



HOCHSCHULE OSNABRÜCK
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Abschlussbericht zum F/E-Verbundvorhaben 01172678/1 – Batt3D

Hochleistungs- und Feststoffbatterien auf Basis dreidimensionaler Stromableiter

Teilvorhaben I: Elektrolyt-Polymerisation (03ET6111I)

AP 2 – Applikation funktionaler Schichten auf 3D-Schaumsubstrate

AP 2.4: Elektropolymerisation zur Applikation von Festelektrolyt

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektträger: Forschungszentrum Jülich GmbH (PT-J.ESI13)

Zuwendungsgeber: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi.IIC6)

Projektlaufzeit: 01.06.2017 bis 31.05.2020
(kostenneutrale Verlängerung bis 31.12.2020)

Projektleitung: Prof. Dr. Carmen-Simona Jordan
Projektbearbeitung/Berichterstellung: Dipl.-Chem. Kristian Leš

Hochschule Osnabrück
Fakultät Management, Kultur und Technik
Kaiserstraße 10C, 49809 Lingen (Ems)

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

30.06.2021

Inhaltsverzeichnis

Liste der Abkürzungen.....	4
Einleitung.....	5
I. Kurze Darstellung	6
I.1 Aufgabenstellung	6
I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	7
I.3 Planung und Ablauf des Projektvorhabens	8
I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand	9
I.5 Zusammenarbeit mit Projektpartnern.....	9
I.5.1 SEMA Gesellschaft für Innovationen GmbH.....	10
I.5.2 Fraunhofer-Institut für angewandte Polymerforschung (IAP).....	10
I.5.3 Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM)	10
II. Eingehende Darstellung	11
II.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen 11	
II.1.1 Untersuchung und Charakterisierung von PFE-Materialien der Projektpartner an der HS OS	11
II.1.1.1 Fraunhofer-IAP.....	11
II.1.1.1.1 Carboxylate mit ionischer Flüssigkeit	11
II.1.1.1.2 Carboxylat-Matrix mit Siloxan/Acrylat-Vernetzer (032, 034, 035) und zusätzlicher ionischer Flüssigkeit (033)	13
II.1.1.2 SEMA GmbH.....	14
II.1.1.2.1 Li-Carboxylate	14
II.1.1.2.2 Polymermischungen.....	15
II.1.2 Elektropolymerisation von heterozyklischen Aromaten.....	16
II.1.2.1 Indolo[3,2,1- <i>jk</i>]carbazol (ICbz).....	16
II.1.2.1.1 Elektropolymerisation von Indolo [3,2,1- <i>jk</i>] carbazol auf ITO	18
II.1.2.1.2 Morphologische Untersuchung des Polyindolocarbazol-Films ..	19
II.1.2.2 Elektropolymerisation von Pyrrol	20
II.1.2.3 Elektropolymerisation von Thiophen-basierten Ethern	21
II.1.2.3.1 Synthese und Elektropolymerisation von 1,17-di(3-thienyl)- 3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan (DTh5) und 1,20-di(3-thienyl)- 3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosan (DTh6)	22
II.1.3 Elektropolymerisation auf Schaumsubstrat.....	23

II.1.3.1	1-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-decahydrobenzo[b][1,4,7,10,13,16]Hexaoxa-cyclooctadecin-18-yl)-1H-pyrrole (BPy6).....	23
II.1.3.2	Verbindung JSD919	25
II.1.3.3	Verbindung JSD910F	27
II.1.3.4	Verbindung FW-157	29
II.1.4	Kombination von Polymerfestelektrolyt mit heterozyklischen Aromaten – Darstellung von interpenetrierenden Netzwerken	31
II.1.4.1	Prinzip und Herstellung der Elektropolymerisation innerhalb einer PFE-Matrix	31
II.1.4.2	Herstellung und Eigenschaften der PFE-Matrix.....	32
II.1.4.2.1	PFE-Matrix nach Rezeptur des IAP Potsdam (IAP)	34
II.1.4.2.2	Übersicht der PFE und Strukturformeln der Edukte	34
II.1.4.3	Elektropolymerisation innerhalb einer PFE-Matrix.....	35
II.1.4.3.1	Kompositmaterial auf PFE/Pyrrrol-Basis	36
II.1.4.3.2	Indolo[3,2,1-jk]carbazol (ICbz)	37
II.1.4.3.3	Kompositmaterial auf PFE/N-Methylpyrrrol-Basis	37
II.1.4.3.4	Kompositmaterial auf PFE/3,4-Ethylendioxythiophen-Basis	39
II.1.4.4	Eigenschaften der PFE-Komposite	40
II.1.4.4.1	Thermische Stabilität der PFE-Komposite	40
II.1.4.4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	41
II.1.4.5	Untersuchungen zur Überoxidation der elektronenleitenden Polymere	
	43	
II.1.4.5.1	Oxidation und Überoxidation von PPy.....	43
II.1.4.5.2	Oxidation und Überoxidation von PMePy.....	44
II.1.4.5.3	Oxidation und Überoxidation von PEDOT	44
II.1.4.6	Verbesserung und Elektropolymerisation innerhalb der PFE-Matrix .	45
II.1.4.7	Analyse und Darstellung der relevantesten Umsetzung.....	46
II.1.5	Entwicklung und Charakterisierung von Polymerfestelektrolyten zur direkten Tauchlackierung der Schaumsubstrate	50
II.1.5.1	Elektrochemische Charakterisierung der Polymerfestelektrolyte.....	50
II.1.5.1.1	Auswertung der Probe A	52
II.1.5.1.2	Auswertung der Probe B	53
II.1.5.1.3	Auswertung der Probe 71	54
II.1.5.1.4	Auswertung der Probe 199	55
II.1.5.1.5	Auswertung der Probe 212	55
II.1.5.2	Weiterentwicklung der PFE	56
II.1.5.2.1	Polymerfestelektrolyt 272.....	57

II.1.5.2.2	Polymerfestelektrolyt 321	60
II.1.5.2.3	Thermische Aushärtung der PFE	61
II.1.5.2.4	Glasübergangstemperatur	62
II.1.5.2.5	LiTFSI-Alternative: LiMTFSI	63
II.1.6	Applikation der Polymerfestelektrolyte auf Kathodenschaum und Bau einer Vollzelle	65
II.1.6.1	Zellbau Nr.1	65
II.1.6.2	Zellbau Nr. 2	66
II.1.6.3	Zellbau Nr. 3	66
II.1.6.4	Zellbau Nr. 4	70
II.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	71
II.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	71
II.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses in Sinne des fortgeschrittenen Verwertungsplans	72
II.5	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	72
II.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses	73
II.7	Literatur	73

Liste der Abkürzungen

LIB	Lithium-Ionen-Batterie
PFE	Polymerfestelektrolyt bzw. polymere Festelektrolyte
CV	Zyklovoltammetrie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
HS OS	Hochschule Osnabrück
ECP	Elektrochemische Polymerisation
IPN	Interpenetrierendes Netzwerk
AP	Arbeitspaket
Li-NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$
RT	Raumtemperatur
ICbz	Indolo[3,2,1-jk]carbazol
GC	Glassy carbon
AN	Acetonitril
LiTFSI	Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid
ITO	Indium-Zinnoxid ($(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0.1}$)
PET	Polyethylenterephthalat
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid-Elektrode
Abb.	Abbildung
TBATFB	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat
PC	Propylencarbonat
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
Py	Pyrrrol
PPy	Polypyrrol
MePy	Methylpyrrrol
PMePy	Poly(Methylpyrrrol)
EDOT	3,4-Ethylendioxythiophen
PEDOT	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)
UV	Ultraviolettstrahlung
GPTA	Glycerol propoxylat (1PO/OH) triacrylat
PEGDA	Poly(ethylenglycol) diacrylat
DMPAP	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
SN	Succinonitril
EC	Ethylencarbonat
DEC	Diethylcarbonat
TMPTA	Trimethylolpropan triacrylat
mPEGa	Poly(ethylenglycol) methyletheracrylat
IC184	Irgacure 184
LiTf	Lithiumtrifluormethansulfonat
I-PFE	Interpenetrierender Polymerfestelektrolyt
ETPTA	Trimethylolpropan ethoxylat triacrylat
AIBN	2,2'-[(E)-1,2-Diazendiy]bis(2-methylpropannitril)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
SIPE	Single-Ion Conducting Polymer Electrolyte
LiMTFSI	Lithium 1-[3-(methacryloyloxy)-propylsulfonyl]-1-(trifluoromethylsulfonyl)imid
PE-Harz	Polyester-Harz

Einleitung

Die gegenwärtige, alltägliche Verbreitung tragbarer elektronischer Geräte wäre ohne wiederaufladbare Energiespeicher undenkbar. Ein wesentlicher Schlüssel zum Erfolg dieser Technologien ist die breite Verfügbarkeit von Sekundärbatterien mit hoher Energie- und Leistungsdichte. Die Anforderungen an die Batterien steigen stetig. Mit höchster Intensität wird beispielsweise nach sekundären Hochleistungsbatteriesystemen für die Elektromobilität gesucht. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die Batterien der nächsten Generation eine wesentlich höhere Energiedichte im Vergleich zu den gegenwärtigen Zellen aufweisen. Gleichzeitig wird eine hohe Zuverlässigkeit über die gesamte Lebensdauer erwartet. Die Herstellungs- und Wartungskosten für Batterien müssen außerdem auf ein langfristig wirtschaftliches Niveau fallen. Gegenwärtig haben sekundäre Lithium-Ionen-Batterien (LIB) eine dominante Stellung im Bereich mobiler Energiespeichersysteme.

LIBs aus dem Consumer-Bereich, wie sie zum Beispiel in Mobiltelefonen und Notebook-PCs zum Einsatz kommen und Batteriesysteme für Elektrofahrzeuge basieren auf dem gleichen elektrochemischen Grundprinzip. In beiden Fällen ist es das Ziel, auf kleinstem Raum eine möglichst hohe Energiemenge zu speichern. Für Elektrofahrzeuge gelten jedoch wesentlich strengere Sicherheitsvorschriften, bei gleichzeitig hohen Leistungsanforderungen mit hohen Lade- und Entladeströmen. Zukünftige Speichertechnologien werden daher gänzlich neuen Herausforderungen begegnen müssen.

Ziel dieses Projekts ist die Entwicklung einer neuartigen dreidimensionalen, schaubasierten Elektrodenstruktur für die Verwendung in LIBs mit flüssigen und festen Elektrolyten. Durch das spezielle Design dieser Elektroden können die Energie- und Leistungsdichte sowie die intrinsische Sicherheit im Vergleich zu konventionellen Batteriezellen spürbar verbessert werden. Konventionelle Batteriekonzepte basieren auf zweidimensionalen Elektrodenstrukturen. Im Regelfall sind dies Aktivmaterialschichten auf einer Metall-Trägerfolie, die zusammen mit einem Polymer-Separator gestapelt werden. Das hier vorgeschlagene Konzept sieht im Gegensatz dazu die Verwendung dreidimensionaler, schaubasierter Strukturen als Träger für die Aktivmaterialien vor. Durch die große innere Oberfläche der Schäume wird die für den Ionenaustausch zur Verfügung stehende Fläche drastisch gesteigert. Dadurch kann die abrufbare Leistung in gleichem Maße erhöht werden. Da die Schäume gleichzeitig eine hohe Porosität von 95% und mehr aufweisen, ist die volumetrische Energiedichte gleichzeitig ebenfalls sehr hoch. Zum Erreichen der vorgesehenen Projektziele werden zunächst speziell angepasste Schaumsubstrate entwickelt. Dazu werden die Anforderungen eng mit den ebenfalls am Projekt beteiligten Anwendern abgestimmt. Im Anschluss erfolgt die Beschichtung der Schäume mit Aktivmaterial. Im Fall des Flüssigsystems werden die Elektroden anschließend direkt in Batteriezellen getestet. Für festkörperelektrolytbasierte Systeme wird zusätzlich eine Festkörperelektrolytschicht appliziert und die Gegenelektrode direkt aufgebracht. Für beide Varianten ist der Aufbau eines Demonstrators und begleitende Untersuchungen durch erfahrene Batterieanwender vorgesehen.

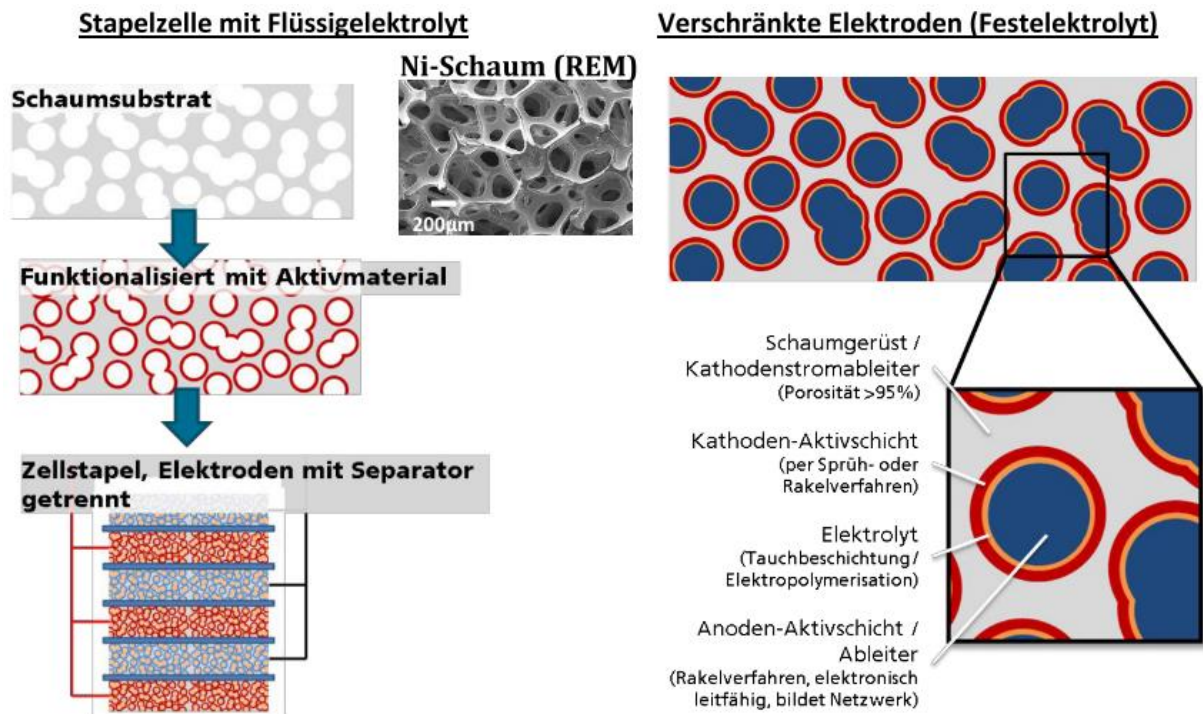


Abbildung 1: Darstellung einer Schaumelektrode und des darauf basierenden Zellstapels mit alternierenden Anoden- und Kathoden. Die offenporige Struktur des Schaumsubstrats bleibt bei der Beschichtung erhalten (*linke Abbildung*). Schematische Darstellung des Feststoffbatterie-Konzepts mit verschränkten Elektroden. Der Schaum besteht aus offenen Poren, der Anoden-Stromableiter bildet deshalb ein zusammenhängendes Netzwerk (*rechte Abbildung*).

I. Kurze Darstellung

I.1 Aufgabenstellung

Das Arbeitspaket 2 des Projekts, Applikation funktionaler Schichten auf 3D-Schaumsubstrate, gliedert sich in vier unterschiedliche Beschichtungsverfahren. Die Arbeit seitens der Hochschule Osnabrück (HS OS) umfasst die Elektropolymerisation zur Applikation von Festelektrolyt (Arbeitspaket 2.4). Als Unterpunkte zählen dazu die Elektropolymerisation, die elektrochemische Charakterisierung der polymeren Festelektrolyte (PFE), die Bestimmung der Leitfähigkeit und die Untersuchung der chemischen Stabilität der PFE an 2D- und 3D-Elektroden, als auch die Ermittlung von Strom-Spannungs-Charakteristika.

Das Arbeitspaket beinhaltet die Abscheidung von ionenleitenden Materialien als Festelektrolyt an Batterieelektroden mittels Elektropolymerisation. Dafür vorgesehen sind Moleküle mit elektrisch aktiven Eigenschaften, die sich an elektrisch leitenden Oberflächen abscheiden lassen. Solche Verbindungen sind z.B. Pyrrol- und Thiophenderivate, welche durch anodische Abscheidung elektrisch leitende Polymere mit polyionischen und amorphen Eigenschaften. Eine Eignung als Ionenleiter sollte demnach bestehen. Jedoch ist nicht nur eine defektfreie Beschichtung nötig, sondern auch die chemische oder elektrochemische Eliminierung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Polymere. Im undotierten Zustand sollte die elektrische Fähigkeit gering genug sein, um isolierende Eigenschaften aufzuweisen.

Die Beschichtung soll mit Hilfe der elektrochemischen Polymerisation (ECP) auf 3D-Schaumelektroden erfolgen. Hierbei handelt es sich um eine elektroorganische Synthese, die potentiodynamisch, potentiostatisch und galvanostatisch durchgeführt werden kann. Als geeignete potentiodynamische Methode zur Elektroabscheidung bietet sich vor allem die Zyklovoltammetrie (CV) an. Bei der Polymerabscheidung muss beachtet werden, dass die Filmeigenschaften stark von den Synthesebedingungen abhängen. Die optimalen Abscheidungsbedingungen zu ermitteln ist hierbei die Herausforderung.

Der elektrochemischen Charakterisierung der PFE liegt zunächst die Bestimmung der Leitfähigkeit zugrunde. Die ionische Leitfähigkeit gibt Auskunft über die Beweglichkeit der Ionen im System und ist eine wichtige Größe für die Bewertung von Polymerelektrolytmaterialien. Als Untersuchungsmethode wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eingesetzt. Eine hohe ionische Leitfähigkeit der PFE ist in Anbetracht der sehr großen Oberfläche der 3D-Elektroden enorm wichtig, um Übergangswiderstände möglichst gering zu halten. Die Leitfähigkeiten unterschiedlichster Elektrolytzusammensetzungen sollen untersucht werden, um optimale Eigenschaften für den Lithiumtransport an Metallschäumen zu erhalten.

Weitere Untersuchungsmethoden von 2D- und 3D-Elektroden zielen auf die chemische Stabilität der PFEs ab. Der Elektrolyt sollte eine ausreichende Spannungsstabilität aufweisen. Neben CV-Messungen lassen sich auch Strom-Spannungs-Charakteristiken ermitteln.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Projektkonsortium setzte sich so zusammen, dass erfahrene Unternehmen und Institute entlang der Wertschöpfungskette vertreten waren. Deren Kompetenzen wurden dementsprechend bestmöglich eingesetzt, um die Projektziele realisieren zu können. Das Arbeitspaket 2.4, welches die Synthese, Elektropolymerisation und Charakterisierung von elektroaktiven Materialien beinhaltet, war mit einer Aufteilung dem Fraunhofer IAP, der SEMA GmbH und der Hochschule Osnabrück zugewiesen.

Das IAP besitzt umfangreiche Erfahrungen zur Synthese, Funktionalisierung und Charakterisierung von Polymeren und deren monomeren Ausgangsmaterialien. Besonderes Know-How besteht in der Herstellung definierter Copolymere und Blockcopolymere, deren Eigenschaften gezielt durch Variation der Zusammensetzung und durch die Auswahl oder Synthese von Monomeren eingestellt werden können.

Die SEMA GmbH besitzt Erfahrungen in der Synthese von hochbrechenden Acrylaten z.B. für hochbrechende Linsen und der Synthese von ionenleitfähigen, quellbaren und wasserfesten Polymeren.

Die Arbeitsgruppe "Chemie und elektrochemische Prozesstechnik" (CEPT) der Fakultät für Management, Kultur und Technik der Hochschule Osnabrück beschäftigt sich mit elektrisch leitfähigen Polymerwerkstoffen. Es bestehen Erfahrungen im Bereich der Synthese und Charakterisierung von redox-aktiven Funktionsmaterialien, Oberflächen-Modifizierungen, sowie dem Aufbau elektrochemischer Zellen und der elektrochemischen Analyse von dünnen Schichten. Ferner wurden in Zusammenarbeit

mit dem Fraunhofer IAP Festelektrolytmaterialien für Lithium-Ionen- oder AgO/Zn-Batterien entwickelt.

Insgesamt sollten die Kompetenzen und Expertisen der Projektpartner wichtige Voraussetzungen schaffen, um zusammen ein erfolgreiches Projekt zu bewerkstelligen.

I.3 Planung und Ablauf des Projektvorhabens

Zum regulären Projektbeginn am 01.06.2017 konnten seitens der HS OS die praktischen Arbeiten nicht starten, da die Phase der Stellenausschreibung viel Zeit in Anspruch genommen hat. Währenddessen half eine studentische Hilfskraft bei der Inbetriebnahme der technischen Geräte, der Literatursuche rund um das Projektthema und bei Routinemessungen. Nach drei Ausschreibungen konnte zum 01.03.2018 ein wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des Projekts angestellt werden, der die Arbeiten aufgenommen hat. Auf Grund des verzögerten Projektstarts und der durch das Coronavirus SARS-CoV-2 verursachten Restriktionen, wodurch die experimentellen Arbeiten erschwert waren und auf die Unterstützung einer studentischen Hilfskraft verzichtet werden musste, wurde eine kostenneutrale Verlängerung bis zum 31.12.2020 beantragt, die auch bewilligt wurde. Die Zeitplanung konnte dadurch eingehalten werden.

Neben den aufgeführten Aufgaben im Arbeitspaket 2.4 wurden zusätzliche Konzeptideen ausgearbeitet, um arbeitspaketübergreifend einen gewissen Teil an Forschung mit einzubringen und gleichzeitig die Entwicklung neuer funktioneller Materialien voranzutreiben. Eine Verknüpfung konnte zwischen der radikalischen und der elektrochemischen Polymerisation erzielt werden, indem zwei solche unterschiedlichen Polymere miteinander kombiniert und für das Projekt untersucht wurden. Das Prinzip der interpenetrierenden Netzwerke (IPNs) ist im Bereich der Energiespeicher bekannt, jedoch wurde ein neuartiger Ansatz für Separatormaterialien untersucht. Diese Arbeiten umfassten ferner die Herstellung von Polymerelektrolyten auf Acrylatbasis, um eine geeignete Polymermatrix herzustellen und der ECP von elektroaktiven Polymeren innerhalb dieser Matrix. Das Prinzip entstand als Alternative zur direkten Abscheidung von elektroaktiven Polymeren auf Elektrodenmaterial, um die vielen Einflussfaktoren zu mindern und die mechanische Stabilität zu verbessern.

Während des Projektverlaufs ist noch ein weiterer Ansatz in Hinblick auf die Beschichtung mittels ECP entstanden: die Herstellung von Thiophen-Kronenetherderivaten, die idealerweise Ionenkanäle für den Lithiumtransport ausbilden sollten. Diesbezüglich wurden Synthesen durchgeführt, um solche Monomere für die Elektrodenbeschichtung darzustellen.

Des Weiteren beteiligten wir uns an der Konstruktion der 3D-Vollzelle, welche die Beschichtung mit Polymerfestelektrolyt und Anodenmaterial beinhaltet. Dazu mussten die entwickelten Polymerfestelektrolyte optimiert, mittels geeigneter Methode auf den Metallschaum aufgetragen und ausgehärtet werden. Auch die anschließende Auftragung des Anodenmaterials erforderte eine bestimmte Methodik, da eine solche Konstruktion einer LIB bisher nicht bekannt ist.

I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Zu der Klasse der leitfähigen Polymere gehören polykonjugierte π -Systeme, z.B. Polypyrrol, Polythiophen oder Polyanilin. Deren elektrische Eigenschaften sind auf den dotierten Zustand der Matrix zurückzuführen. Die Dotierung erfolgt durch chemische oder elektrochemische Oxidation (*p*-Dotierung) bzw. Reduktion (*n*-Dotierung). Beispielsweise lässt sich Polypyrrol durch anodische Oxidation im wässrigen und im nicht-wässrigen Medium elektropolymerisieren.¹ Für die Beschichtung von 3D-Schaums substraten und die Durchführung von elektrochemischen Messungen stand ein Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302N von Metrohm für das Projekt zur Verfügung. Durch eine 3-Elektroden-Anordnung (Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode) ließ sich die ECP unter kontrollierten Bedingungen durchführen. Die elektroaktiven Polymere sollten gemäß Arbeitspaket 2.4 als Separatormaterial Anwendung finden. Im Bereich der Batterieforschung wurden bislang leitfähige Polymere hauptsächlich als Anoden- und Kathodenmaterial² untersucht, da während des Lade- und Entladeprozesses Anionen ausgetauscht werden. Auf Grund einer Ladungskompensation, die durch die Ionen stattfindet (um Elektroneutralität zu bewahren), kann das leitfähige Polymer als Elektronen- und als Ionenleiter fungieren.³ Soll das Polymer lediglich als Ionenleiter dienen, muss die elektrische Leitfähigkeit unterbunden bzw. durch Überoxidation eliminiert werden. In diesem Zusammenhang haben Wang *et al.* ein Konzept entworfen, um redox-aktive Separatoren aus Nanozellulosefasern und Polypyrrol für Lithium-Ionen-Batterien herzustellen.⁴ Eine weitere Arbeit von Wang *et al.* bezieht sich auf ein Kompositmaterial aus überoxidiertem Polypyrrol mit Zellulose.⁵ Beide Varianten wurden als Ersatz für konventionelle Separatoren entworfen, die dennoch organische Flüssigelektrolyte enthalten. Ansätze zur Entwicklung von Separatormaterialien, welche nur leitfähige Polymere beinhalten sind nicht bekannt. Die Herausforderung besteht darin, dass die elektrische Leitfähigkeit durch Überoxidation komplett eliminiert wird. Im Allgemeinen gibt es kaum Ansätze zur Applikation von leitfähigen Polymeren als Separatormaterialien in Lithium-Ionen-Batterien.

I.5 Zusammenarbeit mit Projektpartnern

Die Arbeiten im Verbundprojekt wurden unter den Projektpartner gemäß ihrer Kernkompetenzen aufgeteilt. Am Beginn der Arbeiten (AP 1) stand die Weiterentwicklung und Anpassung der Metallschaumsynthese an die angestrebte Applikation. Das Arbeitspaket 2 umfasste verschiedene Verfahren zur Beschichtung der in AP 1 hergestellten Metallschaums substrate. Im dritten Arbeitspaket (AP 3) erfolgte zunächst die Erarbeitung angepasster Zellkonzepte (AP 3.1) für die beiden betrachteten Elektrolytsysteme. AP 4 stellte unter Mitarbeit erfahrener industrieller Anwender den Bezug zur Praxis her.

Die wichtigsten Partner der Hochschule Osnabrück, mit welchen eine unmittelbare Zusammenarbeit bestand, waren das Fraunhofer IAP, die SEMA GmbH und das Fraunhofer IFAM-HB.

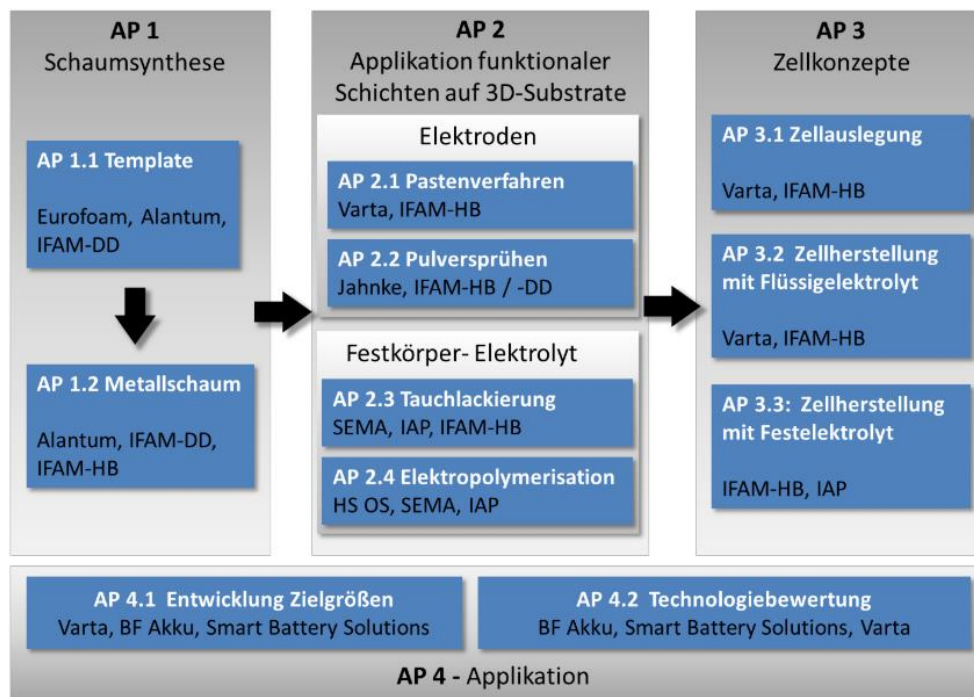


Abbildung 2: Überblick über die geplanten Arbeiten im Projekt Batt3D.

I.5.1 SEMA Gesellschaft für Innovationen GmbH

Die SEMA Gesellschaft für Innovationen GmbH beteiligt sich am Arbeitspaket 2.4 mit der Synthese von Verbindungen für die Elektropolymerisation und funktionellen Materialien auf Basis von Lithiumsalzen in Polymermischungen. Als Grundlage für die Herstellung der elektroaktiven Monomere dienen Pyrrol und Thiophen, die substituierbare Positionen am Molekül besitzen. Durch verschiedene Substituenten können die elektrochemischen Eigenschaften und damit das Elektronendesign deutlich verändert werden.

I.5.2 Fraunhofer-Institut für angewandte Polymerforschung (IAP)

Das Fraunhofer-IAP war am Arbeitspaket 2.4 mit der Entwicklung von angepassten PFE-Materialien beteiligt. Dazu gehörte die Formulierung von Polymermaterialien auf Basis radikalischer Polymerisation, als auch, in Kooperation mit SEMA, die Herstellung von elektrisch aktiven Monomeren für die Elektropolymerisation.

I.5.3 Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM)

Im Rahmen der Entwicklung unterschiedlicher PFE-Materialien wurden diese am Fraunhofer-IFAM mit Methoden charakterisiert, die umfangreicher sind. Dazu zählten elektrochemische Messmethoden, welche Lithiummetall als Elektrodenmaterial beinhalten. Ebenso wurden Aufnahmen der Materialien am Rasterelektronenmikroskop (REM) gemacht. In Zusammenarbeit erfolgten auch die Beschichtungen der 3D-Kathodenmaterialien mit Polymerelektrolyt und allgemeine Arbeiten bezüglich Batterieaufbau.

