et al., *Preparation and characterization of amino or carboxy-functionalized ionic liquids*. Chinese Chemical Letters, 2007. **18**: p. 21-23.
135. Dupont, J., R.F. de Souza, and P.A.Z. Suarez, *Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis*. Chemical Reviews, 2002. **102**(10): p. 3667-3691.
136. Ding, S.J., M. Radosz, and Y.Q. Shen, *Ionic liquid catalyst for biphasic atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate*. Macromolecules, 2005. **38**(14): p. 5921-5928.
137. Debdeb, M., F. Mongin, and J.P. Bazureau, *Ionic-Liquid-Supported Synthesis of Amines and Derivatives*. Synthesis, 2006. **23**: p. 4046-4052.
138. Sun, J., et al., *Hydroxy-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate*. Tetrahedron Letters, 2008. **49**: p. 3588-3591.
139. Peng, Y. and G. Song, *Amino-functionalized ionic liquid as catalytically active solvent for microwave assisted synthesis of 4H-pyranes*. Catalysis Communications, 2007. **8**: p. 111-114.
140. Wasserscheid, P. and W. Keim, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2000. **39**.
141. Lecolley, F., et al., *Synthesis of functional polymers by living radical polymerisation*. Journal of Materials Chemistry, 2003. **13**(11): p. 2689-2695.
142. Haddleton, D.M., T. Welton, and A.J. Carmichael, *Polymer Synthesis in Ionic Liquids*, in *Ionic Liquids in Synthesis 2008*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 619-640.
143. Klembt, S., et al., *Biocatalytic Reactions in Ionic Liquids*, in *Ionic Liquids in Synthesis 2008*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 641-661.
144. Smith, G.P., et al., *QUANTITATIVE STUDY OF THE ACIDITY OF HCL IN A MOLTEN CHLOROALUMINATE SYSTEM (ALCL₃ 1-ETHYL-3-METHYL-1H-IMIDAZOLIUM CHLORIDE) AS A FUNCTION OF HCL PRESSURE AND MELT COMPOSITION (51.0-66.4 MOL-PERCENT ALCL₃)*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(14): p. 5075-5077.
145. Smith, G.P., et al., *BRONSTED SUPERACIDITY OF HCL IN A LIQUID CHLOROALUMINATE - ALCL₃-L-ETHYL-3-METHYL-LH-IMIDAZOLIUM CHLORIDE*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(2): p. 525-530.
146. Bates, E.D., et al., *CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid*. J. AM. CHEM. SOC., 2002. **124**(6): p. 926-927.
147. Tang, J.B., et al., *Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption*. Chemical Communications, 2005(26): p. 3325-3327.
148. Placido, G.M., Livoti, L., Cadiano, P., *Very fast CO₂ response and hydrophobic properties of novel poly(ionic liquid)s*. J. Mater. Chem., 2009. **19**: p. 8861-8870.
149. Freemantle, M., *BASF'S smart ionic liquid*. Chemical & Engineering News, 2003. **81**(13): p. 9-9.
150. Maase, M., K. Massonne, and U. Vagt. *BASIL™—BASF's Processes Based on Ionic Liquids* 2011.
151. V., S. and M. K., *Method for producing haloalkanes from alcohols*. WO Pat., 2005(026089).

