

Blockcopolymere aus Ionischen Flüssigkeiten zur Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln

**Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“**

Im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz



Sadaf Hanif
geboren in Kabul, Afghanistan

Mainz, August 2018

*Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt,
sondern mit einem Fragezeichen.*

Hermann Hesse

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Grundlagen der Batterie	4
1.1.1	Die Galvanische Zelle	4
1.1.2	Die Entwicklung von Sekundärzellen	5
1.2	Lithium-Ionen Batterien	6
1.2.1	Passende Elektrolyte für Lithium-Ionen Batterien	9
1.3	Natrium-Ionen Batterien	11
1.3.1	Natrium-Ionen Batterien im Vergleich mit Lithium-Ionen Batterien	12
1.3.2	Nanostrukturen und ihre Anwendung als alternative Elektrodenmaterialien	13
1.3.3	Übergangsmetalloxide als alternative Anodenmaterialien	14
1.4	Ionische Flüssigkeiten	16
1.4.1	Ionische Flüssigkeiten und ihre Eigenschaften	17
1.5	Polyionische Flüssigkeiten	19
1.5.1	Ionischen Flüssigkeiten als Designer-Verbindungen	21
1.5.2	Anwendungsgebiete der Poly(ionische Flüssigkeiten)	26
1.6	Radikalische Polymerisationen	28
1.6.1	Freie radikalische Polymerisation	28
1.7	Die lebende und kontrollierte radikalische Polymerisation	30
1.8	Die RAFT Polymerisation	33
1.8.1	Der Strukturelle Aufbau des Kettentransferreagenzes	35
1.8.2	Blockcopolymer-Synthese über die RAFT-Polymerisation	37
2	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	43
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	45
3.1	Synthese der Polyionischen Flüssigkeiten	45
3.2	Synthese von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid	46
3.3	Wege zu Poly(ionischen Flüssigkeiten) über die RAFT-Polymerisation	48

3.3.1	Variation des Molekulargewichts der Poly(ionischen Flüssigkeit), Poly(vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid)	53
3.4	Blockcopolymer-Synthese mit einem Reaktivester-Block	55
3.4.1	Synthese des Aktivesters N-Acryloxysuccinimid	55
3.4.2	Einführung und Variation des Reaktivester-Blocks	56
3.5	Polymeranaloge Umsetzung mit Dopamin	60
3.6	Blockcopolymer-Synthese von P(BIM- <i>b</i> -DAAM)	64
3.6.1	Synthese von 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid	66
3.6.2	RAFT-Polymerisation von P(BIM)	68
3.6.3	Blockcopolymer-Synthese von P(BIM- <i>b</i> -NAS)	70
3.6.4	Untersuchung der polymeranalogen Umsetzung von P(BIM- <i>b</i> -NAS) zu P(BIM- <i>b</i> -DAAM)	73
3.7	Endgruppenfunktionalisierung der PILs	75
3.7.1	Synthetische Modifikation des Kettentransferreagenzes	75
3.7.2	Synthese von PILS mit einer Reaktivester-Endgruppe	77
3.8	Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxid-Nanopartikeln	81
3.8.1	<i>Ex situ</i> -Synthese von Titandioxid-Nanopartikel	81
3.8.2	Funktionalisierung der TiO ₂ -Nanopartikel	83
3.8.3	<i>In situ</i> -Synthese von Titandioxid-Nanopartikel	86
3.9	Pyrolyse der Kohlenstoff-umhüllten Titandioxid-Partikel	88
3.10	Zellen-Präparierung und elektrochemische Charakterisierung der Kohlenstoff-umhüllten Titandioxidpartikel	92
3.11	Chemische Modifizierung der graphitischen Kohlenstoffumhüllung	96
3.12	Oberflächenmodifizierung mit Polyacrylnitril	101
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	105
5	EXPERIMENTELLER TEIL	107
5.1	Verwendete Chemikalien und Geräte	107
6	SYNTHESEN	110
6.1	Synthese von P(VCI- <i>b</i> -DAAM)	110
6.1.1	Synthese von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid	110

6.1.2	Synthese von N-Acrylsuccinimid	111
6.1.3	Synthese von P(VCI)	112
6.1.4	Blockcopolymer-Synthese von P(VCI- <i>b</i> -NAS)	113
6.1.5	Synthese von P(VCI- <i>b</i> -DAAM)	114
6.1.6	Anbindung von P(VCI- <i>b</i> -DAAM) an Titandioxidstäbchen	115
6.1.7	<i>In situ</i> TiO ₂ -Partikelsynthese mit P(VCI- <i>b</i> -DAAM)	115
6.1.8	Pyrolyse von P(VCI- <i>b</i> -DAAM)@TiO ₂ -Stäbchen	116
6.2	Synthese von P(BIM- <i>b</i> -DAAM)	116
6.2.1	Synthese von 2-(1-Butylimidazolium-3-yl) ethyl Methacrylat Bromid	116
6.2.2	Synthese von P(BIM)	117
6.2.3	Synthese von P(BIM- <i>b</i> -NAS)	118
6.2.4	Synthese von P(BIM- <i>b</i> -DAAM)	119
6.3	Endgruppenfunktionalisierung von P(VCI)	120
6.3.1	Synthese von NAS-CTA	120
6.3.2	Synthese von P(VCI) mit einer Reaktivester-Endgruppe	121
6.3.3	Synthese von P(VCI) mit einer Dopamin-Endgruppe	122
6.3.4	Anbindung von P(VCI) mit einer Dopamin-Endgruppe an Titandioxidstäbchen	122
6.3.5	Pyrolyse von P(VCI)-DAAM@TiO ₂ -Stäbchen	123
6.3.6	Synthese von P(BIM) mit einer Reaktivester-Endgruppe	123
6.3.7	Synthese von P(BIM) mit einer Dopamin-Endgruppe	124
6.3.8	Anionenaustausch mit TFSI	125
6.4	Zellenpräparierung für elektrochemische Untersuchungen	126
6.5	Anionenaustausch mit Dicyanamid	127
6.6	Variation der Kohlenstoff-Schichtdicke mit PAN	127
6.6.1	Synthese von PAN	127
6.6.2	Synthese von P(AN- <i>b</i> -NAS)	128
6.6.3	Synthese von P(AN- <i>b</i> -DAAM)	128
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	131
8	LITERATURVERZEICHNIS	135
9	DANKSAGUNG	145

Kurzdarstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von neuartigen Elektronen- und Ionen-leitenden Materialien, die in Batterien zum einen als Anodenmaterial und zum andern als Elektrolyt Verwendung finden können. Dazu wurden zwei verschiedene Systeme entwickelt, welche auf Poly(ionische Flüssigkeiten) (PILs) beruhen, aber unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

In einem ersten Projekt wurden PILs als Präkursor für leitfähige Kohlenstoffschichten für alternative und neuartige Anodenmaterialien in Natrium-Ionen Batterien eingesetzt. Alternative nanostrukturierte Anodenmaterialien wie Titandioxid haben eine hohe spezifische Kapazität und weisen im Vergleich zu den derzeitig verwendeten Lithium-Ionen Batterien ein geringeres Sicherheitsrisiko auf. Jedoch haben diese Übergangsmetall-Verbindungen eine sehr schlechte elektrische Leitfähigkeit. Um diese zu verbessern, wurden die Partikel mit einer elektrisch leitenden Kohlenstoffhülle beschichtet. Hierfür wurde die Oberfläche der Partikel zunächst mit einem Blockcopolymer funktionalisiert. Das Blockcopolymer bestand zum einen aus einem graphitisierbaren PIL-Block, basierend auf 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid, und zum anderen aus einem Ankerblock, mit dem eine Anbindung an Übergangsmetalloxiden erfolgen konnte. Nach der Anbindung des Blockcopolymers, wurde durch anschließende thermische Behandlung, eine graphitische Kohlenstoffhülle auf der Oberfläche der Partikel erzeugt. Aus diesen Partikeln wurden Elektroden hergestellt die als Anode in Natrium-Ionen Batterien getestet und elektrochemisch untersucht wurden.

Weiterhin wurde in einer separaten Studie die Zusammensetzung der graphitischen Kohlenstoffschicht der Partikel näher untersucht und optimiert. Durch einen Anionenaustausch am PIL-Block mit Silber Dicyanamid, konnte großen Einfluss auf die Zusammensetzung des Graphits genommen werden. Sowohl der Kohlenstoffanteil, aber besonders der Stickstoffanteil des Graphits, konnten optimiert werden. Durch den Anionenaustausch konnte der gleiche Stickstoffanteil in der graphitischen Kohlenstoffhülle erzielt werden, wie für Kohlenstoffpräkursor basierend auf Polyacrylnitril (PAN).

Ausgehend von PAN konnte durch eine Prozessanpassung eine Variation der Schichtdicke der Kohlenstoffhülle gezeigt werden. Damit konnte der Kohlenstoffgehalt der Partikel nach der Pyrolyse von zuvor 12 % auf 40 % gesteigert werden.

In einem zweiten Projekt konnte eine weitere PIL hergestellt werden. Diese beruht auf 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethyl methacrylat Bromid, welches aufgrund seiner ionenleitenden Eigenschaft als Festphasenelektrolyt geeignet ist. Ausgehend von dieser ionischen Flüssigkeit konnten sowohl Blockcopolymere als auch endgruppenfunktionalisierte PILs mittels RFAT Polymerisation (*reversible addition fragmentation chain transfer polymerization*) hergestellt werden. Dabei konnte durch den Austausch des Anions Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers genommen werden. Durch einen Anionenaustausch mit Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI) wurde die Löslichkeit der PIL verändert und die Glas temperatur herab gesetzt.

Abstract

The focus of this thesis was the development of new electron and ion conductive material, which can be used in battery systems either as electrode or as electrolyte. Therefore, two poly ionic liquid systems with different properties were developed.

In a first project, PILs were used as precursor for a conductive carbon coating for alternative and new anode material in sodium ion batteries. Nanostructured transition metals oxides like titanium dioxide (TiO_2) are attractive due to their high specific capacity. Furthermore, they are safer as commercially available lithium ion batteries. However, transition metals oxides have low electron conductivity. In order to overcome this issue, the surface of the particles was coated with a conductive carbon layer. Therefore, the surface of the particles was functionalized with a block copolymer. This block copolymer consists of a graphitizable PIL block, based on 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium bromide, and an anchor block, which can bind onto the surface of transition metal oxide nanoparticles. By thermal annealing of the particles, the polymeric shell was converted into a carbon coating. The carbon coated particles were used to build anodes for sodium ion batteries and the electrochemical performance was investigated.

In a separate trial, the composition of the carbon coating itself was investigated and optimized. By an ion exchange with silver dicyanamide, the composition of the graphite could be optimized with respect to the carbon and nitrogen content, respectively. The comparison with another system based on polyacrylnitrile (PAN) showed that almost the same nitrogen content in the graphitic material could be received using the ion exchange with dicyanamide. Based on PAN, the thickness of the carbon coating could be varied by a process adjustment. Therefore, the carbon coating could be optimized from previously 12 % to 40 %.

In a second project, another PIL could be gained. The systems were based on 2-(1-Butylimidazolium-3-yl) ethylmethacrylate bromide, which can be used as electrolyte due to ion conductive properties of the ionic liquid. With this ionic liquid, well defined block copolymers with narrow dispersity and PILs with a fictionalized end group could be gained using the RFAT polymerization technique (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization). Properties like solubility and glass transition temperature of the PIL could be changed by an ion exchange with Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TFSI).

Einleitung und Grundlagen

1 Einleitung

Elektrische Energiespeicher werden immer essentieller für unsere Gesellschaft. Um diesen Bedarf zu nachzukommen und Umwelt zu schonen, die bisherigen Energielieferanten, wie die fossilen Brennstoffe, durch nachhaltige und erneuerbare Energien ersetzt werden.

Der derzeitige Verbrauch muss reduziert werden, da sich die Ölreserven langsam dem Ende zuneigen. Gleichzeitig muss konsequenterweise mehr Arbeit in die Entwicklung von alternativen Energielieferanten investiert werden. Beispiele für solche Alternativen sind Windturbinen¹ und Solarzellen^{2,3}. In diesen wird Wind- bzw. Solarenergie, in elektrische Energie umgewandelt, die gespeichert werden muss. Für diese Anlagen werden Batteriesysteme benötigt, die in der Lage sind erneuerbare Energien effizient zu speichern, die eine lange Lebensdauer haben und umweltfreundlich sind. Die Entwicklung solcher Energiespeicher stellt eine große Herausforderung für die Wissenschaft dar.

Die heutzutage am häufigsten verwendeten und vielversprechendsten Batterien sind Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Es handelt sich dabei um LIBs mit einer Graphitanode und einer Lithium-Cobalt(III)oxid (LiCoO_2) Kathode. Solche Batterien werden nicht nur für kleinere und tragbare elektronische Geräte wie Handys und Computer eingesetzt. Sie finden auch in größeren Batterien, wie sie beispielsweise für Elektrofahrzeuge benötigt werden, Verwendung. Im Bereich der erneuerbaren Energien werden weitaus größere Batterien benötigt. Aufgrund ihrer Größe dienen sie als stationäre Batterien. Für Energiespeicher in solchen Größenordnungen wird eine entsprechende Menge an elektrochemisch aktivem Material benötigt. Diese Batterien können nicht mit LIBs betrieben werden, da sich die Lithiumressourcen langsam dem Ende zuneigen.

Lithium und Kobalt haben nur ein geringes Vorkommen auf der Erde. In Abbildung 1 sind verschiedene Elemente in Abhängigkeit ihres Vorkommens in der Erdkruste abgebildet.

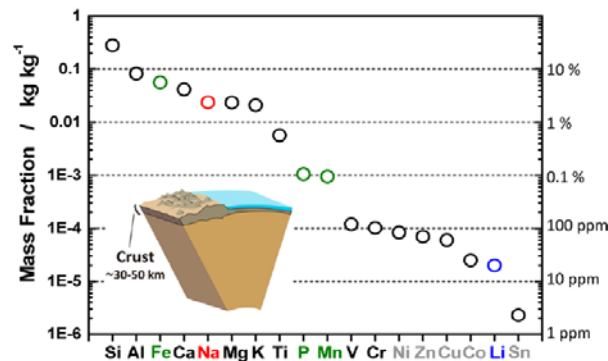


Abbildung 1: Verschiedene Elemente und ihr Vorkommen in der Erdkruste.⁴

Das Vorkommen von Lithium ist auf 20 ppm begrenzt. Es ist überall in der Erdkruste verteilt aber ein hohes Vorkommen ist geographisch zum größten Teil auf Südamerika begrenzt. Das macht die Produktion von LIBs abhängig von Importen aus Südamerika. Durch die steigende Nachfrage und den hohen Bedarf ist der Preis für Lithium in den vergangenen Jahren immer weiter angestiegen. Der wachsende Markt an tragbaren elektronischen Geräten führt zu enormen Verkaufszahlen von LIBs. 2009 kam es zu einem Umsatz von 7 Billionen US\$ weltweit.⁵ Über ein Viertel der weltweiten Lithiumverbindungen werden für die Fabrikation von LIBs verwendet.⁶ Wenn der Bedarf weiterhin so stark steigt, werden die Lithiumquellen in naher Zukunft verbraucht sein (siehe Abbildung 2). Es werden Versuche unternommen neue Lithiumquellen zu finden und das Metall zu recyceln, doch die Verwendung von LIBs für großangelegte Batterien wird dennoch nicht möglich sein.

Ein vielversprechendes Forschungsgebiet sind Natrium-Ionen-Batterien. Diese sollen zukünftig die LIBs ersetzen. Natrium hat nicht nur ein viel höheres Vorkommen in der Erdkruste als Lithium, es ist diesem chemisch auch sehr ähnlich. Ob diese Batterien das Potential haben die bisherigen Batteriesysteme zu ersetzen, wird im späteren Verlauf der Einleitung diskutiert.

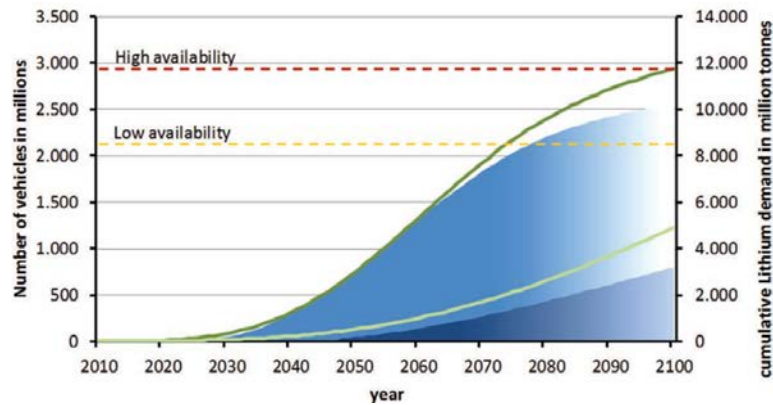


Abbildung 2: Prognose über die Lithiumnachfrage und die Verfügbarkeit von Batterien für elektrische Fahrzeuge. Bei einer niedrigen Verfügbarkeit werden die Lithiumvorräte in naher Zukunft verbraucht sein.⁷ (Die Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V. hat Untersuchungen vorgenommen, um abzuschätzen wie lange die Lithiumvorräte ausreichen. Dazu wurden die Ressourcen eingeschätzt und verglichen. Anschließend wurde der zukünftige Bedarf, der sich durch die Elektromobilität einstellt ermittelt und mit den Lithiumressourcen verglichen. Diese Bedarfsermittlung wurde in einem Diagramm aufgetragen. Bei einer optimistischen Entwicklung (das bedeutet wenn sich die Elektromobilität gut entwickelt und die Lithiumverbindungen recycelt werden) steigt die Anzahl an Elektrofahrzeugen bis zum Jahr 2100 auf 3 Mrd. an).

1.1 Grundlagen der Batterie

Eine Batterie ist ein geschlossenes System, in dem elektrochemische Prozesse ablaufen. Dabei wird chemische Energie durch Redoxreaktionen in elektrische Energie umgewandelt. Man unterscheidet zwischen der Primär- und der Sekundärbatterie. Bei einer Primärbatterie sind die ablaufenden Redoxreaktionen nicht reversibel, solche Batterien können nur für einen Zyklus verwendet werden. Die weitaus gebräuchlicheren Batterien sind die Sekundärbatterien, oder auch Sekundärzellen genannt. Diese können für mehrere Zyklen betrieben werden und sind wiederaufladbar.

1.1.1 Die Galvanische Zelle

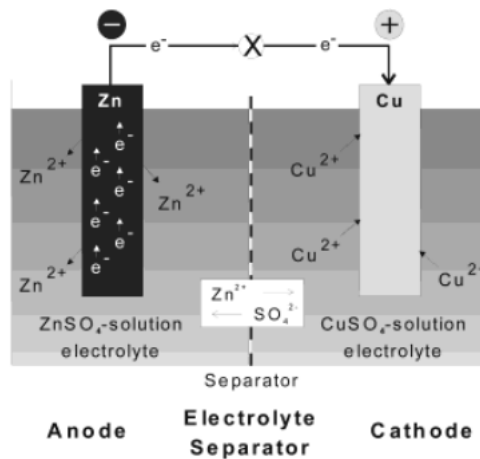


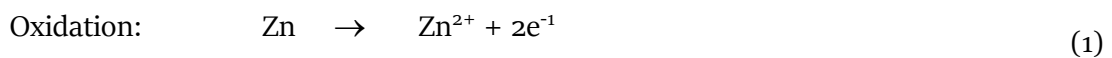
Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer galvanischen Zelle, beispielhaft für das Daniell-Element. Diese besteht aus zwei Kammern, die durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt werden. In der linken Kammer befindet sich die Anode. Diese besteht aus metallischem Zink. Als Elektrolyt dient Zinksulfat. In der rechten Kammer befindet sich die Kathode. Diese besteht aus elementarem Kupfer. Hier dient Kupfersulfat als Elektrolyt.⁸

Der grundlegende Aufbau und die chemischen Reaktionen in einer Batterie beruhen auf der galvanischen Zelle. Diese ist beispielhaft anhand des Daniell-Elements (Zink-Kupfer Batterie) in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

Das Daniell-Element ist eine Primärbatterie und besteht aus zwei Elektroden mit unterschiedlichen Potentialen. Eine Zink- und einer Kupferelektrode. Diese sind jeweils in einer Kammer mit Sulfat-Lösung eingetaucht. Die beiden Kammern sind über einen

Ionenleiter oder über eine semipermeable Membran miteinander verbunden. Die beiden Elektroden sind über einen Elektronenleiter verbunden. Im Daniell-Element stellt Zink die Anode dar und Kupfer die Kathode. Im Gegensatz zur Elektrolyse wird die elektrische Energie benötigt, wird in der galvanischen Zelle Energie erzeugt. Dies erfolgt über Redoxreaktionen. Die Reduktion und Oxidation verlaufen räumlich getrennt ab. Über den Elektronenleiter und den Elektrolyten, wird der Stromkreis geschlossen.

Beim Entladeprozess ist die Anode immer der Minuspol und die Kathode der Pluspol. Die Oxidation findet an der Anode statt und die Reduktion an der Kathode. Für das Daniell-Element ergibt sich folgende Redoxreaktion:



Im Vergleich zur Primärbatterie, kann bei einer Sekundärzelle dieser Prozess umgekehrt werden und die Zelle wird wieder aufgeladen. Während des Ladevorgangs werden die Pole umgedreht und die Anode wird zu Kathode.

1.1.2 Die Entwicklung von Sekundärzellen

Sekundärzellen sind Batterien, bei denen im Idealfall der Lade- und Entladeprozess beliebig oft wiederholt werden kann. Diese Zellen haben, verglichen mit Primärzellen, ein niedrigeres Energiespeichervermögen, da für sie noch zusätzliche Anforderungen gelten. Wie zum Beispiel die Reversibilität der Redoxprozesse sowie die Langlebigkeit.

Ein Beispiel für Sekundärzellen sind Bleiakkumulatoren. Während die Anode aus Blei besteht, bildet Blei(IV)oxid die Kathode. Als Elektrolyt dient Schwefelsäure. Da die Bestandteile der Batterie in der Summe sehr schwer sind, wird sie nicht für tragbare elektronische Geräte eingesetzt. Solche Akkumulatoren finden in der Automobilbranche oder in stationären Batterien, die nicht bewegt werden müssen, Verwendung.

Die Nickel Cadmium Batterie ist ein weiteres Beispiel für Sekundärzellen. Im Vergleich zum Bleiakkumulator hat diese Batterie eine höhere Energiedichte und ist leichter. Sie war die erste Batterie, die in tragbaren elektronischen Geräten Anwendung fand. Später wurde das giftige Cadmium durch Wasserstoff ersetzt und somit die Nickel Metallhydrid Batterie entwickelt.