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

Die Projektergebnisse gliedern sich thematisch in sechs Hauptteile. Abschnitt II.1.1 behandelt die Untersuchung und Charakterisierung von Polymerfestelektrolyten, die seitens der Projektpartner zur Verfügung gestellt wurden. In Abschnitt II.1.2 wird die Elektropolymerisation von heterozyklischen Aromaten im Allgemeinen besprochen, während Abschnitt II.1.3 die Elektropolymerisation auf die Kathodenschäume thematisiert. Die Kombination von Polymerfestelektrolyten mit elektropolymerisierbaren Materialien als leitfähigkeitssteigernde Variante ist in Abschnitt II.1.4 beschrieben. In Abschnitt II.1.5 ist die Entwicklung und Charakterisierung von angepassten Polymerfestelektrolyten dargestellt, die mittels Tauchlackierung auf die 3D-Schäume aufgetragen wurden. Abschnitt II.1.6 schildert die Applikation der Polymerfestelektrolyte auf die Schaumsubstrate und den Bau der Vollzellen.

II.1.1 Untersuchung und Charakterisierung von PFE-Materialien der Projektpartner an der HS OS

II.1.1.1 Fraunhofer-IAP

II.1.1.1.1 Carboxylate mit ionischer Flüssigkeit

Am Fraunhofer IAP in Potsdam-Golm wurden PFE-Blendsysteme aus Carboxylaten und ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Diese wurden in unterschiedlicher Schichtdicke auf das Elektrodenmaterial aufgetragen; auch separate PFE-Folien wurden hergestellt. Bei dem Elektrodenmaterial handelt es sich um Li-NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) auf Aluminium (Kathode) und Graphit auf Kupfer (Anode). Die Charakterisierung mittels EIS erfolgte an der Hochschule OS. Bei der EIS wird der spezifische Widerstand des Materials ermittelt, um mit Hilfe nachfolgender Formel die ionische Leitfähigkeit zu berechnen:

$$\sigma_{ges} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A}$$

mit R = gemessener Widerstand, d = Probendicke, A = Probenfläche.

Untersucht wurden zwei PFE auf Anoden-Material, zwei PFE auf Kathoden-Material und eine PFE-Folie. Diese einzelne Folie wurde außerdem in einem System bestehend aus Kathode/PFE-Folie/Anode analysiert, welches eine Li-Ionen-Batterie-Vollzelle darstellt. Die jeweiligen Proben wurden zwischen zwei Stahlelektroden vermessen. Die Anoden-Beschichtungen (PFE auf Cu/Graphit) zeigen insgesamt bessere Leitfähigkeiten als die Kathoden-Beschichtungen (PFE auf Al/NMC). Hier wurde die höchste Leitfähigkeit von $9,07 \cdot 10^{-10}$ S/cm bei RT gemessen. Die Schichtdicken des PFE liegen im Bereich zwischen 25 - 30 μm .

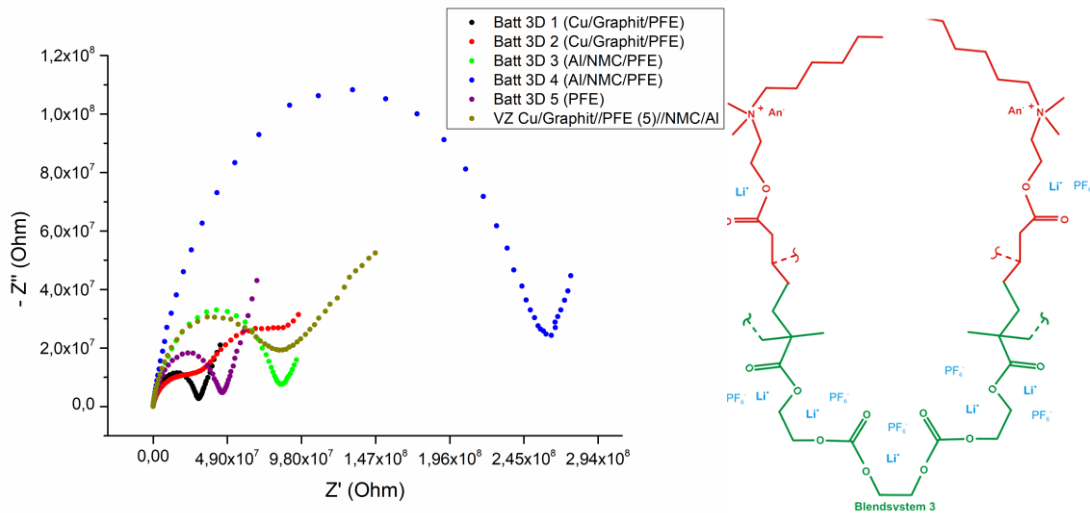


Abbildung 3: Impedanzspektrum der PFE aus Carboxylat und ionischer Flüssigkeit. Frequenzbereich: 0,01 Hz – 10^6 Hz; AC-Amplitude: 20 mV.

Tabelle 1: Übersicht der Leitfähigkeiten: Batt3D 1 – 5.

Probe	Schaltbild	h [cm]	A [cm ²]	R [Ohm]	Leitfähigkeit [S/cm]
Batt3D 1 (Cu/Graphit/PFE)	[R(Q[RW])Q]	0,025	0,95033	2,90E+07	9,07E-10
Batt3D 2 (Cu/Graphit/PFE)	[R(RQ)([RW]Q)]	0,025	0,95033	3,10E+07	8,49E-10
Batt3D 3 (Al/NMC/PFE)	[R(Q[RW])Q]	0,025	0,95033	8,20E+07	3,21E-10
Batt3D 4 (Al/NMC/PFE)	[R(Q[RW])Q]	0,025	0,95033	2,51E+08	1,05E-10
Batt3D 5 (Folie)	[R(Q[RW])Q]	0,03	0,95033	4,35E+07	7,26E-10
VZ Batt3D (Al/NMC/PFE5/Graphit/Cu)	[R(QR)(QR)]	0,03	0,95033	7,85E+07	4,02E-10

II.1.1.1.2 Carboxylat-Matrix mit Siloxan/Acrylat-Vernetzer (032, 034, 035) und zusätzlicher ionischer Flüssigkeit (033)

In einer zweiten Charge wurden neue Beschichtungen zur Verfügung gestellt. Diese Systeme setzen sich aus einer Carboxylat-Matrix, einem Monoacrylat, dem Leitsalz und einem Siloxan-Vernetzer mit Acrylatfunktion zusammen (als Kathoden- und Anodenbeschichtung, sowie PFE-Folie). Darüber hinaus wurde auch die Aufnahme einer ionischen Flüssigkeit in dieses Netzwerk getestet (nur als PFE-Folie). Die Messungen der Proben erfolgten ebenfalls zwischen zwei Stahlelektroden. Bei der zweiten Probenreihe fielen die Leitfähigkeiten deutlich besser aus. Die Kathodenbeschichtung mit dem PFE besitzt eine Leitfähigkeit von $9,29 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei RT. Die anderen Proben liegen im ähnlichen Bereich. Die Schichtdicken der Folien betragen 40 und 60 μm .

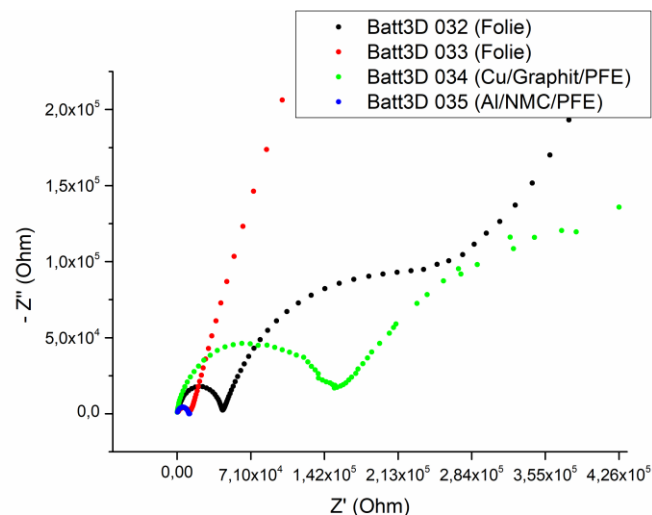


Abbildung 4: Impedanzspektrum der PFE aus Carboxylat und ionischer Flüssigkeit. Frequenzbereich: 0,01 Hz – 10^6 Hz; AC-Amplitude: 20 mV.

Tabelle 2: Übersicht der Leitfähigkeiten: Batt3D 032 – 035.

Probe	Schaltbild	h [cm]	A [cm ²]	R [Ohm]	Leitfähigkeit [S/cm]
Batt3D 032 (Folie)	[R(RQ)([RW]Q)]	0,04	0,95033	2,69E+05	1,56E-07
Batt3D 033 (Folie)	[R([RQ]Q)(RQ)]	0,06	0,95033	1,19E+04	5,32E-06
Batt3D034 (Cu/Grpahit/PFE)	[R(RQ)(RQ)]	0,085	0,95033	1,34E+05	6,68E-07
Batt3D 035 (Al/NMC/PFE)	[R(RQ)]	0,098	0,95033	1,11E+04	9,29E-06

II.1.1.2 SEMA GmbH

II.1.1.2.1 Li-Carboxylate

Von der SEMA GmbH wurde ein Li-Carboxylat-System synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die Beschichtungen erfolgten auf Kathoden- und Anodenmaterial: Li-NMC auf Aluminium (Kathode) und Graphit auf Kupfer (Anode) in unterschiedlichen Schichtdicken. Der PFE auf dem Anodenmaterial (Folie 2) besitzt die höchste Leitfähigkeit ($9,29 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei RT) der Probenreihe bei einer Schichtdicke von $500 \mu\text{m}$.

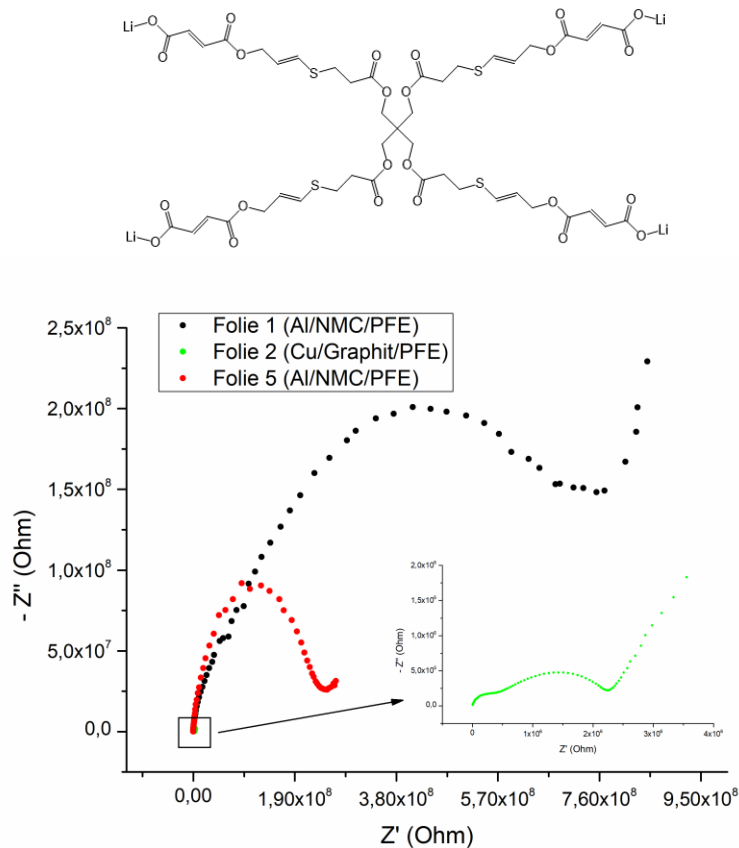


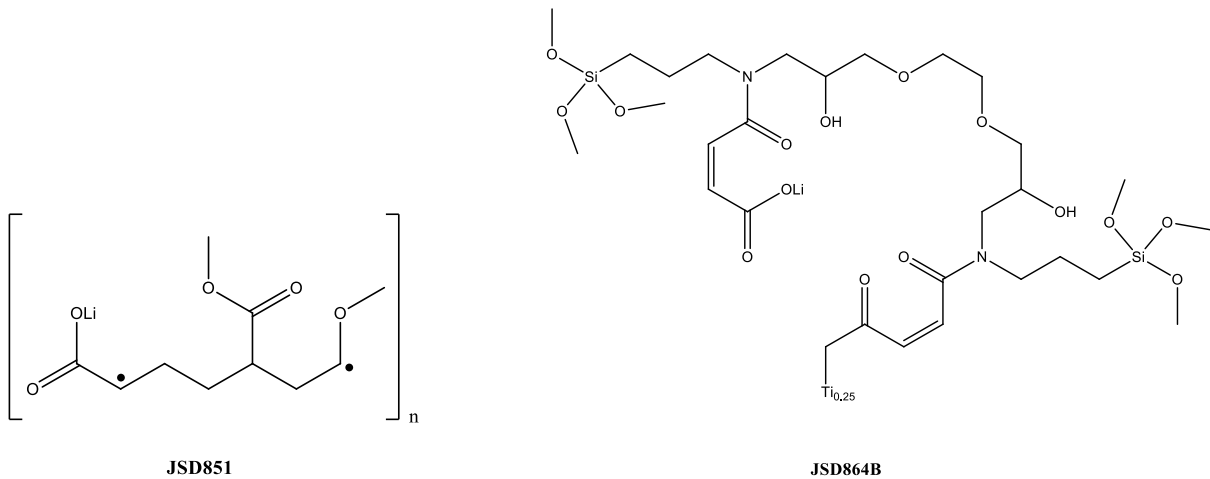
Abbildung 5: Impedanzspektrum des Li-Carboxylat-PFE. Frequenzbereich: 0,01 Hz – 10^6 Hz; AC-Amplitude: 20 mV.

Tabelle 3: Übersicht der Leitfähigkeiten: Folie 1, 2 und 5.

Probe	Schaltbild	h [cm]	A [cm ²]	R [Ohm]	Leitfähigkeit [S/cm]
Folie 1	[R(QR)(Q[RW])C]	0,4	0,95033	5,00E+07	8,42E-09
Folie 2	[R(QR)(Q[RW])C]	0,5	0,95033	5,00E+05	1,05E-06
Folie 5	[R(RQ)]	0,05	0,95033	2,30E+08	2,29E-10

II.1.1.2.2 Polymermischungen

Vom Projektpartner sema GmbH wurden zwei Polymermischungen zur Verfügung gestellt, die sich aus zwei Hauptkomponenten, gelöst in einer Methanol/n-Propanol-Mischung, zusammensetzen: einem Lithiumsalz-Copolymer (JSD851) und einer Verbindung mit diversen funktionellen Gruppen (JSD864B).



Zunächst wurde versucht einen Polymerfilm aus dem Gemisch herzustellen. Die Lösung wurde auf einer ebenen Fläche dünn ausgebreitet und stehen gelassen, damit die Lösemittel verdampfen. Der feste Rückstand wurde nicht als freitragender Film erhalten, sondern als sehr sprödes, wachsartiges Material. Ein weiterer Versuch umfasste die Kombination des Polymergemisches mit einer PFE-Formulierung: Zu einem gewöhnlichen Ansatz (ähnlich zu Probe A) wurde ein Teil in die Formulierung aufgenommen und mittels UV-Licht ausgehärtet. Der Polymerfilm für einen Tag stehen gelassen und am nächsten Tag noch für 20 min bei 50 °C behandelt. Die enthaltenen Lösemittel (Methanol/n-Propanol) sind nicht geeignet als Bestandteile in PFE für Li-Ion-Batterien und müssen vorher entfernt werden. Diese wurden verwendet um die beiden Komponenten in Lösung zu bringen, da sich beide am besten darin lösen. Die ermittelte Leitfähigkeit lag im Bereich von 10^{-7} S/cm. Es wurde weiterhin in einem anderen Ansatz versucht das Lithiumsalz (10 wt%) in dem Polymergemisch zu lösen und durch abdampfen einen Polymerfilm zu erhalten. Durch das zusätzliche Lithiumsalz stehen mehr Ladungsträger zur Verfügung und könnten die Leitfähigkeit erhöhen. Der einigermaßen stabile (dennoch spröde) Film besaß eine Leitfähigkeit von ca. $1,1 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Nach 20 min bei 50 °C lag die Leitfähigkeit bei $> 4 \cdot 10^{-7}$ S/cm.

II.1.2 Elektropolymerisation von heterozyklischen Aromaten

II.1.2.1 Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol (ICbz)

Die Klasse der Carbazole besitzt vielfältige Eigenschaften, die vor allem auf der chemischen Stabilität und Ladungstransport-Fähigkeit beruhen. Polycarbazole zeichnen sich durch leitfähige, heterozyklische Polymere aus, welche ein delokalisiertes π -Elektronensystem enthalten. Carbazolderivate finden vornehmlich Anwendung als elektroaktive Materialien in der Optoelektronik. Die Elektropolymerisation wird als vielversprechende Technik bezeichnet, um Polymere herzustellen.

Das Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol wurde als Ausgangsmonomer für die elektrochemische Polymerisation (ECP) gewählt. Das enthaltene Stickstoffatom im Molekül erhöht den elektronenreichen Zustand und den Lochtransport im System. In Position 2, 5 und 10 am Molekül ist die Elektronenspinndichte am höchsten, wodurch eine Verknüpfung von Monomeren (Polymerisation) an diesen Positionen am wahrscheinlichsten ist. Die restlichen Positionen sind durch sterische Hinderungen bezüglich der Polymerisation benachteiligt. Das Monomer wurde zuerst grundlegend charakterisiert, um geeignete Spannungsgrenzen und sonstige Reaktionsbedingungen zu definieren. Der Versuchsaufbau beruht auf einer 3-Elektrodenanordnung (Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff (glassy carbon; GC), Referenzelektrode: Silber/Silberchlorid (3 M KCl), Gegenelektrode: Platindraht) in einer Ein-Kompartimentzelle. Der Elektrolyt beinhaltet 0,01 M Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol in Acetonitril (AN) mit 0,1 M LiTFSI als Leitsalz. Abbildung 6 zeigt das Zyklovoltammogramm des Carbazols in AN/LiTFSI für zwei Zyklen (0 V – 2 V). Bei etwa + 1,4 V und + 1,7 V zeigt das Carbazol zwei Oxidationspotentiale und im zweiten Zyklus kommt ein neuer Peak im Bereich von +1 V hinzu. Dieser ist auf die Oxidation des Polycarbazols zurückzuführen. Die elektrochemische Oxidation des Monomers generiert ein reaktives Radikal-Kation, welches entweder mit einem weiteren Radikal-Kation oder einem neutralen Monomer reagiert, um das Polymer zu bilden.

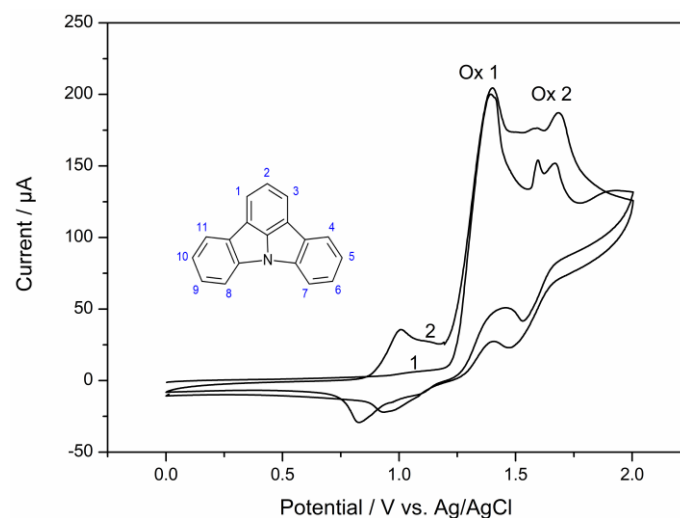


Abbildung 6: Zyklovoltammogramm von Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol (0.01 M) in Acetonitril vs Ag/AgCl, 0.1 M LiTFSI, Scanrate: 50 mV/s, Glassy Carbon-Elektrode.

Nachdem die Oxidationspotentiale des Materials zur ECP definiert worden waren, konnte untersucht werden wie sich das Carbazol bei höheren Zyklenwiederholungen verhält. Abbildung 7 zeigt das Zyklovoltammogramm von 20 Zyklen. Dabei wird deutlich, dass jeder Zyklus eine Erhöhung der Stromdichte zur Folge hat. Dies steht im direkten Zusammenhang mit der Bildung eines stetigen Polymerfilms auf der Elektrodenoberfläche. Sobald die Stromdichte ein Maximum erreicht, ist auch das Maximum der Schichtdicke erreicht. Unter diesen Reaktionsparametern wäre es mit zusätzlichen Zyklen möglich gewesen eine dickere Polymerschicht zu erzeugen.

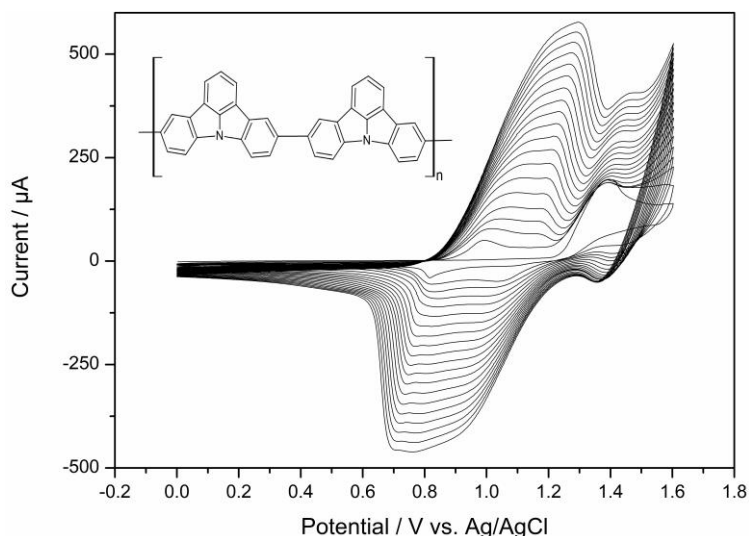


Abbildung 7: Zyklovoltammogramm von Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol (0.01 M) in Acetonitril vs Ag/AgCl, 0.1 M LiTFSI, Scanrate: 50 mV/s, Glassy Carbon-Elektrode, 20 Zyklen.

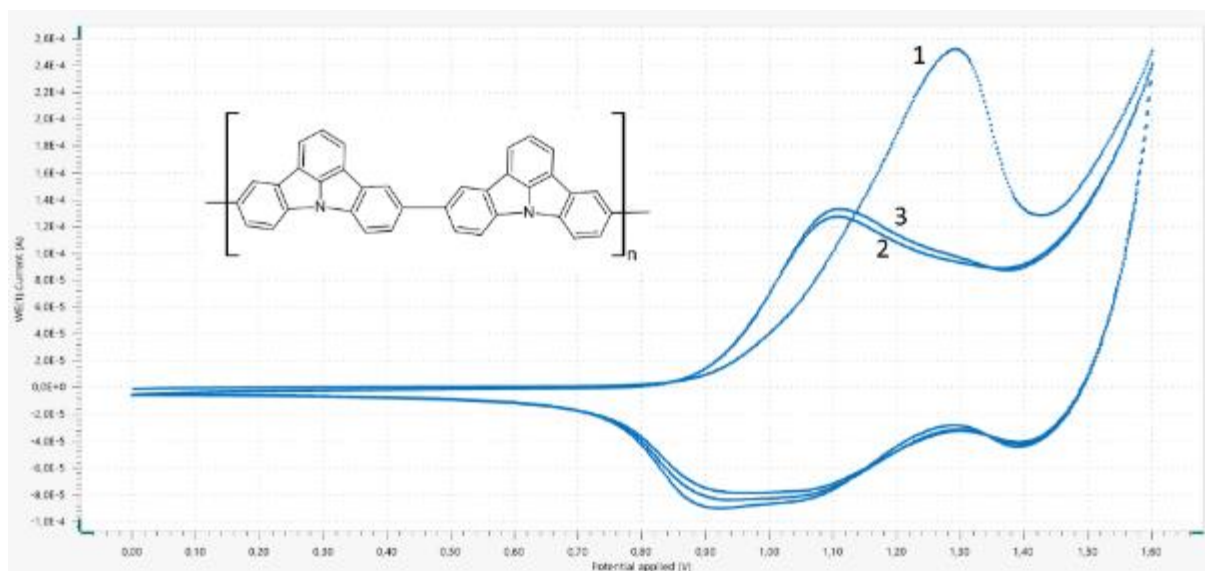


Abbildung 8: Zyklovoltammogram von Polyindolo[3,2,1-*jk*]carbazol in Acetonitril vs Ag/AgCl, 0.1 M LiTFSI, Scanrate: 50 mV/s, Glassy Carbon-Elektrode.

Das gebildete Polymer wurde anschließend weiter untersucht. Dazu wurde die Elektrode mit Acetonitril abgewaschen und mit dem gebildeten Polyindolo[3,2,1-*jk*]carbazol in eine monomerfreie Elektrolytlösung gleicher Konzentration getaucht. Das aufgenommene Zyklovoltammogramm (Abbildung 8) lässt erkennen, dass der Oxidationsprozess des Polycarbazols im ersten Zyklus bei etwa 1,3 V beginnt. Das bestätigt den Redoxprozess des Polymers. Die Abnahme der Stromintensität im den beiden folgenden Zyklen deutet auf Vorliegen des Monomers bei Versuchsbeginn hin, welches noch reaktiv ist. Die Verbreiterung der Oxidationssignale im folgenden Verlauf spricht für einen Prozess mit mehreren Elektronen, die ein ungleichmäßiges Material (unterschiedlicher Grad der Polymerisation) erzeugen. Idealerweise sollten darauffolgende Zyklen keine Veränderung im Stromverlauf aufweisen, um die elektrochemische Stabilität zu bestätigen.

II.1.2.1.1 Elektropolymerisation von Indolo [3,2,1-*jk*] carbazol auf ITO

Erfolgreiche Schichtbildung des Polymers gelang an Indium-Zinnoxid-beschichtetem ($(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9} \cdot (\text{SnO}_2)_{0.1}$; ITO) Glas und ITO-PET; welche auch die Arbeitselektroden darstellten. Die dafür verwendete Elektrolytlösung setzte sich aus 0,01 M Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol und 0,25 M LiTFSI in Acetonitril (AN) zusammen. Als Gegenelektrode kam Platin und als Referenzelektrode Silber/Silberchlorid (3 M KCl) zum Einsatz. Aus dem Zyklovoltammogramm (0 V – 1,8 V; Scanrate: 100 mV/s) ist folgendes erkennbar: die Oxidation des Monomers über das Radikal-Kation erfolgt ab etwa 1,4 V und die Oxidation des Polymerfilms (= Polymerwachstum) beginnt ab ca. 1,0 V. Mit steigender Zyklenzahl steigt auch die Peakintensität und verschiebt sich in Richtung höherer Potentiale. An der ITO-Elektrode bildete sich ein gleichmäßiger, grüner Film. Die Polymerbildung ist neben der CV-Variante auch potentiostatisch möglich. In der potentiostatischen Messung wurden 1,8 V über eine bestimmte Zeitspanne angelegt. Je länger die Spannung angelegt wurde, desto dicker wurde die Schicht. Diese Beschichtung ist sehr spröde und nicht flexibel; eine freitragende Polymermembran beispielsweise kann mit diesem starren System nicht erhalten werden. Bei geringeren Leitsalzkonzentrationen um 0,1 mol/L ist die Beschichtung nicht adhäsiv und löst sich bei geringem mechanischen Kontakt von der Elektrodenoberfläche ab.

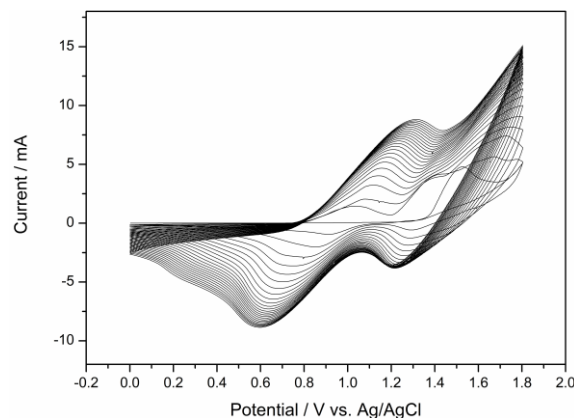


Abbildung 9: Zyklovoltammogramm von Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol (0,01 M) mit 0,25 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. ITO-Elektrode, Scanrate: 100 mV/s, 25 Zyklen.

II.1.2.1.2 Morphologische Untersuchung des Polyindolocarbazol-Films

Eine morphologische Untersuchung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Im Querschnitt lässt sich die Schichtdicke der Filme ermitteln. Diese beträgt bei potentiostatischer Abscheidung ca. 7 μm bei 100 s und ca. 19 μm bei 300 s. Eine Elementaranalyse der Oberfläche zeigt, dass das Leitsalz-Anion (TFSI⁻) in die Struktur eingelagert ist; es koordiniert an den positiv geladenen Stickstoff im Polyindolocarbazol. Die Oberfläche ähnelt Mikro- oder Nanofasern mit gutem Grenzflächenkontakt, die unregelmäßig große Zwischenräume aufweisen.

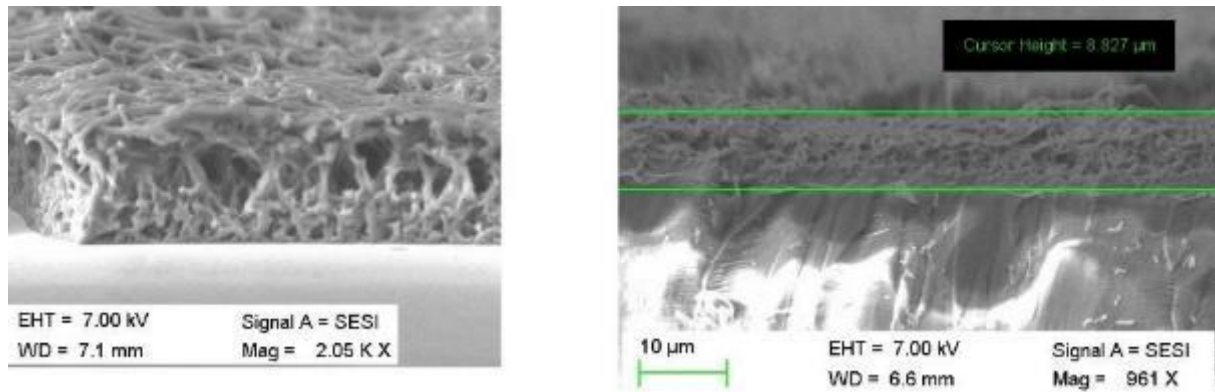


Abbildung 10: REM-Aufnahmen des Poly(indolocarbazol) auf ITO-PET in unterschiedlicher Vergrößerung. *Links:* Proben-Querschnitt. *Rechts:* Schichtdickenbestimmung im Querschnitt der Probe.