152. BASF. *Chlorination with "nucleophilic HCl"*. 2011.
<http://www.intermediates.basf.com/chemicals/ionic-liquids/chlorination>
153. Ohno, H., M. Yoshizawa, and W. Ogihara, *Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids*. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(2-3): p. 255-261.
154. S. Washiro, M.Y., H. Nakajima, H. Ohno, *Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids*. *Polymer*, 2004. **45**: p. 1577–1582.
155. Matsumi, N., et al., *Polymerized ionic liquids via hydroboration polymerization as single ion conductive polymer electrolytes*. *Macromolecules*, 2006. **39**(20): p. 6924-6927.
156. Laschewsky, A., *Recent trends in the synthesis of polyelectrolytes*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2012. **17**(2): p. 56-63.
157. Ballantyne, A.D., A.K. Brisdon, and R.A.W. Dryfe, *Immiscible electrolyte systems based on asymmetric hydrophobic room temperature ionic liquids*. *Chem. Commun.*, 2008: p. 4980-4982.
158. C. Tizzani, G.B.A., M. Carewska, G.-T. Kim, S. Passerini, *Aust. J. Chem.*, 2007. **60**: p. 47-50.
159. Nakajima, H. and H. Ohno, *Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives*. *Polymer*, 2005. **46**(25): p. 11499-11504.
160. Ogihara, W., et al., *Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(11): p. 1797-1801.
161. Macfarlane, D.R., et al., *STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS IN PLASTICIZED SOLID POLYMER ELECTROLYTES*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**(13-14): p. 2131-2136.
162. S. Y.Chewa, J.S., J.Wang, H. Liua, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* 2008. **53**: p. 6460-6463.
163. Kohlrausch, F., *Ueber die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten*. *Annalen der Physik*, 1873. **224**(1): p. 143-154.
164. Warburg, E., *Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom* *Annalen der Physik*, 1899. **303**: p. 493-499.
165. Randles, J.E.B., *"Kinetics of rapid electrode reactions"*. *Discussions of the Faraday Society* 1947. **1**: p. 11.
166. J.L. Jespersen, A.E.T., K. Nørregaard, L. Overgaard, F. Elefsen, *Capacity Measurements of Li-Ion Batteries using AC Impedance Spectroscopy*. *World Electric Vehicle Journal*, 2009. **3**: p. 1-7.
167. Cole, K.S., *J. Gen. Physiol.*, 1928. **12**(29): p. 37.
168. Cole, K.S., *ELECTRIC PHASE ANGLE OF CELL MEMBRANES*. *J. Gen. Physiol.*, 1932. **15**(6): p. 641-649.
169. Bode, H.W., *Variable equalizers*. *Bell Syst. Tech. J*, 1938. **17**: p. 229-244.
170. Bidoia, E.D., L.O.S. Bulhoes, and R.C. Rocha, *PT/HClO₄ INTERFACE CPE - INFLUENCE OF SURFACE-ROUGHNESS AND ELECTROLYTE CONCENTRATION*. *Electrochimica Acta*, 1994. **39**(5): p. 763-769.
171. Vanwesting, E.P.M., G.M. Ferrari, and J.H.W. Dewit, *THE DETERMINATION OF COATING PERFORMANCE USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY*. *Electrochimica Acta*, 1994. **39**(7): p. 899-910.
172. Rammelt, U. and C.A. Schiller, *Impedance studies of layers with a vertical decay of conductivity or permittivity*. *Ach-Models in Chemistry*, 2000. **137**(2-3): p. 199-212.
173. Schiller, C.A. and W. Strunz, *The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models*. *Electrochimica Acta*, 2001. **46**(24–25): p. 3619-3625.
174. Bruce, P.G., J. Evans, and C.A. Vincent, *A DC-TECHNIQUE FOR MEASUREMENT OF SOLID ELECTROLYTE CONDUCTIVITY*. *Solid State Ionics*, 1987. **25**(4): p. 255-262.
175. Bruce, P.G. and C.A. Vincent, *STEADY-STATE CURRENT FLOW IN SOLID BINARY ELECTROLYTE CELLS*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1987. **225**(1-2): p. 1-17.
176. Evans, J., C.A. Vincent, and P.G. Bruce, *ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT OF TRANSFERENCE NUMBERS IN POLYMER ELECTROLYTES*. *Polymer*, 1987. **28**(13): p. 2324-2328.
177. Ehrenstein, G.W., G. Riedel, and P. Trawiel, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen* 1998, Carl Hanser Verlag München Wien.