Ein großer Fortschritt in der Entwicklung von wiederaufladbaren Batterien waren die Lithium-Ionen-Batterien. 1991 wurden sie von Sony kommerzialisiert.⁹ Sie sind leichter als ihre Vorgänger und haben gleichzeitig eine höhere Energiedichte.

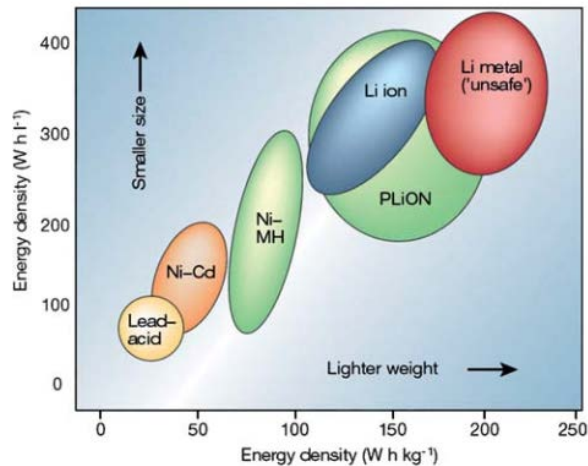


Abbildung 4: Ein Vergleich der wichtigsten Vertreter von Sekundärzellen. Die Batteriesysteme sind nach ihrer volumetrischen (Ordinate) und gravimetrischen Energiedichte (Abszisse) angeordnet.¹⁰

In Abbildung 4 ist eine Grafik mit den wichtigsten Sekundärzellen gezeigt. Diese sind nach zunehmender volumetrischer und gravimetrischer Energiedichte angeordnet. Unter all den dargestellten Batterien haben die auf Lithium basierenden Systeme sowohl die höchste volumetrische als auch die höchste gravimetrische Energiedichte. Das macht sie zu attraktiven Energiespeichern und so haben sie nicht ohne Grund all ihre Vorgängermodelle ersetzt.

Sie sind momentan die wichtigsten Vertreter von wiederaufladbaren Batterien, die es auf dem Markt gibt. Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt die Lithium-Ionen-Batterie näher beschrieben.

1.2 Lithium-Ionen Batterien

Li-Ionen Batterien sind schon seit den 1970er Jahren bekannt. Seitdem wurde viel Arbeit in die Erforschung von wiederaufladbaren Batterien, basierend auf Lithium, investiert. Zunächst wurden Batterien aus metallischem Lithium entwickelt und versucht zu kommerzialisieren. Sie scheiterten allerdings an den erheblichen Sicherheitsproblemen,

diese werden im späteren Verlauf der Arbeit diskutiert. Schließlich stellte sich heraus, dass sich Übergangsmetalloxide und -sulfide hervorragend für wiederaufladbare LIBs eignen.

Der kommerzielle Durchbruch gelang 1991 mit einer Batterie die auf der Anodenseite aus Graphit und auf Kathodenseite aus einer lithiierten Übergangsmetalloxid-Verbindungen mit der Formel LiMO_2 bestand und als Lithiumquelle diente.¹¹

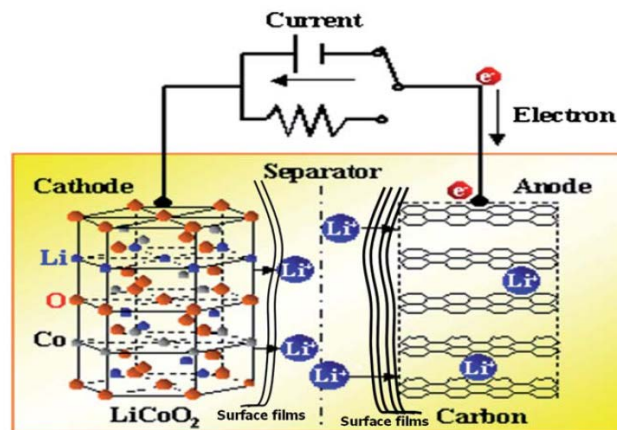
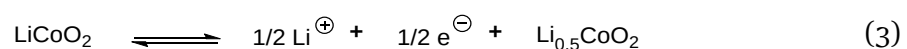


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Li-Ionen-Batterie mit zwei Insertionselektroden bestehend aus einer LiCoO_2 Kathode und einer Graphitanode.¹¹

Diese Form von LIBs ist bis heute Stand der Technik. Sie gilt als die führende Energiequelle für tragbare elektronische Geräte wie Mobiltelefone, Laptops und digitale Kameras. Diese Batterien verfügen über eine hohe Energiedichte, eine lange Haltbarkeit sowie über eine hohe Zyklenstabilität.

In Abbildung 5 ist der Schematische Aufbau einer LIB dargestellt. Sie besteht aus zwei Lithiuminsertions-Elektroden und einem lithiumionenleitenden Elektrolyten. Die Anode besteht aus Graphit und die Kathode aus dem Schichtoxid LiCoO_2 . Die Lithiierung von Graphit ist reversibel, was die Wiederaufladbarkeit der Batterie ermöglicht. Die wichtigste Reaktion in der Zelle ist der Insertions- und Deinsertions Zyklus zwischen den beiden Elektroden. An der Kathode erfolgt dabei folgende Reaktion:



Der erste Prozess in solchen Zellen ist immer das Aufladen. Daher, die Oxidation und damit die Delithiierung von LiCoO_2 . Parallel dazu verläuft die Reduktion und Lithiierung

des Graphits an der Anode ab. Die reversible Insertion von Lithium führt zu LiC_6 . Die dazugehörige Reaktion lautet wie folgt:



Der zugrundeliegende Prozess ist bei den LIBs der gleiche wie bei dem Daniell-Element auch. Während des Entladeprozesses fließen Elektronen von der Anode zur Kathode. Parallel dazu und zur Kompensierung der ungleichen Ladungen der beiden Elektroden, bewegen sich Lithiumionen aus der Anode durch den Elektrolyten in Richtung Kathode. Beim Aufladen verläuft der Prozess in die andere Richtung, die Elektronen und auch die Lithiumionen bewegen sich von der Kathode in die Anode. Bei der Insertion von Lithium in das Graphit kommt es zu einer Volumenexpansion von 10,3 %.¹² Dabei verbleibt Lithium als Kation und die Wirtskomponente, Graphit, wird reduziert. Bei einer maximalen Insertion von Lithium, LiC_6 , beträgt die theoretische Kapazität von Graphit 372 mAh g^{-1} .¹³ Die theoretische Kapazität vom Kathodenmaterial, LiCoO_2 , ist etwas niedriger und beträgt 270 mAh g^{-1} .¹⁴

Die benötigte Zellspannung für diese LIBs liegt nicht im Stabilitätsfenster der gängigen Elektrolyte, wie zum Beispiel Ethylencarbonat und Diethylcarbonat. Dies hat zur Folge, dass sich der Elektrolyt zersetzt und es zur Ausbildung der SEI, der *“solid electrolyte interface”* kommt. Die SEI bildet sich an der Grenzschicht zwischen Anode und Elektrolyt aus.¹⁵ Die SEI setzt sich zusammen aus organischen Komponenten und Organometall-Verbindungen des Lithiums. Die Formierung der SEI erfolgt lediglich während der ersten Zyklen. Sie ist durchlässig für Lithiumionen, aber nicht für Elektronen, wodurch die weitere Zersetzung des Elektrolyten verhindert und somit das Wachstum der SEI gestoppt wird.¹⁶ Lithium welches sich in der SEI befindet, kann nicht mehr an den Redoxprozessen teilnehmen. Der Verlust von Aktivmaterial bewirkt ein Abfallen der Kapazität während der Lade- und Entladezyklen.

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, würde ein Ersatz der Graphitelektrode durch reines Lithium als Anode zu einer erheblichen Erhöhung der Kapazität führen (für metallisches Lithium beträgt die theoretische Kapazität 3860 mAh g^{-1} , die von Graphit beträgt hingegen nur 372 mAh g^{-1}).¹⁷ Doch die Verwendung von metallischem Lithium hat erhebliche Sicherheitsrisiken zur Folge. Diese hängen mit der Ausbildung der SEI zusammen. Die SEI ist nicht homogen auf der Elektrodenoberfläche verteilt. Das metallische Lithium setzt sich vorzugsweise an Stellen ab, die besonders dünn sind, da hier der Widerstand niedriger ist

als an anderen Stellen. Während des Ladeprozesses kommt es zu einem dendritischen Wachstum von Lithium an der Elektrodenoberfläche. Diese dendritischen Äste können so lange weiter wachsen, bis sie die Kathode erreichen und einen Kurzschluss verursachen. Aus diesen Gründen kann metallisches Lithium momentan nicht für Batterien verwendet werden.

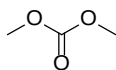
1.2.1 Passende Elektrolyte für Lithium-Ionen Batterien

Wenn es um die Qualität und Leistung von Batterien geht, wird oft über das Elektrodenmaterial diskutiert. Aber ein weiterer wichtiger Faktor, der nicht vernachlässigt werden darf und von großer Bedeutung hat, ist die Wahl des Elektrolyten. Dieser ist zwar primär dafür zuständig Ionen zu transportieren aber es kann auch zu Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten kommen. Ein Beispiel hierfür sind Redoxreaktionen des Elektrolyten mit den Elektroden. Für die meisten Batteriesysteme und Elektrolyte sind solche Nebenreaktionen nicht zu vermeiden. Aber man kann versuchen sie zu steuern und zu kontrollieren. Häufig können die bei solchen Nebenreaktionen entstandenen Produkte als Schutzschicht dienen und damit die Elektrode stabilisieren. Dies wird im Folgenden näher diskutiert.

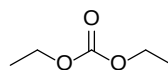
Aufgrund des Lithiums können nur nichtwässrige, polar aprotische Lösungsmittel verwendet werden. Schon vor über 20 Jahren stellte sich heraus, dass Alkylcarbonate ein geeigneter Elektrolyt für LIBs sind.¹¹ Später wurde festgestellt, dass durch ein Gemisch von zwei Carbonaten zu einem binären System, noch effizientere Elektrolyte erhalten werden. Für die Batterien werden Gemische aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC) und einem Lithiumsalz in Form von Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet.¹¹



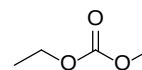
Ethylencarbonat (EC)



Dimethylcarbonat (DMC)



Diethylcarbonat (DEC),



Ethylmethylcarbonat (EMC)

Abbildung 6: Beispiele für Elektrolyte die in LIBs Anwendung finden.

Der Standard und am häufigsten eingesetzten Elektrolyt besteht aus EC / DMC und LiPF_6 . Dies hat mehrere Gründe:¹¹

- Das Elektrolytgemisch ist eine Flüssigkeit mit einer hohen ionischen Leitfähigkeit bis herunter zu Temperaturen von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Weiterhin ist LiPF_6 sehr gut löslich im Carbonatgemisch, dies trägt ebenfalls zu einer sehr guten Leitfähigkeit des Elektrolyten bei.
- Beide Lösungsmittel haben eine hohe anodische Stabilität verglichen mit anderen Alkylcarbonaten, Ether- oder Esther Verbindungen.
- Durch die Reduktion von EC und DMC kommt es zur Bildung einer stabilen, passivierenden Oberflächenschicht auf der Graphitelektrode. Diese besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk der reduzierten ROCO_2Li - und ROLi -Verbindungen. Die Carbonate und Alkoxy-Verbindungen sind über Li-Ionen mit einander verbrückt und bilden so eine für Li-Ionen leitende Oberflächenbeschichtung, die SEI. Gleichzeitig wird das Graphit vor weiteren Reaktionen und Abbau geschützt.

Problematisch an dem System ist zum einen, dass die ionische Leitfähigkeit unterhalb von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ drastisch absinkt. Weiterhin ist die Elektrolytlösung sehr viskos. Das macht das Durchtränken der Elektroden und des Separators schwierig.

Ein erhebliches Sicherheitsrisiko ist der Zerfall von LiPF_6 zu Lithiumfluorid (LiF) und Phosphorpentafluorid (PF_5). PF_5 reagiert mit kleinsten Spuren von Wasser zu Fluorwasserstoff (HF) und Phosphoroxidfluorid (PF_3O). HF greift die Kathodenoberfläche an und löst diese mit der Zeit auf. Dadurch wird auch die SEI an der Anode beschädigt. Die Übergangsmetall-Cluster, die durch das Auflösen der Kathode entstanden sind, setzen sich auf der SEI ab und zerstören diese damit. Unabhängig davon wird die SEI an der Anode von HF angegriffen und somit zerstört.¹⁸

Die LIBs sind nicht nur bezogen auf die Elektrolytsysteme, sondern insgesamt sehr gut untersucht und verstanden. Dadurch wurden sie zu exzellenten Energiequellen und finden nicht umsonst so häufig Anwendung in elektronischen Geräten. Nichtsdestotrotz haben sie nur eine begrenzte Lebensdauer, sind temperaturempfindlich und gehen gelegentlich in Flammen auf. Eventuell können diese Defizite mit der Zeit behoben werden, aber das größte Problem ist und bleibt die limitierte Verfügbarkeit des Lithiums. Unabhängig davon, wie viele Batterien recycelt werden können, der ansteigende Bedarf an Batterien wird in Zukunft nicht allein mit LIBs abgedeckt werden können. Eine mögliche Alternative zu LIBs sind auf Natrium basierende Batterien. Diese werden im Folgenden diskutiert.

1.3 Natrium-Ionen Batterien

Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben, werden die Lithiumreserven, die auf der Welt zur Verfügung stehen, zukünftig nicht ausreichen, um unseren Bedarf an Batterien abzudecken. Gerade im Bereich der erneuerbaren Energien werden stationäre Batterien benötigt. Für solche Batterien ist eine große Menge Material von Nöten, diese können nicht mit der Lithiumionentechnologie betrieben werden. Natrium hingegen wäre aufgrund des großen Vorkommens und des niedrigen Preises eine ideale Alternative für eine solche Anwendung. Natrium ist das vierthäufigste Element in der Erdkruste und fast überall auf der Welt zu finden, auch im Meer. Alleine die Vereinigten Staaten verfügen über mehr als 23 Billionen Tonnen Natriumasche (Natriumcarbonat).⁵ Durch das hohe Vorkommen ist auch der Preis für Natrium niedrig. Im Jahre 2010 betrug der Preis für Trona (ein Mineral aus dem Natriumcarbonat hergestellt wird) 135-165 \$ pro Tonne. Lithiumcarbonat hingegen kostete 5000 \$ pro Tonne.⁷

Die momentan kommerziell erhältlichen Natrium-Ionen Batterien sind Hochtemperaturbatterien aus Na/S¹⁹ oder Na/NiCl₂.⁴ Diese Batterien werden bei Temperaturen von 300-350 °C betrieben. Die hohen Temperaturen werden benötigt, um das Natrium in einen flüssigen Zustand zu bringen. Als Elektrolyt können nicht die üblichen organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. An ihrer Stelle werden Keramik-Verbindungen, meist β -Aluminium, eingesetzt. Diese Systeme haben eine hohe Energiedichte und Zyklenstabilität. Nichtsdestotrotz bergen sie aufgrund des flüssigen Natriums und Schwefels ein hohes Sicherheitsrisiko.

Versuche Lithium in der Insertionsverbindung LiCoO₂ durch Natrium zu ersetzen, scheiterten. Die äquivalente Natrium-Cobalt(III)oxid-Verbindung hat eine viel niedrigere Energiedichte als das Lithiumäquivalent.

Leider hat sich dies auch für die Graphitanode herausgestellt. Auch diese ist keine passende negative Elektrode für die Insertion von Natriumionen.²⁰ Die negative Elektrode ist ein großes Problem bei der Entwicklung von Natrium-Ionen-Batterien. Bisher gibt es nur wenige vielversprechende Ansätze, wie beispielsweise Na-Pb-Verbindungen⁴. Es wird noch immer nach einer passenden Alternative gesucht.

In den vergangenen Jahren hat das Interesse an Natrium-Ionen Batterien enorm zugenommen und dementsprechend auch die Anzahl an Publikationen. Natrium-Ionen Batterien haben das Potential Lithium-Ionen Batterien zu ersetzen. Im Folgenden werden einige dieser neu gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst.

1.3.1 Natrium-Ionen Batterien im Vergleich mit Lithium-Ionen Batterien

In Abbildung 7 sind einige physikalische Eigenschaften verschiedener Ionen, die alle in Batterien Anwendung finden, zusammengefasst. Mithilfe dieser Tabelle ist ein direkter Vergleich von Lithium mit Natrium möglich.

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺
relative atomic mass	6.94	23.00	39.10	24.31
mass-to-electron ratio	6.94	23.00	39.10	12.16
Shannon's ionic radii/Å	0.76	1.02	1.38	0.72
E° (vs SHE)/V	-3.04	-2.71	-2.93	-1.55
melting point/°C	180.5	97.7	63.4	650.0
theoretical capacity of metal electrodes/mAh g ⁻¹	3861	1166	685	2205
theoretical capacity of metal electrodes/mAh cm ⁻³	2062	1131	591	3837
theoretical capacity of ACoO ₂ /mAh g ⁻¹	274	235	206	260 as Mg _{0.5} CoO ₂
theoretical capacity of ACoO ₂ /mAh cm ⁻³	1378	1193		
molar conductivity in ACIO ₄ /PC/S cm ² mol ⁻¹	6.54	7.16		
desolvation energy in PC/kJ mol ⁻¹	218.0	157.3		572.3
coordination preference	octahedral and tetrahedral	octahedral and prismatic		octahedral and tetrahedral

Abbildung 7: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Lithium, Natrium, Kalium und Magnesium. Sie alle finden Anwendung als Ladungsträger in Batterien.⁴

Betrachtet man ein Batteriesystem mit Insertionselektroden, spielt die Masse von Lithium und Natrium zunächst keine Rolle. Bei Insertionselektroden hängt die Kapazität der Batterie in erster Linie vom *Host* ab, also von der Wirtselektrode. Daher sollte theoretisch der Wechsel von Lithium zu Natrium keinen Energieverlust für die Batterie bedeuten.

Doch so trivial ist der Wechsel nicht. So ergibt sich für Natrium-Ionen-Batterien eine niedrigere Energiedichte. Dies hat mehrere Gründe. Natrium hat verglichen mit Lithium, eine niedrigere gravimetrische Kapazität (1165 mAh g⁻¹ für Natrium und 3829 mAh g⁻¹ für Lithium). Die volumetrische Kapazität für Lithium ist viel höher als für Natrium. Der Grund dafür ist der große Unterschied zwischen den molaren Volumen der beiden Metalle. Er ergibt sich aus dem größeren Kationenradius für Natriumionen (1,02 Å) verglichen mit Lithiumionen (0,76 Å).⁴ Weiterhin ist Natrium fast dreimal so schwer wie Lithium. Für eine funktionierende Insertionsverbindung mit Natrium muss das Elektrodenmaterial eine viel größere Volumenänderung reversibel abfangen können. Das Material muss also viel flexibler sein. Eine Reihe von Schichtoxiden, bestehend aus 3d Metallen, kommen prinzipiell hierfür in Frage (Sc-Ni).⁴

Ein weiterer Faktor, welcher mit dem großen Ionenradius von Natrium einhergeht, ist die geringe Solvatisierungsenergie in polaren Lösungsmitteln. Die Solvatisierungsenergie beeinflusst maßgeblich die Kinetik der Insertionsverbindung an der Grenzschicht von

Elektrode und Elektrolyt. Für leistungsstarke Batterien sind Ionen von Nöten, die eine niedrige Energie für die Desolvatisierung haben, wie zum Beispiel Lithium-Ionen. Sie sind klein, haben aber eine hohe Ladungsdichte verglichen mit Natrium. Daher werden die Lithium-Ionen stärker vom Lösungsmittel stabilisiert. Das Lithiumkation fungiert als Lewisäure, es ist in der Lage mit den Elektronen des Lösungsmittels zu wechselwirken und somit leichter zu solvatisieren.²¹

Aus den oben genannten Gründen kann Lithium nicht einfach durch Natrium ersetzt werden. Obwohl die Kapazität der Batterie in erster Linie von der Wirtskomponente abhängig ist, müssen Faktoren wie der Ionenradius von Natrium berücksichtigt werden.

1.3.2 Nanostrukturen und ihre Anwendung als alternative Elektrodenmaterialien

Wenn es um die Entwicklung von alternativen Elektrodenmaterialien geht, sind einige grundsätzliche, wichtige Probleme zu bedenken. Sowohl der ionische als auch der elektrische Widerstand in einem Batteriesystem ist im Aktivmaterial, also in den Elektroden, am höchsten. Verglichen mit diesem ist der elektrische Widerstand in den Drähten und der ionische Widerstand im Elektrolyten vernachlässigbar gering.²² Um diesen Widerstand zu verringern, müssen die Struktur und der Aufbau des Aktivmaterials verändert werden. Ein Ansatz, um dies zu erreichen, besteht darin, Nanostrukturen in das Aktivmaterial einzuführen.

Nanopartikel haben eine große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen. Verglichen mit Makrostrukturen haben Lithiumionen in Nanostrukturen viel kürzere Diffusionswege.²³⁻²⁶ Das kann sich sehr positiv auf die Leistung der Batterie auswirken. Dadurch ergeben sich höhere Kapazitäten und schnellere Lade- und Entladeprozesse. Allerdings haben die Übergangsmetallverbindungen eine sehr schlechte elektrische Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit innerhalb des Aktivmaterials kann durch Zugabe von leitfähigen Kohlenstoffpartikeln erhöht werden. Zum Beispiel gibt es Super C-Partikel der Firma TIMCAL, die häufig für solche Zwecke eingesetzt werden. Die Partikel haben durchschnittlich ein Durchmesser von 40 nm. Sie sind besonders für Übergangsmetallverbindungen im Mikrometerbereich geeignet. Hier bieten die Kohlenstoffpartikel gute Perkolationspfade für Elektronen. Wenn allerdings die Übergangsmetallverbindungen kleiner werden und die gleichen Größenordnungen wie die Kohlenstoffpartikel haben, bilden sich Aggregate. Die Kohlenstoffpartikel können nicht in die Aggregate eingebracht werden. In diesem Fall sind die Kohlenstoffpartikel zu groß um

hinreichend gute Perkulationspfade für Elektronen zu bilden, wie in Abbildung 8a dargestellt.