Für eine Probe mit definierter Schichtdicke (CV, 50 Zyklen; 114 μm) konnte mittels Impedanzspektroskopie ein Widerstand von 127 Ohm ermittelt werden, was einer ionischen Leitfähigkeit von $1,28 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei RT entspricht; Reduzierung der CV-Zyklen und damit der Schichtdicke führt zu höherer Leitfähigkeit.

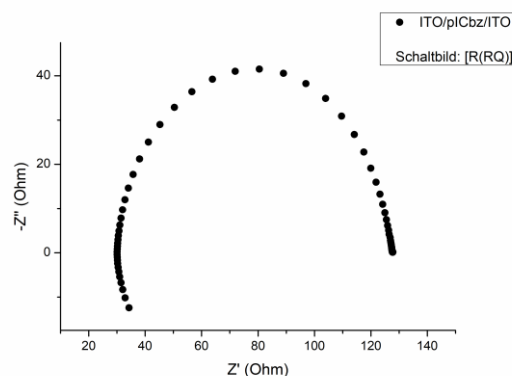


Abbildung 11: Impedanzspektrum des Poly(indolocarbazol) zwischen zwei ITO-Elektroden. Frequenzbereich: 0,01 Hz – 10^6 Hz; AC-Amplitude: 20 mV.

Eine direkte Applikation auf das Kathodenmaterial (Al/NMC) mittels ECP war noch nicht möglich. Die Metalloxide und der Stromableiter selbst schaffen ungünstige Reaktionsbedingungen.

II.1.2.2 Elektropolymerisation von Pyrrol

Neben dem Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol wurden weitere polymerisierbare Heteroaromaten mit Donoreigenschaften untersucht werden. Zunächst stand das **1H-Pyrrol** im Vordergrund. Erste Versuche der ECP zeigten auf der Glaskohlenstoff-Elektrode eine erfolgreiche Umsetzung des Polymers (Abb. 12).

Insgesamt waren bessere Eigenschaften im Vergleich zum Indolo[3,2,1-*jk*]carbazol zu beobachten: Das Polymer blieb in Form eines schwarzen Films auch bei geringerer Leitsalzkonzentration (0,1 M LiTFSI in AN) auf der ITO-Oberfläche haften und ließ sich als dünne Schicht ablösen. Der 3-Elektroden-Aufbau war analog zum Carbazol-Versuch, wobei das Monomer mit einer Konzentration von 1 mol/L enthalten war. Hier wären durchaus geringere Einwaagen möglich. Die anodische Oxidation des Pyrrols beginnt bei ca. 0,7 V (potentiodynamischer Bereich des Zyklovoltammogramms: -0,5 V – 2 V).

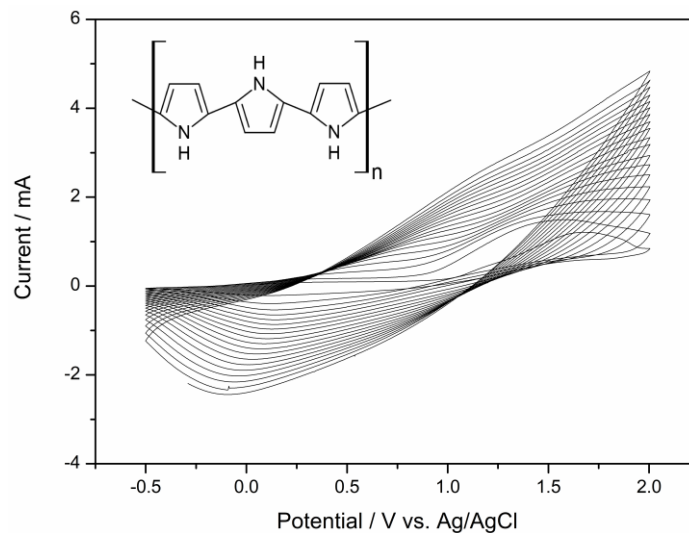


Abbildung 12: Zyklovoltammogramm von Pyrrol (0,05 M) mit 0,2 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. Glassy Carbon-Elektrode, Scanrate: 300 mV/s, 20 Zyklen.

Polypyrrol war als freitragender Polymerfilm darstellbar. Die Elektropolymerisation erfolgte mittels Zyklovoltammetrie in einer 3-Elektroden Anordnung (Arbeitselektrode: ITO-Glas, Referenzelektrode: Ag/AgCl, Gegenelektrode: Platin; Abb. 13) mit 0,05 M Pyrrol und 0,2 M LiTFSI in Acetonitril. Des Weiteren ließ sich ab einer konstanten Abscheidungsspannung von 1,1 V Polypyrrol auf der Elektrodenoberfläche abscheiden.

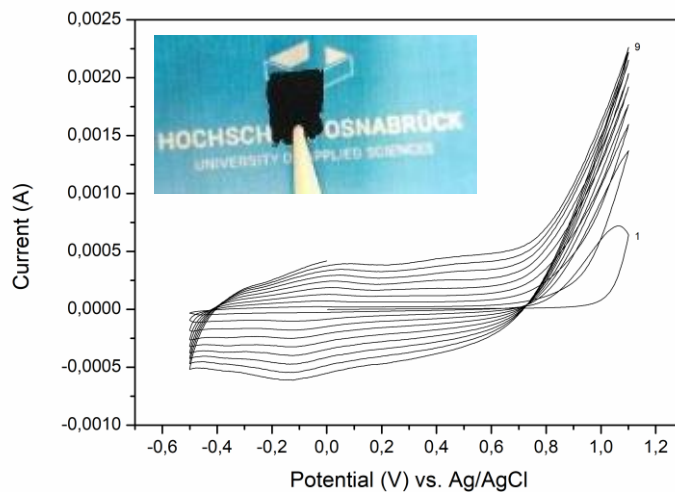


Abbildung 13: Zyklovoltammogramm von Pyrrol (0,05 M) mit 0,2 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. ITO-Elektrode, Scanrate: 100 mV/s, 9 Zyklen. Inset: Freitragender Polypyrrol-Film.

II.1.2.3 Elektropolymerisation von Thiophen-basierten Ethern

Als Lithiumionenleiter sind auch Kronenether vorstellbar, welche das Lithiumion komplexieren können. Enthält ein Monomer solch einen Kronenether, könnten durch Polymerisation Ionenkanäle gebildet werden. Ein Beispiel der Darstellung eines solchen Thiophen-Polymers mit Poly-Pseudo-Kronenether-Einheiten ist in Abb. 14 dargestellt.⁶ Die Elektropolymerisation zum gewünschten Polymer wird jedoch von vielen Faktoren beeinflusst und sollte eher als idealisiertes Prinzip aufgefasst werden. Es wird vermutet, dass sich anstatt der Pseudo-Kronenether mehrere lineare Verknüpfungen zwischen den Monomeren ausbilden können (Bithiophene, Oligomere, leitende Polymerketten,...) und sich ein verzerrtes Material bildet.⁷

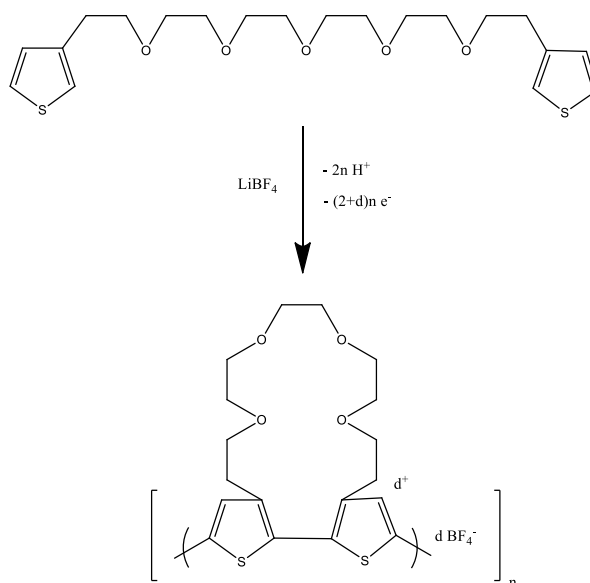


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Polythiophen-Kronenether-Synthese durch elektrochemische Kopplung von Thiophenringen.

Solche Materialien sind dennoch auf Grund der enthaltenen Etherketten interessant, da diese an das molekulare Grundgerüst von PFE anlehnen. Aus der Grundüberlegung wurden schließlich zwei Thiophen-basierte Ether von uns synthetisiert, die sich in der Länge der Etherkette unterscheiden.

II.1.2.3.1 Synthese und Elektropolymerisation von 1,17-di(3-thienyl)-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan (DTh5) und 1,20-di(3-thienyl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxaicosan (DTh6)

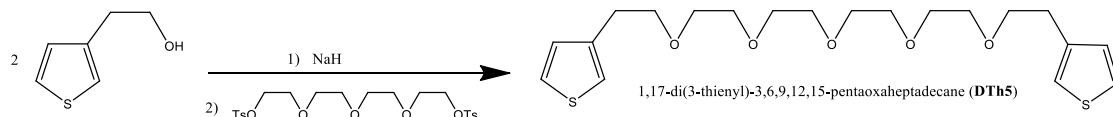


Abbildung 15: Reaktionsgleichung der zweistufigen DTh5-Synthese.

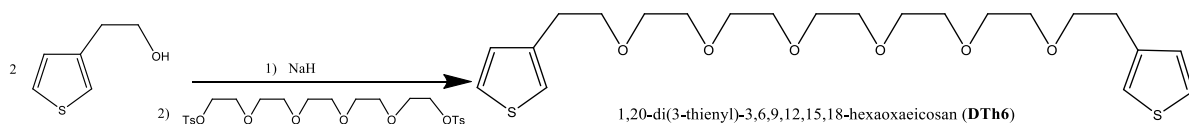


Abbildung 16: Reaktionsgleichung der zweistufigen DTh6-Synthese.

Die Elektropolymerisation des synthetisierten Dithiophen-Derivats DTh5 wurde mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Die Idee war, dass sich durch die Elektropolymerisation Strukturen ergeben, welche sich im PFE im positiven Sinn auf die Leitfähigkeit auswirken.

In einer 3-Elektrodenanordnung (Arbeitselektrode: ITO (auf PET), Referenzelektrode: Ag/AgCl, Gegenelektrode: Platin) wurde aus einer Lösung mit 0,01 M DTh5 und 0,1 M LiTFSI in Acetonitril elektropolymerisiert. Mit einer Scanrate von 50 mV/s wurden 50 Zyklen aufgezeichnet (Abb.17). Ein festhaftender Polymerfilm konnte unter diesen Bedingungen nicht erhalten werden. Es konnte jedoch beobachtet werden, wie von der Arbeitselektrode eine dunkle Verfärbung in die Lösung geht. Möglicherweise entsteht kein Polymer, sondern größtenteils ein Oligomer. Mit anderen Arbeitselektroden konnte dies ebenfalls beobachtet werden. Zudem färbte sich die Elektrolytlösung braun, was auf eine Löslichkeit des gebildeten Produkts schließen lässt (Oxyalkylsubstituenten erhöhen die Löslichkeiten). Ein dünner, brauner Rückstand konnte zumindest auf der Elektrode beobachtet werden, der sich mechanisch leicht lösen ließ.

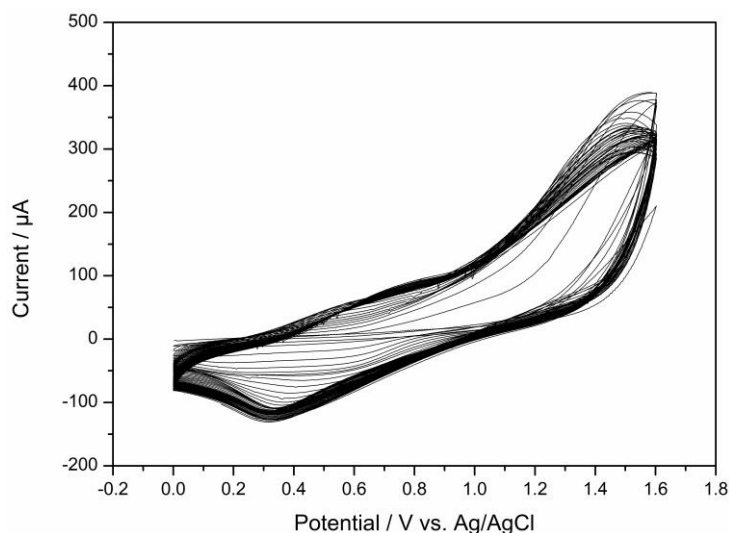
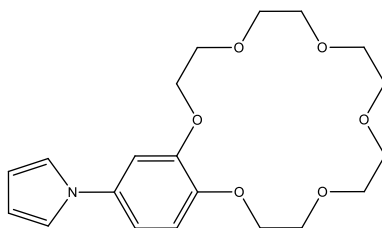


Abbildung 17: Zyklovoltammogramm von DTh5 (0,01 M) mit 0,1 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. ITO (PET)-Elektrode, Scanrate: 50 mV/s, 50 Zyklen.

II.1.3 Elektropolymerisation auf Schaumsubstrat

II.1.3.1 1-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-decahydrobenzo[b][1,4,7,10,13,16] Hexaoxa-cyclooctadecin-18-yl)-1H-pyrrole (BPy6)



Der Kronenether **Bpy6** wurde am Fraunhofer IAP synthetisiert und zur elektrochemischen Untersuchung zur Verfügung gestellt. Auf Grund der geringen Menge des Produktes (sehr teurer Syntheseweg) konnte nur eine Probe angesetzt werden.

Im Vorversuch wurde ein Zyklovoltammogramm aufgenommen, um das Oxidationsverhalten zu ermitteln. Hierfür wurde 0,009 M BPy6 mit 0,42 M Leitsalz (LiTFSI) in Acetonitril gelöst und als Elektrolytlösung verwendet. In einer 3-Elektrodenanordnung mit einem Platinblech als Gegenelektrode, Ag/AgCl als Referenzelektrode und Glaskohlenstoff oder ITO-Glas als Arbeitselektrode konnte ein Wachstum des Oxidationspeaks bei etwa 1,2 V gemessen werden.

Im zweiten Durchgang wurde eine 3D-Schaumelektrode mit Aktivmaterial (ca. 70 g/m²) als Arbeitselektrode eingesetzt. Die Kontaktierung erfolgte über eine Krokodilklemme (Arbeitselektrode). Im Zyklovoltammogramm ist ebenfalls ein Oxidationspeak bei ungefähr 1,5 V zu sehen, der innerhalb von 5 Zyklen weiter an Stromdichte zunimmt (Abb. 18). Um die Abscheidung kontinuierlich durchzuführen, wurde eine konstante Spannung von 1,6 V (Abb. 19) angelegt. Innerhalb der gemessenen Zeit nahm die

Spannung ab, wie es bei einem wachsenden Oberflächenfilm zu erwarten wäre. Während die Spannung angelegt war, konnte beobachtet werden wie ein dunkler Rückstand von der Oberfläche der Schaumelektrode in Lösung geht (Abb. 20, links). Es besteht die Möglichkeit, dass sich das Aktivmaterial von der Oberfläche gelöst hat. Bei der geringen Spannung und den Kontrollbildern (Abb. 21, rechts) ist das jedoch nicht zu erwarten. Viel wahrscheinlicher ist die Bildung von kürzeren Polymereinheiten, die nicht an der Oberfläche haften bleiben und in Lösung gehen.

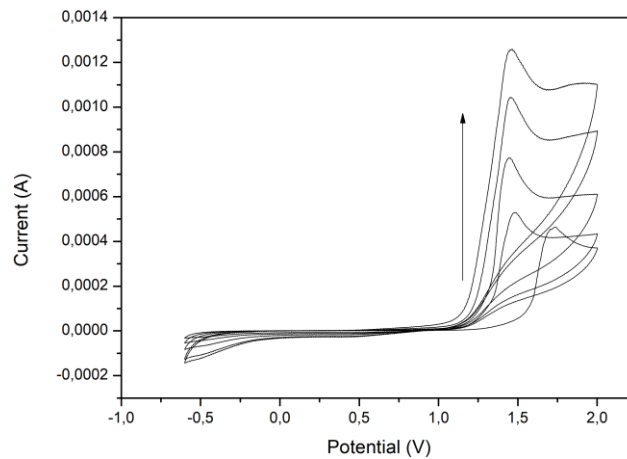


Abbildung 18: Zyklovoltammogramm der Elektropolymerisation von BPy6.

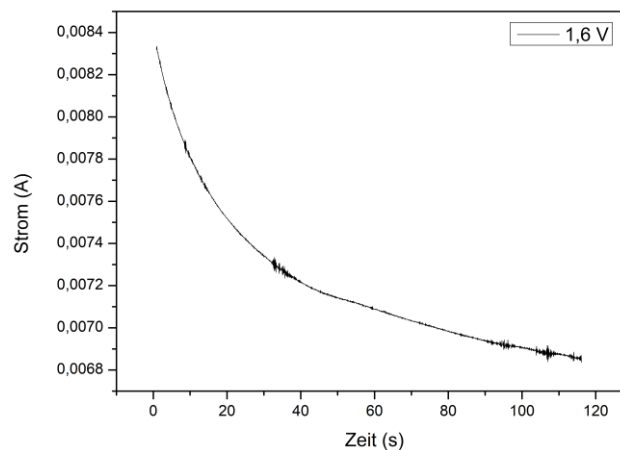


Abbildung 19: Chronoamperometrische Messung von BPy6 bei 1,6 V.

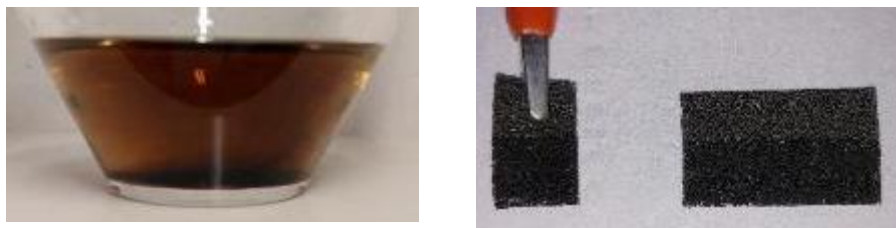
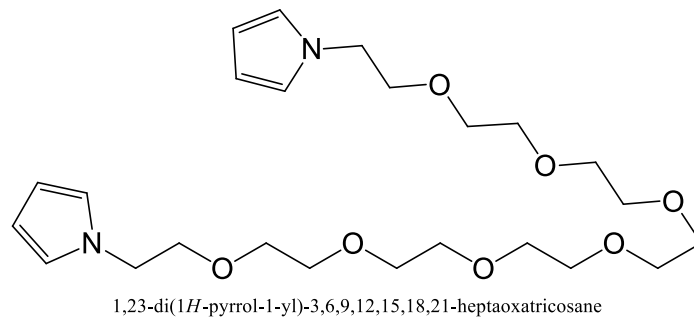


Abbildung 20: Linke Abbildung: Reaktionslösung nach Elektropolymerisation; rechte Abbildung: Schaumelektrode vor (rechts) und nach (links) der Reaktion.

II.1.3.2 Verbindung JSD919



Die Verbindung JSD919 (SEMA GmbH) ist sehr interessant, da sich die Pyrrole gut polymerisieren lassen und durch die linearen $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Einheiten keine Konjugation auftreten kann, die das Polymer elektrisch leitfähig macht. Außerdem können die Sauerstoffatome zum Ladungstransport beitragen, die für die ionische Leitfähigkeit wichtig ist.

Die Elektrolytlösung wurde aus 0,1 M JSD919 mit 0,1 M TBATFB in Acetonitril angesetzt. Ein Zyklovoltammogramm der Polymerisation zwischen -1 V und +2,5 V ist in Abb. 21 dargestellt.

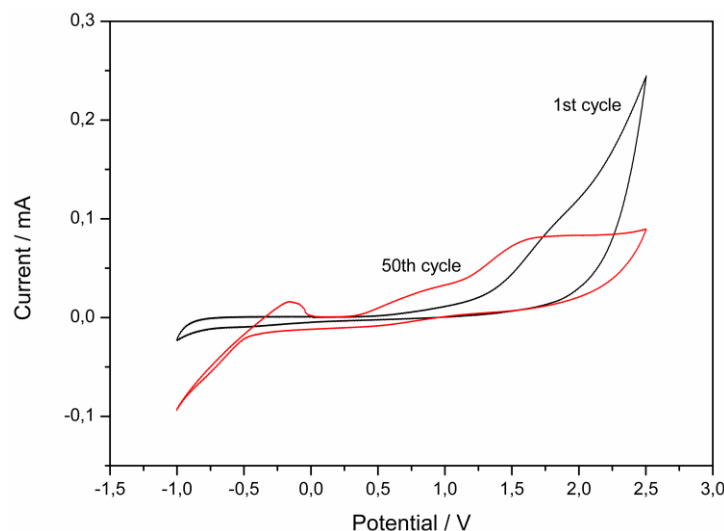


Abbildung 21: Zyklovoltammogramm von JSD919 vs Ag/AgCl, GC-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode; Scangeschw. 100 mV/s; der 1. Zyklus (schwarze Linie) und der 50. Zyklus (rote Linie).

Stark wachsende Oxidationspeaks sind nicht erkennbar, jedoch ist um ca. 1,2 V ein Stromanstieg erkennbar. Dieser flacht im Verlauf der Reaktion ab. Eine Polymerisationsreaktion wurde durchgeführt indem eine konstante Spannung von 3 V angelegt wurde. An der ITO-PET-Elektrode bildete sich ein schwarzer, unregelmäßiger Polymerfilm, welcher abgelöst werden konnte. Der Polymerfilm wirkt elektrisch isolierend, wenn dieser z.B. auf den Metallschaum gelegt wird und mittels Multimeter der Widerstand gemessen wird (Abb. 22).

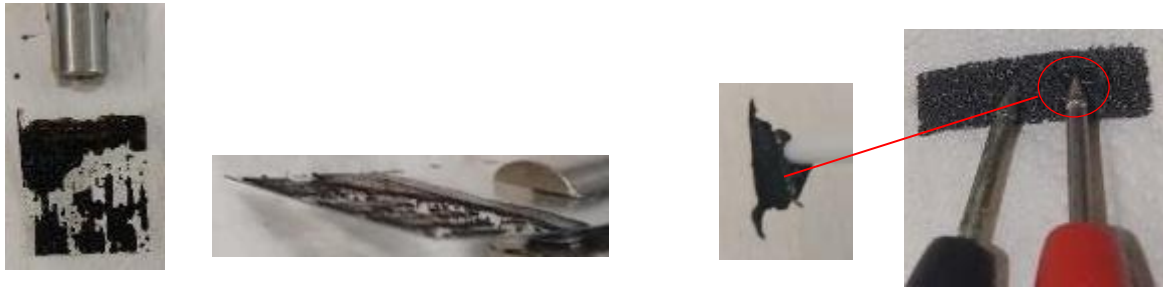


Abbildung 22: Polymerfilm von JSD919 auf ITO-PET-Elektrode und Widerstandsmessung mit zwei Prüfstiften des Multimeters (schwarzer Stift auf Metallschaum, roter Stift auf Polymerfilm mit Metallschaumkontakt).

Der Versuch das Polymer unter selben oder ähnlichen Reaktionsbedingungen direkt auf dem beschichteten 3D-Kathode abzuschneiden ist nicht gelungen. Wie auch bei den anderen Ansätzen geht während der Polymerisation ein Rückstand von der Elektrode in die Lösung über (Abb. 23)

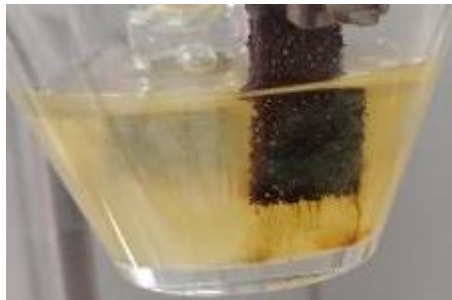


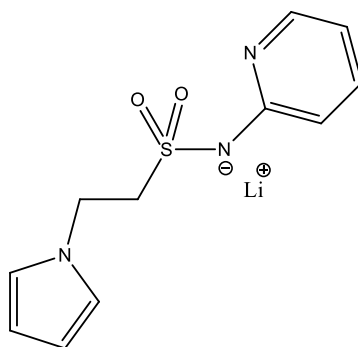
Abbildung 23: Mögliches Reaktionsprodukt der Polymerisation geht von der Elektrode in die Lösung.

Da das Polymer von JSD919 erfolgreich auf der ITO-PET-Elektrode abgeschieden wurde, ist zu vermuten, dass es sich eher um ein Problem mit der Haftung an dem Aktivmaterial handelt. Es kann sein, dass die Adhäsion des Polymers zu gering ist und die Metaloxidoberfläche (NMC) oder die Verbindung modifiziert werden müsste. Die Elektropolymerisation in anderen Lösungsmitteln (z.B. PC, DCM) und mit anderen Elektrodenmaterialien (z.B. FTO-Glas, Platin) war besonders erschwert und zeigte unterschiedliches Verhalten. So konnte erst bei sehr hoher Spannung von 3,5 V für 1000 s ein schwarzer Film auf einer Platinelektrode (0,02 M JSD919, 0,1 M TBATFB in AN) abgeschieden werden. Unter leicht veränderten, potentiodynamischen Bedingungen (0,05 M JSD919, 0,1 M TBATFB in PC) konnte ein glänzender Film auf der Elektrodenoberfläche beobachtet werden. Es ist von einer geringen Elektroaktivität der Verbindung auszugehen.



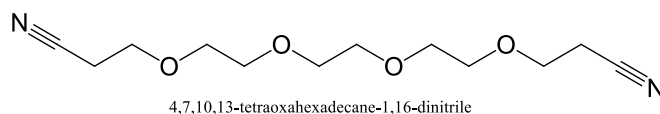
Abbildung 24: Links: Platinelektrode, blank. Mitte: Platinelektrode nach ECP bei 3,5 V für 1000 s (0,02 M JSD919, 0,1 M TBATFB in AN). Rechts: Platinelektrode nach CV von -0,5 V – 3 V für 5 Scans bei 100 mV/s (0,05 M JSD919, 0,1 M TBATFB in PC).

II.1.3.3 Verbindung JSD910F



lithium ((2-(1*H*-pyrrol-1-yl)ethyl)sulfonyl)(pyridin-2-yl)amide

Die Verbindung JSD910F (SEMA GmbH) ist ein Lithiumsalz mit zwei unterschiedlichen elektroaktiven Gruppen (Pyrrol und Pyridin). Da sich die Verbindung in dem gängigen Lösemittel Acetonitril nicht gut löst, musste zuerst eine gute Alternative gefunden werden. Ethanol ist eine Möglichkeit, jedoch sind die Spannungsgrenzen für eine Elektropolymerisation nicht hoch genug. Vom Projektpartner SEMA wurde ein mögliches Lösemittel zur Verfügung gestellt, jedoch konnte die Verbindung trotzdem nicht gut darin gelöst werden.



4,7,10,13-tetraoxahexadecane-1,16-dinitrile

Neben Propylencarbonat (PC) und Dichlormethan (DCM), die einigermaßen akzeptable Spannungsfenster aufweisen, wurde auch Dimethylformamid (DMF) als Lösemittel getestet. DMF löst die Verbindung sehr gut, ist jedoch auch elektroaktiv ab höheren, negativen Spannungen.



Abbildung 25: Löslichkeit der Verbindung JSD910F in Dinitril, PC, DCM und DMF (*v.l.n.r.*).

Zunächst wurde versucht das Monomer an der Pyrrol-Einheit oxidativ zu polymerisieren, was nicht funktionierte. Durch das Anlegen einer negativen Spannung konnte jedoch eine reduktive Polymerisation der Pyridin-Einheit erzielt werden. Der Reduktionspeak liegt bei etwa -1,8 V (Abb. 26). Die Zyklovoltammetrie wurde mit einem Elektrolyten aus 0,1 M JSD910F mit 0,1 M TBATFB in DMF durchgeführt.

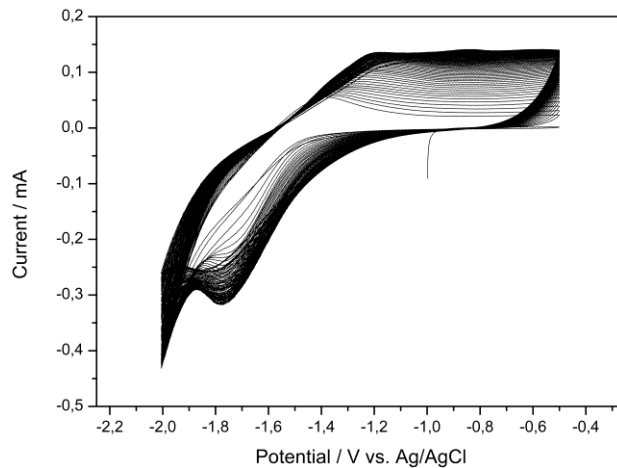


Abbildung 26: Zyklovoltammogramm von JSD910F (0,1 M) mit TBATFB (0,1 M) in DMF vs. Ag/AgCl. ITO(PET)-Elektrode, Scanrate: 100 mV/s, 100 Zyklen.

Die Polymerisation wurde dann unter chronoamperometrischen Bedingungen (konstante Spannung von -2 V) durchgeführt. Das entsprechende Diagramm ist in Abb. 28 dargestellt. Sehr auffällig ist der Stromabfall bei ca. 600 s und der entsprechende Stromanstieg bei ca. 900 s. Während der Messung hat sich ein dunkler Polymerfilm auf der Elektrode gebildet und im Zeitverlauf wieder aufgelöst (ab etwa 900 s). Der zurückgebliebene Rückstand auf der Elektrode hat eine grau/braune Farbe und besteht teilweise aus feinen Fäden. Ein Polymerfilm wurde nicht gebildet.



Abbildung 27: Reaktionsgemisch/Elektrolyt während der Elektropolymerisation: nach ca. 800 s (*links*) und nach etwa 1000 s (*mitte*). *Rechts:* Polymer von JSD910F an ITO-PET-Elektrode.

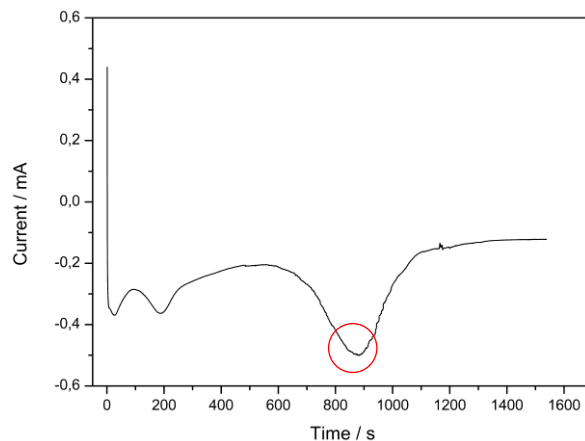


Abbildung 28: Elektropolymerisation von JSD910F (0,1 M) mit TBATFB (0,1 M) in DMF; -2 V = konst..