178. Lewandowski, A. and I. Stepniak, *Relative molar Gibbs energies of cation transfer from a molecular liquid to ionic liquids at 298.15 K*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. **5**(19): p. 4215-4218.
179. Sun, J., M. Forsyth, and D.R. MacFarlane, *Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion*. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998. **102**(44): p. 8858-8864.
180. Jin, C.M., et al., *Polyethylene glycol functionalized dicationic ionic liquids with alkyl or polyfluoroalkyl substituents as high temperature lubricants*. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(16): p. 1529-1535.
181. Grothe, D.C., W. Meyer, and S. Janietz, *Acrylate Functionalized Tetraalkylammonium Salts with Ionic Liquid Properties*. *Molecules*, 2012. **17**: p. 6593-6604.
182. Hayashida, T., et al., *Trifluoromethanesulfonate (triflate) as a moderately coordinating anion: Studies from chemistry of the cationic coordinatively unsaturated mono- and diruthenium amidinates*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007. **692**(1-3): p. 382-394.
183. Chun, I.S., et al., *Selective and sensitive recognition of hexafluorophosphate via an unusual equilibrium between a cationic square host and a guest*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007. **10**(9): p. 967-970.
184. Dent, A.J., K.R. Seddon, and T. Welton, *THE STRUCTURE OF HALOGENOMETALLATE COMPLEXES DISSOLVED IN BOTH BASIC AND ACIDIC ROOM-TEMPERATURE HALOGENOALUMINATE(III) IONIC LIQUIDS, AS DETERMINED BY EXAFS*. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1990(4): p. 315-316.
185. Arbizzani, C., G. Gabrielli, and M. Mastragostino, *Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(10): p. 4801-4805.
186. Reddy, M.A. and M. Fichtner, *Batteries based on fluoride shuttle*. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(43): p. 17059-17062.

8. Anhang

A. Blendsystemzusammensetzung und Impedanzparameter

B. Verwendete Chemikalien und Geräte

C. Publikationsliste

Anhang A: Blendsystemzusammensetzung und Impedanzparameter

Blendsystemzusammensetzung:

Blendsystem Nr.	Matrixkomponente MonoAC	Matrixkomponente M114	IL-Komponente DMAEA-C₆-PF₆	Leitsalz Li-PF₆
50	844,8mg = 1,76mmol	301,4mg = 0,78mmol	123,2mg = 0,33mmol	20mg = 0,13mmol
51	638,4mg = 1,33mmol	498,4mg = 1,29mmol	123,2mg = 0,33mmol	20mg = 0,13mmol
52	374,4mg = 0,78mmol	679,9mg = 1,76mmol	123,2mg = 0,33mmol	20mg = 0,13mmol
53	576,0mg = 1,20mmol	181,6mg = 0,47mmol	447,9mg = 1,2mmol	20mg = 0,13mmol
54	403,2mg = 0,84mmol	324,5mg = 0,84mmol	447,9mg = 1,2mmol	20mg = 0,13mmol
55	225,6mg = 0,47mmol	463,6mg = 1,20mmol	447,9mg = 1,2mmol	20mg = 0,13mmol
56	590,4mg = 1,23mmol	235,7mg = 0,61mmol	336,0mg = 0,90mmol	40mg = 0,26mmol
57	442,1mg = 0,92mmol	355,4mg = 0,92mmol	336,0mg = 0,90mmol	40mg = 0,26mmol
59	292,8mg = 0,61mmol	475,2mg = 1,23mmol	336,0mg = 0,90mmol	40mg = 0,26mmol
60	196,1mg = 0,41mmol	437,9mg = 1,13mmol	450,2mg = 1,21mmol	43mg = 0,28mmol
64	206,4mg = 0,43mmol	479,1mg = 1,24mmol	459,2mg = 1,23mmol	35mg = 0,23mmol
Blendsystem Nr.	Matrixkomponente MonoAC	Matrixkomponente M114	IL-Komponente DMAPTAA-PF₆	Leitsalz Li-PF₆
63	302,4mg = 0,63mmol	479,1mg = 1,24mmol	535,4mg = 0,95mmol	40mg = 0,26mmol

Impedanzparameter:

Die Jeweiligen Messungen wurden mit folgender Geräteeinstellung betrieben:

Startfrequenz : 1×10^6 Hz

Endfrequenz : 0,1 Hz

AC-Spannung: 0,5 mV/ms

Parametereinstellungen für den Fit nach CPE-CPE-Schaltbild:

$$R_U = 17,32e^{-3} \text{ Ohm}$$

$$R_{p1} = 79,02e^6 \text{ Ohm}$$

$$R_{p2} = 221,3e^6 \text{ Ohm}$$

$$Y_{01} = 156,5e^{-12} \text{ S} \times s^a$$

$$Y_{02} = 858,3e^{-12} \text{ S} \times s^a$$

$$\alpha_1 = 859,3e^{-3}$$

$$\alpha_2 = 856,6e^{-3}$$

Anhang B: Verwendete Chemikalien und Geräte

Chemikalien und Materialien

Soweit nicht anders vermerkt werden die Verwendeten Chemikalien von Sigma Aldrich, Alfa Aesar oder ABCR-Chemicals in höchster Reinheitsstufe bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die Lösungsmittel werden von Roth bezogen. Chloroform wird frisch über Calciumchlorid getrocknet eingesetzt.

Zur Trennung der Rohprodukte mittels Säulenchromatographie wird Silicagel 60 (60-200 μm) der Firma Merck KGaA verwendet. Eingesetzte Spritzenfilter (0.2 μm) werden von der Firma Roth bezogen.

Geräte

NMR:

^1H NMR: VARIAN UNITY INOVA 500; 500 MHz

^{13}C NMR: VARIAN UNITY INOVA 500; 125,7 MHz

IR-Spektroskopie:

FTIR: VARIAN Scimitar 2000 FT-IR

DSC:

NETZSCH DSC 204 (Scan Rate 10 K min^{-1}).

Schmelzpunktbestimmung:

Digitales Schmelzpunktmessgerät: MPA 161 Scientific Instruments GmbH

AFM:

Rasterkraftmikroskop Nanosurf NT-MTD

Leitfähigkeitsmessungen:

Flüssige Substanzen wurden mit einem Mettler Toledo Seven multi-modular-meter bestimmt.

Die Polymerschichten wurden mit einem Impedanzspektrometer Reference 600 von Gamry untersucht.

TGA:

Netsch TG 209 F1

UV-Aushärtung:

Bluepoint 4 ecocure mit 8mm/1m Lichtleiter, Hoenle.

UV-Handleuchte 254/366nm 500μ/500cm², Roth

Abbildungen und Graphen

Soweit nicht anderweitig gekennzeichnet, wurden Abbildungen mit ChemDraw Ultra 9.0 und MS Paint erstellt.

Graphen wurden, wenn nicht anders gekennzeichnet, mit Origin 8.5G erstellt.

Impedanzdarstellungen wurden mittels Gamry Echem Analyst erstellt.

Anhang C: Publikationsliste

- D.C.Grothe, W. Meyer, H. Krüger and S. Janietz. Synthesis of polymerizable Ionic Liquids for solid state electrolytes. Postersession präsentiert beim Workshop „Functional Soft Matter“, März 12, Potsdam 2010.
- D.C.Grothe, W. Meyer, S. Janietz. Polymerer Festelektrolyt basierend auf einer polymerisationsfähigen ionischen Flüssigkeit und einer vernetzbaren Sauerstoffreichen Matrix : DE 10 2011 102 438.0.
- D.C.Grothe, W. Meyer, H. Krüger and S. Janietz. Synthesis of polymerizable Ionic Liquids for solid state electrolytes. Postersession präsentiert bei der GDCh-Polydays Konferenz, Okt. 3-5, Berlin 2010.
- D.C.Grothe, W. Meyer, H. Krüger and S. Janietz. Synthesis of polymerizable Ionic Liquids for solid state electrolytes. Postersession präsentiert beim Workshop „Functional Soft Matter“, März 15, Potsdam 2012.
- Grothe, D.C., W. Meyer, and S. Janietz, *Acrylate Functionalized Tetraalkylammonium Salts with Ionic Liquid Properties*. *Molecules*, 2012. **17**(6): p. 6593-6604.