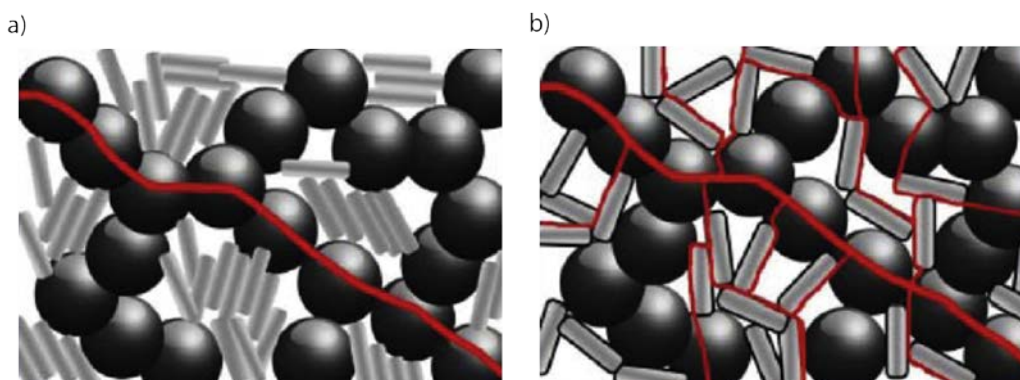


Abbildung 8: a) Perkulationspfade für Elektronen bei Zusatz von Kohlenstoffpartikeln. b) Perkulationspfade für Elektronen bei Zusatz von Kohlenstoffpartikeln und mit Kohlenstoff umhüllten Übergangsmetallverbindungen.²⁷

Um die elektrische Leitfähigkeit dennoch zu gewährleisten, können die Übergangsmetallverbindungen mit einer porösen, graphitischen Schicht beschichtet werden. Dadurch werden die Partikel innerhalb der Aggregate durch eine leitfähige Hülle getrennt. Durch diese Hülle werden weitere Perkulationspfade für Elektronen bereitgestellt. Für Übergangsmetallverbindungen im Nanomaßstab, ergeben sich durch den Zusatz von Kohlenstoffpartikeln und durch eine Kohlenstoffumhüllung hinreichend gute Perkulationspfade für Elektronen, wie in Abbildung 8b dargestellt ist. Damit die Diffusion von Ionen in das Aktivmaterial noch gewährleistet ist, muss die Kohlenstoffhülle nanoporös sein.

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden TiO_2 -Partikel mit einer graphitischen Kohlenstoffschicht umhüllt. Dadurch sollte eine Aggregation der Partikel verhindert und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit der Partikel durch besseren Ladungstransport erhöht werden. Weiterhin diente die Kohlenstoffhülle als Schutzschicht, um zum Beispiel Oberflächenreaktionen der Partikel zu verhindern. Als Kohlenstoffpräkursor dienten Blockcopolymere, die über eine Ankergruppe an die Oberfläche von TiO_2 -Partikeln angebunden wurde.

1.3.3 Übergangsmetalloxide als alternative Anodenmaterialien

Generell gibt es für beide Elektroden vielversprechende Ansätze zur Entwicklung von alternativen Elektrodenmaterialien. Da sich die vorliegende Arbeit jedoch mit der

Entwicklung neuer Anodenmaterialien beschäftigt, konzentriert sich dieser Abschnitt auf das Anodenmaterial.

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Nanopartikel finden in Form von Übergangsmetalloxiden Anwendung in Anoden und sind sehr vielversprechend. Die allgemeinen Vorteile von Nanopartikeln wurden bereits diskutiert. Aber auch jedes Übergangsmetalloxid hat unterschiedliche Eigenschaften und Vorteile. Titandioxid beispielsweise verfügt über eine theoretische Kapazität von 335 mAh g^{-1} ,²⁸ vergleichbar mit der Kapazität von Graphit, die 372 mAh g^{-1} beträgt. Weiterhin ist Titandioxid umweltverträglich und hat sehr niedrige Produktionskosten. Auch das Sicherheitsrisiko wird bei der Verwendung von Titandioxid minimiert.^{24,29} Die Insertion von Lithium erfolgt bei einer Spannung zwischen 1,2 und 2,0 V (vs. Li/Li^+). Diese benötigte Spannung liegt im Stabilitätsfenster des Elektrolyten, weshalb es zu keiner Zersetzung des Elektrolyten und der Bildung von Gasen kommt.^{30,31}

Übergangsmetalloxide, so auch TiO_2 , können unterschiedliche Kristallstrukturen haben, wie Rutil, Anatas und Brookit. Je nach Anwendung kann die Kristallstruktur angepasst werden. Für die Anwendung in Batterien hat sich die Anatasstruktur als die geeignetste herausgestellt.^{27,32}

Ein weiteres Beispiel für eine Übergangsmetallverbindung ist Zinkoxid (ZnO). ZnO hat eine sehr hohe theoretische Kapazität von 978 mAh g^{-1} , sie ist fast dreimal so hoch wie die von Graphit.³³ Die Lithiierung ist hier anders als bei TiO_2 . Der Prozess erfolgt in zwei Schritten und unter Umwandlung der Verbindung. Im ersten Schritt zerfällt ZnO zu metallischem Zink und Lithiumoxid (Li_2O), dieser Prozess ist irreversibel. Li_2O ist ein Isolator und somit elektrisch nicht leitend. Dementsprechend kann es an weiteren Redoxprozessen während des Ladens und Entladens nicht mehr teilnehmen.³⁴ Im weiteren Verlauf reagiert das metallische Zink mit Lithium unter Bildung einer Li-Zn Legierung. Dieser zweite Schritt ist ein reversibler Prozess. Problematisch ist hierbei die Volumenexpansion während des Legierungsprozesses, es kommt zu einer Volumenexpansion von 71 %. Solche enormen Volumenexpansionen bewirken zum einen elektrische Isolation und zum anderen wird die Anbindung an das Trägermaterial beschädigt. Dies hat eine Absenkung der Kapazität zur Folge.³⁵

Weitere Metalloxide, die über eine hohe theoretische Kapazität verfügen, sind beispielsweise Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) (1005 mAh g^{-1})³⁶ und Zinn(IV)oxid (SnO) (718 mAh g^{-1}).³⁷ Bei all diesen Übergangsmetalloxiden gibt es zwei große Probleme, die behoben werden müssen. Neben der Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit müssen die großen Volumenexpansionen abgefangen und gepuffert werden.

Auch auf dem Gebiet der Kathoden gibt es eine Vielzahl von Forschungsansätzen für Alternativmaterialien. Eine vielversprechende Materialklasse sind die NMCs, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ oder $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$. Diese Verbindungen haben im Vergleich zu LiCoO_2 eine höhere Energiedichte.³⁸ Sie haben ein hohes Interkalationspotential von 5 V und eine spezifische Kapazität von 148 mAh g^{-1} .³⁹ Problematisch ist die hohe benötigte Spannung wodurch es zu Nebenreaktionen an den Elektroden kommt.

1.4 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten wurden in den vergangenen Jahren vor allem durch ihre Bezeichnung als „green solvent“ oder als vielversprechende Lösungsmittel für den „clean process“⁴⁰, also als umweltfreundliches Lösungsmittel, bekannt. Dieser Titel bezieht sich auf ihre Eigenschaften, wie beispielsweise ihre chemische und thermische Stabilität. Sie haben keinen messbaren Dampfdruck, wodurch die Umwelt nicht durch ihre Dämpfe belastet wird. Sie werden schon lange als Lösungsmittel für organische Reaktionen und Katalyseprozesse eingesetzt.⁴⁰⁻⁴⁶ Der fehlende Dampfdruck erweist sich auch für die Prozessführung als sehr effektiv, da die Produkte durch Destillation einfach isoliert werden können.

Auch in diversen Polymerisationstechniken, sowohl für frei radikalische⁴⁷ als auch für kontrollierte Methoden wie die ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*)⁴⁸⁻⁵³ und RAFT (*Reversible-addition fragmentation chain transfer polymerization*) Polymerisation,⁵⁴ ersetzen ILs oft die üblichen organischen Lösungsmittel. Zwar können hier die Polymere am Ende der Reaktion nicht einfach abdestilliert werden, aber ILs haben sich dennoch als effektiv für die Reaktionsführung erwiesen. So sind beispielsweise die Kupferkatalysatoren, die für die ATRP benötigt werden, löslich in ILs und die Reaktionen können in homogener Phase stattfinden. Weiterhin wurde die Separierung des Polymers vom Katalysator erheblich vereinfacht. Ein Beispiel hierfür ist die Polymerisation von Butylacrylat in 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphat ($[\text{bmim}] [\text{PF}_6]$). Hier wurden hohe Umsätze und niedrige Polydispersitäten erzielt. Zudem konnte das Polymer durch einfache Phasenseparierung vom Katalysator getrennt werden.^{50,55,56} Im Anschluss wurde mit Hilfe von UV-VIS Spektroskopie nachgewiesen, dass 99,9 % des Kupfersalzes nach der Polymerisation in der ionischen Flüssigkeit verbleiben.⁵⁶ Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die irreversible Terminierung innerhalb der ATRP Reaktionen abnahm, wenn die Reaktion in ILs, statt in den üblichen organischen Lösungsmitteln durchgeführt wurde.⁵⁰

Auch für RAFT Polymerisationen, die in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt wurden, gibt es Publikationen, die eine beschleunigte Polymerisation und erhöhte Polymerisationsraten beschreiben.⁵⁴

1.4.1 Ionische Flüssigkeiten und ihre Eigenschaften

Laut Definition sind ionische Flüssigkeiten (IL) organische Salze, deren Schmelzpunkt unter 100 °C liegt. Diese trifft nicht auf alle aber auf eine Vielzahl von ILs zu. Durch ihren niedrigen Schmelzpunkt ist ihr Einsatz als Lösungsmittel möglich.

Der Grund für die niedrigen Schmelzpunkte liegt in der schwachen Koordination der Ionen untereinander. Dies wird deutlich, wenn man die Ordnungsstrukturen innerhalb eines anorganischen Salzes wie Natriumchlorid (NaCl) mit der einer IL vergleicht, wie in Abbildung 9 dargestellt.

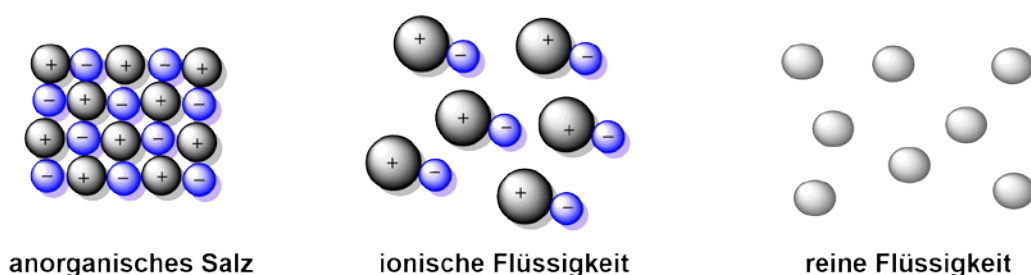


Abbildung 9: Vergleich der Ordnungsstrukturen von (von links nach rechts): anorganische Salze, ionische Flüssigkeit und eine klassische Flüssigkeit (organisches Molekül).

Bei einem anorganischen Salz befinden sich die Ionen an festen Gitterplätzen mit diskreten Abständen. Auf ILs trifft das nicht zu. Die Ionen sind viel weiter voneinander entfernt und haben keine festen Gitterplätze. Sie verhalten sich vielmehr wie Flüssigkeiten. Der Grund hierfür liegt in ihrem strukturellen Aufbau. Sie bestehen nicht aus einfachen Ionen wie zum Beispiel Natriumkationen und Chloridanionen, sondern aus organischen Salzen mit komplexeren Strukturen. Die Kationen und Anionen in ILs sind nicht nur voluminös, sondern haben auch meist eine unsymmetrische Struktur. Daher ist die Koordination nur schwach und es ist nicht viel Energie nötig, um die Gitterenergie zu überwinden und somit einen flüssigen Zustand zu erreichen. Meist genügt schon Raumtemperatur. So ist der für Salze so untypisch niedrige Schmelzpunkt zu erklären. Dies wird auch in Gleichung 5 mit dem Coulombschen Gesetz verdeutlicht:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q_1q_2}{r^2} \quad (5)$$

Das Coulombsche Gesetz beschreibt die Kraft, die zwischen einem Ionenpaar in einem Salz wirkt (dabei ist F die Kraft, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, q_1 und q_2 die Ladungen der beiden Ionen und r der Abstand zwischen den Massenmittelpunkten der Ionen). Diese ist abstandsabhängig und nimmt ab je weiter die Ionen voneinander entfernt sind. Für ILs gibt es eine große Bandbreite an Kationen und Anionen, einige von ihnen sind in Abbildung 10 dargestellt. Meistens handelt es sich bei den Kationen um organische Verbindung und bei den Anionen um anorganische Gegenionen. Für die Kationen gibt es vier Hauptstrukturen, die das Grundgerüst für weitere Verbindungen darstellen: die Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- und Phosphoniumverbindungen.

Auch bei den Anionen gibt es verschiedene Untergruppen, wie Mineralsäuren, mehratomige und anorganische Verbindungen (PF_6^- , BF_4^-) oder auch einfache Halogene. Aus den verschiedenen Anionen und Kationen gibt es viele Kombinationsmöglichkeiten. Daraus ergeben sich spezifische Eigenschaften wie Löslichkeit, Viskosität und Polarität.

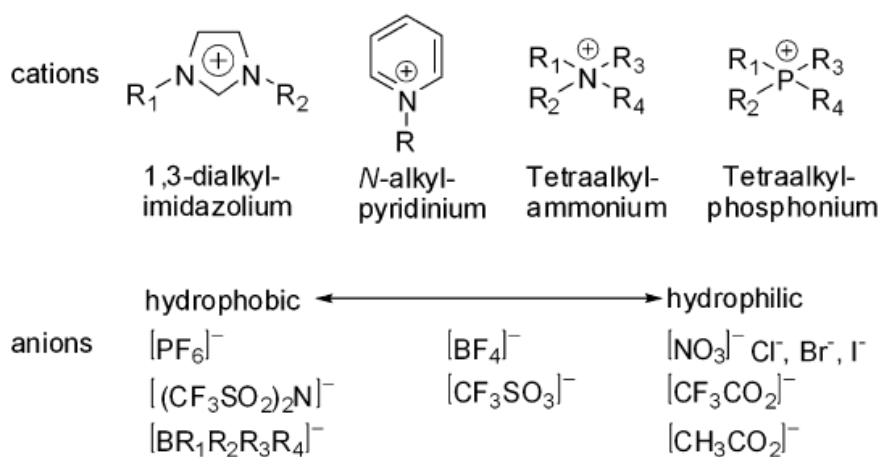


Abbildung 10: Einige Beispiele für Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten.⁵⁷

Die Koordination und Symmetrie kann durch zwei unterschiedliche Anionen stark beeinflusst werden. Zum Beispiel hat NaCl einen Schmelzpunkt von 801°C. Wird das Kation gegen 1-Butyl-3-Methylimidazolium ausgetauscht, sinkt der Schmelzpunkt auf 70°C

herab. Wird nun auch das Anion gegen ein größeres wie Bis (trifluoromethylsulfonyl) imid (TFSI) getauscht, liegt der Schmelzpunkt bei Raumtemperatur.⁵⁸

ILs werden auch oft als „*designer solvents*“ bezeichnet, also als Verbindungen, die man je nach Bedarf und Funktionalität designen kann. Diese Bezeichnung bezieht sich auf die vielen verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Anionen und Kationen und die damit einhergehenden Änderungen ihrer Eigenschaften. Eine dieser Eigenschaften ist ihr niedriger Schmelzpunkt. Dieser wird durch niedrige Symmetrie⁵⁹, geringe intermolekulare Wechselwirkungen^{60,61} (wie zum Beispiel das Fehlen von Wasserstoffbrückenbindungen) und eine gute Verteilung der Ladung⁶² begründet.

Auch in ihrer Viskosität und Dichte sind sie variabel. Die Dichte der Flüssigkeit kann durch die Länge und den Verzweigungsgrad der Seitenketten am Kation reguliert werden. Dabei gilt, je länger und verzweigter die Seitenkette ist, desto mehr nimmt die Dichte ab.⁶³ Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten wird durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt.⁶¹ Die niedrigste Viskosität wird für gewöhnlich mit 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ionen erzielt. Diese Ionen haben eine ausreichende Mobilität in ihren Seitenketten, kombiniert mit einem niedrigen Molekulargewicht.⁴⁰ Eine höhere Viskosität wird für fluoridierte Alkylseitenketten erhalten. Dabei erhöht sich die Viskosität aufgrund der erhöhten van-der-Waals-Wechselwirkungen.⁶¹ Die Viskosität der ionischen Flüssigkeiten kann durch Erhöhung der Temperatur^{63,64} oder durch Zugabe einer kleinen Menge von organischen Lösungsmitteln⁶⁵ erniedrigt werden.

Die ILs wurden 1914 von Paul Walden entdeckt. Er stellte Ethylammoniumnitrat, mit einem Schmelzpunkt von 13-14°C, her. Zum damaligen Zeitpunkt erweckten ionische Flüssigkeiten kein großes Interesse in der Wissenschaft. Erst Jahrzehnte später fanden sie langsam Verwendung. Gerade in den letzten Jahren wurden viele Variationen ionischer Flüssigkeiten hergestellt, die nicht nur mehr, sondern auch spezifischere Anwendungsgebiete finden.

1.5 Polyionische Flüssigkeiten

Polymerisierte Ionische Flüssigkeiten oder Poly(Ionische Flüssigkeiten) (PIL) gehören zu den Polyelektrolyten, sie tragen in jeder Wiederholungseinheit eine Ladung. Dabei sind kationische oder anionische Monomer über ein Polymerrückgrat mit einander verbunden. Im Gegensatz zu IL sind die meisten von ihnen bei Raumtemperatur nicht flüssig, sondern fest. Sie haben jedoch meist eine niedrige Glasübergangstemperatur (T_g). Für die Materialwissenschaften eröffnet sich mit den PILs ein ganz neues Feld. Sie verbinden

einzigartigen Eigenschaften von ILs mit denen von Polymeren, sodass aus diesen Verbindungen ganz neue Eigenschaften und Funktionen entstehen. Beispielsweise wird ihre mechanische Stabilität erhöht und sie lassen sich besser verarbeiten. Aber vor allem wird eine räumliche Kontrolle über die ionische Spezies erhalten.⁵⁷

Die ersten PILs wurden 1970 hergestellt. Dabei wurden kationische Vinylmonomeren über frei radikalische Polymerisation synthetisiert.⁶⁶ Polymere aus Vinylpyridinium und Vinylimidazolium erweckten Interesse, da sie eine positive Ladung am aromatischen Ring tragen.⁶⁷⁻⁷³ So synthetisierte beispielsweise Ohno et al. PILs, mit dem Ziel feste Elektrolyte herzustellen, die die ILs ersetzen sollten.⁷⁴⁻⁸³

Die Synthese von PILs kann auf zwei Wegen erfolgen. Sie können zum einen direkt aus den ILs hergestellt werden. Das ist für viele Monomere möglich, die ein einfaches Gegenion (wie zum Beispiel ein Halogen) haben. Wenn die Gegenionen größer werden und kompliziertere Strukturen haben, wird eine Polymerisation problematisch. Für solche Fälle wird ein anderer Weg gewählt. Dabei werden Monomere wie Vinylimidazol zunächst polymerisiert. Im Anschluss wird die Wiederholungseinheit im Polymer zu IL modifiziert. Beide Synthesewege haben ihre Vor- und Nachteile. Unabhängig davon, welchen Weg man geht, in jedem Fall muss das Monomer eine polymerisierbare Gruppe tragen. Hierfür gibt es drei verschiedene Möglichkeiten: Eine N-Vinylimidazolgruppe, eine (Meth)Acryloyl- oder eine Styrolgruppe. Beispiele für PIL, die solche Gruppen tragen sind in Abbildung 11 gezeigt.

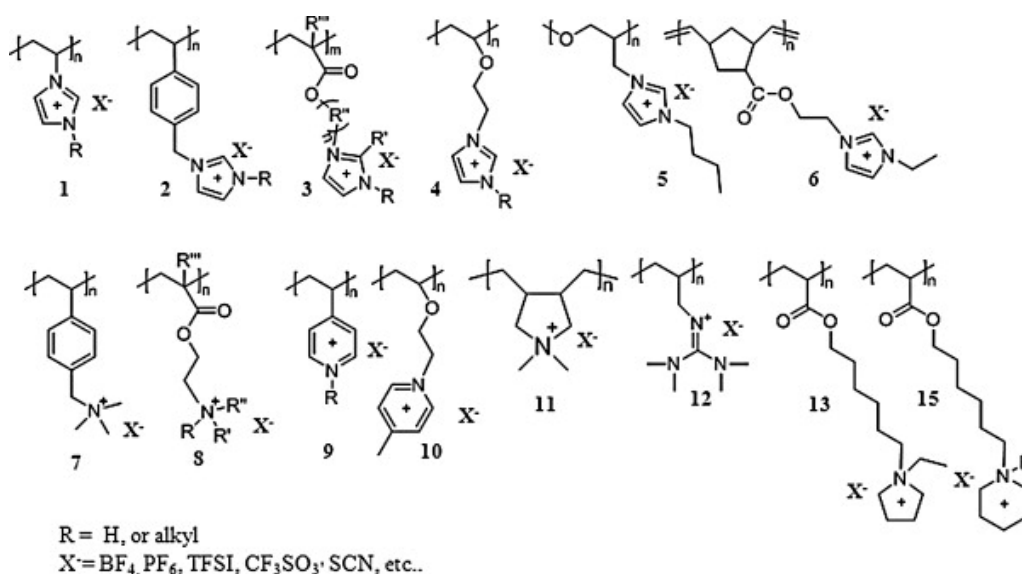


Abbildung 11: Beispiele für PIL mit einer kationischen Polymerkette.⁸⁴

1.5.1 Ionischen Flüssigkeiten als Designer-Verbindungen

Wie bereits oben beschrieben, gibt es drei verschiedenen Strukturen, von denen ausgehend PILs synthetisiert werden können. Diese Grundstrukturen können an verschiedenen Stellen variiert werden. Dadurch ist das Einstellen von gezielten Eigenschaften für das Polymer möglich. An welcher Stelle der jeweiligen ILs eine Modifikation erfolgen kann, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Die Synthese von Monomeren mit einer (Meth)Acryloyl-Gruppe erfolgt in zwei Schritten (siehe Abbildung 12).^{77,85,86} Zunächst wird ausgehend von einem Hydroxyhalogenalkan und Methyl(Acryloyl)chlorid der entsprechende Ester hergestellt. Im zweiten Schritt erfolgt die Quaternisierungsreaktion zwischen der Halogenhaltigen Endgruppe des Esters und dem Imidazol. Daraus resultiert eine ionische Verbindung mit zwei Alkylgruppen am Imidazolring. Dieser ist kovalent an eine (Meth)Acryloyl-Gruppe gebunden. Das Halogenid, welches während der Quateniesierungsreaktion entstanden ist, dient als Gegenion.