II.1.3.4 Verbindung FW-157

Die Verbindung FW-157 (Fraunhofer IAP) wurde zwecks Untersuchung auf ihr Elektropolymerisationsverhalten zur Verfügung gestellt. Das FW-157 wurde jedoch nicht komplett aufgereinigt und somit als Rohprodukt für die Messungen übermittelt. Die ECP sollte an der Pyrrol-Einheit stattfinden. Die Elektropolymerisation erfolgte in einer Elektrolytlösung aus 0,1 M FW-157 mit 0,1 M TBATFB in AN.

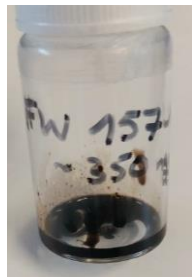
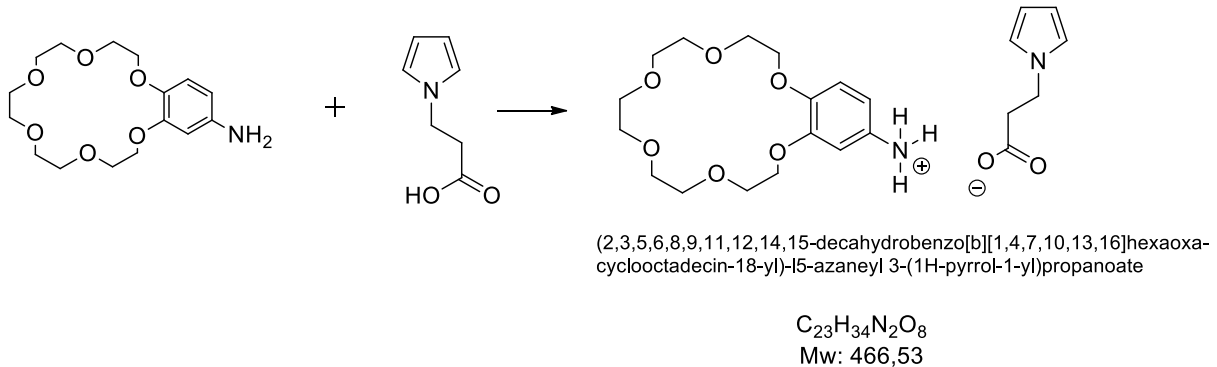


Abbildung 29: Links: Foto des hochviskosen FW-157. Rechts: Reaktionsgemisch der CV-Messung in der Messanordnung.

Abbildung 30 zeigt das Zyklovoltammogramm der Messung einer 3-Elektroden-Anordnung mit Platin als Arbeits- und Gegenelektrode und Ag/AgCl als Referenzelektrode. Es musste eine langsame Scangeschwindigkeit von 20 mV/s gewählt werden, da der Elektronentransfer an der Elektrodenoberfläche bei höheren Geschwindigkeiten erschwert war. Dies resultierte in einem starken Potential-Drift. Mit steigender Zyklenzahl verschiebt sich der anfängliche Peak bei etwa 0,55 V hin zu größeren Spannungen. Der zweite Oxidationspeak bei ca. 1,4 V lässt mit steigender Zyklenzahl einen kontinuierlichen Stromabfall erkennen.

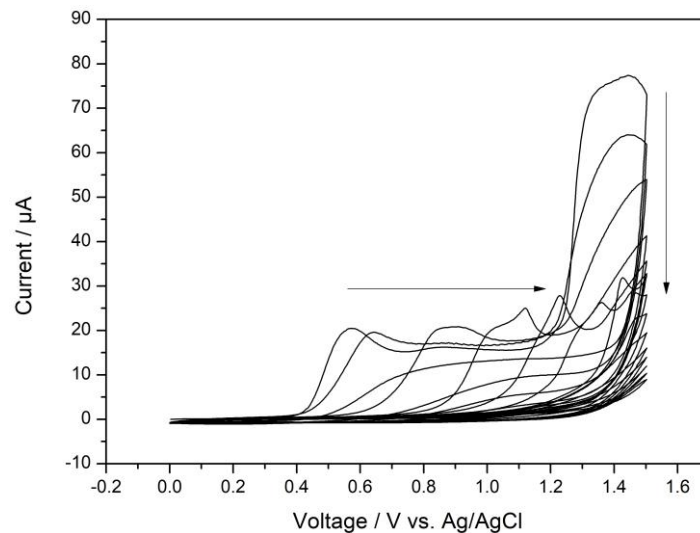


Abbildung 30: Zyklovoltammogramm von FW-157 vs Ag/AgCl, Pt-Arbeits- und Gegenelektrode; Scangeschw. 20 mV/s. 15 Zyklen.

An der Platin-Elektrode bildete sich ein dunkler Rückstand, der kein Polymerfilm war (Abb. 31). Es konnte ebenfalls keine Abscheidung an einer ITO(PET)-Arbeitselektrode beobachtet werden, die potentiostatisch bei +1,5 V für 3600 s gehalten wurde.



Abbildung 31: Platinelektrode vor (*links*) und nach (*rechts*) der ECP von FW-157.

Da die Verbindung nicht komplett aufgereinigt worden ist können diverse Nebenreaktionen und –produkte die Polymerisation beeinflussen. Pyrrol-Derivate neigen weiterhin zur Zersetzung bei Luftoxidation, wodurch die Polymerisation eingeschränkt wird.

II.1.4 Kombination von Polymerfestelektrolyt mit heterozyklischen Aromaten – Darstellung von interpenetrierenden Netzwerken

Eine weitere alternative Beschichtungsmethode bzw. Variation der ECP im Rahmen der Separator-Thematik wurde ebenfalls untersucht. Das Prinzip lässt sich wie folgt beschreiben: Das Monomer wird in eine Matrix eingebracht, wobei zunächst das Netzwerk mittels UV-Aushärtung gebildet und anschließend innerhalb der Struktur das Polymer mittels ECP erzeugt wird. Das Indolocarbazol als auch das Pyrrol könnten hier Anwendung finden. Als Quervernetzer dient ein Triacrylat, beispielsweise Glycerol propoxylate (1PO/OH) triacrylate, welches ein 3D-Gerüst ausbildet (radikalische Polymerisation mittels Photoinitiator und UV-Aushärtung). Die ECP des Monomers verläuft inmitten der Verzweigungen. Diese Methode ermöglicht das fragile Polymer in ein Netzwerk aufzunehmen, wodurch nicht nur ein mechanisch stabiler Polymerfestelektrolyt entsteht, sondern auch die ionische Leitfähigkeit in den Vordergrund rückt.

Eine Überlegung zum Beschichtungsverfahren war, das leitende Polymer, z.B. Polypyrrol, aus der Elektrolytlösung mittels Elektropolymerisation direkt auf die Schaumelektrode aufzutragen und so eine Separatorschicht zu erhalten. Die Zyklovoltammetrie-Messungen der Polymere dienten als Vorversuche, da so die elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert werden können. Eine der wichtigsten Eigenschaften von Polypyrrol ist jedoch die elektrische Leitfähigkeit, welche sich nachteilig auf die Batteriefunktion auswirkt. Soll das Material in einer Batterie Anwendung finden, vor allem als Separator, muss die elektrische Leitfähigkeit beseitigt werden. Ein Lösungsansatz war das leitende Polymer einer irreversiblen Überoxidation (hohe Spannung relativ zum Oxidationspotential) zu unterziehen. Dabei musste ein hoher Grad der Überoxidation erzielt werden, da eine ausreichende Isolierung nötig war. Es besteht die Möglichkeit, dass eine einfache elektrochemische Überoxidation nicht ausreicht und das Polymer dennoch elektrische Aktivität beibehält. Die Konjugation kann in dem Fall nicht komplett unterbunden werden, wodurch weitere Maßnahmen nötig wären (thermische- und/oder chemische Behandlung).⁵

Eine weitere Optimierung war, das Polypyrrol innerhalb eines klassischen Polymerfestelektrolyten elektrochemisch zu bilden, um die Elektroden voneinander zu trennen. Das heißt, dass in einem zweistufigen Verfahren zunächst die (elektrisch isolierende) Polymermatrix aus einem Acrylatnetzwerk gebildet wurde und anschließend elektrochemisch das Polypyrrol. Dadurch wurde ein zusätzlicher Anstieg der Leitfähigkeit der Polymermatrix verzeichnet.

II.1.4.1 Prinzip und Herstellung der Elektropolymerisation innerhalb einer PFE-Matrix

Um den Prozess der Polymerisation von PFE und leitendem Polymer einzuleiten, wurden sämtliche Komponenten vermischt und nacheinander polymerisiert. Die schematische Darstellung ist in Abb. 32 abgebildet. Das Grundgerüst der PFE Matrix wurde aus Glycerol propoxylat (1PO/OH) triacrylat (GPTA) und Poly(ethylenglycol) diacrylat (PEGDA) hergestellt. Diese wurden im ersten Schritt mit Hilfe des Photoinitiators 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPAP) radikalisch quervernetzt. Das dreigliedrige GPTA trägt dazu bei ein dreidimensionales Netzwerk

aufzubauen, in dem sich das durch Elektropolymerisation erzeugte Polymer ausbreitet. Als Leitsalz kam Lithium bis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) zum Einsatz. Das große Anion TFSI⁻ kann leichter in der PEG-Matrix dissoziieren und so Lithiumionen freisetzen, welche die Leitfähigkeit steigern. Die Polymerisation erfolgte durch UV-Belichtung (365 nm; 5 min bei 8 W). Im Anschluss war die Matrix ausgehärtet und enthielt noch das jeweilige Monomer, welches im zweiten Schritt elektropolymerisiert wurde. Die Elektropolymerisation kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: durch Chronopotentiometrie, durch Chronoamperometrie oder durch Zyklovoltammetrie (potentiodynamisch). In der Batterieanwendung würde bei gewöhnlichen Spannungen ohnehin eine Überoxidation des Materials stattfinden, so dass dies schon vorher geschehen sollte.

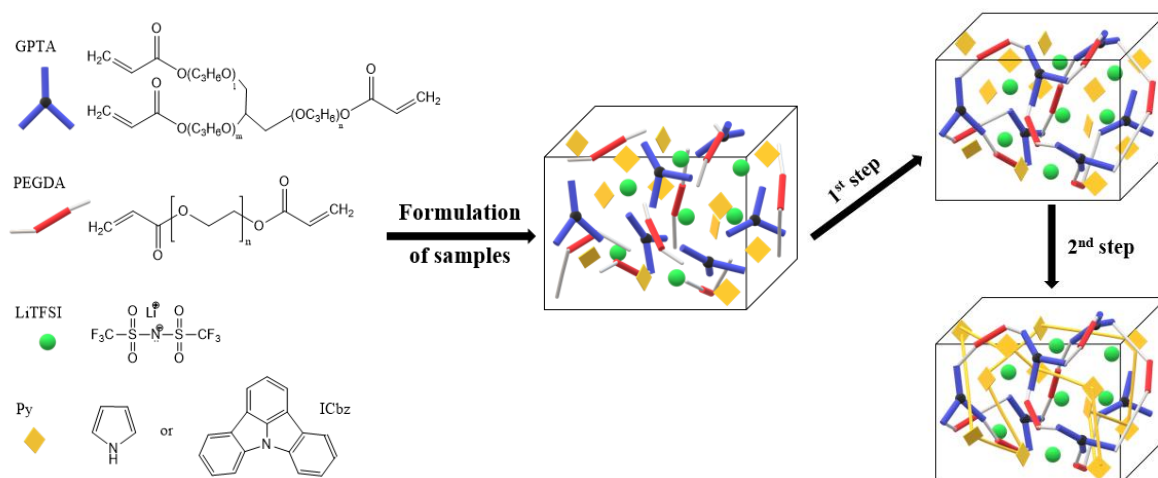


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Elektropolymerisation innerhalb einer PFE-Matrix.

II.1.4.2 Herstellung und Eigenschaften der PFE-Matrix

Unterschiedlichste Zusammensetzungen verschiedener Materialien wurden getestet, um die Grundleitfähigkeit der PFE-Matrix so gut es geht zu steigern. Die Folien wurden erzeugt, indem der flüssige und gut durchmischte Ansatz zwischen zwei Glasoberflächen ausgehärtet wurde. Betrachtet man das System GPTA+PEGDA+LiTFSI, so ist das Verhältnis 1:4 von GPTA zu PEGDA ideal (Abb. 33). Der Lithiumsalzgehalt wurde konstant gehalten (10 %) und nur das Verhältnis der Polymere variiert. Die ionische Leitfähigkeit beträgt $\sigma = 6,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Der Einsatz einer Glovebox wirkte sich leicht positiv auf die Leitfähigkeit aus ($8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$). Die Zusammensetzung GPTA (18 wt%) + PEGDA (72 wt%) + LiTFSI (10 wt%) + DMPAP (2 wt%, bezogen auf die Polymereinwaage; wird nicht in der Formulierung explizit aufgeführt) ist als PFE-Standard anzusehen (1).

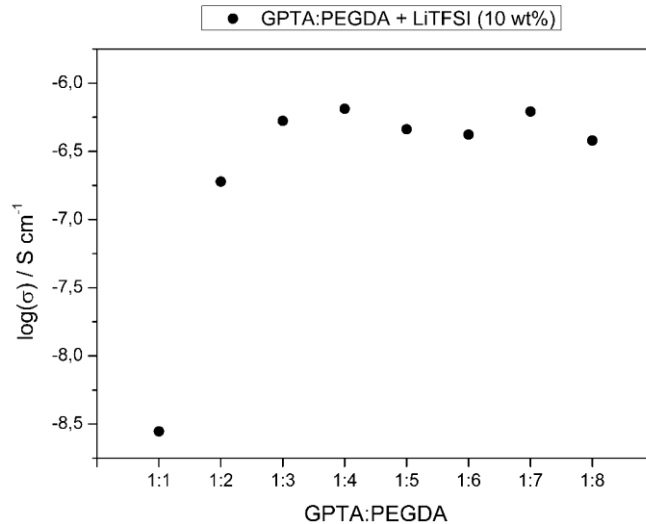


Abbildung 33: Leitfähigkeiten des PFE in Abhängigkeit des Matrixverhältnisses bei konstantem Lithiumsalzgehalt.

Komplett ohne Zusatz des Leitsalzes hat die Polymermatrix eingeschränkte ionenleitende Eigenschaften. Die Leitfähigkeit ist mit $1,4 \cdot 10^{-10} \frac{S}{cm}$ (2) sehr gering. Wird hingegen zum Ansatz 1 Propylencarbonat (PC) als Weichmacher hinzugegeben, kann die Leitfähigkeit auf bis zu $2,7 \cdot 10^{-4} \frac{S}{cm}$ (3) gesteigert werden. Dabei ist die Solvation und Mobilität der Lithiumionen begünstigt. Grundsätzlich nimmt jedoch die mechanische Stabilität der Polymerelektrolyte ab. Der Faktor Sicherheit ist dagegen bei organischen Lösungsmitteln zentraler Aspekt, der gegen den Einsatz von Weichmachern spricht. Daher wurden die Vorversuche zunächst mit PFE im klassischen Sinn durchgeführt. Die Möglichkeit bestand, dass die Rezepturen angepasst werden mussten, z.B. wenn die Leitfähigkeiten zu gering waren, um in einer Vollzelle zu funktionieren oder die Elektrolyte zu viskos waren, um auf das Schaums substrat aufgetragen zu werden. Interessant zu erwähnen ist, dass die Folien mit und ohne Weichmacher ähnliche mechanische Eigenschaften hatten. Diese waren nicht gelartig oder zu feucht, sondern eher flexibel und leicht gummiartig.

Eine weitere Option war zum Ansatz 1 Succinonitril (SN) hinzugeben, welches ein fester Weichmacher in Form eines plastischen Kristalls ist. Dieser schwächt die Ion-Dipolbindung zwischen dem Lithiumion und dem Ether-Sauerstoff, so dass die Glasübergangstemperatur gesenkt wird. Eine Leitfähigkeit von $7,7 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$ (4) wurde erreicht. Wurde dazu ein Gemisch (1:1 wt%) aus Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) gegeben, konnte die Leitfähigkeit auf $5,4 \cdot 10^{-4} \frac{S}{cm}$ (5) gesteigert werden.

Eine weitere Alternative zur Quervernetzung war das Trimethylolpropan triacrylat (TMPTA), welches jedoch, im Vergleich zum GPTA, sehr kurze Seitenketten aufweist. In Kombination mit PEGDA und LiTFSI wurden im Allgemeinen geringere Leitfähigkeiten gemessen als für Ansatz 1. Vor allem durch die fehlenden Ethernheiten im Polymer, welche eigentlich den Lithiumionentransport begünstigen,

blieb die Leitfähigkeit eher begrenzt. Für das reine Polymer aus TMPTA und PEGDA ergibt sich eine Leitfähigkeit von $3,3 \cdot 10^{-11} \frac{S}{cm}$ (6); mit LiTFSI im System $1,9 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$ (7).

II.1.4.2.1 PFE-Matrix nach Rezeptur des IAP Potsdam (IAP)

Parallel zu unseren PFE-Ansätzen hatte das IAP Potsdam ebenfalls einen eigenen Ansatz dargestellt. Es wurden uns fertige Folien und sämtliche Chemikalien zugesendet, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Der Ansatz (8) enthielt neben dem PEGDA ein Monoacrylat, dem Poly(ethylenglycol) methyletheracrylat (mPEG-acrylat) als Vernetzer. Dazu wurde Lithiumtrifluormethansulfonat (LiTf) als Leitsalz und Irgacure 184 (IC184) als Photoinitiator verwendet. Die Einwaagen beliefen sich auf 12 wt% mPEG-acrylat, 79,1 wt% PEGDA, 8,5 wt% LiTf und 0,4 wt% IC184 (der Photoinitiator ist in der Gesamteinwaage berücksichtigt und wird tabellarisch aufgeführt). Die übermittelten ionischen Leitfähigkeiten betragen im Durchschnitt für diesen Ansatz $2,5 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$. Bei einer zugesendeten Folie (70 μm) konnte eine Leitfähigkeit von $1,5 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$ ermittelt werden. Ein eigener Ansatz lieferte eine Leitfähigkeit von $1,2 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$. Damit ist eine Reproduzierbarkeit der PFE-Herstellung gegeben.

II.1.4.2.2 Übersicht der PFE und Strukturformeln der Edukte

Tabelle 4: Übersicht der PFE-Ansätze 1 – 8 mit Angabe der Zusammensetzung und ionischen Leitfähigkeit.

(1)	wt%	(2)	wt%	(3)	wt%	(4)	wt%	(5)	wt%
GPTA	18	GPTA	20	GPTA	8	GPTA	9,2	TMPTA	8
PEGDA	72	PEGDA	80	PEGDA	31	PEGDA	36,9	PEGDA	10
LiTFSI	10	$1,4 \cdot 10^{-10} \frac{S}{cm}$		LiTFSI	13,5	LiTFSI	7,7	mPEGa	30
$8 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$				PC	47,5	SN	46,2	SN	24
				$2,7 \cdot 10^{-4} \frac{S}{cm}$		$7,7 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$		LiTFSI	8
								$6 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$	
(6)	wt%	(7)	wt%	(8)	wt%				
TMPTA	21,8	TMPTA	17,7	mPEG-acrylat	12				
PEGDA	78,2	PEGDA	70,8	PEGDA	79,1				
$3,3 \cdot 10^{-11} \frac{S}{cm}$		LiTFSI	11,5	LiTf	8,5				
		$1,9 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$		IC184	0,4				
				$1,2 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$					

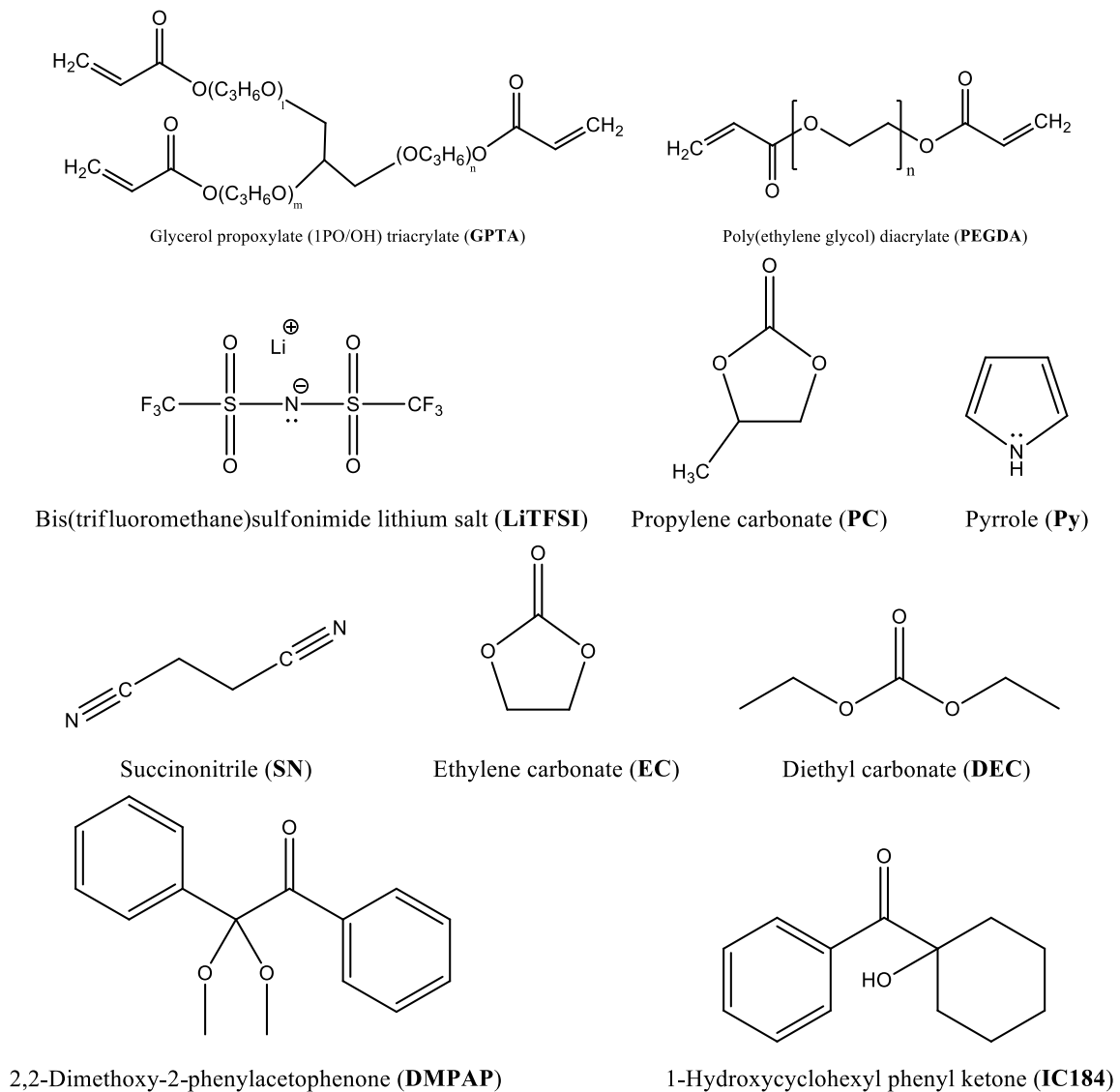


Abbildung 34: Strukturformeln der eingesetzten Chemikalien.

II.1.4.3 Elektropolymerisation innerhalb einer PFE-Matrix

Enthält die PFE-Matrix noch eine Komponente, die von der Photopolymerisation unbeeinflusst ist, so kann diese in einem weiteren Schritt umgesetzt werden. Durch das Einbringen eines *N*- oder *S*-heterozyklischen Polymers in das PFE-Netzwerk stehen zusätzliche Bindungspartner zur Verfügung, um den Ladungstransport zu vereinfachen. Der jeweilige Stickstoff oder Schwefel im Polymer trägt dazu bei das Leitsalz zu dissoziieren bzw. als Dispersionsmittel zu dienen. Neben dieser Eigenschaft ist eine Steigerung der Batteriekapazität denkbar. Hierbei spielt die Oxidation und Reduktion eine Rolle. Im Fall von Polypyrrol geht dies einher mit der Insertion und Extraktion von Anionen (im Gegensatz zur Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen): $[PPy] + TFSI^- \leftrightarrow [PPy^+]TFSI^- + e^-$.⁴

Für unsere Darstellung des Kompositmaterials wurde das Gemisch aus dem PFE-Ansatz (z.B. **1**) und dem jeweiligen heterozyklischen Polymer zwischen zwei ITO-Gläsern (als Abstandshalter dient Teflonband; ca. 100 µm) mit UV-Licht ausgehärtet. Die Elektropolymerisation erfolgte anschließend indem ein ITO-Glas als Arbeitselektrode und ein ITO-Glas als Gegenelektrode kontaktiert wurde. Oxidation des Monomers zum Polymer wurde durch adäquate Spannungsanlegung erzielt.

II.1.4.3.1 Kompositmaterial auf PFE/Pyrrrol-Basis

Für die Elektropolymerisation von Pyrrol innerhalb der PFE-Matrix wurde eine Prozedur erstellt, die aus vier Schritten besteht: Im ersten Schritt wird eine konstante Spannung von 1,1 V für 700 s angelegt. Der zweite Schritt beinhaltet eine Zyklovoltammetrie von -0,5 V bis 1,2 V (10 Zyklen, 50 mV/s). Es folgt die Zyklovoltammetrie von -0,5 V bis 3 V (5 Zyklen, 50 mV/s) und -0,5 V bis 4,2 V (3 Zyklen, 50 mV/s). So sollte sichergestellt werden, dass alle Radikalspezies gebildet wurden und das Polymer erzeugten. Bei höheren Spannungen fand dann die Überoxidation statt. Es wurden auch andere Möglichkeiten der Elektropolymerisation getestet, unter anderem eine konstante Spannung über einen langen Zeitraum. Ein merklicher Unterschied der Leitfähigkeit konnte zwischen den Methoden nicht festgestellt werden, dennoch spielt der Grad der Polymerisation/Überoxidation eine große Rolle. Mit Polypyrrol in der PFE-Struktur erhöhte sich die Leitfähigkeit des Ansatzes **1** von $8 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$ auf $8 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$ (**9**), was einer ganzen Zehnerpotenz entspricht. Das Polymer wurde dabei für 4000 s bei 2,6 V erzeugt. Der Ansatz enthielt 33,3 wt% Pyrrol. Höhere Anteile an Pyrrol sind nicht ideal, da die Folie sehr spröde und das Mischungsverhältnis mit dem Acrylat schlechter wurde. Die Steigerung der Leitfähigkeit um eine Zehnerpotenz war auch in Systemen mit Lösungsmittel möglich.

(1)	wt%
GPTA	18
PEGDA	72
LiTFSI	10
$8 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$	

➔

(9)	wt%
GPTA	12
PEGDA	48
LiTFSI	6,7
Py	33,3
$8 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$	



Abbildung 35: PFE ohne (links) und mit Polypyrrol im Netzwerk (rechts).

Bei einer Einwaage von 20 wt% Pyrrol waren die Leitfähigkeiten entsprechend geringer. Ein Vergleich der Prozedur aus vier Schritten ($1,3 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$) und einer konstanten Spannung von 2,6 V über 3000 s ($1,5 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$) lässt erkennen, dass beide Varianten eine sehr ähnliche Leitfähigkeit zur Folge hatten. Bei dem Ansatz **8** mit

zusätzlich 33,3 wt% Pyrrol beträgt die Leitfähigkeit $6,7 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$ (10), nachdem die Elektropolymerisation mit 2,6 V für 4000 s erfolgte. Die Folie war nicht spröde, flexibel und ließ sich gut handhaben.

(8)	wt%
mPEG-acrylat	12
PEGDA	79,1
LiTf	8,5
IC184	0,4
$1,2 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$	

→

(10)	wt%
mPEG-acrylat	8,1
PEGDA	52,9
LiTf	5,7
Py	33,3
IC184	0,4
$6,7 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$	

II.1.4.3.2 Indolo[3,2,1-jk]carbazol (ICbz)

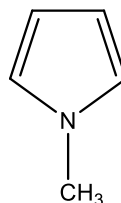
Die Elektropolymerisation des Indolo[3,2,1-jk]carbazol innerhalb der PFE-Matrix lieferte keine positiven Auswirkungen auf die Leitfähigkeit; sie nahm sogar ab. Die Löslichkeit des Monomers (Feststoff) im Acrylat war zum einen sehr gering (< 4 %wt) und zum anderen vermuten wir, dass die großen, rigiden Moleküle Oligomerketten bilden, welche den Lithiumiontransport unterbinden.

(11)	wt%
GPTA	19,1
PEGDA	76,3
LiTFSI	4,6
$3,4 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$	

→

(12)	wt%
GPTA	18,3
PEGDA	73,4
LiTFSI	4,4
ICbz	3,9
$4,6 \cdot 10^{-8} \frac{S}{cm}$	

II.1.4.3.3 Kompositmaterial auf PFE/N-Methylpyrrol-Basis



N-Methylpyrrole (MePy)

Eine Alternative zum 1*H*-Pyrrol ist das *N*-Methylpyrrol. Es ist ebenfalls elektrochemisch polymerisierbar. Die Methylgruppe am Stickstoffatom ist für die Polymerisation etwas günstiger als das Proton beim 1*H*-Pyrrol, welches eine geringe Acidität besitzt und

unter bestimmten Reaktionsbedingungen deprotoniert werden kann. Dies würde zu ungewünschten Nebenprodukten führen.

Die Elektropolymerisation von *N*-Methylpyrrol erfolgte in einer 3-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode, Platin als Gegenelektrode und Silber/Silberchlorid als Referenzelektrode. Der Elektrolyt enthielt neben dem Monomer (0,1 M) auch das Leitsalz LiTFSI (0,1 M) in Acetonitril. Das Oxidationspotential liegt bei ca. 0,75 V.

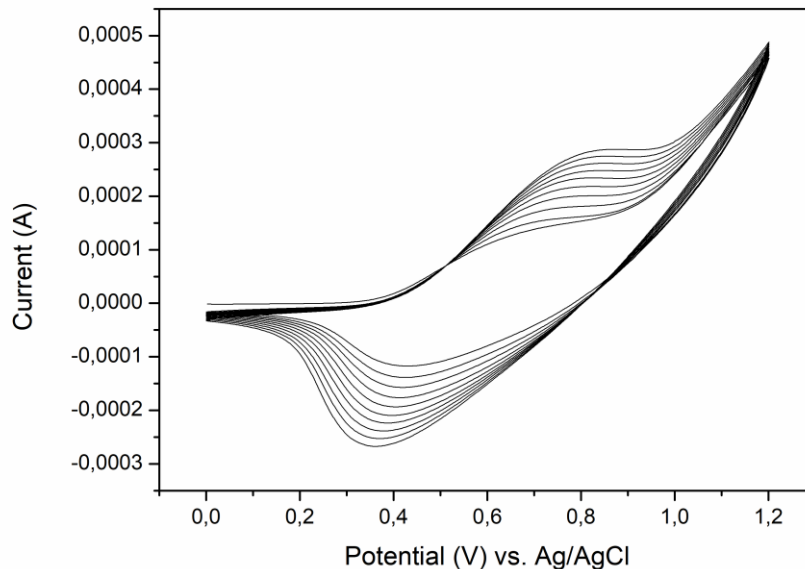


Abbildung 36: Zyklovoltammogramm von *N*-Methylpyrrol (0,1 M) mit 0,1 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. Glassy Carbon-Elektrode, Scanrate: 100 mV/s, 10 Zyklen.

Wurde Poly(Methylpyrrol) in das PFE-Netzwerk aufgenommen, konnte die Leitfähigkeit ebenfalls gesteigert werden; der Anstieg fiel geringer aus, als bei dem Polypyrrol. Die Elektropolymerisation fand bei 3,2 V für 1000 s statt. Erhöhung des Anteils an MePy hatte keine markante Leitfähigkeitssteigerung zur Folge.

(1)	wt%
GPTA	18
PEGDA	72
LiTFSI	10
$8 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$	

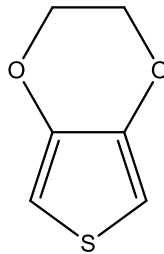
→

(13)	wt%
GPTA	14,4
PEGDA	57,6
LiTFSI	8
MePy	20
$2,4 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$	

Bei dem Ansatz (8) konnte mit Poly(Methylpyrrol) eine Leitfähigkeit von $3,3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$ erreicht werden, die an das Ergebnis von Polypyrrol heranreicht. Damit könnte Py durch MePy in der PFE-Matrix substituiert werden.

(8)	wt%	→	(14)	wt%
mPEG-acrylat	12		mPEG-acrylat	8,1
PEGDA	79,1		PEGDA	52,9
LiTf	8,5		LiTf	5,7
IC184	0,4		MePy	33,3
$1,2 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$			IC184	0,4
		$3,3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$		

II.1.4.3.4 Kompositmaterial auf PFE/3,4-Ethylendioxythiophen-Basis



3,4-Ethylendioxythiophene (EDOT)

Ein weiteres Monomer ist das EDOT, welches größere Verwendung in elektrochromen Displays oder der Photovoltaik findet. Die elektrochemische Oxidation bildet das Poly(EDOT), ein leitendes Polymer.

Die elektrochemische Abscheidung aus einer Monomerlösung von EDOT (0,01 M) auf Glaskohlenstoff (100 mV/s Scanrate) in 0,1 M LiTFSI / AN ist in Abb. 37 dargestellt. Das Oxidationspotential liegt bei etwa 0,55 V. Mit zunehmendem Zyklus steigt die Stromdichte. Dies ist auf das Wachstum des elektroaktiven Films zurückzuführen.

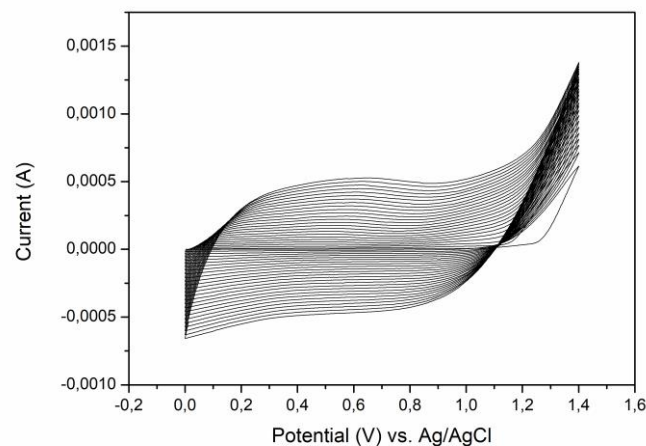


Abbildung 37: Zyklovoltammogramm von EDOT (0,01 M) mit 0,1 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. Glassy Carbon- Elektrode, Scanrate: 100 mV/s, 25 Zyklen.

Ausgehend vom Ansatz 1 ergibt sich eine Leitfähigkeit von $4,7 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$ nach Polymerisation des EDOT. Hier ist eine Verschlechterung der Leitfähigkeit zu beobachten. Polymerisiert wurde bei Spannungen von 2,4 V und höher. In der Halbzellenanordnung mit ITO-Glas als Arbeits- und Gegenelektrode ist der Oxidationspeak bei ca. 1,5 V zu erkennen, also etwa 1 V höher als in bei der Elektropolymerisation in einer Elektrolytlösung. Auch ein höherer Anteil an EDOT brachte keine Verbesserung.

(1)	wt%		(15)	wt%
GPTA	18	➔	GPTA	14,4
PEGDA	72		PEGDA	57,6
LiTFSI	10		LiTFSI	8
$8 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$			EDOT	20
			$4,7 \cdot 10^{-7} \frac{S}{cm}$	

Bei Ansatz 8 wurde die Elektropolymerisation potentiodynamisch im Bereich zwischen 0 V und 4,2 V durchgeführt (50 mV/s Scanrate, 10 Zyklen) durchgeführt. Ab 3,4 V in positiver Spannungsrichtung war eine Verfärbung des Polymers erkennbar (blau; typisch für PEDOT). Die Leitfähigkeit beträgt $1,3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$ und sorgte damit ebenfalls für einen Anstieg der Leitfähigkeit um eine Zehnerpotenz.

(8)	wt%		(16)	wt%
mPEG-acrylat	12	➔	mPEG-acrylat	8,1
PEGDA	79,1		PEGDA	52,9
LiTf	8,5		LiTf	5,7
IC184	0,4		EDOT	33,3
$1,2 \cdot 10^{-6} \frac{S}{cm}$			IC184	0,4
			$1,3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$	

II.1.4.4 Eigenschaften der PFE-Komposite

II.1.4.4.1 Thermische Stabilität der PFE-Komposite

Die thermogravimetrische Analyse der Ansätze (1), (2), (3) und (9) (hier ist auch PC enthalten) lieferte Rückschlüsse über die thermische Stabilität der einzelnen Komponenten. Abbildung 38 zeigt die Gewichtsverluste der jeweiligen PFE-Materialien bezogen auf die Temperaturänderung. Ausgehend vom Ansatz 2, welcher lediglich die vernetzten Acrylat-Polymere enthält, wird deutlich, dass die Zersetzung des Polymers bei ca. 340 °C einsetzt. Im Ansatz 1 mit dem Leitsatz beginnt die Zersetzung von LiTFSI bei etwa 410 °C. Als flüchtigste Komponente setzt die Verdampfung des Lösemittels PC bei ca. 110 °C ein. Ist PC im System enthalten, so tritt die Zersetzung der PFE-Matrix schon ab einer Temperatur von ca. 260 °C ein. Bei dem Netzwerk mit

Polypyrrol wird hingegen eine höhere Zersetzungstemperatur der PFE-Matrix beobachtet (ab etwa 315 °C). Dies spricht für einen positiven Einfluss des Polypyrrols auf die thermische Stabilität des PFE und steigert diese um 55 °C.

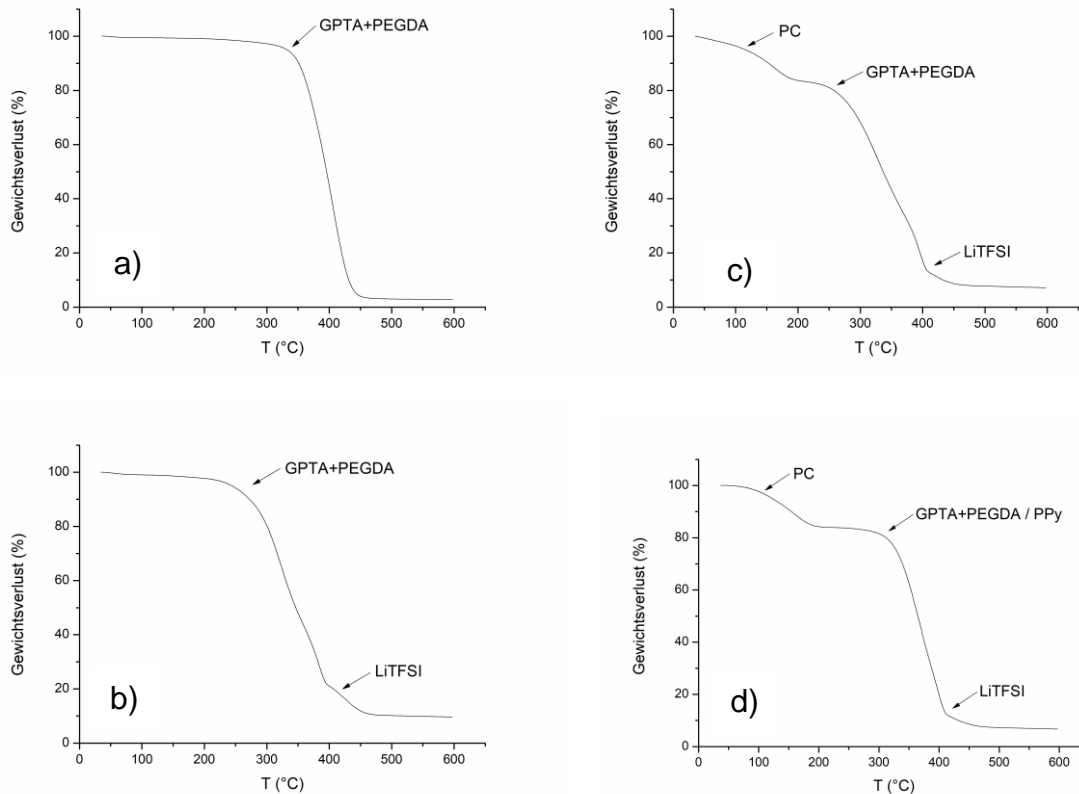


Abbildung 38: TGA-Messungen der Zusammensetzungen a) GPTA+PEGDA, b) GPTA+PEGDA+LiTFSI, c) GPTA+PEGDA+PC+LiTFSI und d) GPTA+PEGDA+PC+Py+LiTFSI.

II.1.4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Es wurden REM-Aufnahmen einiger angefertigter Materialien gemacht, um die strukturellen Unterschiede darzustellen. Es hat sich gezeigt, dass eine zu hohe Anregungsspannung des Elektronenstrahls die Polymere „verbrennt“ und damit verändert. Bei geringerer Spannung können nur geringere Auflösungen erzielt werden. Grundsätzlich sollte überprüft werden, wie sich die PFE-Matrix verändert, wenn das leitende Polymer in die Struktur eingebracht wird. Abbildung 39 zeigt die Oberflächenaufnahme eines PFE aus TMPTA+PEGDA+LiTFSI+PC. Die homogene Struktur ist geprägt von einer gleichmäßigen Oberfläche ohne größere Poren oder Lücken zwischen den quervernetzten Ketten. Die faltenartige Struktur resultiert aus der Verknüpfung der Polymerketten. Das im PFE enthaltene Lösungsmittel verursacht kein Quellen des Materials und wird gut von der Struktur umschlossen, so dass ein trockener Film vorliegt.

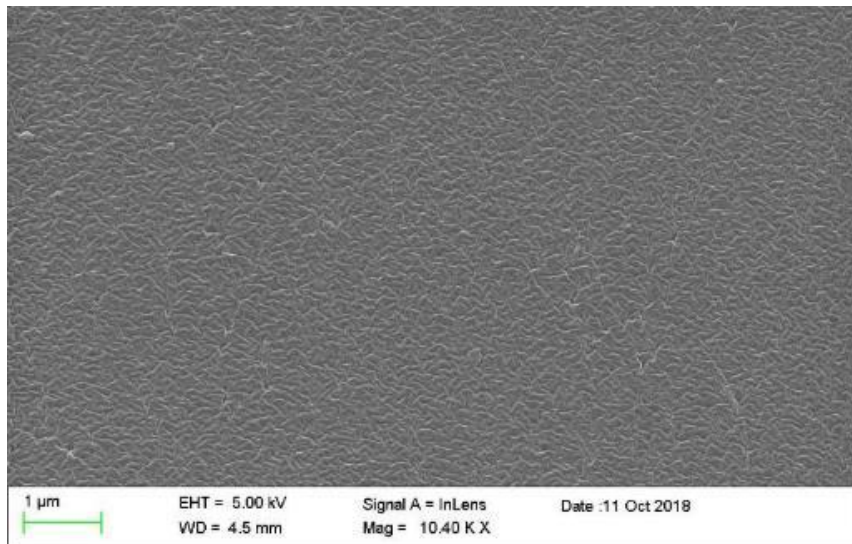


Abbildung 39: REM-Aufnahme der Oberfläche eines PFE bestehend aus quervernetztem TMPTA mit PEGDA, LiTFSI und PC.

Die Oberflächenaufnahme des PFE aus GPTA+PEGDA, LiTFSI, PC und Polypyrrol zeigt das Verhalten des Polypyrrols im PFE-Netzwerk (Abb. 40). Aller Voraussicht nach handelt es sich bei den vereinzelt Flächen um das Polypyrrol, welches nach der Elektropolymerisation durch das Netzwerk getreten ist (Stromweg zur Elektrode; siehe markierte Stellen im Inset der Abb. 40). Eine Vergrößerung verdeutlicht die „Faltenstruktur“ des Polypyrrols mit zufälliger Raumorientierung. Die grauen Zwischenräume stellen die PFE-Matrix dar. Daraus wird erkenntlich, dass die Polymerketten der PFE-Matrix sehr flexibel sind (trotz dichter Anordnung) und den Durchtritt des Polypyrrols gewährt.

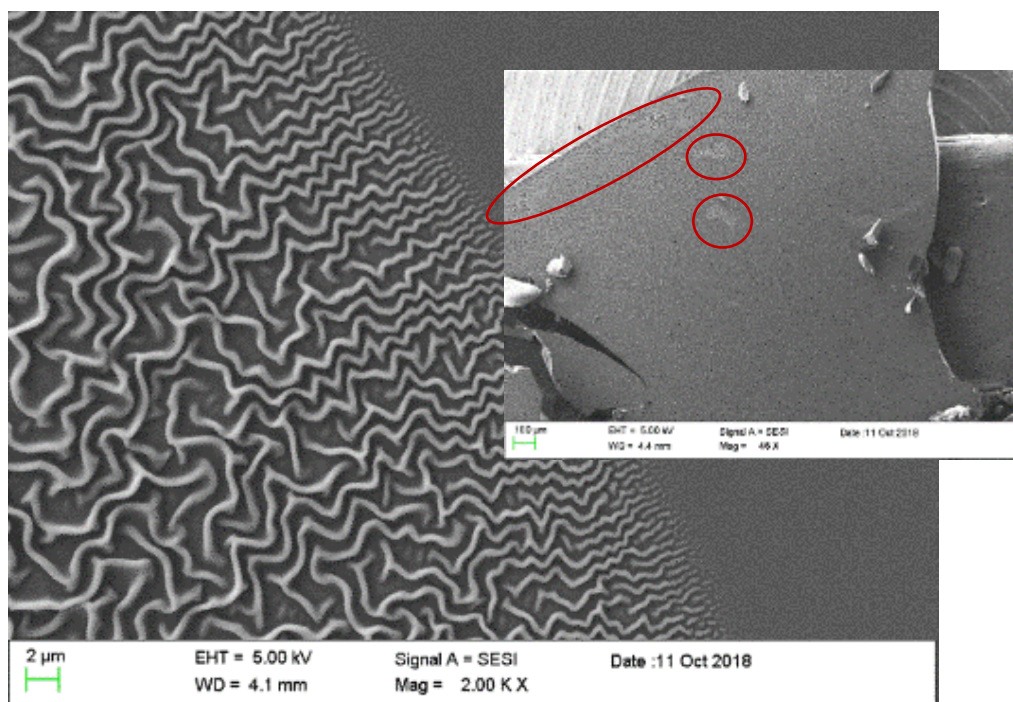


Abbildung 40: REM-Aufnahme der Oberfläche eines PFE bestehend aus quervernetztem GPTA mit PEGDA, LiTFSI, Polypyrrol und PC.

II.1.4.5 Untersuchungen zur Überoxidation der elektronenleitenden Polymere

Optimale Reaktionsbedingungen sind bei der Elektrosynthese von Polymeren notwendig, um die wichtigen elektrischen- und mechanischen Eigenschaften beizubehalten. Bei höheren Spannungen kommt es zum Verlust der elektrochemischen Aktivität.

Um dem Grad der Oxidation der abgeschiedenen Polymere zu bestimmen, wurden diese an einer Glaskohlenstoff-Elektrode abgeschieden (15 Zyklen; PPy: -0,5 V – 1,2 V; PMePy: 0 V – 1,2 V) und im Anschluss in einer monomerfreien Lösung bei unterschiedlichen Spannungen untersucht. Neben dem bereits ausgewerteten Poly-3,4-ethyldioxythiophen (PEDOT) sind auch die Polymere Polypyrrol (PPy) und Poly(Methylpyrrol) (PMePy) betrachtet worden. Polypyrrol und Poly(Methylpyrrol) wurden im Bereich von 0,2 V – 2,2 V abgeschieden; Poly(Methylpyrrol) noch zusätzlich bei 2,7 V und 3,2 V, um die Überoxidation bei höheren Spannungen mittels Ladungsverhältnis zu bestätigen (Q_-/Q_+). Die monomerfreie Lösung bestand aus 0,2 M LiTFSI gelöst in Acetonitril, wobei als Referenzelektrode Ag/AgCl und als Gegenelektrode Platin zu Einsatz kam.

II.1.4.5.1 Oxidation und Überoxidation von PPy

Aus der Division der Integralflächen für die positive und negative Ladung aus dem Diagramm lässt sich bei einem Wert von ungefähr 1 auf eine Oxidation schließen. Ein kleiner werdender Quotient spricht für eine Überoxidation des Materials. Aus Abbildung 41 wird deutlich, dass ab etwa 1,8 V eine Überoxidation eintritt und das Polymer irreversibel verändert wird.

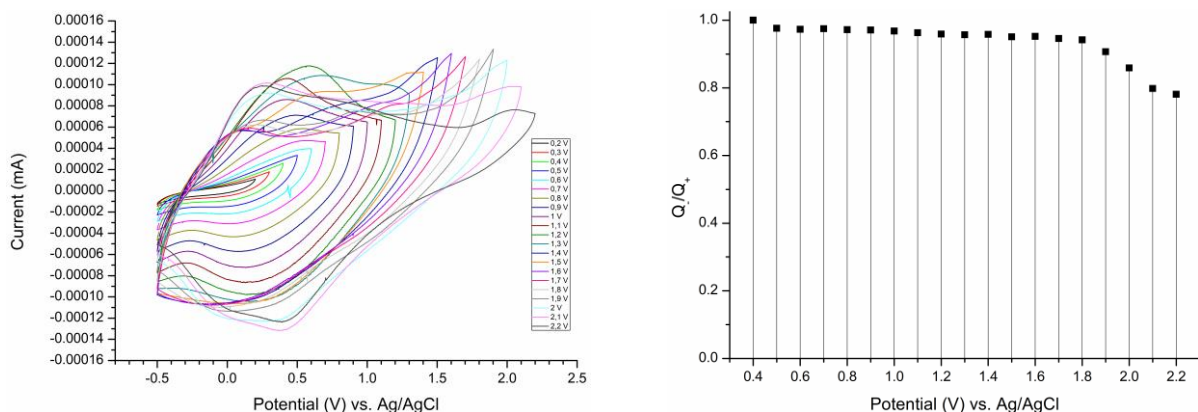


Abbildung 41: Links: Oxidation und Überoxidation von PPy. Zykelvoltammogramm in monomerfreier Lösung mit 0,2 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. Polymer an Glaskohlenstoff-Elektrode, Scanrate: 100 mV/s. Rechts: Ladungsverhältnis der PPy-Überoxidation bei verschiedenen Spannungen.

II.1.4.5.2 Oxidation und Überoxidation von PMPy

Im Gegensatz zur Überoxidation von PPy tritt die Überoxidation bei PMPy schon ab etwa 1,1 V ein. Bei ca. 3,2 V ist die Inaktivität des Polymers im Spannungsverlauf des Zyklovoltammogramms (Abb. 42, linkes Diagramm) deutlich erkennbar. Die Stromdichte ändert sich nur im geringen Maß, so dass der Ladungsquotient unter 0,1 liegt und eine starke Überoxidation bestätigt.

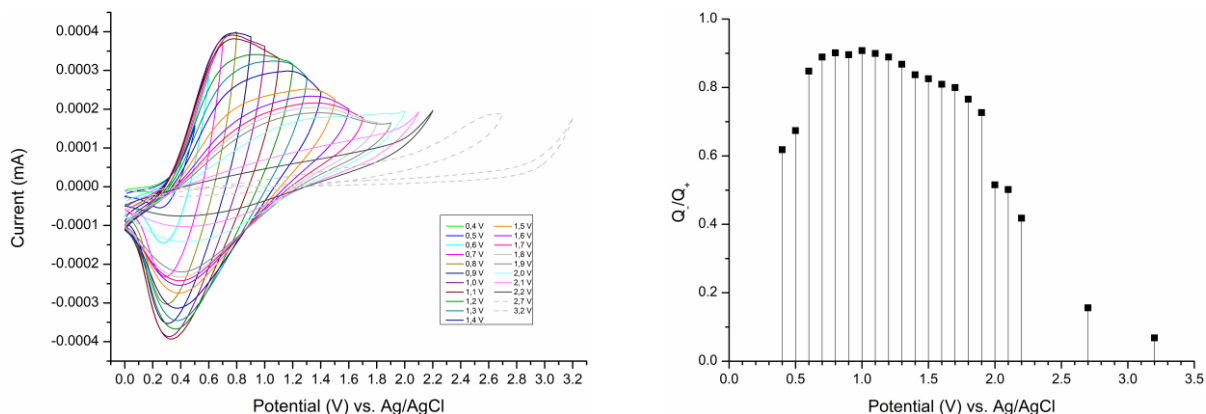


Abbildung 42: Links: Oxidation und Überoxidation von PMPy. Zyklovoltammogramm in monomerfreier Lösung mit 0,2 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. Polymer an Glaskohlenstoff-Elektrode, Scanrate: 100 mV/s. Rechts: Ladungsverhältnis der PMPy-Überoxidation bei verschiedenen Spannungen.

II.1.4.5.3 Oxidation und Überoxidation von PEDOT

Um dies zu untersuchen, wurde das Polymer, in dem Fall PEDOT, an einer Glaskohlenstoff-Elektrode abgeschieden (-0,9 V – 1,4 V für 15 Zyklen; 0,002 M EDOT und 0,1 M LiTFSI in Acetonitril; Scanrate: 100 mV/s) und anschließend in einer monomerfreien Lösung (0,1 M LiTFSI in Acetonitril) bei verschiedenen Spannungen gemessen. Dabei besteht die Möglichkeit der Oxidation oder Überoxidation des Polymers.

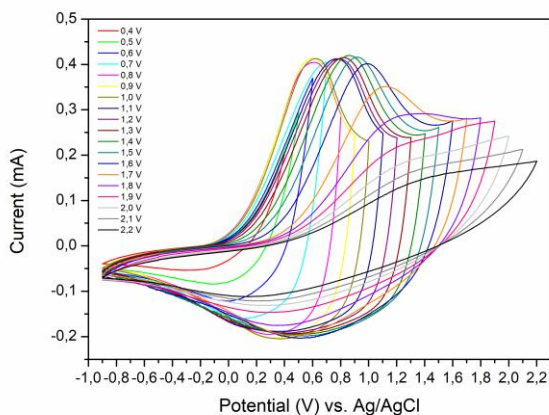


Abbildung 43: Oxidation und Überoxidation von PEDOT. Zyklovoltammogramm in monomerfreier Lösung mit 0,2 M LiTFSI in Acetonitril vs. Ag/AgCl. Polymer an Glaskohlenstoff-Elektrode, Scanrate: 100 mV/s.

Werden die Ladungen der negativen und positiven Integralfächen dividiert, so steht der Quotient für den Grad der Oxidation. Ist Q_-/Q_+ ungefähr 1, so findet eine Oxidation statt. Wird der Quotient immer kleiner, so ist eine Überoxidation eingetreten. Abb. 44 zeigt die Ladungsverhältnisse für PEDOT bei unterschiedlichen Spannungen. Bei 0,8 V vs. Ag/AgCl ist die optimale Spannung, um EDOT zu oxidieren; ab 1,6 V findet eine deutliche Überoxidation statt.

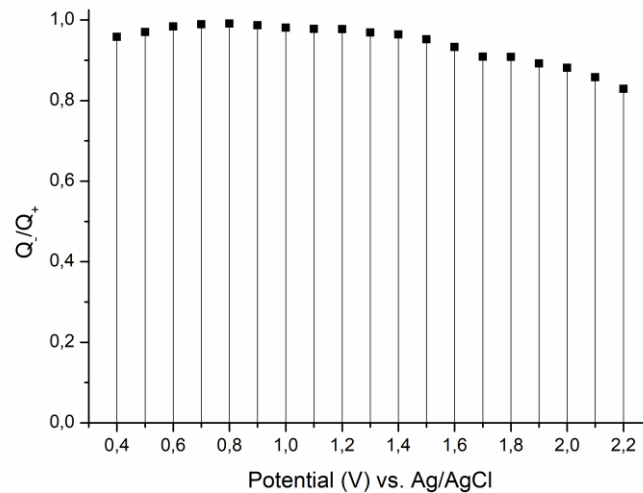


Abbildung 44: Ladungsverhältnis der PEDOT Überoxidation bei verschiedenen Spannungen.

II.1.4.6 Verbesserung und Elektropolymerisation innerhalb der PFE-Matrix

Die Elektropolymerisation der Monomere innerhalb verschiedener PFE-Matrizen wurde weiter fortgeführt und um die verbesserte Polymermatrix ergänzt. Die Probe 249 enthält neben den Strukturgebenden Tri- (Trimethylolpropan triacrylat; TMPTA) und Diacrylat (Poly(ethylenglycol) diacrylat; PEGDA) auch Zusätze von Poly(ethylenglycol) methyletheracrylat (mPEGa) und Succinonitril (SN), welche den Anteil der ionisch-leitenden Phase erhöhen.

Probe 249	wt%		wt%
TMPTA	10	TMPTA	8,6
PEGDA	12,5	PEGDA	10,7
mPEGa	37,5	mPEGa	32,1
SN	30	SN	25,7
LiTFSI	10	LiTFSI	8,6
		Py	14,3
			$1,8 \cdot 10^{-4} \frac{S}{cm}$
	$3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$		

Probe 249	wt%		wt%
TMPTA	10	TMPTA	8
PEGDA	12,5	PEGDA	10
mPEGa	37,5	mPEGa	30
SN	30	SN	24
LiTFSI	10	LiTFSI	8
		MePy	20
			$1,6 \cdot 10^{-4} \frac{S}{cm}$
	$3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$		

Probe 249	wt%		wt%
TMPTA	10	TMPTA	8
PEGDA	12,5	PEGDA	10
mPEGa	37,5	mPEGa	30
SN	30	SN	24
LiTFSI	10	LiTFSI	8
		EDOT	20
			$6 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$
	$3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$		

Die Leitfähigkeit der Probe 249 beträgt $3 \cdot 10^{-5} S/cm$. Nach Elektropolymerisation der Pyrrol-Derivate zeigt sich eine höhere Leitfähigkeit. Im Fall von Polypyrrol beträgt diese $1,8 \cdot 10^{-4} S/cm$ und bei Poly(Methylpyrrol) $1,6 \cdot 10^{-4} S/cm$. Nur bei PEDOT im Netzwerk

ist die Leitfähigkeit nahezu unverändert und beträgt $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Versuche an der PFE-Matrix der Probe 272 haben nicht die gewünschte Steigerung der Leitfähigkeit gezeigt. Teilweise zeigte sich während der Elektropolymerisation eine Art Phasentrennung/unregelmäßige Polymerisation, weshalb unterschiedliche Bereiche in der Polymermembran entstehen. Es entstehen zum Beispiel opaque Bereiche und an unmittelbarer Grenzfläche komplett auspolymerisierte Bereiche. Als Fehlerquelle könnte beispielsweise der Versuchsaufbau oder die Mischbarkeit aller im System vorhandenen Chemikalien angeführt werden. Die Polymerisation zwischen zwei ITO-Elektroden lässt erkennen, dass sich ein Netzwerk ausbildet und die Kontaktierung zum restlichen Polymer verloren geht (Abb. 45, links). Ebenfalls auffällig sind die unterschiedlich stark polymerisierten Bereiche (Abb. 45, mitte). Hier spielt das ITO-Glas eine wichtige Rolle, da nach mehrmaliger Benutzung der Widerstand der Oberfläche ungleichmäßig zunimmt. So kann sich der Stromfluss auch unterschiedlich ausbreiten. Erfahrungsgemäß zeigt sich diese „Abnutzung“ nur an der Gegenelektrode. Es wurde versucht die Gegenelektrode durch eine flache Stahlplatte zu ersetzen. Der Versuchsaufbau ist durchaus ausführbar, nur müssen andere Spannungsfenster für die Elektropolymerisation gewählt werden.

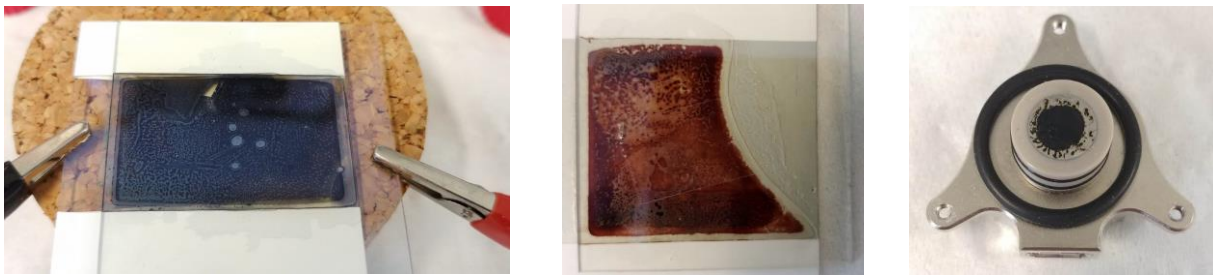


Abbildung 45: *Links:* PFE-Matrix (Probe 249) mit Poly(Methylpyrrol) nach ca. 60 min unter ca. 3 V.
Mitte: PFE-Matrix (Probe 249) mit Poly(Methylpyrrol) nach ca. 30 min unter ca. 2,4 V.
Rechts: PFE-Matrix (Probe 249) mit Polypyrrol nach ca. 20 Scans unterschiedlicher Spannung.