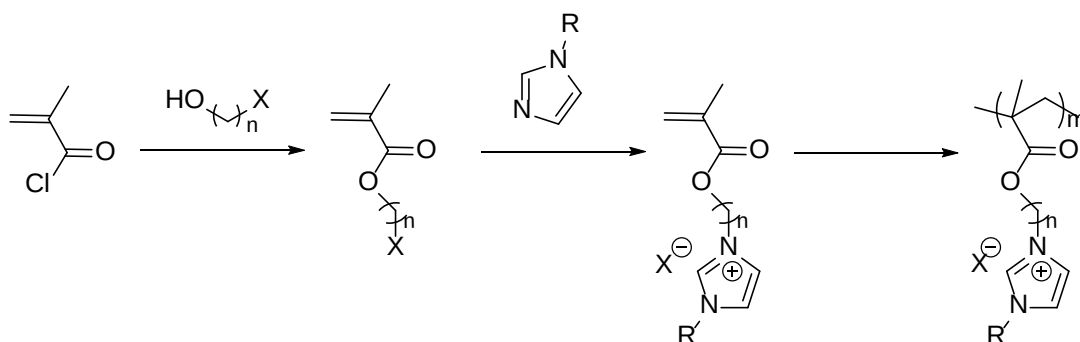


Abbildung 12: Synthese von ILs mit einer (Meth)Acryloyl-Gruppe und das resultierende Polymer.

Auf dem gleichen Weg können auch anionische PIL hergestellt werden. Beispiele für solche Polymere sind in Abbildung 13 dargestellt.

Bei diesen Monomeren gibt es drei Möglichkeiten die Struktur zu variieren und damit die physikalischen Eigenschaften zu modifizieren. Sowohl die Alkylgruppe zwischen (Meth)Acryloyl und Imidazolring kann variiert werden, als auch die zweite Alkylkette am Imidazolring. Weiterhin kann auch das Gegenion ausgetauscht werden.

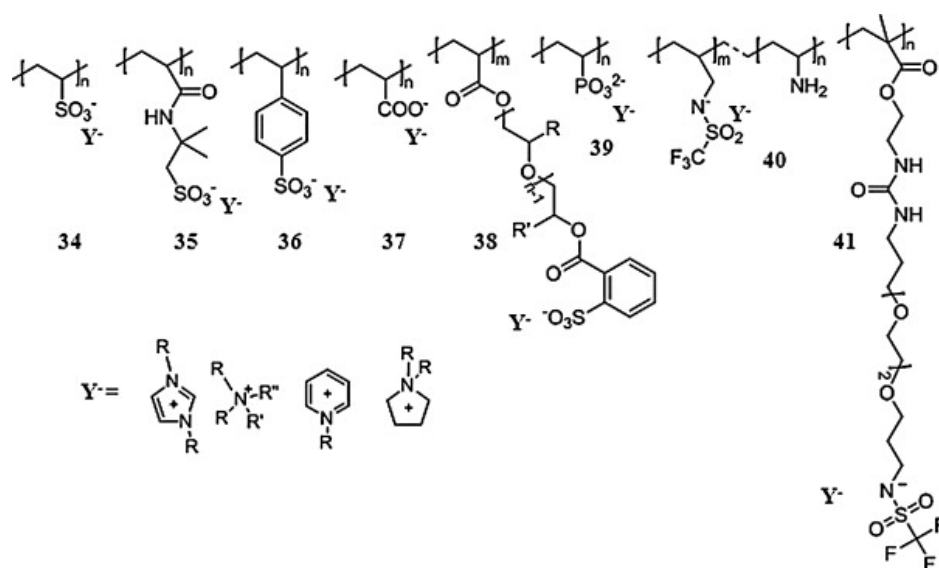


Abbildung 13: Beispiele für PIL mit einer anionischen Polymerkette.⁸⁴

N-Vinylimidazole werden über eine einfache einstufige Quaternisierungsreaktion von Imidazol und einem Alkylhalogen hergestellt. Dies ist in Abbildung 14 gezeigt. Bei diesen Verbindungen gibt es keine Alkylkette zwischen der polymerisierbaren Gruppe und dem Imidazoliumring. Dieser ist direkt an die Vinylgruppe angebunden. Bei diesen ILs kann die Struktur durch verschiedene Alkylketten am Imidazolring und durch die Wahl des Anions variiert werden. Salamone et al. hat 1-Vinyl-3-alkylimidazolium Iodid polymerisiert und untersucht, welche Auswirkung die Länge der Alkylkette auf die Löslichkeit des Polymers hat.⁷² Dabei hat Salamone die Löslichkeit der Polymere in Wasser getestet. Er fand ein sehr interessantes Verhalten der Polymere. Zunächst verhielten sich die Polymere wie erwartet: Ihre Löslichkeit war tatsächlich Abhängung von der Länge der Alkylkette. Während sich solche mit kurzen Alkylketten noch in Wasser lösten, gelang das bei länger werdenden Alkylketten nicht mehr. Wenn die Alkylkette nun aber noch länger wurde, gingen die Polymere wieder in Lösung. Es wurde schlussgefolgert, dass die PIL mit einer kurzen Alkylkette hydrophil sind. Bei einer langen Alkylkette bildet sich ein amphiphiles Polymer, das mizellare Strukturen im wässrigen bildet. Wenn die Alkylkette keine ausreichende Länge hat, ist das Polymer nicht flexibel genug um durch die hydrophoben Wechselwirkungen der Alkylkette mizellare Strukturen auszubilden.

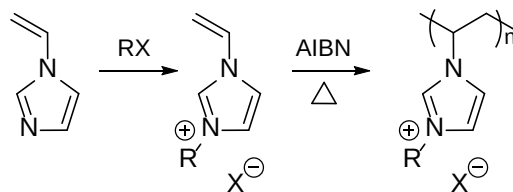


Abbildung 14: Synthese von ILs basierend auf N-Vinylalkylimidazolium.

Ritter et al. beschäftigten sich ebenfalls innerhalb einer interessanten Studie mit dem Lösungsverhalten von PILs in wässrigen Systemen.⁷² Sie konnten zeigen, dass hydrophobe N-Vinylalkyl basierte ILs mit TFSI als Gegenion ihre Löslichkeit ändern, wenn β -Cyclodextrine hinzugegeben wurden. Dabei kam es zur Bildung von „*host-guest*“ Komplexen zwischen dem hydrophoben Anion (TFSI) und β -Cyclodextrin. Damit ging die zuvor hydrophobe ILs in Wasser in Lösung. Während die unkomplexierten ILs ohne weiteres polymerisiert werden konnten, gelang das bei den komplexierten nicht. Durch das β -Cyclodextrin kam es zur räumlichen Trennung des Ionenpaares, somit lag ein quasi nacktes Vinylimidazoliumkation vor. Erst nachdem ein zusätzliches Salz hinzugegeben wurde, konnte die IL polymerisiert werden.

Wie bereits zu Beginn beschrieben, kann die Löslichkeit von PILs durch das Anion gesteuert werden. Beim Austausch des Gegenions kann sich dieser Effekt zu Nutze gemacht werden. Das Polymer ist im zuvor guten Lösungsmittel nicht mehr löslich und fällt aus. Bei Anionen, die keine große Auswirkung auf die Hydrophobie des Polymers haben, wie zum Beispiel Nitrate oder Dizyanamide, erfolgt der Austausch mit Hilfe von Silbersalzen. Jedoch ist die komplette Entfernung des Silberhalogenids schwierig. Daher wurden Versuche unternommen neue Methoden zu entwickeln, in denen das Silbersalz nicht benötigt wird. Eine Möglichkeit hierfür ist eine Neutralisationsreaktion zwischen einem Imidazol und einer Säure, die das Anion enthält.⁷⁴ In Abbildung 15 ist die Synthese von N-Vinylimidazolium mit Tetrafluoroborsäure dargestellt.

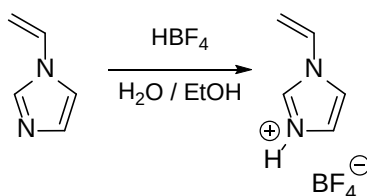


Abbildung 15: Synthese von N-Vinylimidazolium Tetrafluoroborsäure über eine Neutralisationsreaktion.

Somit konnte eine IL mit einem Tetrafluoroborat-Anion innerhalb einer einfachen, einstufigen Reaktion hergestellt werden. Dabei entstehen keine Nebenprodukte, die schwer zu entfernen sind. Diese Reaktion kann analog auf andere Säureverbindungen übertragen werden.

Die dritte Gruppe von Monomeren, die polymerisiert werden können, enthält Styrol als polymerisierbare Einheit.⁸⁷⁻⁸⁹ Diese ILs können über einen einfachen Prozess aus 4-Chloromethylstyrol und Imidazol über eine Quaternisierungsreaktion gewonnen werden. Dabei ist es sehr praktisch, dass sowohl Imidazol als auch 4-Chloromethylstyrol kommerziell erhältlich sind. Aus diesen ILs entstehen Polymere mit einem Styrolrückgrat, bei dem jede Einheit kovalent mit einem Imidazoliumring verknüpft ist, siehe Abbildung 16.

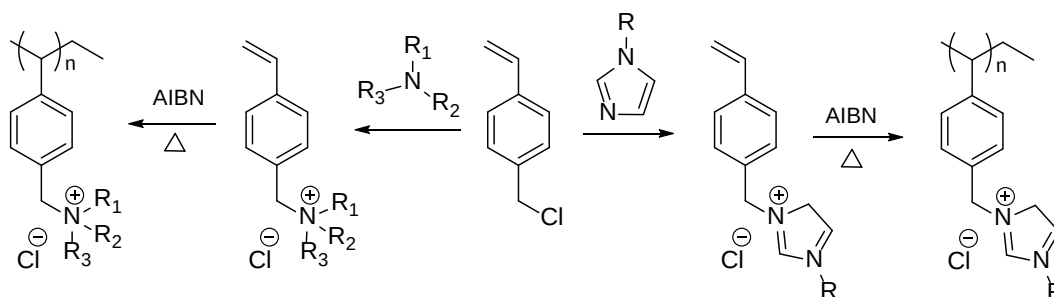


Abbildung 16: Synthese und Polymerisation von ILs mit Styrol als polymerisierbare Gruppe, am Beispiel von Imidazol- und Tetraalkylammonium-Verbindungen.

Die Struktur und damit die Eigenschaften dieses Polymers können durch die Alkylkette am Imidazolring und durch das Gegenion variiert werden. An Stelle von Imidazol können auch Tetraalkylammonium oder Phosphonium-Kationen an die Styrolgruppe angebunden werden.^{90,91}

Es gibt aber auch Monomere, die mehr als eine polymerisierbare Gruppe tragen können. Solche ILs können als Vernetzter fungieren und Strukturen bilden, die stabiler gegen Feuchtigkeit und anderen Lösungsmitteln sind. In Abbildung 17 sind einige Beispiele gezeigt. Die Verbindung **A** enthält sowohl eine anionische als auch eine kationische polymerisierbare Vinylgruppe, die innerhalb einer radikalischen Polymerisation zu vernetzten Polymeren führen. Wobei die Vernetzung nicht auf kovalente sondern auf elektrostatische Wechselwirkung beruhen.

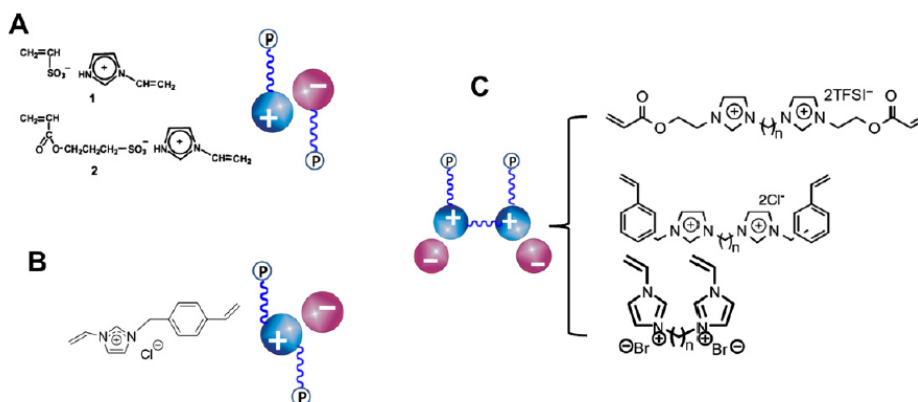


Abbildung 17: Beispiele für IL die mehr als eine polymerisierbare Gruppe enthalten.⁵⁷

Die Verbindung **B** ist eine IL, die zwei verschiedene polymerisierbare Gruppen am gleichen Kation trägt. Die Verbindung **C** zeigt zwei ILs, die über eine Alkylgruppe kovalent miteinander verknüpft sind. Beide ILs tragen jeweils eine polymerisierbare Gruppe. Die Verbrückung erfolgt durch die Reaktion von zwei Imidazolringen mit einem Dibromalkan.^{92,93} Verbrückte ILs können auch für (Meth)Acryl- und Styrolbasierende ILs hergestellt werden.⁸¹

Neben den kationischen ILs, die polymerisiert werden können, gibt es auch anionische ILs, die eine polymerisierbare Gruppe tragen. Beispielsweise kann über eine Neutralisationsreaktion aus N-Ethylimidazol und Vinylsulfonsäure das N-Ethylimidazolium Vinylsulfonat hergestellt werden. Nach dem gleichen Prinzip kann Imidazol mit Vinylphosphonsäure zu N-Ethylimidazolium Vinylphosphat umgesetzt werden.^{78,94}

Eine weitere Möglichkeit um Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers zu nehmen, ist die Synthese von Copolymeren. So können ILs mit nicht ionischen Flüssigkeiten copolymerisiert werden.⁹⁵⁻⁹⁸ Durch die ILs kann die Löslichkeit⁹⁷ des Polymers optimiert werden und die Glasübergangstemperatur erniedrigt werden.⁹⁹ Sowohl Blockcopolymeren als auch Homopolymere von ILs können über kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken wie die ATRP¹⁰⁰ und RAFT hergestellt werden. Während es bei der ATRP zu Verunreinigungen mit Kupferionen kommen kann, kann dies bei der RAFT Polymerisation nicht passieren. So konnten beispielsweise zweifach hydrophile Blockcopolymeren, basierend auf Methacryloyl-ILs und Acrylamid oder Methacrylsäure durch, sequentielle RAFT Polymerisation synthetisiert werden.¹⁰¹ Bisher gibt es nur einige wenige Publikationen, die sich mit der Polymerisation von ILs innerhalb eines RAFT Prozesses beschäftigen.

Durch die sogenannte RAFT/MADIX (aus dem eng. *macromolecular design by interchange of xanthate*) Polymerisation konnten ILs bestehend aus N-Vinylimidazolium kontrolliert polymerisiert werden.¹⁰¹ Yuan et al. stellten Blockcopolymere aus N,N-Dimethylacrylamid und verschiedenen N-Vinylalkylimidazolen her.¹⁰² Dabei stellten sie fest, dass die Reaktivität von ILs mit einem Dicyanamid als Gegenion wesentlich geringer ist als von ILs mit einem Halogenid als Gegenion. Dies war auf die Größe des Anions zurückzuführen, welches die Polymerisation erschwerte.

Ergänzend zur beschriebenen Literatur, konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass ILs auch mit anderen CTAs als Xanthogenat-Ester polymerisiert werden können. So konnte N-Vinylimidazolium-Verbindungen mit einem Trithiocarbonat-CTA umgesetzt werden. Dies gelang für verschiedene Blockcopolymere mit sehr guten Polydispersitäten.

1.5.2 Anwendungsgebiete der Poly(ionische Flüssigkeiten)

PILs finden in vielen Bereichen Anwendung. Sie werden in Form poröser Materialien für Ionenaustauscher, Flüssigchromatographie und Metallabtrennungsmöglichkeiten eingesetzt.⁵⁷ Weiterhin lässt sich die hohe Ionenleitfähigkeit der PILs für einige Anwendungen nutzen, wie zum Beispiel als Festphasenelektrolyt. Flüssige Elektrolyte haben viele Nachteile, so können sie bei Beschädigung auslaufen. Weiterhin besteht immer die Gefahr, dass sie Feuer fangen könnten. Aus diesen Gründen sind Festphasenelektrolyte von großem Interesse. PILs bieten sich für solch eine Anwendung besonders an. Nichtsdestotrotz haben PILs eine niedrigere ionische Leitfähigkeit als ihre niedermolekularen Verbindungen. Durch die Polymerisation der ILs, und der damit einhergehenden kovalenten Bindung, wird die Mobilität des Ionenpaares stark eingeschränkt. Allgemein ist die ionische Leitfähigkeit unterhalb der T_g schlecht. Um sie zu verbessern, muss die T_g des Polymers herabgesetzt werden. Dies kann durch strukturelle Modifizierung der PIL erreicht werden. So konnte gezeigt werden, dass ein Spacer (Abstandshalter) zwischen der polymerisierbaren Gruppe und dem Imidazoliumring zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Diese kann ebenfalls durch die Wahl des Gegenions erzielt werden.^{94,103} Eine maximale ionische Leitfähigkeit wurde mit TFSI als Gegenion erreicht. Sowohl durch den Spacer als auch durch große Gegenionen, wird die T_g des Polymers herabgesetzt.⁵⁷

Vernetzte PIL oder Gele haben keine hohe ionische Leitfähigkeit. Bei diesen ist die Mobilität der Ionen noch stärker eingeschränkt. Hier haben auch strukturelle Änderungen keinen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit.

Ein weiteres Einsatzgebiet von PILs ist ihre Verwendung als Dispergiermittel. Vor allem für *Carbon Nanotubes* dienen sie als Stabilisatoren, im wässrigen wie in organischen Lösungsmitteln. Sowohl *single-wall carbon nanotubes* (SWCTs) als auch *multi-wall carbon nanotubes* (MWCTs) oder Graphensheets konnten mit Hilfe von imidazolbasierenden PILs erfolgreich in Wasser dispergiert werden. Der solubilisierende Effekt wurde auf die π -Kation Wechselwirkung zwischen dem Nanotube und dem Imidazoliumring zurückgeführt.¹⁰⁴

Mit Hilfe von PILs konnten Graphensheets zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser transferiert werden. Dies konnte durch einfachen Anionenaustausch am PIL realisiert werden.¹⁰⁵

Ein weiteres Anwendungsgebiet beschäftigt sich mit der CO₂-Aufnahme Kapazität von PILs, wo sie als CO₂-Sorbent eingesetzt werden. Verschiedene PILs wurden getestet. Dabei haben Tetraalkylammonium-basierte PILs eine höhere Aufnahmefähigkeit als die entsprechenden Imidazoliumverbindungen. Bei den Imidazol-basierenden PILs führt eine längere Alkylkette am Imidazolring zu einer erhöhten CO₂-Permeabilität.⁸⁷

Auch in der Chromatographie können sie eingesetzt werden. Hsieh et al. verwendete PILs als stationäre Phase bei der Gaschromatographie und konnte eine gute strukturelle Aufteilung der Verbindungen erzielen.¹⁰⁶

Als letztes Beispiel für mögliche Einsatzgebiete soll die Verwendung von PILs als Kohlenstoff- oder Graphitpräkursor genannt werden.¹⁰⁷ Ihre Pyrolyse kann zu einer hohen Kohlenstoffausbeute führen. Diese ist durch die Kette am Imidazoliumring und durch die Wahl des Anions variierbar. Auch in der vorliegenden Arbeit wurden PILs als Kohlenstoffpräkursor verwendet. Daher wird dieses Thema zu einem späteren Zeitpunkt in der Arbeit ausführlich diskutiert.

1.6 Radikalische Polymerisationen

1.6.1 Freie radikalische Polymerisation

Im Folgenden werden die Grundlagen einer frei radikalischen Polymerisation beschreiben. Das Verständnis des mechanistischen Ablaufs und der kinetischen Grundlagen ist von essentieller Bedeutung für diese Arbeit.

Die frei radikalische Polymerisation findet große Anwendung in der Industrie. Für all solche Kunststoffe, für die kein hoher Anspruch an hochdefinierte Strukturen gelten muss. Meistens handelt es sich dabei um Kunststoffe, die im alltäglichen Leben gebrauch finden. Für die frei radikalische Polymerisation kann ein breites Spektrum an Monomeren eingesetzt werden. Die Polymerisationen können in organischen Lösungsmitteln aber auch im wässrigen durchgeführt werden. Wichtig ist lediglich der Ausschluss von Sauerstoff, da dieser die Polymerisation behindern würde. In der Industrie werden zum Beispiel frei radikalische Polymerisationen in Form von Emulsionspolymerisation im großen Maßstab durchgeführt.

Im Folgenden wird der Mechanismus der Polymerisation beschrieben. Dieser setzt sich aus drei Teilschritten zusammen, sie sind in Abbildung 18 dargestellt. Die Initiierung, das Kettenwachstum und der Kettenabbruch.¹⁰⁸ Bei einer frei radikalischen Polymerisation laufen all diese Schritte parallel ab. Die Polymerisation wird über einen Initiator gestartet. Dieser muss im ersten Schritt aktiviert werden. Typische Initiatoren sind organische Peroxide oder Azoverbindungen, wie zum Beispiel Azo-bis-isobutyronitril (AIBN). Aber auch Redoxverbindungen wie das Fenton-Reagenz (ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Eisen(II)-Salzen) werden eingesetzt.¹⁰⁹ Vorteil hierbei ist, dass sie auch bei sehr niedrigen Temperaturen verwendet werden können.

Die Initiierung kann entweder thermisch oder photochemisch erfolgen. Dabei zerfällt der Initiator in zwei Initiatorradikale. Im nächsten Schritt wird ein Monomer an das Initiatorradikal addiert. Es entsteht ein Monomerradikal welches nun die Kettenwachstumsreaktion startet, in dem es mit weiteren Monomeren reagiert. Es werden so lange Monomere addiert, bis es irgendwann zu einer der Terminierungsreaktionen kommt. Die Abbruchsreaktion kann auf zwei Wegen erfolgen. Hierbei treffen zwei Radikal (wachsende Polymerketten) aufeinander und es kann zur Disproportionierung oder zur Rekombination kommen.

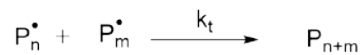
Initiierung:



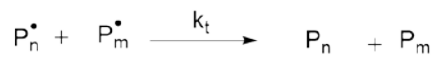
Kettenwachstum:



Kettenabbruch:

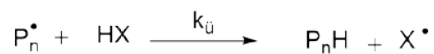


Rekombination



Disproportionierung

Nebenreaktion:



Kettenübertragung

Abbildung 18: Mechanistischer Verlauf aller Teilschritte einer frei radikalischen Polymerisation.

Bei der Disproportionierung findet eine Radikalübertragung von einer Polymerkette auf die Andere statt, wohingegen bei der Rekombination zwei wachsenden Polymerketten miteinander reagieren, unter entsprechender Erhöhung des Molekulargewichtes. Während der Polymerisation kann es auch zu Nebenreaktionen, wie der Radikalübertragungsreaktion kommen. Hierbei wird ein Wasserstoffatom abstrahiert und auf eine andere Verbindung, wie zum Beispiel das Lösungsmittel oder Monomer, übertragen. Somit bleibt die Radikalkonzentration zwar konstant aber das Wachstum der Polymerkette wurde deaktiviert.