II.1.4.7 Analyse und Darstellung der relevantesten Umsetzung

Aus den letzten Ergebnissen der Darstellung von Kompositmaterialien (Kombination von zwei Polymeren, die ein interpenetriertes Netzwerk ergeben, durch zunächst UV-induzierte- und anschließend durch Elektropolymerisation) ist deutlich geworden, dass bei Leitfähigkeiten der Grundmatrix im Bereich von 10^{-4} S/cm keine Leitfähigkeitssteigerungen mehr auftreten. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass während der Elektropolymerisation Unregelmäßigkeiten im Polymerfilm auftreten. Grund dafür könnte eine Phasentrennung der unterschiedlichen Stoffe sein. Deshalb wurden die Systeme mit der besten Umsetzung (gleichmäßige Polymerisierung) und dem deutlichsten Einfluss etwas umfangreicher betrachtet. Abb. 46 zeigt schematisch den Vorgang, um solche Materialien darzustellen.

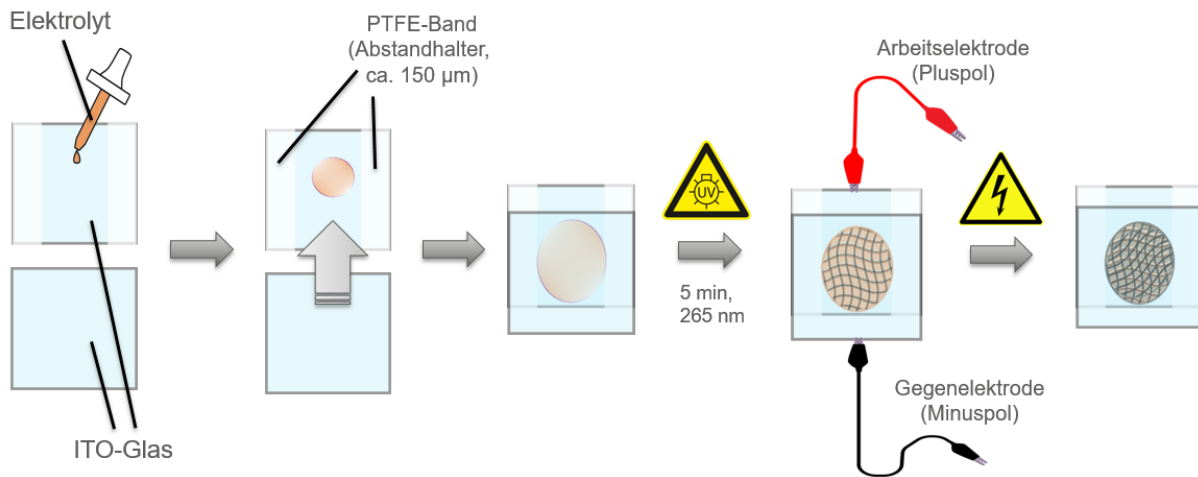


Abbildung 46: Schematische Darstellung der interpenetrierten PFE (I-PFE)

Das Grundgerüst der Matrix besteht aus einem Triacrylat (GPTA, 18 Gew.-%), welches mit einem Diacrylat (PEGDA, 72 Gew.-%) quervernetzt wird. Zusammen mit dem Leitsalz LiTFSI (10 Gew.-%) und dem UV-Initiator bildet sich diese PFE-Matrix. Die weiteren polymerisierbaren Materialien (Pyrrol (Py), Methylpyrrol (MePy) und 3,4-Ethylenedioxythiophen (EDOT)) werden zu jeweils 20 Gew.-% hinzugegeben (dadurch sinkt der relative Anteil an Acrylat) und können im Anschluss an die UV-Aushärtung mittels elektrochemischer Methode polymerisiert werden, wodurch sich das I-PFE bildet.

I-PFE 343	Gew.-%
GPTA	14
PEGDA	56
LiTFSI	10
EDOT	20

I-PFE 344	Gew.-%
GPTA	14
PEGDA	56
LiTFSI	10
MePy	20

I-PFE 345	Gew.-%
GPTA	14
PEGDA	56
LiTFSI	10
Py	20



Abbildung 47: I-PFE 343 (links), I-PFE 344 (mitte), I-PFE 345 (rechts).

Die Prozedur im Rahmen der Elektropolymerisation umfasst zunächst ein Zyklovoltammogramm von 50 Zyklen bei einer Scanrate von 50 mV/s. Der Spannungsbereich liegt im Bereich von 1 V – 2,5 V. Anschließend wird eine Spannung von 2,5 V für 5000 s angelegt, um die Überoxidation des Polymers zu bewerkstelligen. Abb. 48 zeigt die gemessenen Impedanzspektren der reinen Matrix, sowie der drei interpenetrierten PFEs 343, 344 und 345. Die Leitfähigkeit der Matrix 342 liegt bei

$1,4 \cdot 10^{-7}$ S/cm, des I-PFE 343 bei $2,5 \cdot 10^{-7}$ S/cm, des I-PFE 344 bei $2,3 \cdot 10^{-7}$ S/cm und des I-PFE 345 bei $2,3 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Trotz deutlich geringerer Widerstände fällt dies für die Leitfähigkeit weniger ins Gewicht. Lediglich der I-PFE 345 mit Polypyrrol zeigt einen deutlichen Unterschied mit einem Elektrolytwiderstand von etwa 6280 Ω im Vergleich zur Matrix 342 mit 125129 Ω . Die Leitfähigkeitssteigerung liegt bei knapp über einer Zehnerpotenz, so wie sie auch in vorherigen Experimenten beobachtet worden ist.

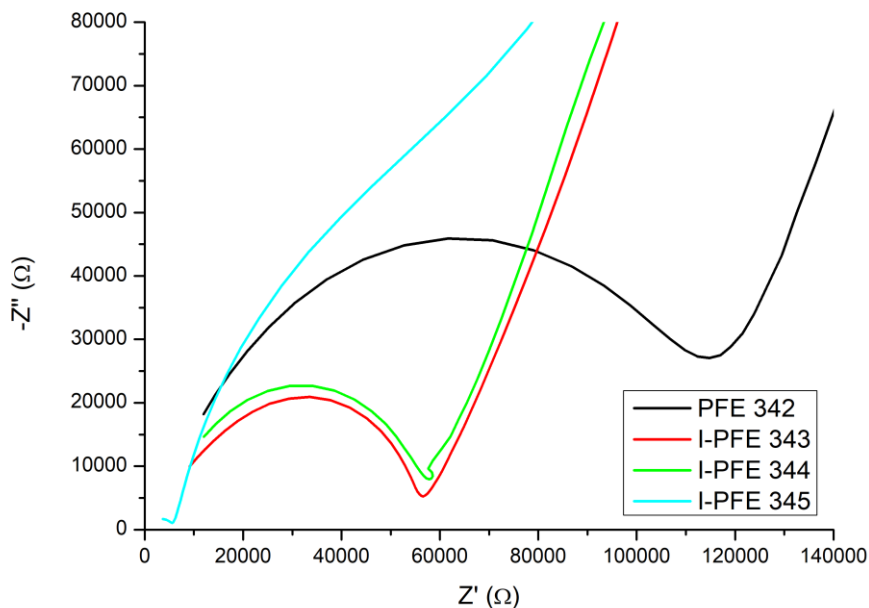


Abbildung 48: Elektrochemische Impedanzspektren (Bereich des Elektrolytwiderstands) der interpenetrierten Netzwerke im Vergleich mit der Grundmatrix des PFE 342.

Es wurden mit den Materialien noch weitere Maßnahmen durchgeführt, die sich potentiell positiv auf die Eigenschaften auswirken. Dazu wurden die Proben in der Meszelle zunächst einer Spannungskonditionierung unterzogen, indem +2 V (drei Mal) und -2 V (drei mal) im Wechsel für 300 s jeweils angelegt wurden. Anschließend wurde jede Probe noch einmal bei 4,2 V für 2 Std. überoxidiert (ein konstanter Strom deutet bei allen drei Proben auf keine weitere elektrische Aktivität hin). Die Leitfähigkeit verändert sich nur geringfügig zu den Ausgangswerten, was für die Materialstabilität spricht.

Von den Proben wurden ebenfalls REM-Aufnahmen vom Projektpartner am IFAM-HB erstellt. Auf den Abbildungen sind die Folien bei identischer, 10000-facher Auflösung dargestellt. Sehr gut erkennbar sind die Polymerketten der interpenetrierten Netzwerke. Die Aufnahme des I-PFE 345, also mit Polypyrrol im System, zeigt das Netzwerk mit der größten Hohlstruktur. Die dicken Polymerketten bieten den meisten Platz für den Ladungstransport, wodurch der Anstieg der Leitfähigkeit erklärt werden könnte.

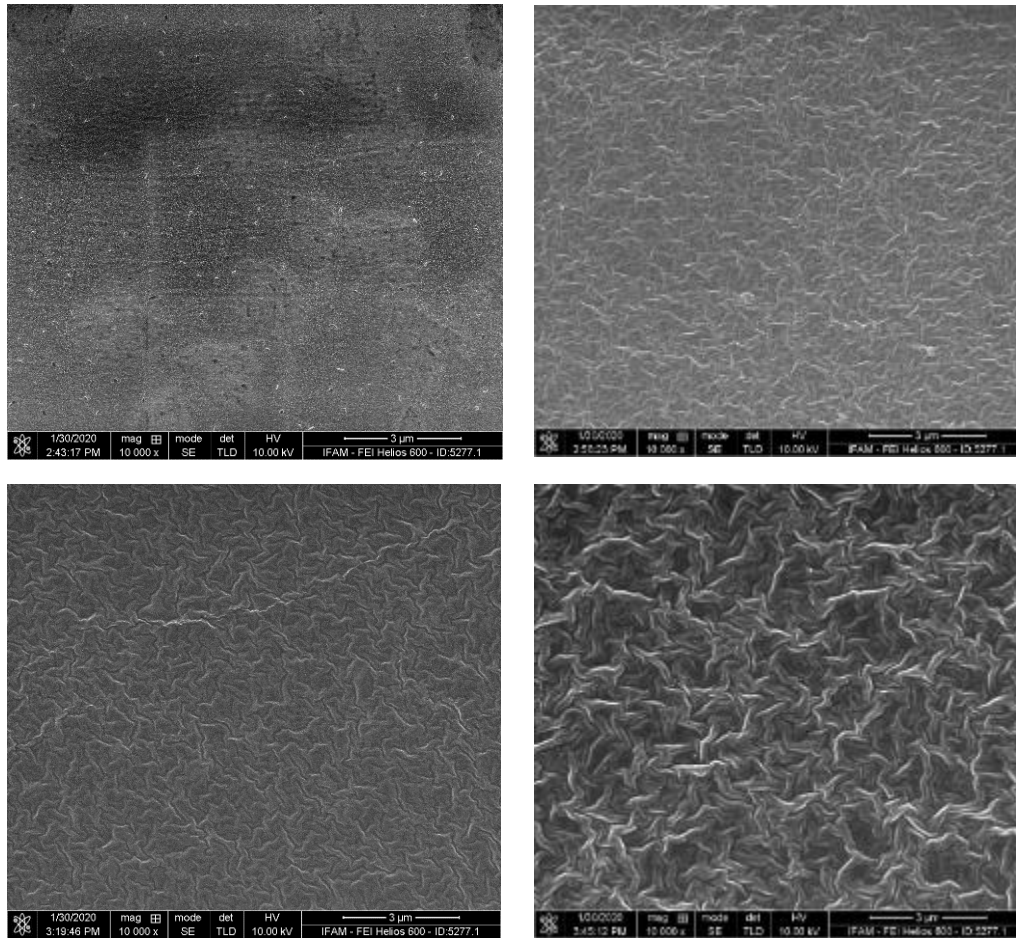


Abbildung 49: REM-Aufnahmen der Proben PFE 342 (*o.l.*), I-PFE 343 (*o.r.*), 344 (*u.l.*) und 345 (*u.r.*).

Anhand der thermogravimetrischen Analyse wurde der thermische Stabilität der Kompositmaterialien I-PFE 343, 344 und 345 im Vergleich zur Grundmatrix 342. In Abb. 50 ist der Masseverlust der jeweiligen Probe gegen die Temperatur dargestellt. Bei dem I-PFE 343 ist der Masseverlust ab ca. 100 °C höchstwahrscheinlich auf Wasser zurückzuführen, welches die Probe aus der Umgebungsluft aufgenommen hat. Ansonsten resultiert die erste große Masseabnahme aus der Zersetzung des Acrylatnetzwerks (GPTA+PEGDA) in Kombination mit der jeweiligen Polymerkomponente (EDOT oder Me oder Py). Die anschließende Abnahme liegt an der Zersetzung des Leitsalzes LiTFSI. Insgesamt kann beim I-PFE 345 mit Polypyrrol eine markante Steigerung der Zersetzungstemperatur des Netzwerks beobachtet werden. Somit kann durch das Polypyrrol die Zersetzungstemperatur um ca. 75 °C von etwa 219 °C auf etwa 294 °C erhöht werden.

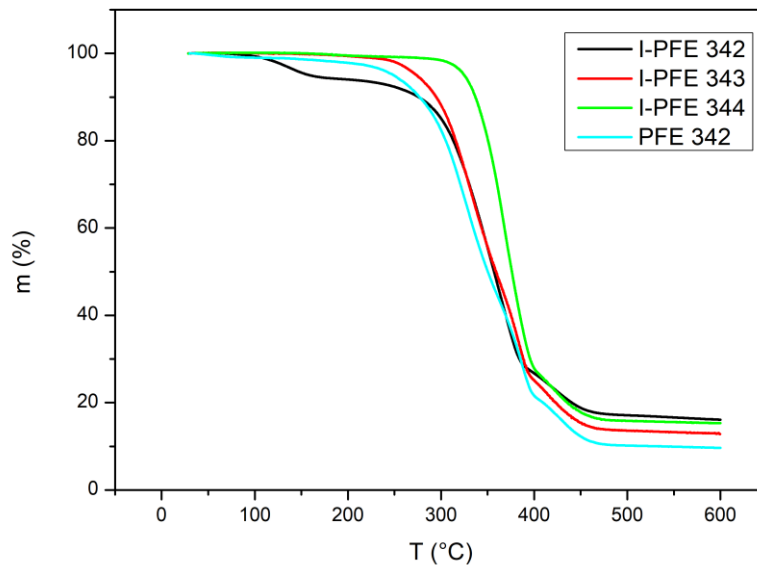


Abbildung 50: Thermogramm der I-PFE 343, 344, 345 und des PFE 342.

II.1.5 Entwicklung und Charakterisierung von Polymerfestelektrolyten zur direkten Tauchlackierung der Schaumsubstrate

II.1.5.1 Elektrochemische Charakterisierung der Polymerfestelektrolyte

Es wurden fünf hergestellte PFE auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Die elektrochemische Charakterisierung wurde an den Messgeräten des Fraunhofer IFAM in Bremen durchgeführt. Dazu wurden von jeder Probe die spezifische Leitfähigkeit, die elektrochemische Stabilität und die Lithiumtransferzahl bestimmt. Um die spezifische Leitfähigkeit festzustellen wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie bei Temperaturen zwischen 30 °C – 80 °C eingesetzt. Bei der elektrochemischen Stabilitätsmessung wurde die Spannung so lange erhöht, bis ein starker Anstieg der Stromstärke registriert wurde (im Zellaufbau Stahlelektrode/PFE/Lithium). Die Lithiumtransferzahl bzw. Überführungszahl (Methode nach Bruce und Vincent im symmetrischen Zellaufbau Lithium/PFE/Lithium) wurde ermittelt, indem Impedanzspektren vor und nach einer Chronoamperometriemessung durchgeführt und miteinander verglichen wurden. Die Überführungszahl (dimensionslose Größe; 0 – 1) gibt Aufschluss über das Verhältnis eines transportierten Stroms einer ionischen Spezies im Vergleich zum geflossenen Gesamtstrom. Daher spricht ein höherer Wert der Überführungszahl für einen besseren Ladungstransport.

II.1.5.1.1 Auswertung der Probe A

- Spezifische Leitfähigkeit (bei RT): $\approx 6,18 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$
- Stabilitätsgrenze: $\approx 4,5 \text{ V}$
- Lithiumtransferzahl: 0,17

Die Probe A besitzt eine zu geringe Leitfähigkeit bei geringer Lithiumtransferzahl. Durch den relativ hohen Anteil an Triacrylat (GPTA, 18 wt%) ist der Grad der Quervernetzung des Polymers ebenfalls hoch, wodurch die Steifigkeit stark zunimmt. Unbewegliche Etherketten im Polymer können die Ladungen schlechter transportieren.

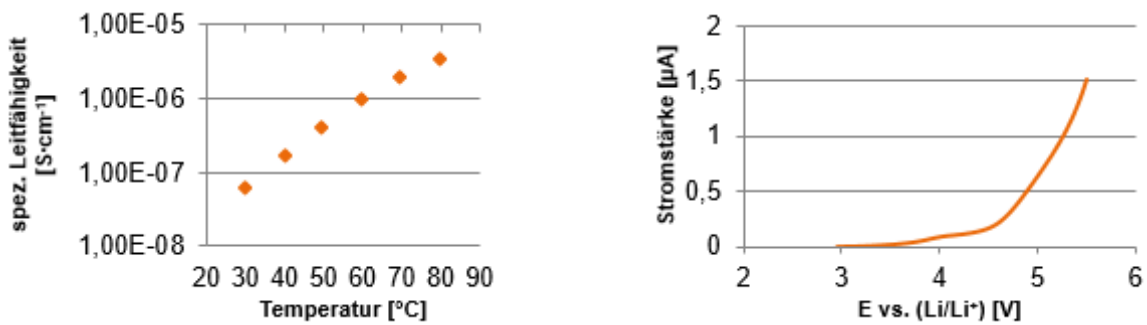


Abbildung 52: Links: Temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit der Probe A. Rechts: Strom-Spannung-Diagramm.

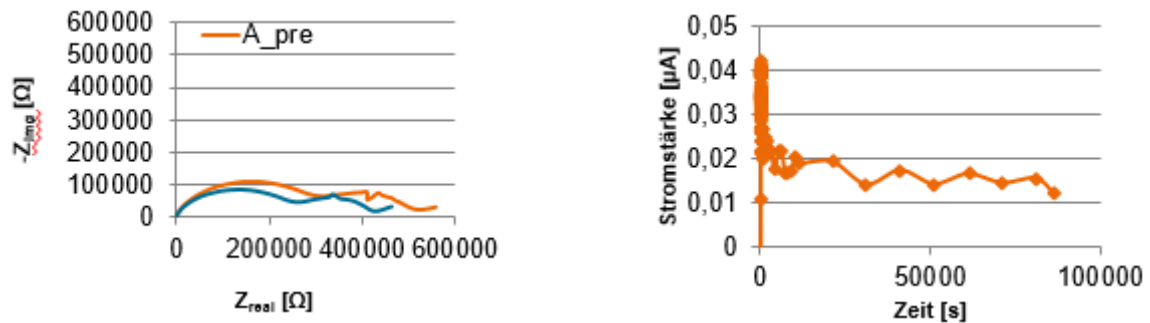


Abbildung 53: Links: Impedanzmessung vor und nach der Chronoamperometrie der Probe A. Rechts: Chronoamperometrie (Spannungssteigerung bis zur konstanten Stromantwort).

II.1.5.1.2 Auswertung der Probe B

- Spezifische Leitfähigkeit (bei RT): $\approx 4,67 \cdot 10^{-7}$ S/cm
- Stabilitätsgrenze: $\approx 4,7$ V
- Lithiumtransferzahl: 0,47

Probe B weist im Vergleich zu Probe A ein besseres Verhalten bei allen Testmethoden auf. Eine grundlegende Verbesserung im System bringt das Monoacrylat mPEGa, welches flexible Seitenketten im Polymer ausbildet und so zum Lithiumtransport beiträgt; auch die Lithiumtransferzahl ist mit einem Wert von 0.47 im guten Bereich.

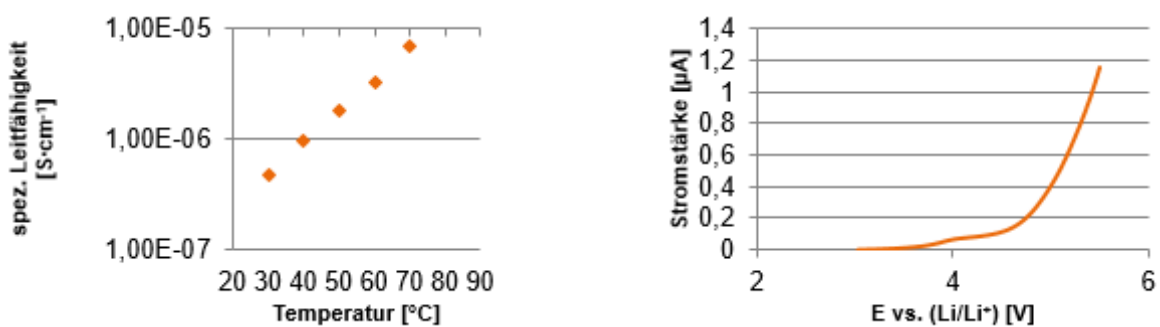


Abbildung 54: Links: Temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit der Probe B. Rechts: Strom-Spannung-Diagramm.

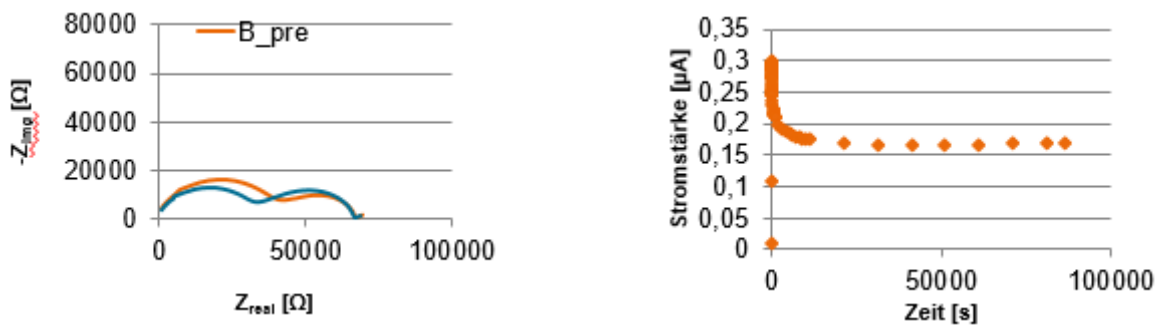


Abbildung 55: Links: Impedanzmessung vor und nach der Chronoamperometrie der Probe B. Rechts: Chronoamperometrie (Spannungssteigerung bis zur konstanten Stromantwort).

II.1.5.1.3 Auswertung der Probe 71

- Spezifische Leitfähigkeit (bei RT): $\approx 7,47 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$
- Stabilitätsgrenze: \approx keine Stabilität
- Lithiumtransferzahl: 0,00172

Probe 71 besitzt auf Grund des enthaltenen Lösemittels eine höhere Leitfähigkeit. Eine Spannungsstabilität ist jedoch nicht vorhanden. Die Lithiumtransferzahl ist ebenfalls ungewöhnlich gering für einen Gelelektrolyten.

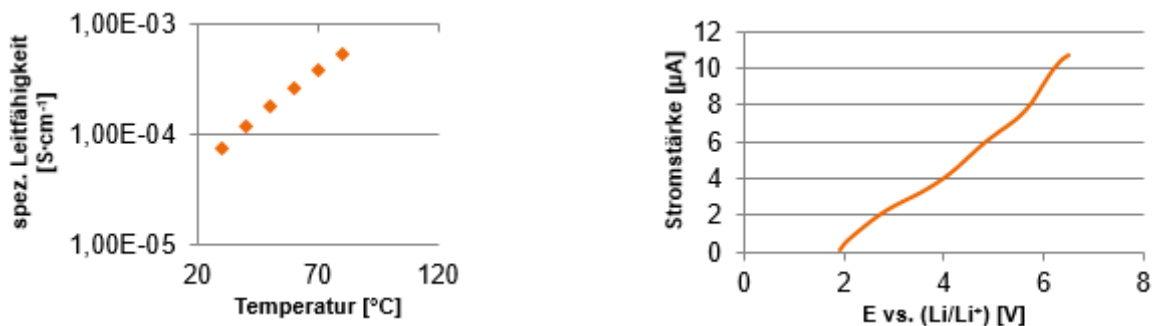


Abbildung 56: Links: Temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit der Probe 71. Rechts: Strom-Spannung-Diagramm.

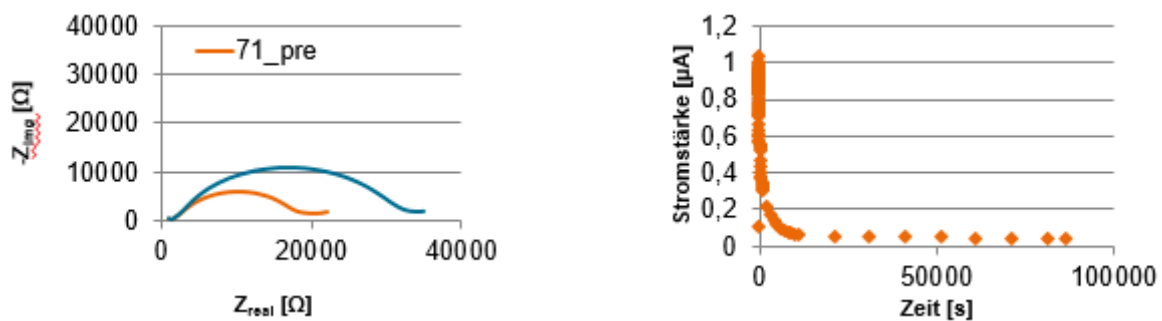


Abbildung 57: Links: Impedanzmessung vor und nach der Chronoamperometrie der Probe 71. Rechts: Chronoamperometrie (Spannungssteigerung bis zur konstanten Stromantwort).

II.1.5.1.4 Auswertung der Probe 199

- Spezifische Leitfähigkeit (bei RT): $\approx 3,03 \cdot 10^{-4}$ S/cm
- Stabilitätsgrenze: ≈ 5 V
- Lithiumtransferzahl: konnte nicht ermittelt werden

Der hohe Anteil an Lösemittel und Weichmacher führt bei Probe 199 zu einer hohen Leitfähigkeit. Die Stabilitätsgrenze von etwa 5 V ist durchaus vielversprechend. Es konnte trotz Mehrfachmessung keine plausiblen Lithiumtransferzahlen ermittelt werden.

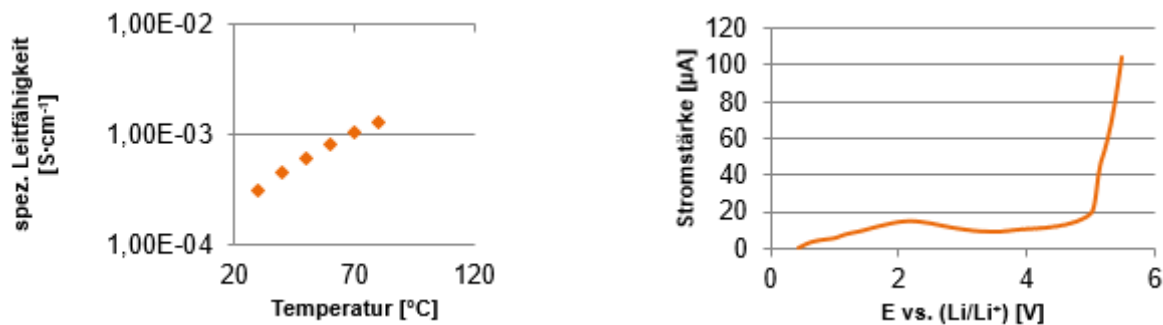


Abbildung 58: Links: Temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit der Probe 199. Rechts: Strom-Spannung-Diagramm.

II.1.5.1.5 Auswertung der Probe 212

- Spezifische Leitfähigkeit (bei RT): $\approx 4,09 \cdot 10^{-7}$ S/cm
- Stabilitätsgrenze: ≈ 4 V
- Lithiumtransferzahl: konnte nicht ermittelt werden

Die Probe 212 ist als Modifikation der Probe A zu sehen, da PPy im Netzwerk enthalten ist. Die Leitfähigkeit ist verbessert; die Stabilität jedoch geringer. Auch bei dieser Probe konnten keine geeigneten Messwerte für die Lithiumtransferzahl erhalten werden.

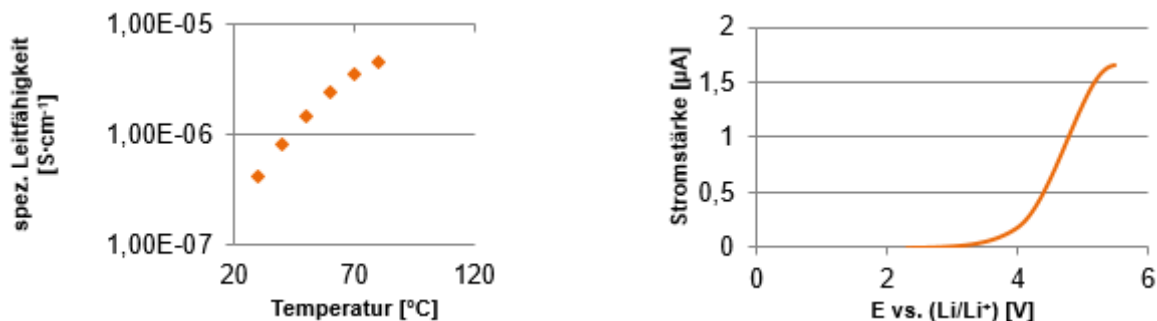
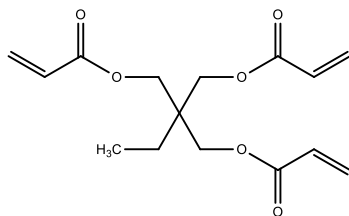


Abbildung 59: Links: Temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit der Probe 212. Rechts: Strom-Spannung-Diagramm

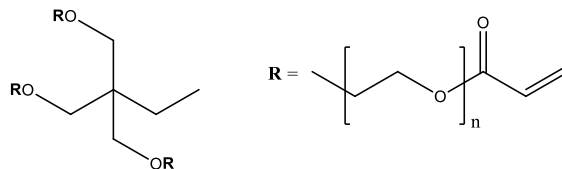
II.1.5.2 Weiterentwicklung der PFE

Aus den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung wird deutlich, dass die Proben B und 199 das größte Potential zur Weiterentwicklung besitzen. Die Lithiumtransferzahl der Probe B, die Leitfähigkeit der Probe 199 und die Stabilität beider Proben spricht dafür. Bei weiterführenden Untersuchungen wurde berücksichtigt die Chemikalien mPEGa und SN einzusetzen, da diese einen positiven Einfluss auf die Polymereigenschaften gezeigt haben.

Die Probe 249 wurde daraufhin entworfen, welche eine Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei Raumtemperatur besitzt. Die Polymermembran ist sehr flexibel und ist einigermaßen reißfest. Andere Komponentenverhältnisse verschlechtern die Leitfähigkeit. So trägt beispielsweise ein höherer Anteil an SN dazu bei, dass das Lithiumsalz (LiTFSI) nach der Polymerisation wieder kristallisiert (Änderung des Phasengleichgewichtes). Mehr mPEGa-Anteil sorgt für weniger Quervernetzung und damit eine höhere Brüchigkeit; die mechanische Stabilität wird merklich gemindert. Des Weiteren nimmt die Steifigkeit der Polymermembran bei steigendem TMPTA-Anteil zu, wodurch die Leitfähigkeit drastisch abnimmt. Aus diesem Grund wurde ein alternatives Triacrylat getestet: Trimethylolpropan ethoxylat triacrylat (ETPTA). Äquivalente Substitution gemäß der Zusammensetzung der Probe 249 bringt einen deutlichen Anstieg der Leitfähigkeit (Probe 272; $1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei Raumtemperatur). Ein entscheidender Vorteil sind die langen Polyethereinheiten des ETPTA mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 912 g/mol. Das TMPTA-Molekül bietet kaum Flexibilität.



Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)



Trimethylolpropan ethoxylat triacrylat (ETPTA)

Probe 249	wt%
TMPTA	10
PEGDA	12,5
mPEGa	37,5
SN	30
LiTFSI	10
$3 \cdot 10^{-5} \frac{S}{cm}$	

Probe 272	wt%
ETPTA	10
PEGDA	12,5
mPEGa	37,5
SN	30
LiTFSI	10
$1,1 \cdot 10^{-4} \frac{S}{cm}$	

Durch die gesteigerte Leitfähigkeit und guten Handhabung der Polymermembran, ist die Probe 272 ein geeigneter Polymerfestelektrolyt für die Beschichtung der 3D-Metallschaumelektroden aus dem Projekt.

Als Elektrolyte für die Beschichtung der 3D-Schaumelektroden bieten sich Polymere auf Basis von Acrylaten an, da diese sowohl UV- als auch thermisch-induziert ausgehärtet werden können. Mit einem Anteil an Additiven, darunter Succinonitril oder ein Lösemittelgemisch, kann neben der Leitfähigkeit auch die Prozessierbarkeit (niedrige Viskosität für die Beschichtung erforderlich) deutlich gesteigert werden. Als geeignete Systeme haben sich der PFE 272 und der PFE 321 herausgestellt, worauf diese charakterisiert wurden und der PFE 321 zum Aufbau einer 3D-Vollzelle benutzt wurde. Es hat sich gezeigt, dass eine Aushärtung der Anodenschicht im 3D-Aufbau nicht mittels UV-Licht möglich ist, deshalb wurde 2,2'-[(E)-1,2-Diazendiy]bis(2-methylpropannitril) (*AIBN*) als thermischer Initiator für die PFE 272 und 321 gewählt. Die thermische Aushärtung gelingt für beide PFE bei der Folienherstellung, als auch bei der Beschichtung des 3D-Elektrodenmaterials.

II.1.5.2.1 Polymerfestelektrolyt 272

Dementsprechend wurde ein großer Ansatz (350 g) an das IFAM in Bremen zur Beschichtung und weiteren Testzwecken gesendet. Vorgabe war, dass die Poymermischung (vor der Aushärtung) im Idealfall eine dynamische Viskosität von unter 20 mPas besitzen soll. Diesbezüglich wurde eine Viskositätsmessung der Probe 272 bei zwei Temperaturen (25 °C und 80 °C) im Vorfeld durchgeführt. Das Ergebnis zeigt, dass der Elektrolyt fast schon bei Raumtemperatur (ca. 47 mPas) das geforderte Fließverhalten besitzt. Durch Erwärmung kann die Vorgabe ohne Probleme erzielt werden, so dass eine Beschichtung der Schaumelektroden auf jeden Fall möglich ist.

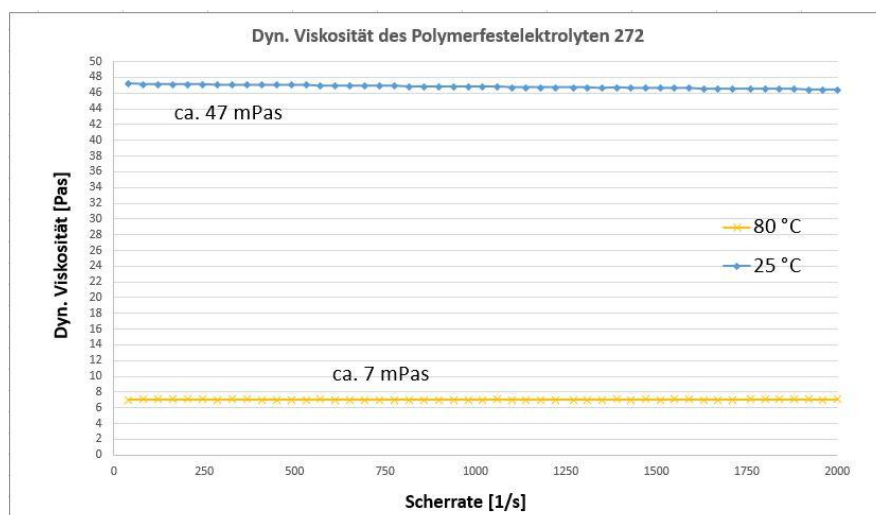


Abbildung 60: Dynamische Viskosität vs. Scherrate der Probe 272 (vor UV-Aushärtung) bei 25 °C und 80 °C.

Bei dem PFE 272 hat sich gezeigt, dass auf Grund der Viskosität und der Abstimmung der Komponenten (dadurch Flexibilität und gute strukturelle Eigenschaften nach Aushärtung) dieser PFE als Elektrolyt für die 3D-Schäume durchaus geeignet ist. Eine ionische Leitfähigkeit von $1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei Raumtemperatur liegt im Bereich der Funktionsfähigkeit für Lithium-Polymer-Batterien. In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IFAM-HB wurde das Material elektrochemisch auf die Stabilität gegen Lithium und die temperaturabhängige Leitfähigkeit hin untersucht.

Der PFE 272 zeigt bei der Stabilitätsmessung (Abb. 61) gegen Lithiummetall in der ersten Messung eine sehr gute Performance; bis 6,26 V ist das Material stabil. Eine weitere Messung mit einem anderen Probenmaterial aus der gleichen Charge zeigte eine Stabilität bis etwa 4,57 V (ab diesem Wert ist ein, wenn auch sehr kleiner, Stromanstieg zu erkennen). Der Unterschied könnte aus der Probendicke der Materialien oder aus der Zellpräparation resultieren. Aus Abb. 62 wird ersichtlich, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt (typisches Verhalten für Polymerelektrolyte). Der Unterschied zwischen 30 °C und 80 °C beträgt etwa eine Zehnerpotenz. Bei 30 °C liegt die gemessene Leitfähigkeit bei $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Die direkt nach der Präparation ermittelte Leitfähigkeit betrug $1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm (Abb. 64). Diese Diskrepanz ist auf die Materialalterung zurückzuführen, da eine Lagerzeit von etwa 40 Tagen zwischen den Messungen stattgefunden hat. Während dieser Zeit wurde die Probe nicht unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt, sondern war im Präparateglas der Laborluft und damit der Alterung durch Sauerstoff ausgesetzt.

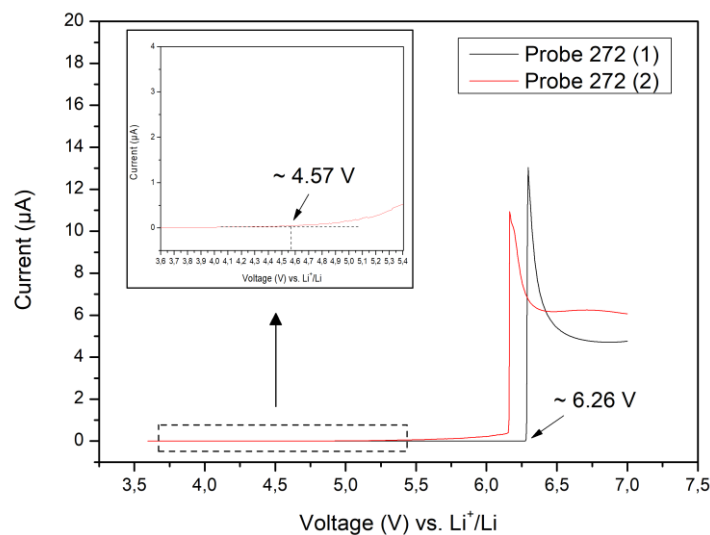


Abbildung 61: Linear-Sweep-Voltammogramm der Probe 272 mit Lithium als Gegen- und Referenzelektrode und Edelstahl als Arbeitselektrode; Scanrate von 10 mV/s.

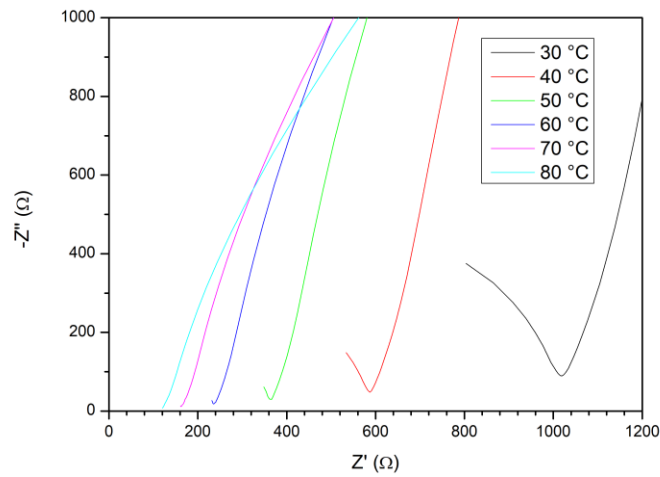


Abbildung 62: Nyquist-Plot der temperaturabhängigen Impedanzspektren der Probe 272. Frequenzbereich: 0,1 Hz – 1 MHz, AC-Amplitude: 20 mV.

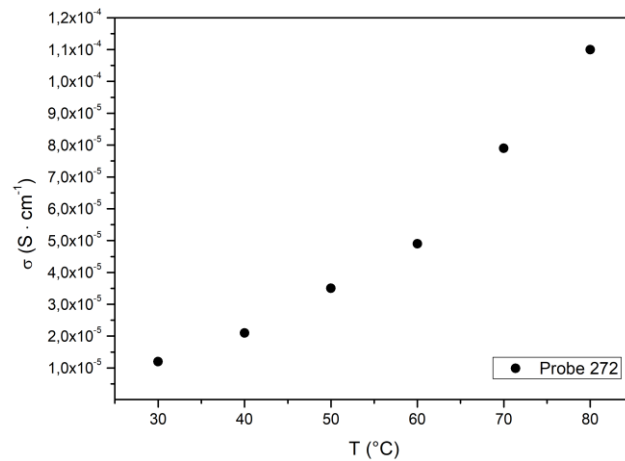


Abbildung 63: Temperaturabhängige Leitfähigkeit der Probe 272

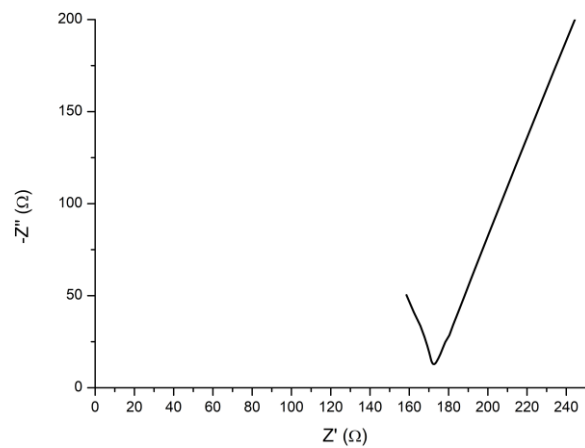


Abbildung 64: Elektrochemisches Impedanzspektrum (Bereich des Elektrolytwiderstands) des PFE 272 (Probendicke $\approx 180 \mu\text{m}$, Probendurchmesser = 11 mm).

II.1.5.2.2 Polymerfestelektrolyt 321

Probe 321	wt%
ETPTA	14,4
PEGDA	3,6
mPEGa	12
1,25 M LiTFSI in EC/DEC	70

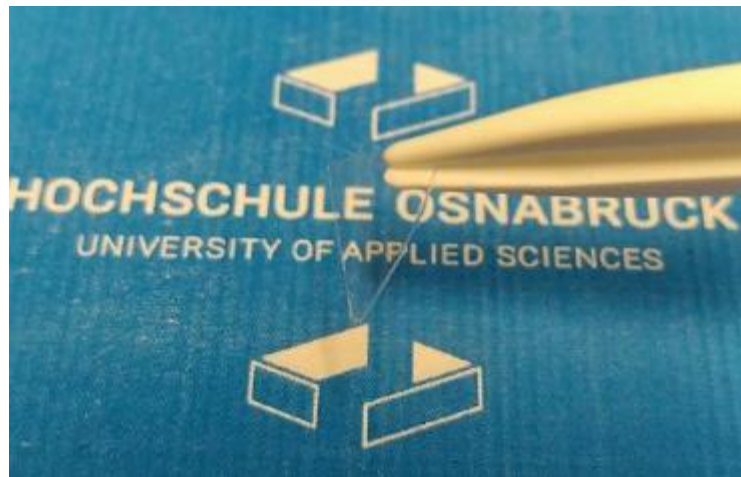


Abbildung 65: Gel-Polymer-Elektrolyt nach der Aushärtung als freitragende Membran.

Da die 3D-Elektroden eine große Oberfläche besitzen, sollten die Übergangswiderstände möglichst gering gehalten werden. Der Polymerelektrolyt sollte demnach auch eine hohe Leitfähigkeit besitzen. Diese Steigerung ist durch den Zusatz von Lösemitteln möglich, die von dem Polymerelektrolyten aufgenommen werden. Basierend auf dem PFE 272 wurde dazu der PFE 321 entworfen. Durch den Einsatz eines Lösemittelgemisches (Verhältnis 1:1 von EC:DEC in Gew.-%) kann die Leitfähigkeit weiter gesteigert werden, da der Ionentransport innerhalb der Flüssigdomänen (eingeschlossen in das tragende Netzwerk) stattfinden kann. Trotz des Gelcharakters ist die Folie fest und flexibel (Abb. 65). Hierbei beträgt die Leitfähigkeit $8,8 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Im Impedanzspektrum (Abb. 66) ist sehr gut der Charakter eines Flüssigelektrolyten sichtbar, da im Bereich des Elektrolytwiderstands kein Halbkreis (idealerweise) zu sehen ist, sondern ein linearer Verlauf.

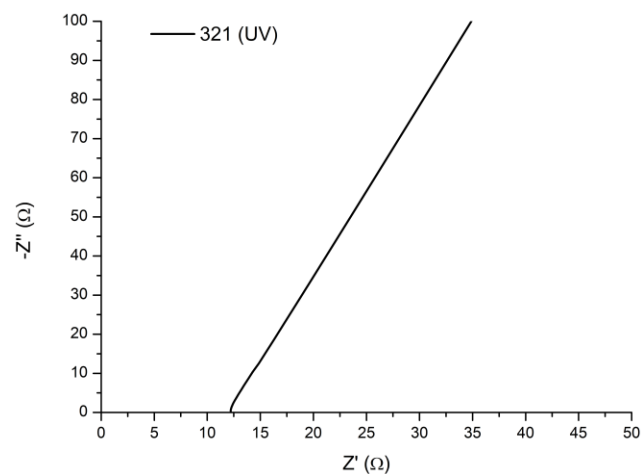


Abbildung 66: Elektrochemisches Impedanzspektrum (Bereich des Elektrolytwiderstands) des PFE 321 (Probendicke ≈ 100 μm , Probendurchmesser = 11 mm).

II.1.5.2.3 Thermische Aushärtung der PFE

Da es mit der UV-induzierten Aushärtung der Anodenschicht zu Problemen beim Zellbau der Projektpartner gekommen ist (durch den hohen Schwarzanteil von Graphit/Ruß konnte das Gemisch nicht ausgehärtet werden), wurde der thermische Initiator 2,2'-[(E)-1,2-Diazendiyl]bis(2-methylpropannitril) (AIBN) für die Polymerelektrolyte 272 und 321 verwendet. Bei der thermischen Spaltung von AIBN entstehen zwei Isobutyronitril-Radikale, die für die Polymerisation der Acrylate sorgen. Als Nebenprodukt entsteht Stickstoffgas.

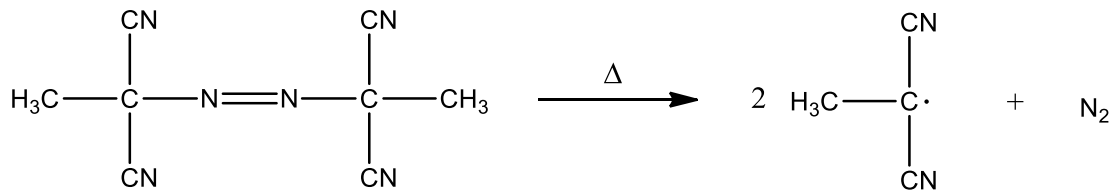


Abbildung 67: Thermische Spaltung von AIBN.

Bei beiden Ansätzen konnten die Folien erfolgreich dargestellt werden. Eine auf die Acrylatmasse bezogene AIBN-Einwaage von etwa 3 Gew.-% ist dabei ausreichend. Die Folien wurden auf einer Heizplatte bei 90 °C für ungefähr 2 Std. ausgehärtet. Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie zeigt etwas höhere Widerstände, da dickere Proben verwendet worden sind. Die Leitfähigkeiten sind dennoch in guter Näherung zu dem UV-ausgehärteten Material. Für den PFE 272 mit AIBN wurde eine Leitfähigkeit von $4,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm ermittelt und für den PFE 321 eine Leitfähigkeit von $4,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

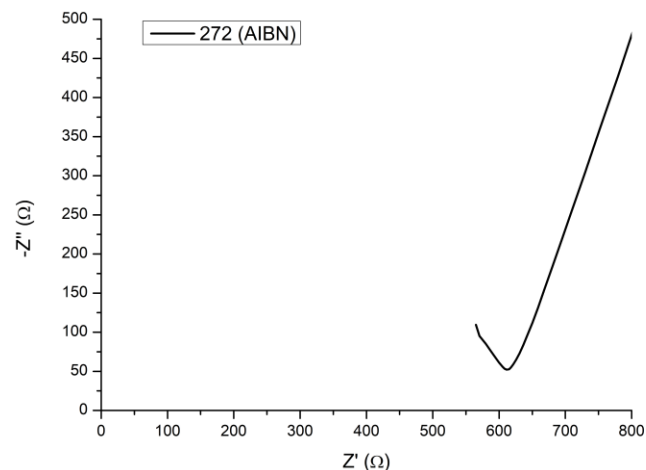


Abbildung 68: Elektrochemisches Impedanzspektrum (Bereich des Elektrolytwiderstands) des PFE 272 mit AIBN (Probendicke ≈ 200 μm , Probendurchmesser = 10 mm).

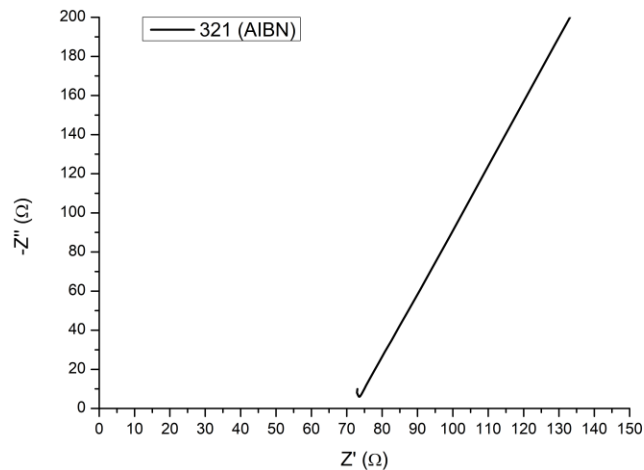


Abbildung 69: Elektrochemisches Impedanzspektrum (Bereich des Elektrolytwiderstands) des PFE 321 mit AIBN (Probendicke $\approx 240 \mu\text{m}$, Probendurchmesser = 10 mm).

II.1.5.2.4 Glasübergangstemperatur

Im Allgemeinen ist die ionische Leitfähigkeit bei Polymerelektrolyten auf die Beweglichkeit der Seitenketten überhalb der Glasübergangstemperatur limitiert. Deshalb sind bestimmte Zusätze zu den Polymermischungen sinnvoll, die deren Glastemperatur deutlich senken. Gemäß der Vogel-Tammann-Fulcher-Relation (temperaturabhängige Leitfähigkeit) kann die ionische Leitfähigkeit direkt mit der Glasübergangstemperatur verknüpft werden: $\sigma = AT^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{T-T_0}\right)$. Mit σ = ionische Leitfähigkeit; A = Präexponentieller Faktor; E_a = Aktivierungsenergie; T_0 = ideale Glasübergangstemperatur (Referenztemperatur, die etwas niedriger als die experimentelle Glasübergangstemperatur ist).

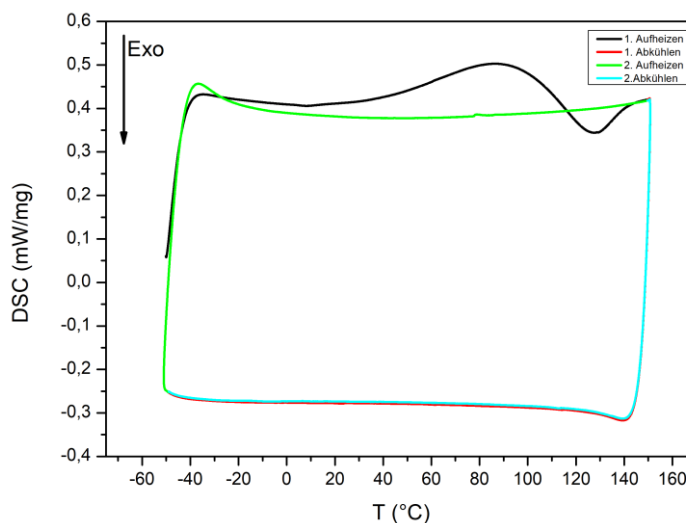


Abbildung 70: DSC-Messung des PFE 272 mit zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen (Heizrate: 10 K/min).

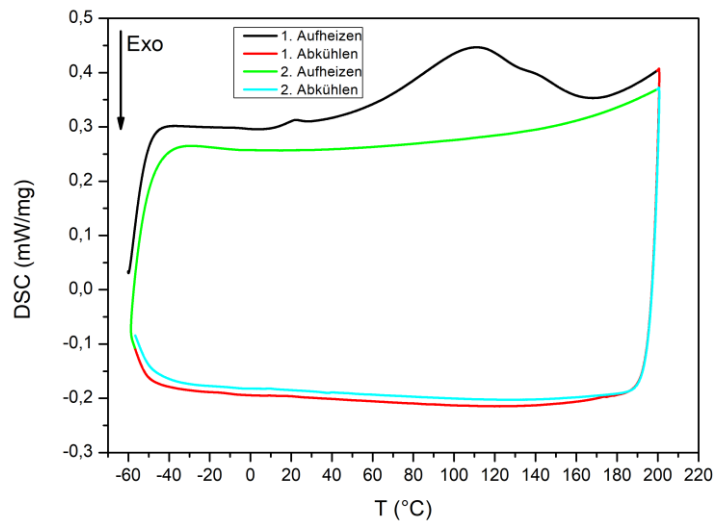


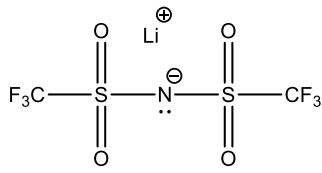
Abbildung 71: DSC-Messung des PFE 321 mit zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen (Heizrate: 10 K/min).

Abb. 70 zeigt das DSC-Diagramm der Probe 272 und Abb. 71 das DSC-Diagramm der Probe 321. Auffällig bei beiden Messungen ist, dass in der ersten Aufheizphase deutliche Veränderungen des Wärmestroms erkennbar sind, vornehmlich endotherme Peaks. In dem zweiten Heizlauf entfallen diese Phänomene komplett. Dies führt zu der Annahme, dass es sich um chemische Reaktionen handeln könnte, beispielsweise eine nachträgliche Polymerisation. Chemische Reaktionen treten typischerweise nämlich nur beim ersten Aufheizen auf. Ebenfalls können bei dem PFE 321 austretende Lösemittel bei der ersten Aufheizung ein Grund sein. Aus den weiteren Zyklen lässt sich zumindest in dem Temperaturbereich kein Glasübergang erkennen, was für ein komplett amorphes Material spricht. Die ansteigende Kurve bei Temperaturzunahme des PFE 321 deutet auf eine beginnende Zersetzung hin.

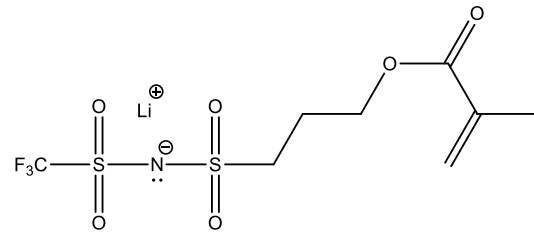
II.1.5.2.5 LiTFSI-Alternative: LiMTFSI

Eine Klasse der Polymerelektrolyte stellen die „Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes“ (SIPE) dar. Diese Polymere besitzen spezielle Seitenketten, welche die Anionen kovalent binden können. Daraus resultiert, dass nur die Lithiumionen zum Stromfluss beitragen. Der große Vorteil dieser Systeme ist eine hohe Lithiumtransferzahl.

Eine Überlegung mit unserem Projektpartner aus Potsdam (Fraunhofer IAP) war, das in unseren Proben enthaltene Leitsalz LiTFSI mit LiMTFSI (wurde vom IAP zur Verfügung gestellt) zu ersetzen. Beide Salze enthalten das TFSI-Anion, nur das LiMTFSI besitzt zusätzlich eine Methacrylat-Seitenkette. Diese lässt sich, wie alle anderen in den Proben enthaltenen Acrylate, radikalisch polymerisieren und an das Polymergerüst binden. Dadurch wäre das TFSI-Anion fixiert und die Lithiumionen würden alleinig zum Ladungstransport beitragen. Die Lithiumtransferzahl würde dementsprechend deutlich gesteigert werden.



Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (**LiTFSI**)



Lithium 1-[3-(methacryloyloxy)-propylsulfonyl]-
1-(trifluoromethylsulfonyl)imide (**LiMTFSI**)

Abgesehen von der Lithiumtransferzahl soll jedoch die Leitfähigkeit nicht allzu sehr verändert werden. Es ist bekannt, dass SIPE Transferzahlen von nahezu 1 besitzen, die Leitfähigkeit aber sehr niedrig ist (im Bereich von 10^{-7} - 10^{-8} S/cm). Wichtig hierbei ist, dass das Anion eine größtmögliche delokalisierte Elektronendichte besitzt. So kann die delokalisierte Ladung zur Dissoziation des Ionenpaares beitragen und die Konzentration der freien Kationen (z.B. Lithiumionen) erhöhen.

Der Versuch der Salzsubstitution führte in der Probe 272 zu einer deutlichen Verschlechterung der Leitfähigkeit (von $1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm auf $1,7 \cdot 10^{-6}$ S/cm bei Raumtemperatur); auch in einem System mit 50 wt% Lösemittel. Ferner wurde eine starke Kristallisation des Salzes in dem ausgehärteten Polymerfilm beobachtet. Es müssten komplett neue Ansätze und Verhältnisse der Chemikalien (neue Polymere, um das Grundgerüst zu verändern) unter Berücksichtigung von Leitfähigkeit und Transferzahl ausgearbeitet werden, weshalb eine praktische Anwendung unrealistisch ist.

II.1.6 Applikation der Polymerfestelektrolyte auf Kathodenschaum und Bau einer Vollzelle

II.1.6.1 Zellbau Nr.1

Die Abbildung 72 zeigt die Prozedur, welche beim Zellbau gewählt wurde. Die Prozedur sollte durch folgende Punkte ergänzt werden: 1) Vorisolierung der Schnittkanten, um Kurzschlüssen vorzubeugen, 2) Art der Auftragung der Elektrolytschicht, um Übergangswiderstände zu minimieren und 3) Art der Auftragung der Anode, um ein gleichmäßige Schicht zu erhalten.

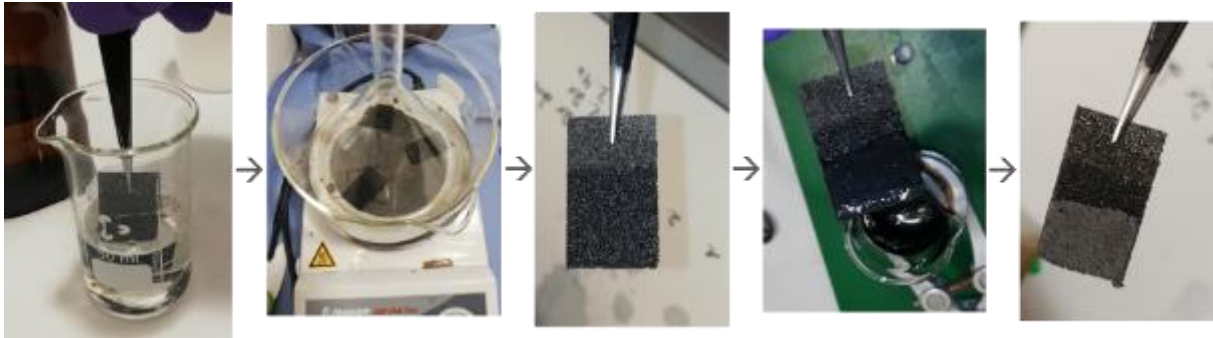


Abbildung 72: Bebildeter Ablauf der Beschichtung der 3D-Elektrode. *V.l.n.r.:* Polymerelektrolytapplikation, Aushärtung, mit Elektrolyt beschichtete Elektrode, Beschichtung mit Aktivmaterial, fertige Vollzelle.