Bei einer frei radikalischen Reaktion verläuft der Initiierungsschritt langsam aber dafür ständig. Wohingegen die Abbruchsreaktion schnell verläuft und ebenfalls ständig. Für die Initiierung des Kettenstarts gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_i = 2fk_{dis}[I] \quad (6)$$

Die Geschwindigkeit der Initiierung ist proportional zur Initiatorkonzentration. Da aber nicht jedes gebildete Initiatorradikal zur Verfügung steht, wurde der Faktor f eingeführt. Der Faktor wird aus dem Quotienten der eingebauten Radikale und der primär erzeugten Radikale berechnet und ist stets kleiner als Eins.

Für das Geschwindigkeitsgesetz der Propagation gilt folgendes:

$$v_p = k_p[M][P\cdot] \quad (7)$$

Die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion ist proportional zur Konzentration der wachsenden Polymerkette ($P\cdot$) und ebenfalls zur Konzentration des noch nicht umgesetzten Monomers. Für die Abbruchreaktion in einer radikalischen Polymerisation gilt:

$$v_t = k_t[P\cdot]^2 \quad (8)$$

Aus der Gleichung ergibt sich, dass die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion in zweiter Ordnung von der Radikalkonzentration abhängig ist, wohingegen die Wachstumsreaktion nur in erster Ordnung davon abhängt. Somit hat die Radikalkonzentration einen erheblich größeren Einfluss auf die Abbruchreaktion als auf das Kettenwachstum.

Durch die vielen Abbruchreaktion und die mangelnde Kontrolle ergeben sich nur mäßig definierte Polymere mit uneinheitlichen Endgruppen. Für besser definierte Polymere mit niedrigen Polydispersitäten und für die Herstellung von Blockcopolymeren ist diese Methode der freien radikalischen Polymerisation ungeeignet. Wie solche Polymere dennoch zugänglich sind, wird im nächsten Kapitel erläutert.

1.7 Die lebende und kontrollierte radikalische Polymerisation

Für hochdefinierte Polymere mit einer geringen Polydispersität, verschiedenen Architekturen, Blocklängen und Funktionalitäten, spielt die Polymerisationstechnik eine wichtige Rolle. Solche hochdefinierten Polymere können gezielt hergestellt und reproduziert werden. Gerade für pharmakologische Produkte ist die Reproduzierbarkeit zwingend nötig. Polymerisationstechniken für die Synthese solcher Polymere werden in diesem Kapitel vorgestellt.

1956 entwickelten Michael Szwarc und seine Mitarbeiter die anionische Polymerisation, und führten somit den Begriff der „lebenden Polymerisation“ ein. Bis heute ist diese

Methode die einzige, die als lebend bezeichnet werden kann. Hierbei wird das hinzu gegebene Monomer ausschließlich in die wachsende Polymerkette eingebaut. Es kommt zu keinen Nebenreaktionen oder Abbrüchen. Das führt dazu, dass alle Ketten gleich schnell und lang wachsen. Somit ist es möglich Polymere mit eng verteilten Molekulargewichten und einer Dispersität von kleiner als $\bar{D} = 1,1$ zu erhalten. Am Ende der Polymerisation, also nach dem vollständigen Umsatz des eingesetzten Monomers, ist das Kettenende immer noch aktiv. Es können weitere kompatible Monomere hinzu gegeben werden um Blockcopolymere zu erhalten. Das wachsende Kettenende weist eine unbegrenzte Lebensdauer auf und gilt somit als „lebend“. Die Kriterien für eine lebende Polymerisation sind im Folgenden kurz zusammen gefasst:

- ✓ Die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung muss deutlich größer sein als die des Wachstums. Dadurch werden alle Polymerketten zur gleichen Zeit gestartet und wachsen gleich lang
- ✓ Die Wachstumsgeschwindigkeit ist für alle Kettenenden gleich (Polymerisationsgrad beeinträchtigt nicht das Wachstum der Kette)
- ✓ Es finden weder Abbruchs- noch Kettenübertragungsreaktionen statt

Doch um solche Ergebnisse zu erzielen ist ein hoher präoperativer Aufwand nötig und besonders harsche Reaktionsbedingungen. Es muss absolut wasser- und sauerstofffrei gearbeitet werden. Zudem ist die Auswahl an Monomeren extrem beschränkt und es können kaum Monomere mit funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation (engl. *controlled radical polymerization*, CRP) hingegen ermöglicht die Polymerisation einer Vielzahl von Monomeren. Definierte Strukturen wie Blockcopolymere, Gradient-Copolymere, Graft-Copolymere und Sterne sind zugänglich.¹¹⁰ Die Reaktionsbedingungen sind nicht so stringent wie bei der anionischen Polymerisation. Die Reaktionen können in vielen organische Lösungsmitteln aber auch in protischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Bei allen CRP-Techniken wird die Konzentration der Radikale niedrig gehalten. Dadurch werden Abbruchreaktionen, die bei der frei radikalischen Polymerisation auftreten, zurückgedrängt. Im Folgenden werden kurz die relevantesten Polymerisationstechniken beschrieben.

NMP (Nitroxid Mediated Polymerization)

Bei der Nitroxid-vermittelten Polymerisation werden Übertragungsreagenzien in der Form von Alkoxyaminen eingesetzt.¹¹¹ Diese zerfallen im Laufe der Reaktion zu persistenten Nitroxidradikalen.^{112,113} Das bekannteste Beispiel ist das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyradikal (TEMPO). Nachteile dieser Polymerisationstechnik sind zum einen die hohen Reaktionstemperaturen (80°C) und zum anderen die langen Reaktionszeiten von über 24 Stunden, die aus der extrem niedrigen Konzentration an Radikalen folgen.

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)

Die ATRP wurde 1995 fast zeitgleich von Mitsuo Sawamoto¹¹⁴ und Krzysztof Matyjaszewski¹¹⁵ entdeckt. Bei dieser Methode werden Alkylhalogenide mit Übergangsmetallkomplexen (wie zum Beispiel Kupferbromid), die als Katalysatoren dienen, umgesetzt. Dabei wird das Metallzentrum unter Abgabe eines Elektrons und unter Aufnahme eines weiteren Halogenids oxidiert. Das Halogenid stammt aus der homolytischen Spaltung der Alkylhalogenidverbindung. Somit entsteht ein aktives Alkylradikal welches nun mit Monomeren reagieren kann um eine Polymerkette zu starten. Die wachsende Kette kann immer wieder deaktiviert werden, indem es zur Rückreaktion kommt. Dabei wird ein Halogenidion angebunden und das Wachstum der Kette wird somit gestoppt. Diese beiden Spezies (auch als aktive und deaktivierte Spezies bezeichnet) stehen miteinander im Gleichgewicht. Dies ist in Abbildung 19 dargestellt. Wobei das Gleichgewicht auf der Seite der deaktivierten Spezies liegt.

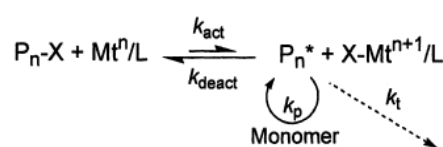


Abbildung 19: Reversible Aktivierung und Deaktivierung der wachsenden Polymerkette nach einem ATRP-Mechanismus.¹¹⁶

Nachteile bei der metallkatalysierten Polymerisation sind die Verunreinigungen im Polymer, die durch die Metallkomplexe entstehen. Hierfür ist ein zusätzlicher Aufreinigungsschritt erforderlich. Weiterhin können einige Monomere wie Carbonsäuren, Amine und Amide nicht eingesetzt werden, da diese als Ligand den Katalysatorprozess stören können.

1.8 Die RAFT Polymerisation

Bei der RAFT Polymerisation (Eng. *Reversible-addition fragmentation chain transfer polymerization*) handelt es sich ebenfalls um eine kontrollierte radikalische Polymerisation. Da in der vorliegenden Arbeit alle Polymere über diese Technik hergestellt wurden, wird in diesem Kapitel diese Methode ausführlich beschrieben.

Die RAFT Polymerisation sowie die NMP und ATRP werden in der Literatur auch oft als „*reversible deactivation radical polymerization*“ (RDRP) bezeichnet. Der RAFT Prozess wurde 1998 erstmals von Rizzardo und seinen Mitarbeitern beschrieben.¹¹⁷ Seit dem hat das Interesse an der RAFT Polymerisation enorm zugenommen. Bis heute gibt es mehr als 8000 Publikationen¹¹⁸, die ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten abdecken: Von Materialwissenschaften bis hin zu medizinischen Anwendungen.^{119–122} Wie bereits für die NMP und die ATRP beschrieben, befindet sich das propagierende Radikal in einem Gleichgewicht zwischen der schlafenden und der aktiven Spezies, indem es durch reversible Aktivierung/ Deaktivierung hin- und herwechselt.¹¹⁰ Innerhalb der ATRP und der NMP wird das Gleichgewicht durch eine reversible Terminierung der propagierenden Kette erzeugt, so wie es in Abbildung 20 gezeigt ist.

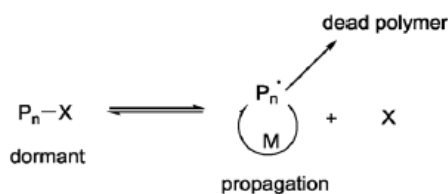


Abbildung 20: Reversible Terminierung der propagierenden Kette innerhalb einer NMP oder ATRP Polymerisation.¹¹⁰

In der RAFT Polymerisation hingegen wird das Gleichgewicht über einen degenerativen Kettentransfer gebildet. Dabei stehen zwei Polymerketten miteinander im Gleichgewicht. Während eine Polymerkette aktiv ist, befindet sich die andere im deaktivierten Zustand.

Der genaue Mechanismus dieses Gleichgewichts wird im Folgenden beschrieben. Diesen hat die Gruppe rund um Rizzardo, das Team von der Commonwealth Science & Industrial Research Organisation (CSIRO), 1998 in ihren ersten Publikationen beschrieben. Der postulierte Mechanismus ist in Abbildung 21 dargestellt.

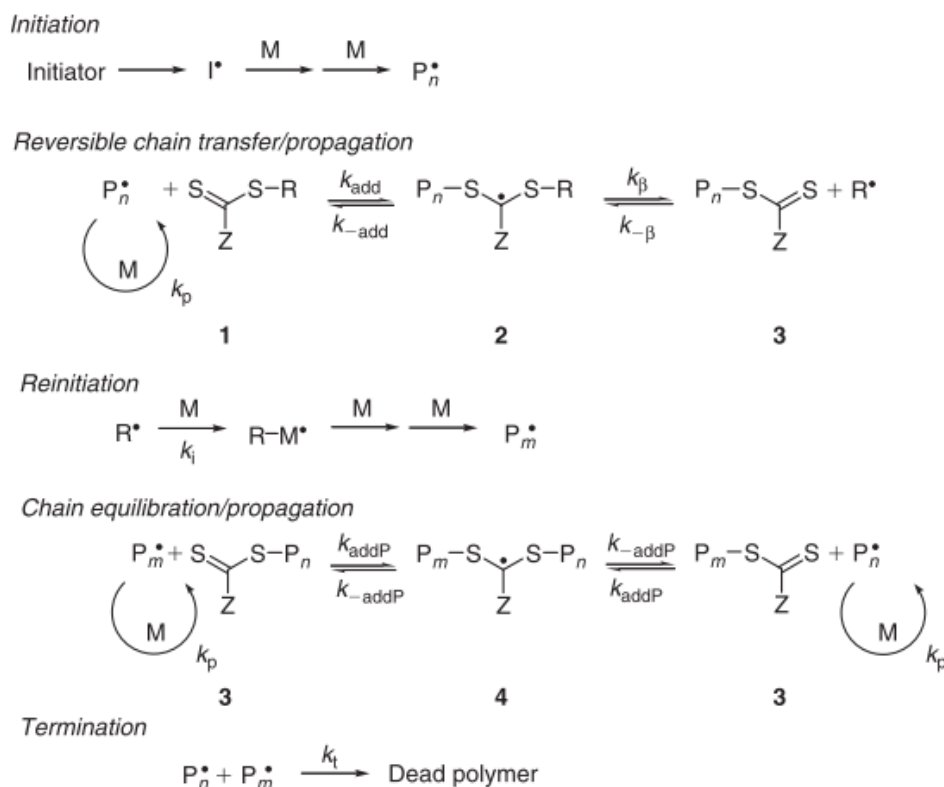


Abbildung 21: Mechanismus der RAFT Polymerisation.¹²¹

Der degenerative Kettentransfer innerhalb eine RAFT Polymerisation erfolgt mit Hilfe eines Kettentransferreagenzes (eng. *Chain transfer agent*, CTA). Als Kettentransferreagenzien werden häufig Verbindungen mit einer Thiocarbonylthio-Gruppe (Abbildung 21, Verbindung 1) eingesetzt.

Die ersten Schritte der Initiierung sind die gleichen wie bei der frei radikalischen Polymerisation, der Initiator wird aktiviert und zerfällt in zwei Radikale. Dies wiederum können nun mit dem Monomer zum Polymerradikal $\text{P}_n^\bullet$ reagieren. Im Pre-equilibrium (Vorgleichgewicht) (im Abbildung 21 als „*Reversible chain transfer/ propagation*“ bezeichnet) reagiert dieses mit dem Kettentransferreagenz. Es entsteht das Intermediat **2** welches im Anschluss in das Makro-RAFT Agens **3** und in das Radikal $\text{R}^\bullet$ (welches ursprünglich aus dem CTA stammte) fragmentiert. Das Radikal $\text{R}^\bullet$ kann nun eine erneute Polymerisation starten.

Für den Rest R des CTA's muss gelten, dass R eine bessere homolytische Abgangsgruppe als $\text{P}_n^\bullet$ ist. Weiterhin muss sie effizient die Polymerisation von neuen Ketten starten. Generell sind aus sterischen Gründen Polymere bessere Abgangsgruppen als die analogen niedermolekularen Verbindungen.

Das Vorgleichgewicht ist erst beendet wenn sämtliche Kettentransferreagenzien verbraucht sind. Hierfür muss das Gleichgewicht auf Seiten der Fragmentierungsprodukte liegen. In einer idealen RAFT Polymerisation ist $k_{\beta} \gg k_{\text{add}}$ und das Pre-equilibrium ist schnell durchlaufen. Das System rückt zu einem frühen Stadium der Polymerisation in das RAFT-Hauptgleichgewicht, von dem nun aus alle Polymerketten gleichmäßig wachsen können. Für die Gleichgewichtskonstanten muss dafür gelten, $k_{\text{addP}} \gg k_p$ und $k_{\beta} \gg k_p$.

Für die Kontrolle über die Polydispersität und das Molekulargewicht sind die Verhältnisse der eingesetzten Reaktanten sehr wichtig. Aus dem Monomer/CTA Verhältnis lässt sich das theoretische Zahlenmittel der molaren Masse M_n berechnen (also die theoretische molare Masse der Polymerketten in einer ideal verlaufenden RAFT Polymerisation ohne Nebenreaktionen). Das CTA/Initiator Verhältnis beeinflusst die Funktionalitäten an den Kettenenden α und ω . Für das α -Kettenende bezieht sich das auf die Anzahl der Kettenenden die entweder durch die R-Gruppe oder den Initiator erzeugt wurden. Für das ω -Kettenende bezieht sich das auf die CTA-Kettenenden (auch als schlafende Polymerkette bezeichnet). Dazu gehören auch die sogenannten toten Kettenenden, also solche, die kein CTA am Kettenende tragen und somit auch nicht weiter polymerisiert werden können.

1.8.1 Der Strukturelle Aufbau des Kettentransferreagenzes

Um eine gute Kontrolle über die RAFT Polymerisation zu haben, ist es wichtig das richtige Kettentransferreagenz ein zusetzen. Nicht jedes Monomer lässt sich gleich gut mit einem beliebigen CTA umsetzen. Daher muss die Reaktivität des CTA's an die des Monomers angepasst werden. Der CTA hat ein Grundgerüst, bestehend aus der Thiocarbonyl-Gruppe. Variable Gruppen sind die Z-Gruppe und der Rest R.

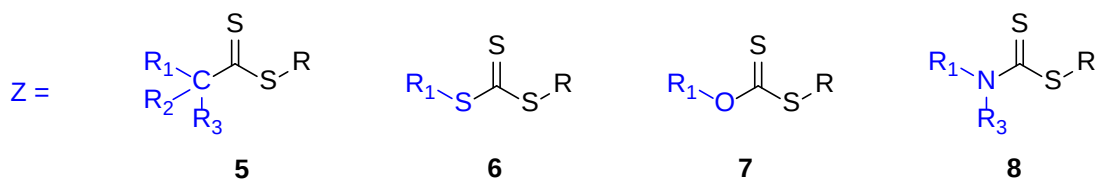


Abbildung 22: Verschiedene Variationen der Z-Gruppe eines Kettentransferreagenzes (von links nach rechts: Dithioester, Trithiocarbonat, Xanthogenat-Ester und Dithiocarbamat).

Die Z Gruppe ist an das Thioketon angebunden und hat somit direkten Einfluss auf Prozesse wie die Radikaladdition oder die Rate der Fragmentierung (siehe Intermediat

222). Die Reaktivität des CTA's kann durch die Z-Gruppe beeinflusst werden. Beispiele für unterschiedliche Z-Gruppen sind in Abbildung 22 gezeigt. Dabei sind Dithioester und Trithiocarbonate (die Verbindungen **5** und **6**) die reaktivsten. Xanthogenat-Ester und Dithiocarbamate (Verbindungen **7** und **8**) sind gegenüber von Radikaladdition weniger reaktiv. In Abbildung 23 sind verschiedene Z-Gruppen nach ihrer Reaktivität angeordnet. Zudem ist darunter angegeben, welche Monomere mit welcher Z-Gruppe kompatibel sind.

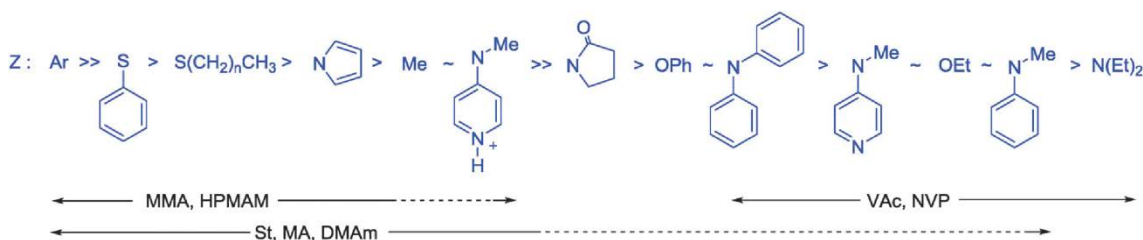


Abbildung 23: Verschiedene Z-Gruppen eines CTA's. Sie sind nach der Reaktivität des CTA's angeordnet. Darunter sind die Monomere angegeben, die mit dem jeweiligen CTA polymerisiert werden können. Dabei bedeuten die gestrichelten Linien eine mangelnde Kontrolle über die Polymerisation. (MMA: Methacrylsäuremethylester; HPMA: N-(2-Hydroxypropyl) methacrylamid; St: Styrol; DMAm: N,N-Dimethylacrylamid; VAc: Vinylacetat; NVP: N-Vinylpyrrolidon.¹¹⁰

Monomere, die für eine radikalische Polymerisation in Frage kommen, können in zwei Kategorien eingeteilt werden. Dabei wird die direkte Nachbarschaft der zu polymerisierenden Gruppe betrachtet. Verbindungen mit einer Vinylgruppe, die in Konjugation mit einer Carbonylgruppe (zum Beispiel (Meth)acrylate) oder einem aromatischen Ring (zum Beispiel Styrol) stehen, werden als aktivierte Monomere oder im engl. als „*more-activated monomers*“ (MAMs) bezeichnet. Verbindungen, in denen die Vinylgruppe mit einem elektronenreichen Atomen wie Sauerstoff oder Stickstoff verbunden sind (zum Beispiel Vinylester oder Viylamide), werden als weniger aktivierte, bzw. im engl. als „*less-actvated monomers*“ (LAMs) bezeichnet.¹¹⁰ Diese Unterteilung bezieht sich auf ihre Reaktivität innerhalb einer radikalischen Polymerisation. MAMS reagieren schneller und bilden stabilere Radikale als LAMs, dafür sind ihre Makro-Radikale weniger reaktiv als die von LAMs. Zur Verdeutlichung werden im Folgenden die Makroradikale von Methylacrylat (MAMS) und Vinylacetat (LAM) in Abbildung 24 betrachtet. Das propagierende Radikal von Poly(methylacrylat) (**9**) ist weniger reaktiv als das von Poly(vinylacetat) (**10**).

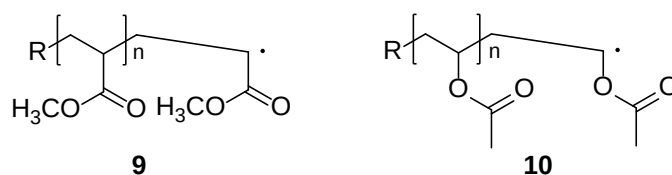


Abbildung 24: Propagierende Makroradikale von Poly(methylacrylat) (9) und Poly(vinylacetat) (10).

In Verbindung **9** erfährt das Radikal eine Resonanzstabilisierung. Dies ist bei Verbindung **10** nicht der Fall, deswegen hat dieses eine erhöhte Reaktivität. Daher werden zur Polymerisation von MAMs CTA's eingesetzt, die reaktiver hinsichtlich von Radikaladdition sind, also die bereits genannten die Dithioester oder Trithiocarbonate. Versuche, LAMs mit solchen CTAs zu polymerisieren, scheiterten. Die Additionsrate an die Thiocarbonylgruppe ist sehr hoch, aber die Fragmentierungsrate sehr langsam. Deswegen werden für die Polymerisation von LAMs weniger reaktive CTA's wie Xanthogenat-Ester oder den Dithiocarbamate verwendet. Das freie Elektronenpaar am Sauerstoff bzw. am Stickstoff kann zum Carbonylkohlenstoff klappen. Dadurch entsteht eine zwitterionische Resonanzstruktur (Abbildung 25), die den CTA hinsichtlich von Radikaladdition deaktivieren und das Intermediat 3 (aus Abbildung 21) destabilisiert, wodurch das System wieder kontrollierbar wird.