Für diese und kommende Beschichtungen standen die Polymerelektrolyte PFE 272 und PFE 321 zur Verfügung, die sich auf Grund ihrer Eigenschaften als geeignet gezeigt haben. Dazu zählen vor allem die ionischen Leitfähigkeiten, die thermische Polymerisierbarkeit und die Flexibilität im ausgehärteten Zustand. Der als Polymerfestelektrolyt entworfene PFE 272 hat eine ionische Leitfähigkeit von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm (RT), weshalb eine Modifikation, der Polymerfestelektrolyt PFE 321, hergestellt wurde. Dieser enthält einen hohen Anteil an Lösemittel und damit eine höhere Leitfähigkeit im Bereich von ca. $7 \cdot 10^{-4}$ S/cm (RT). Die Leitfähigkeit könnte im Fall der 3D-Zelle eine kritische Rolle spielen, da mit jeder Elektrolytschicht der Widerstand steigt, aber viele Schichten notwendig sind, um die Kurzschlüsse zu unterbinden.

Die Zusammensetzungen der Polymerelektrolyte, wie schon in den Berichten beschrieben und charakterisiert, sind nicht literaturbekannt und eigens für das Projekt entworfen worden. Die ersten Ergebnisse der Herstellung von Vollzellen lieferten Erkenntnisse zur Verbesserung der Applikation.

II.1.6.2 Zellbau Nr. 2

Bei dem nächsten Versuch wurden größere Elektroden (4 cm x 6 cm) verwendet und diese mit unterschiedlichen Methoden und beiden Polymerelektrolyten beschichtet. Um die Schnittkanten zu isolieren wurde ein PE-Harz vom IFAM aufgetragen (Abb. 73). Es wurden zwischen ein und drei Beschichtungsvorgänge mittels Druckluft und/oder einfaches Eintauchen durchgeführt. Wie auch beim ersten Treffen wurden, bis auf eine Zelle, Kurzschlüsse registriert. Diese eine Zelle war mit dem PE-Harz versiegelt und wurde zwei Mal mit dem PFE 272 durch einfaches Eintauchen beschichtet. Anhand des hohen Widerstandes (im MOhm-Bereich) nach der Beschichtung zwischen Metallschaum (Kathodenableiter) und Anodenmaterial bzw. Anodenableiter kann von potentieller Zyklisierbarkeit ausgegangen werden.

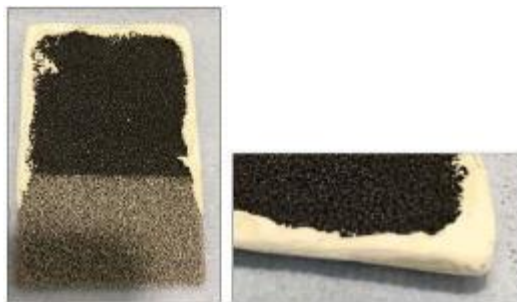


Abbildung 73: Mit PE-Harz versiegelte Schnittkanten der 3D-Kathode.

II.1.6.3 Zellbau Nr. 3

Da die Möglichkeit zum Zellbau an der HS Osnabrück größtenteils gegeben ist, beteiligten wir uns ebenfalls am AP3.3. Die 3D-Kathoden standen zur Verfügung, genauso wie die Materialien (Graphit und Ruß), um das Anodenmaterial herzustellen. Diesmal war die Überlegung, dass eine dickere Elektrolytschicht aufgetragen werden sollte, um definitiv eine isolierende Schicht herzustellen. Für die Beschichtung wurde der PFE 321 gewählt. Bei der Prozedur gab es zudem einige Veränderungen. Diese umfassten die Trocknung/Aushärtung des Elektrolyten im Trockenofen in hängender Position, den Einsatz eines Heißluftgebläses (Haartrockner oder Heißluftfön) zum Ausblasen des Elektrolyten und zur Radikalinitiierung (ca. 30 s pro Durchgang). Bei dem Haartrockner wurde die höchste Wärmestufe gewählt (ca. 80 °C) und zwischen geringem und hohem Luftdurchsatz (Stufe 1 bzw. 2) unterschieden. Bei dem Heißluftfön wurde immer die Wärmestufe 3 und der Luftdurchsatz auf höchster Stufe 3 gewählt (ca. 100 °C).

Um die Zellen kontaktfrei aufzuhängen wurde ein kleines Loch in den unbeschichteten, oberen Elektrodenteil gestochen und ein Metallstift durchgeführt. So konnten diese im Trockenofen mittels Gitterrost platziert werden (Abb. 74).

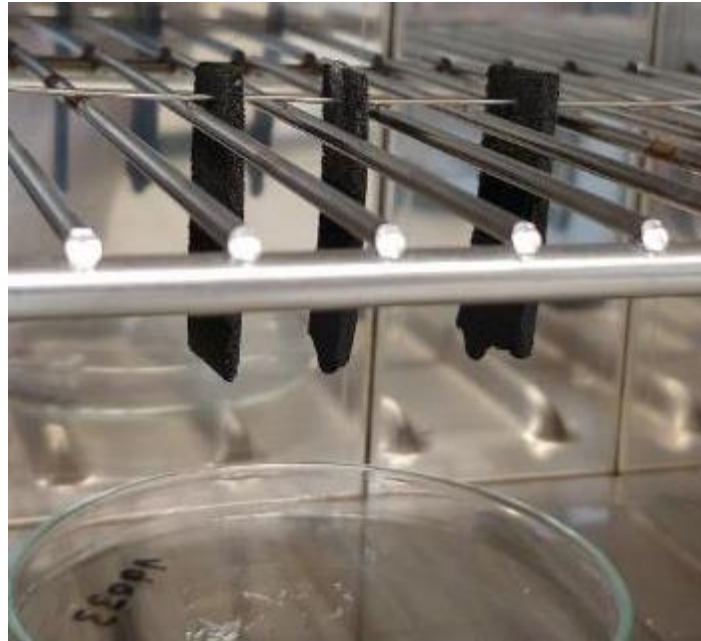


Abbildung 74: Kontaktlose Elektrolytaushärtung im Trockenofen.

Das Anodenmaterial wurde aus dem Elektrolyt PFE 321, Graphit und Leiruß im Verhältnis 63 wt%:31 wt%:6 wt% hergestellt. Etwa 10 mL Lösemittelzusatz aus dem Elektrolytansatz (1,25 M LiTFSI in EC/DEC) wurden zu besserer Verarbeitung dazugegeben.

Zelle Nr. 1

1.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 5 x wiederholen (Haartrockner Stufe 1)
2.	15 min im Trockenofen bei 100 °C
3.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 5 x wiederholen (Haartrockner Stufe 1)
4.	15 min im Trockenofen bei 100 °C
5.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 5 x wiederholen (Haartrockner Stufe 1)
6.	15 min im Trockenofen bei 100 °C
7.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 5 x wiederholen (Haartrockner Stufe 2)
8.	15 min im Trockenofen bei 100 °C
9.	Aufbringen der Anodenschicht
10.	30 min im Trockenofen bei 100 °C
11.	Trocknung über Nacht (16 Std.) bei 40 °C

Zelle Nr. 2

1.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 5 x wiederholen (Haartrockner Stufe 2)
2.	15 min im Trockenofen bei 100 °C
3.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 10 x wiederholen (Haartrockner Stufe 2)
4.	15 min im Trockenofen bei 100 °C
5.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 10 x wiederholen (Haartrockner Stufe 2)
6.	15 min im Trockenofen bei 100 °C
7.	Aufbringen der Anodenschicht
8.	30 min im Trockenofen bei 100 °C
9.	Trocknung über Nacht (16 Std.) bei 40 °C

Zelle Nr. 3

1.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 10 x wiederholen (Heißluftfön Stufe 3)
2.	30 min im Trockenofen bei 100 °C
3.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 10 x wiederholen (Heißluftfön Stufe 3)
4.	30 min im Trockenofen bei 100 °C
5.	1 x Eintauchen und Ausblasen → 10 x wiederholen (Heißluftfön Stufe 3)
6.	1 Std. im Trockenofen bei 100 °C
7.	Aufbringen der Anodenschicht
8.	30 min im Trockenofen bei 100 °C
9.	Trocknung über Nacht (16 Std.) bei 40 °C

Zelle Nr. 4

1.	1 x Eintauchen und Ausblasen (Heißluftfön Stufe 3)
2.	5 min im Trockenofen bei 100 °C
3.	→ Schritte 1.+2. 14 weitere Male durchführen
4.	1 Std. im Trockenofen bei 100 °C
5.	Aufbringen der Anodenschicht
6.	30 min im Trockenofen bei 100 °C
7.	Trocknung über Nacht (16 Std.) bei 40 °C

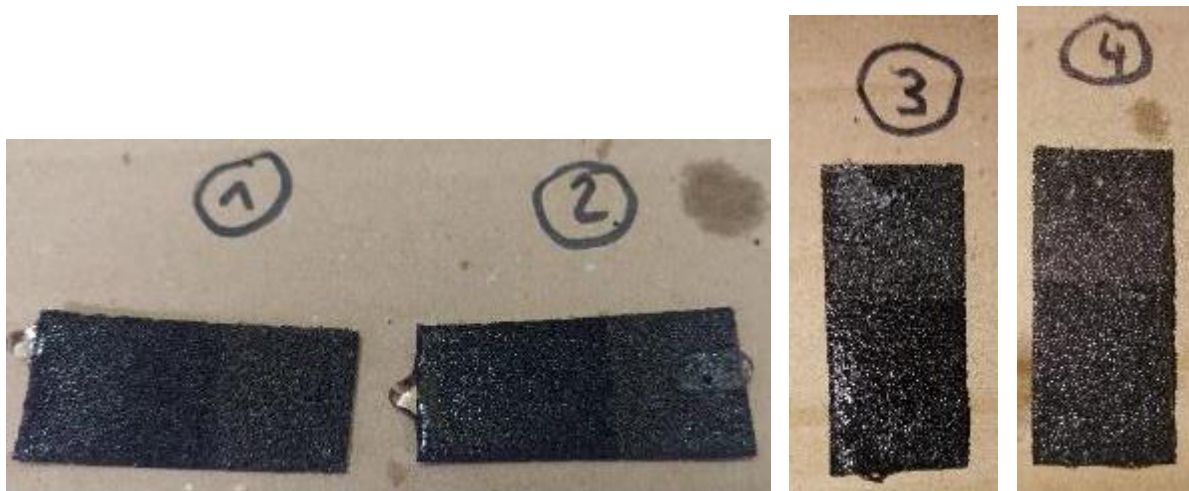


Abbildung 75: 3D-Kathoden nach der Elektrolytbeschichtung

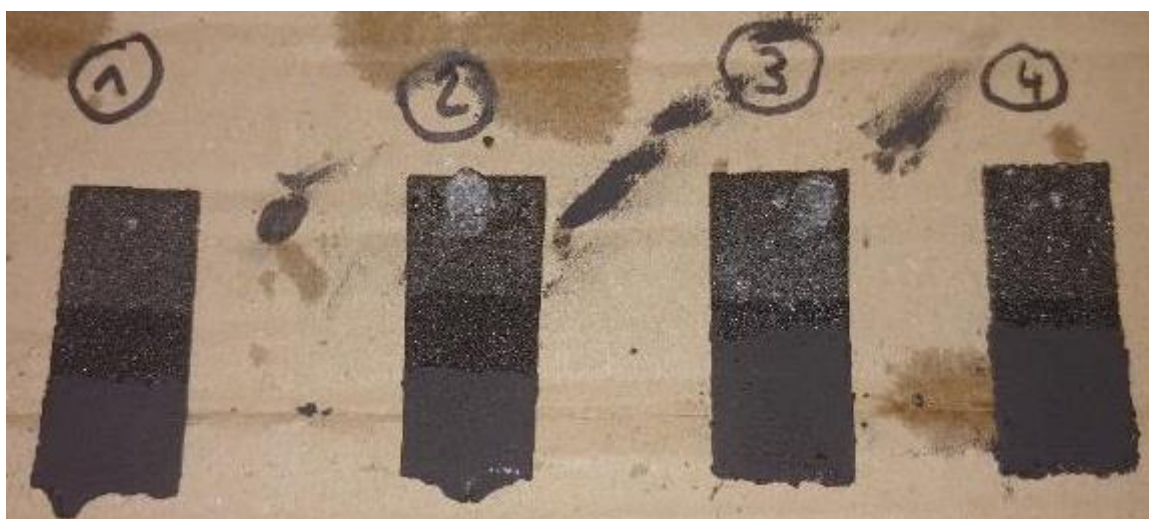


Abbildung 76: 3D-Kathoden nach der Elektrolyt- und Anodenbeschichtung; fertige Vollzellen.

Die in Abb. 75 dargestellten 3D-Kathoden mit Elektrolytbeschichtung lassen eine großzügige Beschichtung erkennen. Die Eigenschaften der Elektrolytverteilung waren sehr auffällig: Es sammelte sich zunächst zum großen Teil Elektrolyt in den Poren, bevor die Stege eine gewisse Schichtdicke bekamen. Zudem bildete sich durch die Aufhängung im Trockenofen ein Tropfen am Elektrodenende, falls ein Überschuss an flüssigem Elektrolyten vorhanden war. Dieses Problem trat bei Zelle 4 nicht auf, welche zwischen jedem Aushärtungsvorgang nur einmal getaucht und ausgeblasen wurde. Des Weiteren zog sich der obere Teil der Elektrode ebenfalls mit Elektrolyt voll, falls diese in horizontaler Lage ausgeblasen wurde. Die Trocknung der Anodenschicht war noch nicht optimal, bisher auch eher zwecks Funktionsnachweis provisorisch, da es zu Rissen kommt. Normalerweise spielt hierbei der Trocknungsvorgang eine große Rolle (bei geringen Temperaturen starten und diese im Verlauf weiter steigern). Im Anschluss wurde der Zellwiderstand zwischen Kathodenableiter (Metallschaum) und Anodenmaterial mittels Multimeter gemessen. Der Widerstand lag an verschiedenen Stellen bei $> 100 \Omega$ und konnte damit einen höheren Widerstand als im Ausgangszustand (zwischen Metallschaum und Kathodenmaterial; $< 1 \Omega$) aufweisen.

Hierbei zeigten die Zellen 3 und 4 gleichmäßigere Widerstände $> 100 \Omega$ auf der Anodenfläche, während die Zellen 1 und 2 an manchen Stellen bei $< 1 \Omega$ lagen. Damit ist die Verarbeitung und Herstellung der Zelle 4 am vielversprechendsten.

Es wurde daraufhin eine Zyklisierung durchgeführt indem die Vollzelle mit Abgreifklemmen kontaktiert wurde. Bei niedrigem Stromfluss kam es zu keiner ordentlichen Spannungsantwort, jedoch konnte bei einem für die Zelle hohem Strom von 2 mA eine einigermaßen typische Ladekurve gemessen werden (Abb. 77).

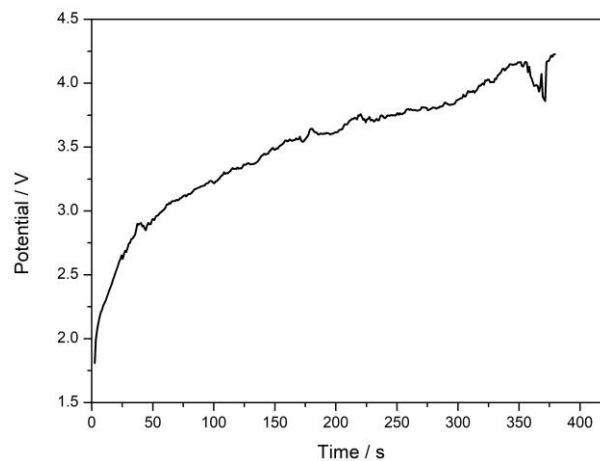


Abbildung 77: Versuch der Zyklisierung einer 3D-Vollzelle mit angelegtem Strom von 2 mA.

II.1.6.4 Zellbau Nr. 4

Das nächste Treffen für Beschichtungsversuche wurde zusammen mit einem IFAM-HB-Mitarbeiter an der HS OS durchgeführt. Diesmal wurde zusätzlich eine weitere Variante der Versiegelung der Schnittkante mit konventionellem Klebstoff (Heißklebepistole) durchgeführt (Abb. 78, *links*). Außerdem wurden die Übergänge zwischen Aktivmaterial und unbeschichtetem Metallschaum mit PTFE-Band geschützt. Die Trocknung der beschichteten Schäume mit PFE 321 erfolgte bei 100°C für 15 min im Trockenofen. Nach der Auftragung des Anodenslurrys wurden die Zellen bei 45°C für 43 Stunden getrocknet. Von den fünf gebauten Vollzellen hatten vier einen Kurzschluss und nur eine (Zelle F) wurde an den Zyklisierer an IFAM-HB angeschlossen. Es konnte kein erfolgreicher Ladezyklus durchgeführt werden.

Tabelle 5: Übersicht der unterschiedlichen Beschichtungsmethoden der 3D-Schäume.

Vollzelle	Schnittkanten	Porengröße	Beschichtungsvorgänge	Trocknung
A	offen	1200 μm	10x	Trockenofen, 100°C
B	PE Harz	1200 μm	<i>nicht beschichtet, PE Harz löst sich in Elektrolyt</i>	
C	Klebstoff	1200 μm	10x	Trockenofen, 100°C
D	Klebstoff	1200 μm	10x	Heißluftfön + Trockenofen, 100°C
E	offen	1200 μm	10x	Heißluftfön + Trockenofen, 100°C
F	offen	800 μm	10x	Trockenofen, 100°C

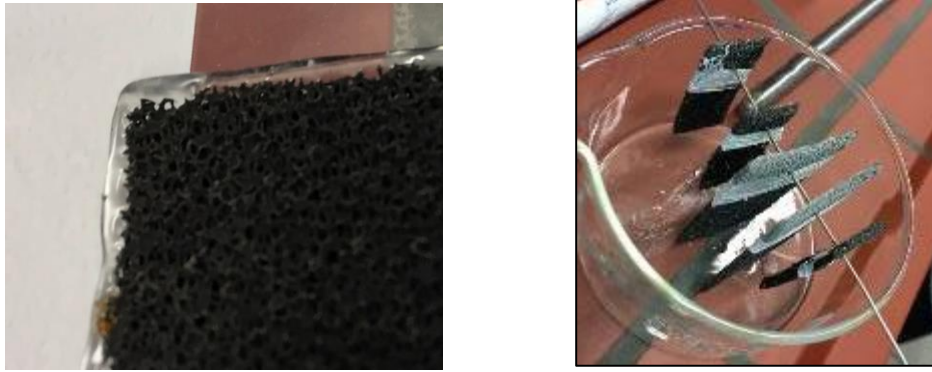


Abbildung 78: Versiegelung der Schnittkante mit Klebstoff einer Heißklebepistole (*links*) und Foto der 3D-Schäume nach Beschichtung mit Polymerfestelektrolyt (*rechts*).

II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Gesamtkosten des Teilprojekts gliedern sich in folgende Positionen:

- 812 (Personalkosten/wissenschaftlicher Mitarbeiter): 91.809,21 €
- 822 (Personalkosten/Hilfskraft): 1.528,12 €
- 843 (Sachmittel): 9.432,08 €
- 846 (Reisekosten): 2.551,88 €
- 850 (Investitionen): 7.477,94 €

Die Gesamtkosten beliefen sich bis zum Ende auf 112.817,73 €. Der Finanzierungsplan sah 118.885,00 € für dieses Teilprojekt vor. Damit betragen die Restmittel 6.067,27 €.

Die detaillierte Übersicht der Kosten ist im gesonderten zahlenmäßigen Nachweis unserer Abrechnungsstelle dargelegt, auf die wir hiermit verweisen.

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Lithium-Ionen-Batterien mit dreidimensionalen Elektroden besitzen aktuell noch keine kommerzielle Relevanz. Die im Projekt durchgeführte Entwicklung einer Feststoff-Batterie mit verschränkten Elektroden, deren Ausgangsmaterial ein Schaum aus offenen Poren darstellt, könnte eine Energiedichte von 250 Wh/kg (bzw. 600 Wh/L) und einer Leistungsdichte von 600 W/kg (1400 W/L) auf Zellebene anstreben. Diese beiden Werte in Kombination werden von Lithium-Ionen-Technologien nicht erreicht.

Für die Applikation einer Elektrolytschicht als Separatormaterial wurden in diesem Zusammenhang die beiden neuartigen Verfahren Tauchlackierung (Polymerfestelektrolyte) und Elektropolymerisation (elektroaktive Verbindungen) untersucht, die für die Beschichtung der inneren Struktur des Schaums geeignet sind. Das Beschichtungsverfahren ist an hohe Anforderungen gestellt. Es muss zu einer defektfreien Elektrolytschicht führen, da Störstellen im folgenden Prozessschritt einen Kurzschluss zur Folge hätten. Außerdem muss die ionische Leitfähigkeit der

ausgebildeten Schicht ausreichend groß sein und die Schichtdicke sollte möglichst gleichmäßig sein, um einen niedrigen, gleichmäßigen Elektrolytwiderstand sicherzustellen.

Die Arbeiten zielten darauf aus, die Möglichkeiten der Beschichtungsmethoden für Schaumsubstrate genauer zu untersuchen und geeignete Elektrolytmaterialien, sowie Bedingungen für die Beschichtung, zu definieren. Da eben solche Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden sind, wurde ein wichtiger, forschungsintensiver Beitrag geleistet, um ein Verständnis für das Thema zu erlangen.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses in Sinne des fortgeschrittenen Verwertungsplans

Während des Projekts wurde eine Methode entwickelt, um interpenetrierende Netzwerke darzustellen, welche die Leitfähigkeit von Polymerfestelektrolyten auf PEO-Basis um ein Vielfaches verbessern. Die gewonnenen Erkenntnisse aus der Polymerisation der elektroaktiven Materialien und deren Überoxidation hatte entscheidenden Einfluss darauf. Durch die Kombination einer PFE-Matrix mit einem überoxidierten Polymer konnte mittels kombinierter Polymerisation (UV- und Elektropolymerisation) ein solches Netzwerk hergestellt werden. Die Ergebnisse wurden in einem Fachjournal publiziert (K. Leš and C.-S. Jordan, RSC Adv., 2020, 10, 41296). Eine weitere Publikation ist aktuell in Arbeit, die einen Polymerfestelektrolyt mit neuartigem Additiv und guter ionischer Leitfähigkeit präsentiert.

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse sollen des Weiteren für eine Promotionsarbeit dienen. Die Erfahrungen rund um die Elektropolymerisation und Batterieforschung fließen in die Ausbildung von Studierenden der Hochschule Osnabrück, welche durch Praktika oder Projektberichte vermittelt werden.

Folgeprojekte sind auf Grund der vielschichtigen Resultate ebenfalls denkbar. So können die interpenetrierenden Netzwerke für anderen Anwendungen untersucht werden, beispielsweise als Ionenaustauschmembranen. Auch für die Herstellung der 3D-Batterien ist ein wichtiger Grundstein gelegt; so könnte zum Beispiel der Zellbau weiter optimiert werden.

II.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Unserem Wissen nach sind keine Veröffentlichungen oder Patente Dritter bekannt geworden, die sich thematisch mit der Elektropolymerisation von elektroaktiven Verbindungen an Metallschäumen (Kathodenmaterial) zur Herstellung von Separatorschichten für Lithium-Ionen-Batterien auseinandersetzen.

II.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

- Konferenzbeitrag:
Posterpräsentation (P030/Solid Polymer Electrolytes Based On Heterocyclic Polymers), Third Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries, 11/2018, Frankfurt
- Publikation in Fachjournal:
K. Leš and C.-S. Jordan, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 41296.
- Eine weitere Publikation in einem Fachjournal ist in Arbeit

II.7 Literatur

- [1] T. V. Vernitskaya, *Russ. Chem. Rev.* 1997, **66**, 443–457.
- [2] A. Kausar, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, 2017, **54**(9), 640–653.
- [3] Novák et al., *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 207–281.
- [4] Z. Wang, R. Pan, C. Ruan, K. Edström, M. Strømme, L. Nyholm, *Adv. Sci.*, 2018, **5**, 1700663.
- [5] Z. Wang, R. Pan, C. Xu, C. Ruan, K. Edström, M. Strømme, L. Nyholm, *Energy Storage Mater.*, 2018, **13**, 283–292.
- [6] J. Roncali, R. Garreau, M. Lemaire, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **278**, 373-378.
- [7] P. Marrec, B. Fabre, J. Simonet, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, **437**, 245-253.

IV. Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)	
	Schlussbericht	
3. Titel		
Schlussbericht zum Teilvorhaben I: Elektrolyt-Polymerisation - AP 2.4: Elektropolymerisation zur Applikation von Festelektrolyt		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]		5. Abschlussdatum des Vorhabens
Prof. Dr. Jordan, Carmen-Simona		Dezember 2020
Leš, Kristian		6. Veröffentlichungsdatum
		7. Form der Publikation
		Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
Hochschule Osnabrück		
Fakultät für Management, Kultur und Technik		10. Förderkennzeichen
Kaiserstraße 10C		03ET6111
49809 Lingen (Ems)		11. Seitenzahl
		73
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)		13. Literaturangaben
Bundesministerium für		7
Wirtschaft und Energie (BMWi)		14. Tabellen
53107 Bonn		5
		15. Abbildungen
		78
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
Projekträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, Frau Ute Bartsch, 52425 Jülich, Juni 2021		
18. Kurzfassung		
<p>1. Derzeitiger Stand von Wissenschaft und Technik: Lithium-Ionen-Batterien mit 3D-Elektroden besitzen aktuell noch keine kommerzielle Relevanz. Die im Projekt durchgeführte Entwicklung einer 3D-Feststoff-Batterie mit verschränkten Elektroden, deren Ausgangsmaterial ein Schaum aus offenen Poren darstellt, könnte eine Energiedichte/Leistungsdichte erreichen, die von Lithium-Ionen-Technologien aktuell nicht erreicht werden.</p> <p>2. Begründung/Zielsetzung der Untersuchung: Es muss zu einer defektfreien Elektrolytschicht führen, da Störstellen im folgenden Prozessschritt einen Kurzschluss zur Folge hätten. Außerdem muss die ionische Leitfähigkeit der ausgebildeten Schicht ausreichend groß sein und die Schichtdicke sollte möglichst gleichmäßig sein. Die Arbeiten zielten darauf aus, die Möglichkeiten der Beschichtungsmethoden für Schaumsubstrate genauer zu untersuchen und geeignete Elektrolytmaterialien, sowie Bedingungen für die Beschichtung, zu definieren.</p> <p>3. Methode: Für die Applikation einer Elektrolytschicht als Separatormaterial wurden in diesem Zusammenhang die beiden Verfahren Tauchlackierung (Polymerfestelektrolyte) und Elektropolymerisation (elektroaktive Verbindungen) untersucht, die für die Beschichtung der inneren Struktur des Schaums geeignet sind.</p> <p>4. Ergebnis: Diverse klassische und speziell synthetisierte Verbindungen wurden auf ihr Polymerisationsverhalten, ihre Eigenschaften nach Überoxidation und Applikation auf 3D-Metallschaum hin untersucht. Polymerfestelektrolyte wurden entwickelt und angepasst, um mittels Tauchlackierung erfolgreich auf die 3D-Schäume appliziert zu werden. Eine Methode zur Darstellung von interpenetrierenden Netzwerken aus Polymerfestelektrolyten und überoxidierten Polymeren wurde entwickelt, um die ionische Leitfähigkeit zu steigern.</p> <p>5. Schlussfolgerung: Die Elektropolymerisation von elektroaktiven Materialien erfolgt aus einer Elektrolytlösung. Das Aktivmaterial auf dem 3D-Metallschaum kann kein stabiles Spannungsfenster für die Elektropolymerisation garantieren. Es ist selber redoxaktiv und zeigt zu geringe elektrische Leitfähigkeit; daher hohe Resistivität. Tauchlackierung von flüssigem Polymerfestelektrolyt mit anschließender thermischer Aushärtung ist geeignet. Kritischer Punkt ist die ausreichende Beschichtung der 3D-Metallschäume, um Kurzschlüsse zu vermeiden (Schnittkanten und innere Stege). Eine Vielzahl der Beschichtungsvorgänge ist nötig, wodurch wiederum der interne Widerstand zunimmt.</p>		
19. Schlagwörter		
Lithium-Ionen-Batterie, 3D-Feststoff-Batterie, Elektropolymerisation, Überoxidation, Elektrochemie, Polymerfestelektrolyt, ionische Leitfähigkeit, interpenetrierendes Netzwerk		
20. Verlag		21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report	
3. title Final report concerning the subproject I: Elektrolyte Polymerization – AP 2.4: Electropolymerization for Application of Solid Electrolyte		
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Jordan, Carmen-Simona Leš, Kristian	5. end of project December 2020	6. publication date
	7. form of publication Final Report	
	8. performing organization(s) (name, address) Hochschule Osnabrück Fakultät für Management, Kultur und Technik Kaiserstraße 10C 49809 Lingen (Ems)	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	9. originator's report no.	10. reference no. 03ET61111
	11. no. of pages 73	
	13. no. of references 7	14. no. of tables 5
15. no. of figures 78		
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date) Projekträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, Frau Ute Bartsch, 52425 Jülich, June 2021		
18. abstract <ol style="list-style-type: none"> Current status on science and technology: Lithium-ion batteries with 3D electrodes are not commercially relevant yet. In this project, the development of a 3D solid-state battery with interlaced electrodes, which are based on a metal foam with open pores, could lead to high energy/power densities. These properties are not reached by current lithium-ion technologies. Reason/aim of the investigation: A defect-free electrolyte layer is necessary, because of possible short circuit in the further process. The ionic conductivity has to be high enough and the layer thickness has to be uniform. The work intends to examine the possibilities of the coating process of foam substrates and to define suitable electrolyte materials as well as the conditions for the coating. Method: For the application of an electrolyte layer as separator material were two possible methods examined: the dip coating (solid polymer electrolyte) and the electropolymerization (electroactive compounds), which are suitable for the coating of the inner structure of the metal foam. Result: Various classic and synthesized materials were investigated in relation to their polymerization behavior, properties upon overoxidation and application on 3D metal foam. Solid polymer electrolytes were developed and adjusted to be applied via dip coating on 3D foams. A method for the preparation of interpenetrating networks from solid polymer electrolytes and overoxidized polymers was developed, which leads to enhancement of the ionic conductivity. Conclusion: The electropolymerization of electroactive materials is performed in an electrolyte solution. The active material on the 3D metal foam does not ensure a stable potential window for the electropolymerization. It is redox active by itself and shows too low electrical conductivity, thus a high resistivity. Dip coating of liquid solid polymer electrolyte with subsequent thermal curing is suitable. Crucial point is the sufficient coating of the 3D metal foam to prevent short circuits (cutting and inner edges). A multitude of coating processes is therefore necessary, which leads to the increase of internal resistances. 		
19. keywords Lithium-ion battery, 3D solid-state battery, electropolymerization, overoxidation, electrochemistry, solid polymer electrolyte, ionic conductivity, interpenetrating network		
20. publisher	21. price	