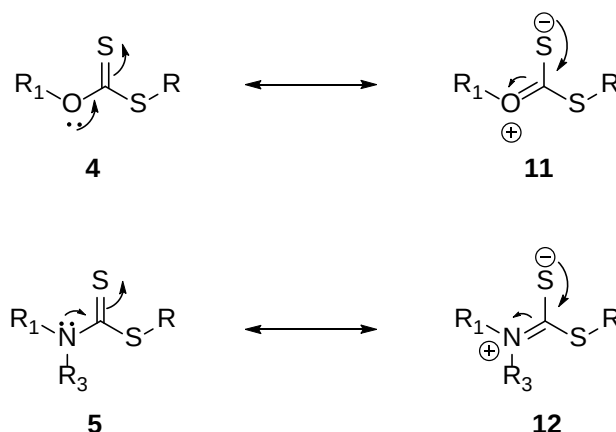


Abbildung 25: Resonanzstrukturen von Xanthogenat-Ester- und Dithiocarbamat-CTA's.

1.8.2 Blockcopolymer-Synthese über die RAFT-Polymerisation

Der üblichste Weg um Blockcopolymere innerhalb einer RAFT-Polymerisation herzustellen ist über sequentielle Polymerisation von verschiedenen Monomeren. Dabei wird zunächst

ein Homopolymere A hergestellt und aufgereinigt. Anschließend dient dieser Block als macro-CTA und kann für die Polymerisation eines weiteren Monomers genutzt werden um das Blockcopolymer AB zu erhalten.

Für einheitliche Blockcopolymere muss darauf geachtet werden, dass der CTA für beide Monomere kompatibel ist. Sonst kann es sein, dass man bei der Synthese eines AB Blockcopolymers noch Verunreinigungen des Homopolymeres B erhält. Dies kann aufgrund von unzureichendem Kettentransfer des verwendeten CTA's passieren.

Die Synthese von Poly(MAM)-*b*-(MAM) und Poly(LAM)-*b*-(LAM) gelingt ohne weiteres. Die Synthese von Poly(MAM)-*b*-(LAM) Copolymeren ist dagegen nicht so einfach. Für solche Fälle gibt es CTA's mit einer Umschaltbaren Z-Gruppe, wie zum Beispiel die N-Methyl-N-4-pyridyl Dithiocarbamat Gruppe.¹²³⁻¹²⁶

Dabei wird die Reaktivität der Thiocarbonylgruppe durch eine aktivierte Pyridinium-Form und eine deaktivierte Pyridin-Form gesteuert, siehe Abbildung 26.

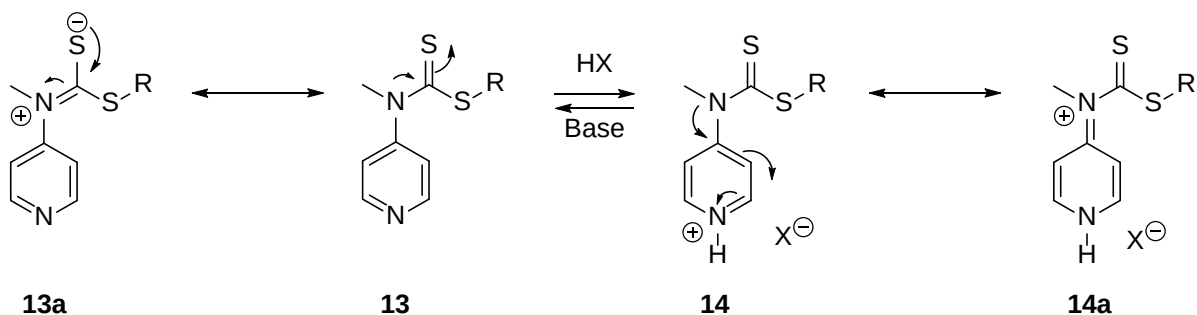


Abbildung 26: Säure/Base umschaltbarer CTA mit einer N-Methyl-N-4-pyridyl Dithiocarbamat Gruppe.

Die neutrale Pyridin-Form **13** hat ein freies Elektronenpaar welches zur Thiocarbonylgruppe einklappen kann und verhält sich somit wie ein typischer Dithiocarbamat-CTA der für die Polymerisation von LAMs verwendet wird. Wenn nun eine stöchiometrische Menge an starker Säure dazu gegeben wird, wird der Pyridinring protoniert (**14**) und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs klappt in den Ring (**14a**). Damit ist die ursprüngliche Wirkung des Heteroatoms aufgehoben und der CTA wechselt in die aktivierte Form und kann nun MAMs polymerisieren. Somit ist es möglich MAMs und LAMs mit dem gleichen CTA durch einfache Säure/Base Umschaltung zu polymerisieren.

Für die Synthese von Blockcopolymeren ist es außerdem wichtig, in welcher Reihenfolge die Monomere polymerisiert werden. Da der erste Block für die nächste Polymerisation als macro-R dient. Sie sollte sowohl eine gute Abgangsgruppe darstellen, als auch effizient neue Polymerisationen in Gang setzen. Dabei sollten Monomere, die ein stabiles tertiäres Radikal bilden, vor solchen polymerisiert werden die ein stabilisiertes sekundäres Radikal bilden (Styrol oder Acrylate) bilden. Und diese wiederum vor denjenigen die ein reaktives sekundäres Radikal bilden (Vinylester oder Vinylamide). Eine Reihenfolge von R-Gruppe die man für die Polymerisation von verschiedenen Monomeren beachten sollte ist in Abbildung 27 gezeigt.

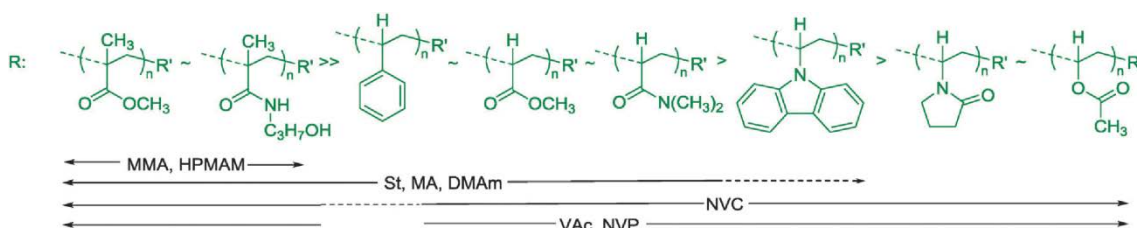


Abbildung 27: Reihenfolge von macro-R Gruppen für die Synthese von Blockcopolymeren innerhalb einer RAFT Polymerisation. Darunter die Monomere die für die Synthese eines zweiten Blocks verwendet werden können. Die gestrichelte Linie steht für eine partielle Kontrolle über die Polymerisation. (MMA: Methacrylsäuremethylester; HPMA: N-(2-Hydroxypropyl) methacrylamid; St: Styrol; MA: Acrylsäuremethylester; DMAM: N,N-Dimethylacrylamid; NVC: N-Vinylcaprolactam; VAc: Vinylacetat; NVP: N-Vinylpyrrolidon.¹¹⁰

Um hochdefinierte Blockcopolymeren zu erhalten, muss zum einen, wie bereits oben beschrieben, die Reihenfolge der Monomere beachtet werden. Zum anderen muss der Einfluss des Initiators auf des α - und ω -Kettenendes berücksichtigt werden.

Es gibt verschiedene Typen von Polymerdefekten, die als Verunreinigung bei der Blockcopolymer Synthese entstehen. Diese werden stark durch die Initiatorkonzentration beeinflusst. Eines dieser Defekte sind Polymerketten, die durch den Initiator, statt durch den Rest **R** des CTAs entstehen. Solche Probleme können gelöst werden, indem ein Initiator verwendet wird, der nach dem Zerfall die gleiche Struktur wie der Rest **R** des CTA's hat. Den zweiten Defekt stellen tote Polymerketten dar. Wenn der Initiator in zwei Radikale zerfällt, kann eines davon eine Polymerisation starten während das zweite durch eine irreversible Terminierungsreaktion (Rekombination oder Disproportionierung) eine tote Polymerkette erzeugt, siehe Abbildung 28.

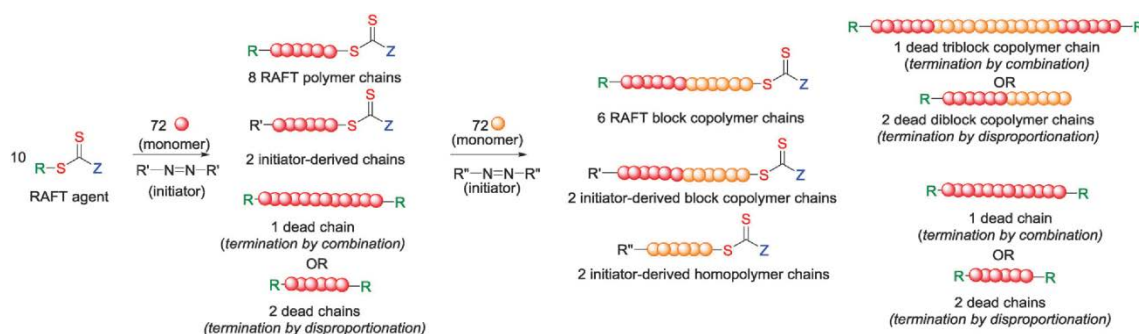


Abbildung 28: Veranschaulichung der verschiedenen Intermediate die innerhalb einer Blockcopolymer Synthese entstehen können. Dabei wurde folgendes Verhältnis betrachtet: $[M]/[CTA]/[I]$ von 72/10/1, unter der Annahme des vollständigen Umsatzes des Monomer und des Initiators.¹¹⁰

Diese Ketten können nicht weiterwachsen und verbleiben als Verunreinigung in der Polymermischung. Um solche Defekte zu reduzieren sollten RAFT-Polymerisationen bei einem Umsatz von ca. 70% abgebrochen werden.¹¹⁰ Tote Polymerketten können auch durch den Zerfall des CTA's entstehen. Zum Beispiel durch falsche Lagerung oder durch falsche Behandlung bei der Aufreinigung.

Abschließend ist noch zu erwähnen, dass noch eine Vielzahl von weiteren polymeren Verbindungen über eine postpolymere Modifikation zugänglich sind¹²⁷⁻¹³⁰. Sowohl das Polymer selbst als auch die Endgruppe kann modifiziert werden. Allein durch ein nukleophiles Reagenz, wie zum Beispiel ein aliphatisches Amin, kann der CTA in eine Thiolgruppe umgewandelt werden. Ausgehend von der Thiolgruppe sind eine Menge von Kupplungsreaktionen zugänglich.^{129,130}

Ein Ausschnitt über eine Vielzahl von Reaktionen, ausgehend vom CTA, liefert Abbildung 29. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde diese Möglichkeit der postpolymeren Modifizierung in Anspruch genommen und wird im späteren Verlauf diskutiert.

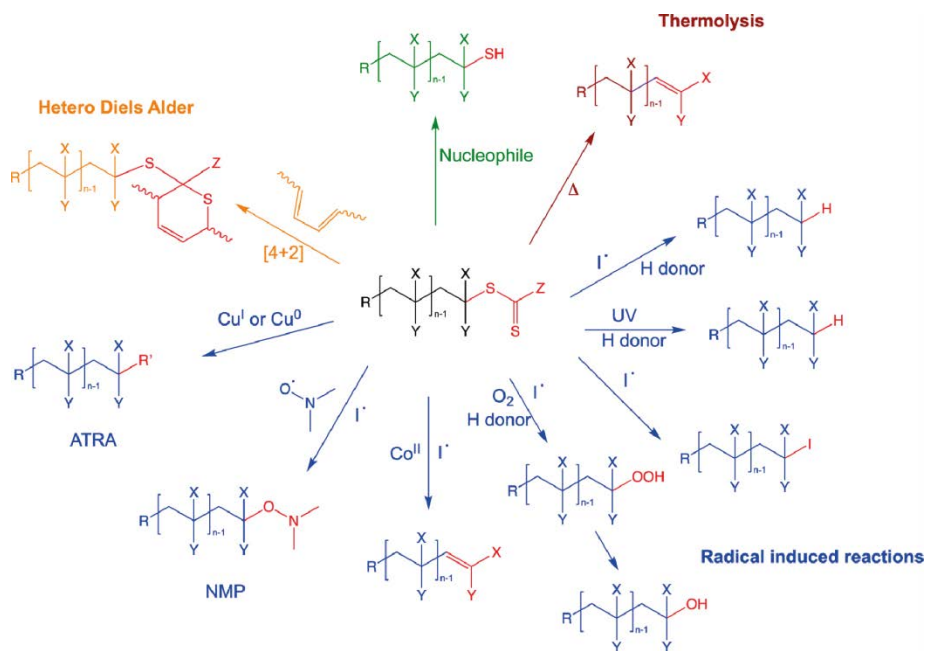


Abbildung 29: Eine Auswahl der verschiedenen Möglichkeiten zur Endgruppen-Modifizierung, unterteilt in die verschiedenen Typen von Reaktionen.¹¹⁸

2 Motivation und Zielsetzung

Aus unserem heutigen Leben sind elektronische Geräte wie Handys, Laptops und Tablets nicht mehr weg zu denken. Energiespeicher wie Batterien werden von Tag zu Tag wichtiger für unsere Gesellschaft und ihre Einsatzgebiete steigen immer mehr an. Die heutzutage verwendeten Lithium-Ionen Batterien allein werden diesen Bedarf zukünftig nicht abdecken können. Weiterhin müssen sie bezüglich ihrer spezifischen Kapazität und ihres Sicherheitsrisikos optimiert werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es alternative Elektrodenmaterialien herzustellen, die diese Probleme beheben. Ein Ansatz hierfür ist die Verwendung von Insertionsverbindungen. Hierfür sollen Übergangsmetallverbindungen wie Titandioxid (TiO_2) mit einer graphitischen Kohlenstoffhülle hergestellt werden. Die Kohlenstoffschicht soll zum einen als Schutzschicht fungieren und zum anderen werden dadurch Perkulationspfade für Elektronen geschaffen, die die elektrische Leitfähigkeit des Materials erhöhen.

Für die Kohlenstoffschicht sollen Blockcopolymere als Kohlenstoffpräkursor dienen. Diese sollen über die RAFT-Polymerisation hergestellt werden und neben einem graphitisierbaren Block über einen Ankerblock verfügen, mit dem eine Anbindung an anorganische Partikel erfolgen kann.

Als Kohlenstoffpräkursor sollen Poly(ionische Flüssigkeiten) (PILs), basierend auf 1-Vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid, eingesetzt werden. Yuan et al. konnten zeigen, dass diese eine hohe Kohlenstoffausbeute liefern.¹⁰⁷ Ionische Flüssigkeiten gelten als „green solvent“. Sie sind umweltfreundlich, haben einen niedrigen Dampfdruck und zersetzen sich erst bei hohen Temperaturen.^{57,58,131,132}

Die Syntheseroute der kohlenstoffumhüllten-Partikel ist in Abbildung 30 veranschaulicht.

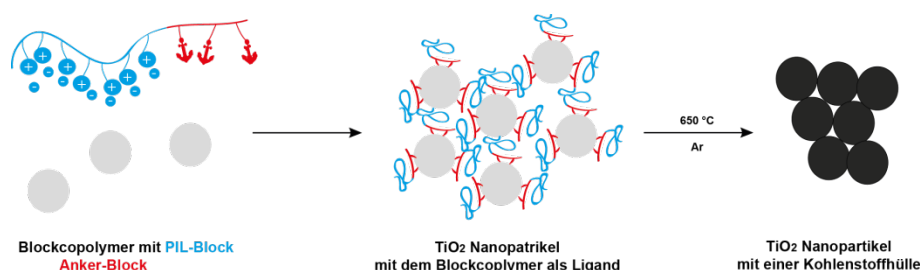


Abbildung 30: Syntheseroute für kohlenstoffbeschichtete Titandioxid-Nanopartikel.

Dabei soll im ersten Schritt die Anbindung des Blockcopolymers auf der Oberfläche der TiO_2 -Partikel erfolgen. Durch anschließende thermische Behandlung der Partikel soll eine dünne homogene Kohlenstoffschicht auf der Partikeloberfläche erzeugt werden.

Solch eine Kohlenstoffhülle kann nicht mit anderen derzeitig verwendeten Methoden erfolgen. Bei diesen werden die Kohlenstoffpräkursor ohne Ankergruppe mit den Partikeln lediglich vermischt. Dies führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Kohlenstoffschicht auf der Partikeloberfläche.

Die so hergestellten Partikel sollen als Anodenmaterial in Ionen Batterien eingebaut und elektrochemisch untersucht werden.

In einem zweiten Projekt soll die ionische Leitfähigkeit von β -Aluminiumoxid durch die Anbindung von PILs erhöht werden. Diese Partikel sollen anschließend als Festphasenelektrolyt eingesetzt werden. Erste Arbeiten hierfür lieferten Tarascon et al.¹³³. Sie konnten zeigen, dass die ionische Leitfähigkeit von anorganischen Zinksulfat-Partikeln (ZnSO_4) durch ionische Flüssigkeiten erheblich gesteigert werden kann. Ziel der Arbeit ist Blockcopolymere basierend auf 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethyl methacrylat Bromid mittels der RAFT-Polymerisation herzustellen. Für die Anbindung an β -Aluminiumoxid soll ein Ankerblock eingeführt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die ionische Leitfähigkeit durch (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide) (TFSI) als Anion erhöht werden kann.¹⁰³ Daher soll nach der Blockcopolymer-Synthese ein Anionenaustausch mit TFSI erfolgen. Nach der Anbindung an β -Aluminiumoxid, soll das System als Festphasenelektrolyt eingesetzt und die ionische Leitfähigkeit getestet werden.

Ergebnisse

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei verschiedene PIL-Systeme dargestellt werden. Diese unterscheiden sich durch ihre Eigenschaften wie zum Beispiel ihre Glastemperatur. Von beiden Systemen konnten sowohl gut definierte Blockcopolymere als auch Homopolymere mit funktionalisierten Endgruppen synthetisiert werden. In beiden Fällen konnten Ankergruppen eingeführt werden, die eine Anbindung an die Oberfläche von anorganischen Nanopartikeln möglich machen.

Im Folgenden werden die beiden Systeme und ihre Synthese beschrieben.

3.1 Synthese der Polyionischen Flüssigkeiten

Die erste der hier vorgestellten PILs sollte als Kohlenstoffpräkursor dienen. Dafür musste eine Verbindung gefunden werden, welche eine hohe Kohlenstoffausbeute nach der Pyrolyse liefert. Yuan et al. konnten zeigen, dass sich ILs pyrolysieren lassen und gute Kohlenstoffausbeuten liefern.¹⁰⁷ Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bestimmte funktionelle Gruppen eine entscheidende Rolle im Pyrolyseprozess spielen und einen großen Einfluss auf die Kohlenstoffausbeute haben. So fungieren beispielsweise Nitril-Gruppen als Vernetzer während der Pyrolyse und liefern eine erhöhte Kohlenstoffausbeute. Yuan et al. haben vier verschiedene ILs bezüglich ihrer Kohlenstoffausbeute miteinander verglichen.¹⁰⁷ Diese sind in Abbildung 31 gezeigt. Alle ILs tragen eine Vinylgruppe und können somit polymerisiert werden. Bis auf die Verbindung **1a**, die als Vergleich dienen sollte, tragen alle ILs eine Nitril-Gruppe entweder in der Seitenkette des Imidazolium-Rings oder als Gegenion.

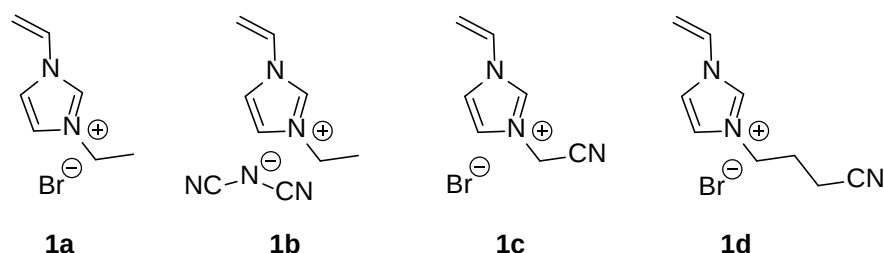


Abbildung 31: Die chemische Struktur von vier ILs. Sie variieren in ihren Seitenketten und Anionen.¹⁰⁷

Alle ILs wurden pyrolysiert, dabei lieferten die Verbindungen **1b** und **1c** die höchsten Kohlenstoffausbeuten mit 28,6 % und 29,0 %. Wie erwartet, lieferte die Verbindung **1a** die niedrigste Kohlenstoffausbeute. Da Verbindung **1c** die höchste Kohlenstoffausbeute lieferte, wurde diese für die Synthese von PILs verwendet. Weiterhin ist es wichtig, für die Polymerisation auf die Wahl des Gegenions zu achten. Einfache Ionen, wie Bromidanionen, können leichter innerhalb einer radikalischen Polymerisation umgesetzt werden als komplexere Verbindungen wie Dizyanamid.¹⁰⁷ Solche Anionen können nach der Polymerisation über einen Anionenaustausch eingeführt werden. Dies wird im späteren Verlauf der Arbeit diskutiert. Doch zunächst wird die Synthese des Blockcopolymers, ausgehend von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid, beschrieben.

3.2 Synthese von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid

Die Synthese von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid (VCI) erfolgte über eine einstufige Quaternisierungs-Reaktion. Dabei wurde 1-Vinylimidazol mit Bromacetonitril bei Raumtemperatur in Diethylether umgesetzt. Während die beiden Ausgangsverbindungen flüssig und löslich in Ether waren, konnte das Produkt in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden. Diese wurden nach Beendigung der Reaktion abgesaugt und gewaschen.

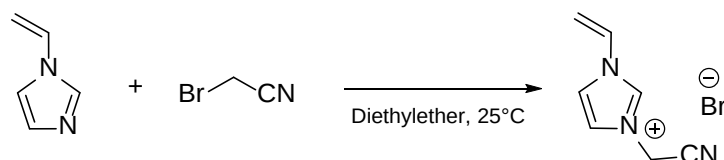


Abbildung 32: Synthese von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid.

Bei dieser ionischen Verbindung ist der Imidazolium-Ring direkt an der Vinylgruppe angebunden und verfügt über eine kurze Seitenkette. Die eng verknüpften Gruppen verleihen der Verbindung wenig Mobilität. Da die Verbindung weder über einen Spacer noch über eine lange Seitenkette verfügt, ergibt sich ein relativ hoher Schmelzpunkt für diese ionische Verbindung von 145 °C. Die Kristalle wurden durch Waschen mit Diethylether von Verunreinigungen befreit und im Anschluss getrocknet. Um die Reinheit der Verbindung zu überprüfen, wurde ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 33 zu sehen.

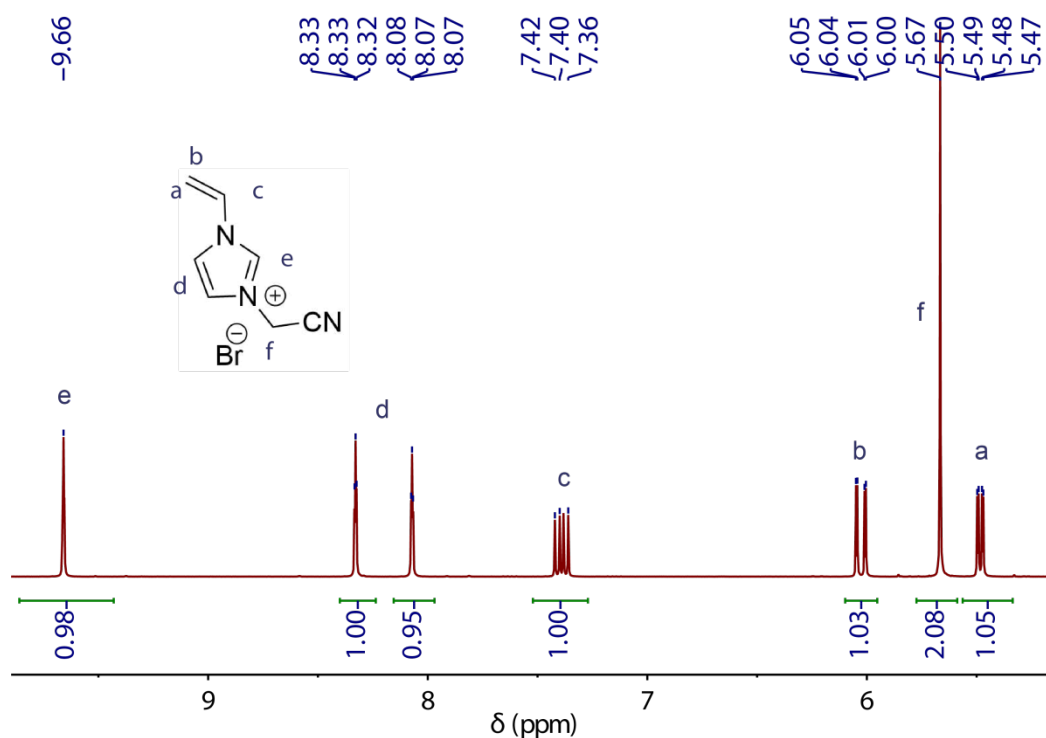


Abbildung 33: ^1H -NMR Spektrum von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid.

Im Spektrum sind sowohl die Signale der Vinylgruppe bei 5,49 ppm und 6,00 ppm als auch die charakteristische Bande des C-2 Protons des Imidazolium-Rings bei 9,66 ppm zu sehen. Aufgrund der beiden benachbarten Stickstoffatome, von denen durch den -I Effekt ein starker Elektronenzug ausgeht, ist das Signal des C-2 Protons stark Tieffeldverschoben.

3.3 Wege zu Poly(ionischen Flüssigkeiten) über die RAFT-Polymerisation

Auf dem Gebiet der kontrollierten radikalischen Polymerisation, wie der RAFT-Polymerisation, von ILs gibt es nur wenige Publikationen. Die in der Literatur beschriebenen PILs haben hohe Polydispersitäten. Es musste ein neues RAFT-System entwickelt werden um Polymere sowie Blockcopolymere mit einheitlichen Molekulargewichten und engen Dispersitäten zu erhalten. Dazu mussten zunächst Testpolymerisationen durchgeführt werden. Für die Polymerisationen wurden verschiedene Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF), DMSO und Methanol getestet. Weiterhin musste ein geeignetes Kettentransferreagenz gefunden werden. Hier wurden zwei verschiedene getestet, 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methylpropionsäure (Trithiocarbonat-CTA) und 2-(Ethoxythiocarbonylthio) propanoat.

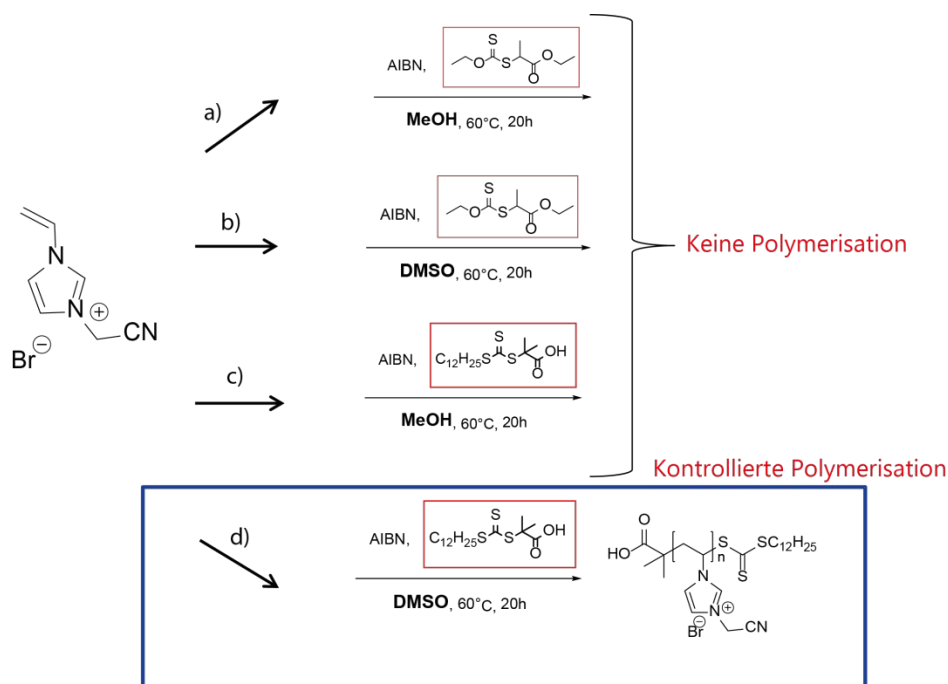


Abbildung 34: Beispiele für Testpolymerisationen von VCI. Es wurden zwei verschiedene CTA's, 2-(Ethoxythiocarbonylthio)propanoat (a, b) und 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methyl propionsäure (c, d), getestet. Die Polymerisationen wurden in Methanol (a und c) und DMSO (b und d) durchgeführt.

Weder in Methanol noch in DMF konnten Polymere erhalten werden. Auch 2-(Ethoxythiocarbonylthio) propanoat eignete sich nicht als CTA. Allein in DMSO mit 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methyl-propionsäure als CTA, konnte die VCI erfolgreich polymerisiert werden.

Damit wurde ein geeignetes Basissystem für die RAFT-Polymerisation von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid gefunden. Hierfür musste ein ungewöhnlich hohes Verhältnis von Initiator zu CTA von 1:2 eingesetzt werden. Diese große Menge an Initiator war notwendig, da sonst keine Polymerisation oder eine Polymerisation mit einem nur geringen Umsatz erfolgte. Wie allerdings im Folgenden gezeigt wird, verläuft die Polymerisation kontrolliert und es werden Polymere mit engverteilten Dispersitäten erhalten. Auch in anderen Publikationen wird ein ähnliches Verhältnis von Initiator zu CTA beschrieben. Wenn man berücksichtigt, dass bei Zerfall des Initiators zwei Radikale entstehen, wird für die Polymerisation von IL genauso viel CTA wie Initiator benötigt. Aufgrund der geringen Anzahl an Publikationen, die sich mit der RAFT-Polymerisation von ILs beschäftigen, ist es unklar warum ein so hoher Anteil an Initiator benötigt wird. Vermutlich führen die Radikalinitiatoren nicht zum Start der Polymerisation. Eventuell werden die Radikale des Initiators gut durch das Lösungsmittel stabilisiert und sie rekombinieren statt an der Polymerisation teilzunehmen. Daher ist ein vermeintlicher Überschuss an Radikalen nötig, um die Polymerisation in Gang zu setzten. Die Polymerisation von VCI ist in Abbildung 35 dargestellt.

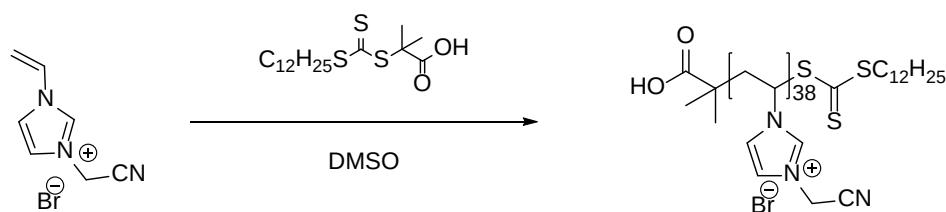


Abbildung 35: Polymerisation von VCI mit 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methyl propionsäure als Kettentransferreagenz. Die Polymerisation wurde in DMSO durchgeführt.

Für die RAFT-Polymerisation wurden zunächst die VCI und der CTA in DMSO gelöst. Als Initiator wurde Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) verwendet. AIBN wird häufig als Initiator für radikalische Polymerisationen eingesetzt. Die Halbwertszeit von AIBN beträgt 10 h bei 65 °C.¹³⁴ Dabei wurde die Temperatur für die Polymerisation so gewählt, dass der Initiator nicht zu schnell zerfällt. Vor der Polymerisation wurde die Mischung entgast, um den

vorhandenen Sauerstoff zu entfernen. Sauerstoff ist ein Diradikal, als solches würde es an der radikalischen Polymerisation teilnehmen und diese abbrechen. Bei der RAFT-Polymerisation wird die Entfernung des Sauerstoffs über einen „freeze-pump-thaw“-Zyklus erreicht. Dieser Zyklus wurde drei Mal wiederholt. Somit konnte sichergestellt werden, dass die Lösung vollständig entgast wurde. Im Anschluss wurde unter Vakuum polymerisiert.

Die Polymerisation von VCI wurde bei verschiedenen Temperaturen von 60-75 °C durchgeführt. Bei Temperaturen zwischen 70-75 °C konnten gute Umsätze erzielt werden, allerdings waren die Dispersitäten viel höher als bei Polymerisationen unterhalb von 70 °C. Daher erfolgte die Polymerisation bei 60 °C für 20 h. Zur Aufreinigung und um das Monomer vollständig zu entfernen, wurde das Reaktionsgemisch 5-6 mal in Aceton gefällt. Im Anschluss wurde das Polymer getrocknet und analysiert. Das ^1H -NMR Spektrum des Produktes ist in Abbildung 36 zu sehen.

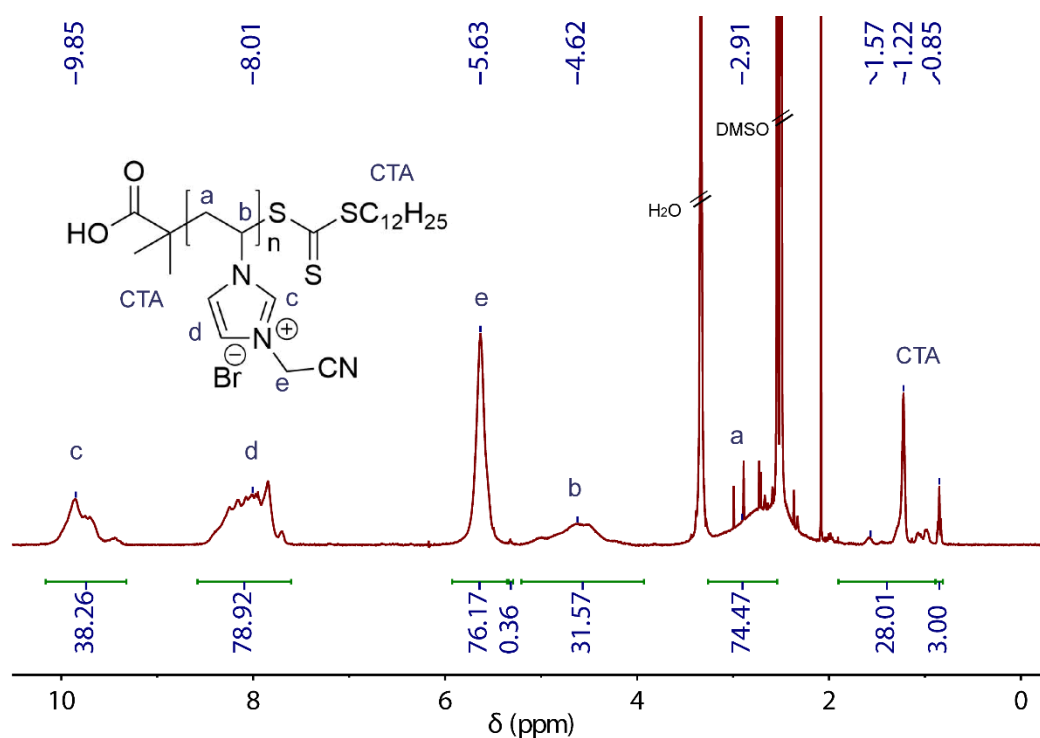


Abbildung 36: ^1H -NMR Spektrum von P(VCI)1. Das Spektrum wurde in d_6 -DMSO gemessen.

Neben den Signalen der P(VCI)1, sind im Spektrum Lösungsmittelsignale zu sehen. Diese wurden entsprechend markiert. Das Signal bei 2,50 ppm stammte vom Lösungsmittel

DMSO-d₆. Auch das Wassersignal bei 3,33 ppm stammte vermutlich vom Lösungsmittel, welches nicht ganz trocken war.

Die restlichen Signale stammen von P(VCI). Dabei sind die Signale der Protonen im Imidazolium-Ring am weitesten Richtung Tieffeld verschoben (H_c, 9,85 ppm und H_d, 8,01 ppm). Die Signale des CTAs sind im Hochfeld zwischen 1,57 ppm und 0,85 ppm zu sehen. Anhand des ¹H-NMR Spektrums können erste Aussagen über die Kettenlänge des Polymers und damit über das Molekulargewicht gemacht werden. Dazu werden zwei isolierte Signale im Spektrum aus der Wiederholungseinheit und der Endgruppe benötigt. Im vorliegenden Spektrum eignet sich hierfür das Signal bei 0,85 ppm der endständigen Methylgruppe des CTAs. Aus der Wiederholungseinheit wurde das Signal bei 9,85 ppm gewählt, welches das C-2 Proton aus dem Imidazolium-Ring darstellt. Mit der Formel 4 kann anschließend über die Integrale der ausgewählten Signale das Molekulargewicht bestimmt werden. Damit ergibt sich für das Polymer aus Abbildung 36 eine Kettenlänge von 38 Wiederholungseinheiten.

$$M_n = \frac{3 I_{9,85}}{I_{0,85}} M_{PIL} + M_{CTA} = \frac{3 I_{9,85}}{I_{0,85}} * 214,06 \frac{g}{mol} + 364,63 \frac{g}{mol} \quad (4)$$

Eine wichtige Eigenschaft von Polymeren ist ihre Dispersität. Diese kann mit Hilfe einer Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ermittelt werden. Alle Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden an der gleichen GPC durchgeführt, in der Hexafluoroisopropanol (HFIP) als Laufmittel diente. Die erhaltene Elutionskurve ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Dispersität der Messung betrug 1,14 und ist damit sehr eng verteilt.

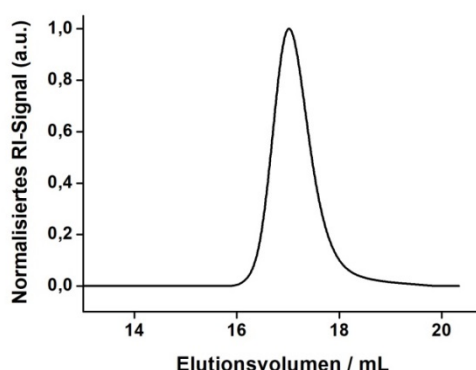


Abbildung 37: GPC-Kurve für das Homopolymer P(VCI)₁. Die Messung erfolgte in HFIP.

Die GPC ist keine Absolutmethode für die Bestimmung des Molekulargewichts. Die Probe wird mit dem Laufmittel auf die Säule gegeben und der Größe entsprechend aufgetrennt. Die Elutionsvolumina werden ermittelt und in einer Elutionskurve dargestellt. Hierfür ist eine Kalibrierung nötig, die mit Hilfe von Standardsubstanzen durchgeführt wird. In der vorliegenden Arbeit wurden für die GPC Messungen Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Als interner Standard diene Toluol. Der verwendete Standard ist nur für Moleküle mit der gleichen oder ähnlichen Struktur geeignet. Je ähnlicher die Strukturen sind, desto geringer ist die Abweichung zu dem Standard. Für die P(VCI)₁ ergaben sich folgende Daten aus dem ¹H-NMR Spektrum und der GPC:

Tabelle 1: Daten aus dem ¹H-NMR Spektrum und der HFIP-GPC für P(VCI)₁.

M _n (NMR)/g mol ⁻¹	M _n (GPC)/g mol ⁻¹	Đ
8 500	18 300	1,14

Die Molekulargewichte die über die beiden Analysemethoden ermittelt wurden unterscheiden sich, da beide Methoden fehlerbehaftet sind.

In die GPC wird kein tatsächliches Molekulargewicht gemessen, sondern das hydrodynamische Volumen des Polymers. Dieses ist vom Laufmittel abhängig. Auch die Strukturen des verwendeten Standards, PMMA, und von P(VCI) stimmen nicht überein, wodurch es zu Abweichungen kommt. Weiterhin sind PILs als Polyelektrolyte zu betrachten. Im Gegensatz zu PMMA liegen diese nicht in der *Random Coil* Konformation vor, sondern als Stäbchen mit einem höheren hydrodynamischen Radius.¹³⁵ Daher eignet sich PMMA nicht als Standard für die Analyse von P(VCI). Aus diesem Grund sind die in der Tabelle angegebenen Daten als Richtwerte zu betrachten und insbesondere geeignet, um Polymere und Blockcopolymer untereinander zu vergleichen.

Die ¹H-NMR Daten hingegen sind genauer. Für die Ermittlung des Molekulargewichts im Spektrum sind die Signale der Endgruppe des Polymers wichtig. Die meisten Polymere die über die RFAT-Polymerisation synthetisiert werden, tragen eine Endgruppe. Dass dies so sein muss wird im nächsten Kapitel gezeigt, da ausgehend von diesen Polymeren, Blockcopolymere hergestellt werden können. Daher müssen die meisten Ketten eine CTA-Endgruppe tragen. Nichtsdestotrotz sind die Intensitäten der Endgruppe im ¹H-NMR Spektrum sehr gering, so dass auch diese Methode einen gewissen Fehler aufweist.

3.3.1 Variation des Molekulargewichts der Poly(ionischen Flüssigkeit), Poly(vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid)

Die oben beschriebene P(VCI)₁ hatte laut ¹H-NMR eine Kettenlänge von 38 Monomereinheiten. In vielen Publikationen wurde die kontrollierte Polymerisation von ILs als problematisch beschreiben.¹⁰² Die vorliegende Arbeit hat daher die Polymerisation weitergehend untersucht, sodass Polymere mit unterschiedlichen Kettenlängen hergestellt werden konnten. Aus diesen konnten Blockcopolymere mit variablen Blocklängen und einstellbarer Polarität synthetisiert werden. Diese Variationen der Blocklänge wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Um bei der RAFT Polymerisation Einfluss auf das Molekulargewicht des Polymers zu nehmen, muss das Verhältnis zwischen Monomer und CTA verändert werden. Wird mehr Monomer eingesetzt, so kann auch mehr Monomer in die Polymerkette eingebaut werden. Bei gleichbleibender CTA-Konzentration wurde für einen längeren Block mehr Monomer hinzugegeben, für einen kürzeren Block wurde die Monomerkonzentration erniedrigt. Somit konnten kurze Blöcke von 22 Wiederholungseinheiten und längere Polymerketten mit 72 Einheiten erhalten werden.

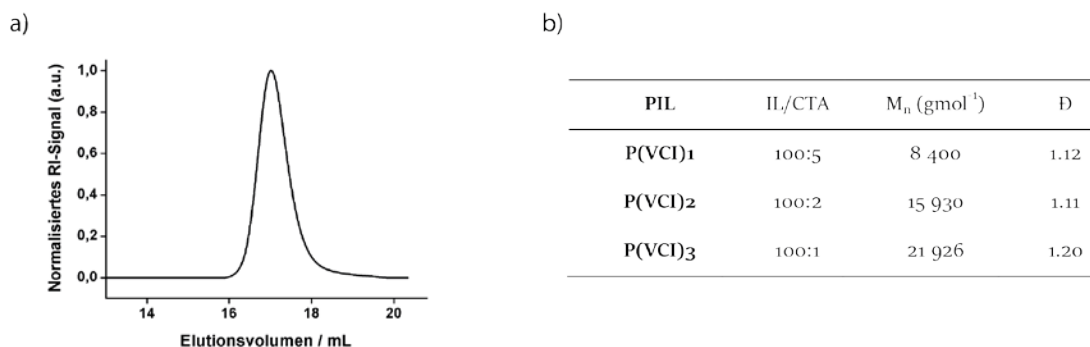


Abbildung 38: a) Elugramm der HFIP-GPC von P(VCI)₃. b) Tabelle mit den Molekulargewichten und Dispersitäten der gemessenen Polymere.

Die hier angegebenen Kettenlängen wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie ermittelt. Die ¹H-NMR Spektren der Polymere P(VCI)₂ und P(VCI)₃ unterscheiden sich bezüglich ihrer Signalverschiebung nicht vom Spektrum des Polymers P(VCI)₁. Von allen Polymeren wurden die Dispersitäten und Molekulargewichte über die HFIP-GPC ermittelt, diese sind in Abbildung 38b zusammengefasst. Es fällt auf, dass es zu einer geringen Erhöhung der Dispersität kommt, wenn die Kettenlänge expandiert. Bei der Polymerisation von längeren

Polymerketten musste die Temperatur von 60 °C auf 70 °C erhöht werden. Bei Temperaturen unterhalb von 70 °C fand entweder gar keine Polymerisation statt oder der Umsatz war sehr niedrig. Aufgrund der erhöhten Temperatur und der höheren Konzentration an Reaktanden, kann es zu vermehrten Nebenreaktionen während der Polymerisation kommen. Auch die Wahrscheinlichkeit für Abbruchreaktionen steigt bei höheren Temperaturen an, dies führt zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung.

Die PILs wurden weiterhin mittels Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) untersucht. Das Spektrum ist in Abbildung 39 zu sehen.

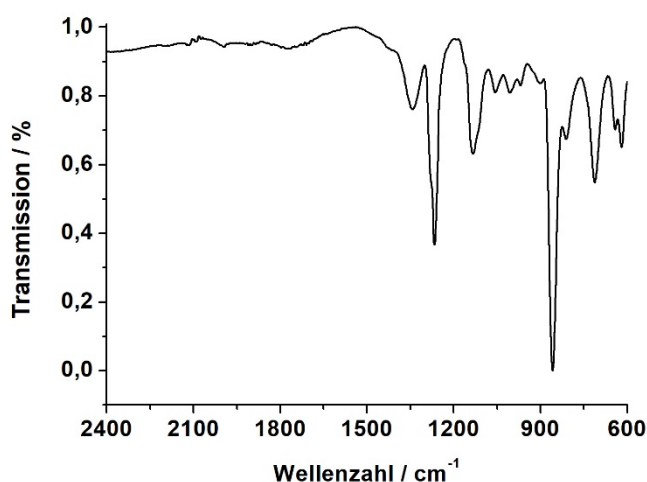


Abbildung 39: IR-Spektrum von P(VCI)₁.

Darin sind die typischen Kohlenwasserstoff Schwingungen, wie die C-Valenzschwingungen bei 2973 cm⁻¹ und die CH₂-Deformationsschwingung bei 1452 cm⁻¹, zu sehen. Weiterhin ist bei 2255 cm⁻¹ eine schwache Bande sichtbar. Diese ist der Nitrilgruppe an der Seitenkette des Imidazolium-Rings zuzuordnen. Auch eine Bande des aromatischen Imidazolium-Rings ist im Spektrum bei 1553 cm⁻¹ sichtbar. Die Infrarotspektroskopie ist eine sehr hilfreiche Methode um funktionelle Gruppen in einer Struktur zu untersuchen. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, bewährt sich diese Methode sehr bei der Blockcopolymer-Synthese und bei allen später folgenden chemischen Modifizierungen des Blockcopolymers.

3.4 Blockcopolymer-Synthese mit einem Reaktivester-Block

Für die Anbindung von P(VCI) an die Oberfläche von anorganischen Partikeln wird Dopamin als Ankerblock benötigt. Dopamin kann nicht durch eine radikalische Polymerisation eingeführt werden. Deswegen wird ein Vorläufer Block benötigt, der durch spätere chemische Modifikation in den gewünschten Ankerblock überführt wird. Hierfür kann die Reaktivester-Chemie genutzt werden. Reaktivester eignen sich sehr gut für solche Zwecke.^{136–138} Innerhalb einer RAFT Polymerisation können sie zu einem Blockcopolymer umgesetzt werden. Später kann durch eine polymeranaloge Umsetzung eine neue funktionelle Gruppe eingeführt werden.

Die Wahl des Reaktivesters muss an den ersten Block angepasst sein, in diesem Fall P(VCI). Die Polymerisation von P(VCI) erfolgte in DMSO, daher wurde ein Aktivester benötigt der in polaren Lösungsmitteln wie DMSO ebenfalls löslich ist. NAS-basierte Polymere sind ausschließlich in DMSO und DMF löslich.¹³⁹ Ein großer Vorteil von NAS-Estern ist, dass diese verglichen mit anderen Reaktivestern (wie zum Beispiel Pentafluorphenyl-Ester) relativ Hydrolyse-beständig sind.¹⁴⁰ Das ist wichtig, da die Polymerisationen in DMSO erfolgen. DMSO ist hygroskopisch und enthält somit meist einen gewissen Wasseranteil.

Im Folgenden wird zunächst die Synthese des Reaktivesters beschrieben und anschließend die Blockcopolymer-Synthese.

3.4.1 Synthese des Aktivesters N-Acryloxysuccinimid

Der NAS-Ester wird über eine zweistufige Synthese hergestellt.¹⁴¹ Die Reaktion verläuft in einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Dabei kommt es zu einem nukleophilen Angriff der Hydroxylgruppe des Succinimids an der Carbonylgruppe der Acrylsäure. Es entsteht Salzsäure, welche von der Hilfsbase Triethylamin abgefangen wird. Die Reaktion ist in Abbildung 40 dargestellt.

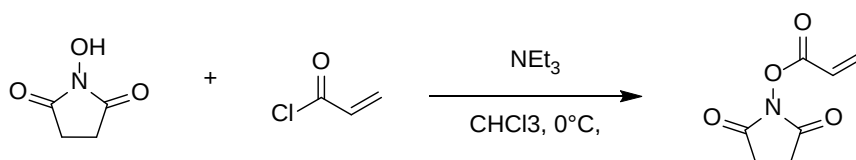


Abbildung 40: Synthese vom NAS-Ester, ausgehend von Succinimid und Acrylsäure.

Nach der Aufreinigung konnte das Produkt in Form von farblosen Kristallen gewonnen werden. Die Reinheit des Produktes wurde über NMR-Spektroskopie überprüft. Das ^1H -NMR Spektrum des NAS-Esters ist in Abbildung 41 dargestellt.

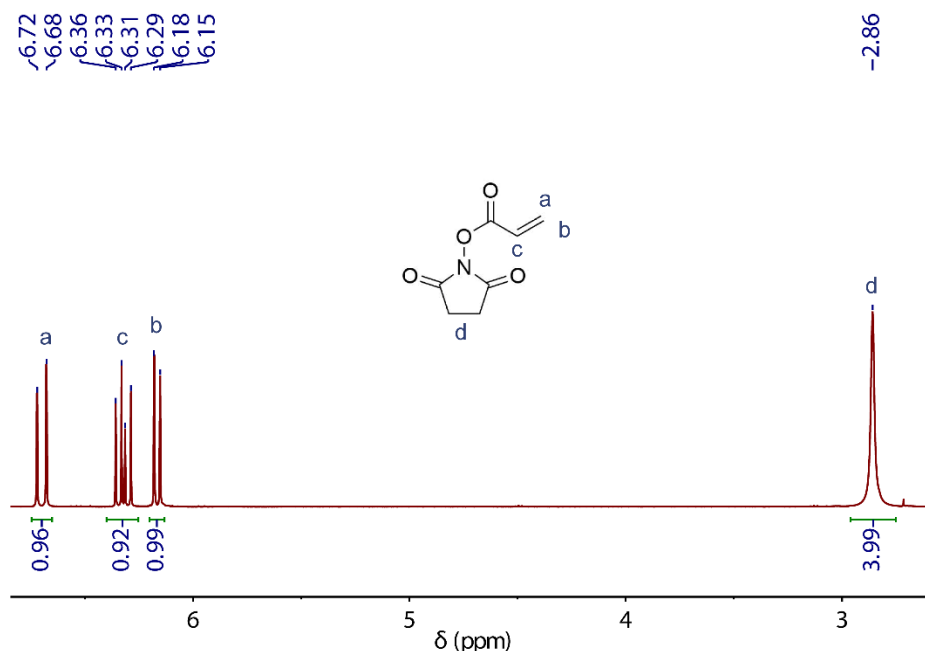


Abbildung 41: ^1H -NMR Spektrum des NAS-Esters. Die Messung erfolgte in CDCl_3 .

Alle auftretenden Signale des Spektrums konnten dem NAS-Ester zugeordnet werden und stimmen mit der Literatur überein.¹⁴¹ Das Spektrum zeigt neben den Protonen der Acrylgruppe im Tieffeld, ein weiteres Signal bei 2,86 ppm. Dieses Signal wird von den vier Protonen am Succinimid hervorgerufen und dient bei der nachfolgenden Blockcopolymer Synthese als Referenzsignal.

3.4.2 Einführung und Variation des Reaktivester-Blocks

Auch für den Reaktivester-Block konnten unterschiedlich lange Blöcke synthetisiert werden. Dabei wurde jedoch darauf geachtet, die Blocklänge möglichst kurz zu halten, da dieser lediglich als Anker fungieren sollte. Das zu graphitisierende Polymer sollte einen möglichst hohen Anteil an P(VCI) beinhalten. auch hier musste zunächst untersucht werden, wie viele Ankergruppen pro Polymer nötig sind, um eine stabile Bindung an der Partikeloberfläche zu erhalten. Basierend auf den Arbeiten von S. Meuer und M. Zorn wurden Ankerblöcke mit Kettenlängen von 15-20 Reaktivestereinheiten synthetisiert.

S. Meuer und M. Zorn konnten zeigen, dass mit diesem Anker-Blocklängen eine hohe und stabile Funktionalisierung von anorganischen Partikeln erzielt werden kann.¹⁴²

Für die Synthese diente der P(VCI) Block als Makro-CTA. Die Polymerisation erfolgte in DMSO. Alle Reaktivester weisen eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit auf, dementsprechend wurden die Reaktionsbedingungen bei der Blockcopolymer-Synthese angepasst. Es wurde unter milderen Bedingungen gearbeitet als bei der P(VCI)-Synthese. Um schonendere Bedingungen zu schaffen, wurde ein Initiator gewählt, bei dem keine hohen Temperaturen für den Zerfall benötigt werden. Als Radikalinitiator wurde 2,2'-Azobis [4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril] (AMDVN) eingesetzt, welches bereits bei 30 °C zerfällt. Auch bei so niedrigen Temperaturen kann AMDVN eine RAFT-Polymerisationen mit einem hohen Umsatz und einem kontrolliertem Kettenwachstum initiieren.^{143,144} Da der verwendete Initiator schon bei sehr niedrigen Temperaturen zerfällt, wurde die Mischung nur zweimal entgast. Es sollte verhindert werden, dass die Polymerisation zu früh gestartet wird. Auch dies würde zu einer Verbreiterung des Molekulargewichtes führen, da nicht alle Ketten gleichzeitig gestartet werden. Die Polymerisation wurde für 24 h bei 30 °C durchgeführt. Die Synthese des Blockcopolymers ist in Abbildung 42 dargestellt.

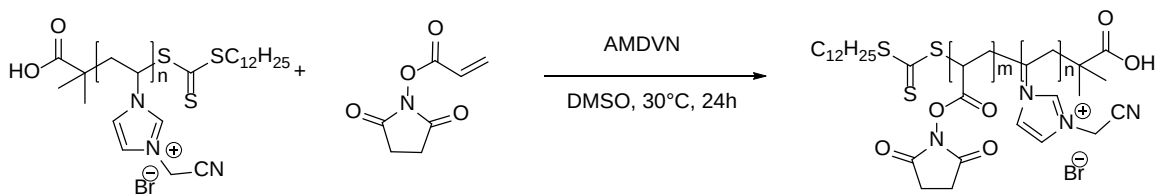


Abbildung 42: Reaktionsgleichung für die Synthese des Blockcopolymers P(VCI-*b*-NAS).

Nachdem die Polymerisation beendet war, wurde das Reaktionsgemisch in Aceton gefällt. Auch bei dem Blockcopolymer musste dieser Schritt fünfmal wiederholt werden, um das Polymer vollständig von Verunreinigungen zu entfernen. Die Reinheit des Blockcopolymers wurde an Hand des ¹H-NMR Spektrum überprüft und ist in Abbildung 43 zu sehen.

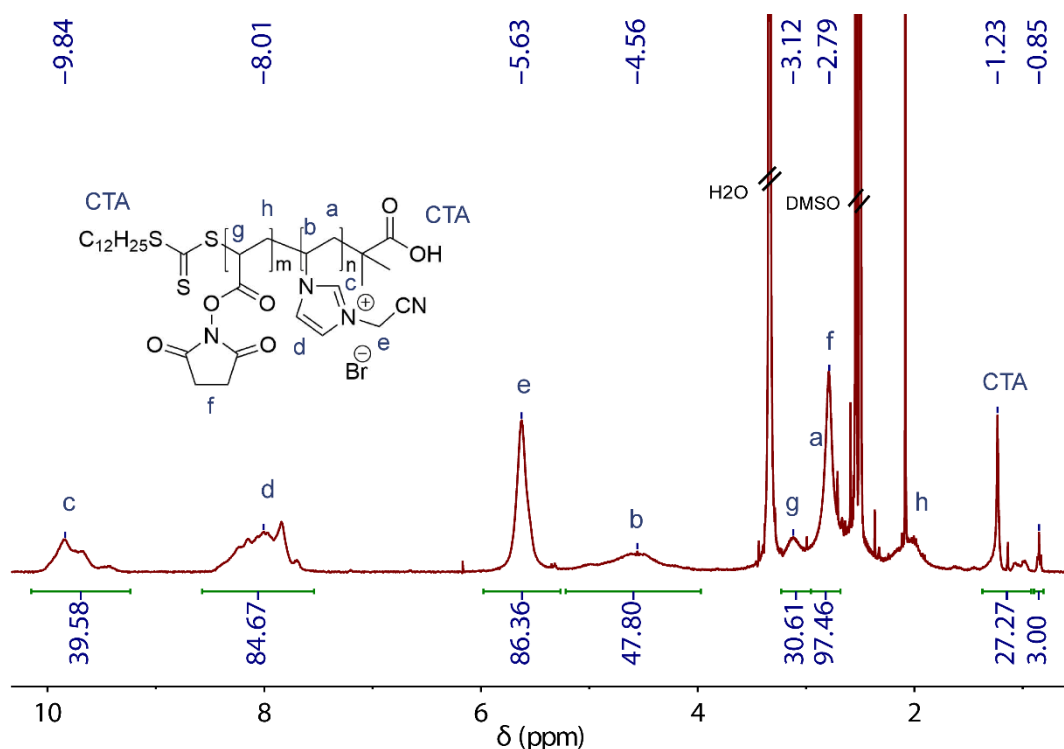


Abbildung 43: ^1H -NMR Spektrum des Blockcopolymers $\text{P(VCI-}b\text{-NAS)}_2$. Das Spektrum wurde in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ gemessen.

Das Spektrum des Blockcopolymers unterscheidet sich nur geringfügig vom Spektrum des Homopolymers. Bei 2,79 ppm ist ein neues Signal erkennbar, welches der N-Succinimid-Gruppe des Reaktivesters zugeordnet werden konnte. Dieses Signal ist mit dem des Lösungsmittels $\text{d}_6\text{-DMSO}$ bei 2,55 ppm überlagert. Da das Lösungsmittelsignal sehr breit ist, kann die Kettenlänge des zweiten Blocks nicht anhand des ^1H -NMR Spektrums bestimmt werden. Weiterhin sind auch Signale des Polymerrückgrats des zweiten Blocks zu sehen. Diese liegen bei 3,12 ppm und 2,00 ppm. Auch diese Signale sind mit anderen Signalen des Polymers überlagert und können zur Bestimmung der Kettenlänge nicht herangezogen werden. Jedoch war nach Beendigung der Polymerisation im ^1H -NMR Spektrum nur wenig verbliebenes Reaktivestermonomer zu sehen, weshalb ein vollständiger Umsatz angenommen wurde. Bei dem ersten Blockcopolymer, das hergestellt wurde, wurde zunächst ein längerer Ankerblock mit einer Blocklänge von 20 Wiederholungseinheiten pro P(VCI) -Block synthetisiert. Die Synthese von kürzeren Blöcken ist schwieriger, da diese eine längere Reaktionszeit benötigen. Hierbei war eine Reaktionszeit von 48 h nötig. Dies liegt vermutlich an der niedrigeren Konzentration an Monomer im Reaktionsgemisch. Dennoch konnten auch kürzere Blöcke mit einer Kettenlänge von 15 Wiederholungseinheiten synthetisiert werden.

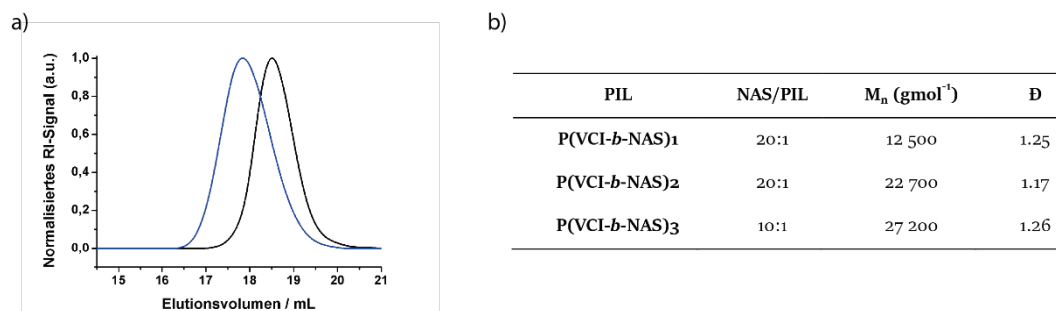


Abbildung 44: Elugramme der HFIP-GPC von a) P(VCI)₁ (schwarz) vs. P(VCI-*b*-NAS)₁ (blau). b) Tabelle mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Dispersitäten von P(VCI-*b*-NAS).

Alle Blockcopolymere wurden mit Hilfe der HFIP-GPC untersucht. In Abbildung 44 sind die Daten aus den Messungen zusammengefasst. Beispielhaft ist die GPC-Kurven von P(VCI)₁ und P(VCI-*b*-NAS)₁ gezeigt. Die Elutionskurven zeigen eine monomodale Verteilung, dabei ist die Elutionskurve des Blockcopolymers in Richtung kleinerer Elutionsvolumina verschoben. Dies geht einher mit dem vergrößerten Molekulargewicht, welches ein größeres hydrodynamisches Volumen zur Folge hat. Die Molekulargewichte sind auch nach der Blockcopolymer-Synthese engverteilt. Es konnten Dispersitäten von 1,17 erzielt werden.

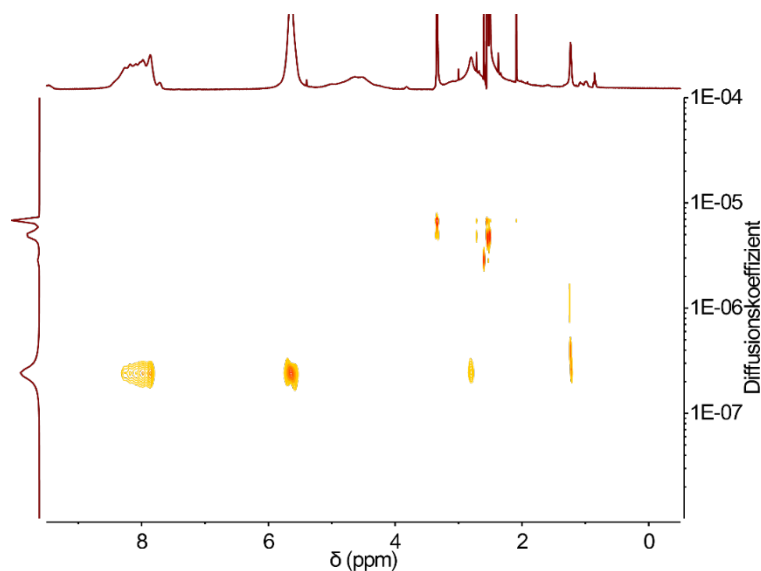


Abbildung 45: DOSY Spektrum des Blockcopolymers (P(VCI-*b*-NAS)₁). Im Spektrum ist nur eine polymere Spezies zu sehen. Weiterhin sind DMSO und Spuren von Wasser zu sehen. Das Spektrum wurde in d₆-DMSO gemessen.

Weiterhin wurde ein „*Diffusion Ordered NMR Spectroscopy*“ (DOSY)-Spektrum, aufgenommen. Hierbei haben unterschiedlich große Verbindungen unterschiedliche Diffusionskoeffizienten. Das DOSY Spektrum des Blockcopolymers ist in Abbildung 45 dargestellt. Im Spektrum ist nur eine polymere Spezies mit den dazugehörigen Signalen zu sehen. Dies schließt eine Mischung mit Homopolymeren aus und zeigt, dass das gewünschte Blockcopolymer gewonnen werden konnte. Weiterhin sind im Spektrum DMSO und Spuren von Wasser zu sehen. Da in d_6 -DMSO gemessen wurde, konnte dies nicht vermieden werden.

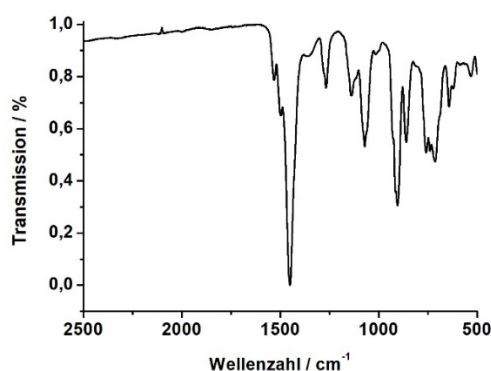


Abbildung 46: IR Spektrum des Blockcopolymers P(VCI-*b*-NAS).

Eine bewährte Methode um die Anbindung des zweiten Reaktivester-Blockes nachzuweisen ist die IR Spektroskopie. Im Spektrum des Blockcopolymers in Abbildung 46 ist eine ausgeprägte Bande bei 1732 cm^{-1} zu sehen. Dabei handelt es sich um die Carbonylgruppe des Reaktivester-Blocks. Das Erscheinen dieser Bande bestätigt die erfolgreiche Synthese des Blockcopolymers.

3.5 Polymeranaloge Umsetzung mit Dopamin

Die synthetisierten Blockcopolymere sollten als Coating für die Oberfläche von Übergangsmetalloxiden fungieren. Es gibt verschiedene Ansätze um eine solche Oberflächenfunktionalisierung zu erhalten. In einigen Publikationen werden das Polymer und die Partikel lediglich miteinander vermischt. Es gibt keine Anbindung durch eine Ankergruppe. Hier erfolgt das Coating über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen IL und der oxidischen Oberfläche des Partikels. Solche Coatings sind nicht sehr stabil. Weiterhin kann die Schichtdicke und Homogenität der Filme nicht kontrolliert werden. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit ein anderer Ansatz gewählt.

Die Anbindung des Blockcopolymers sollte über Ankergruppen erfolgen. In der Literatur wird beschrieben, dass Catecholgruppen sehr effektiv an oxidische Oberflächen anbinden können.¹⁴⁵ Besonders Dopamin, welches zwei Catecholgruppen trägt, wurde dabei häufig diskutiert. Jedoch kann Dopamin aufgrund der Hydroxygruppen nicht innerhalb einer radikalische Polymerisation umgesetzt werden. Die Hydroxylgruppen würden als Inhibitor fungieren. Daher wurde die Reaktivesterchemie verwendet und die Ankergruppe über eine postpolymere Modifikation eingeführt. Dieser Prozess wird im Folgenden beschrieben.

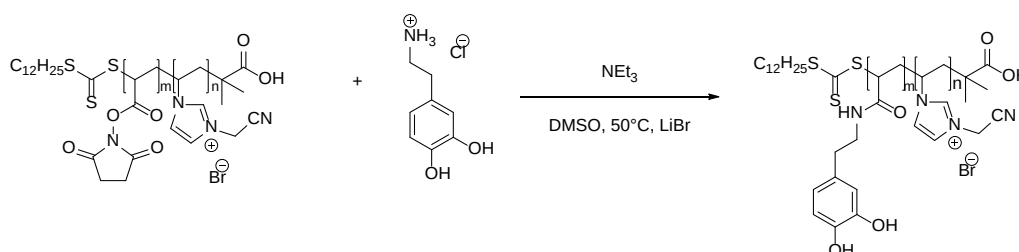


Abbildung 47: Polymeranaloge Umsetzung des Blockcopolymers mit Dopamin.

In Abbildung 47 ist die polymeranaloge Umsetzung des Blockcopolymers P(VCI-*b*-NAS) mit Dopamin gezeigt. Die Umsetzung erfolgt über die Aminolyse des Reaktivesters. Um eine vollständige Umsetzung zu erhalten, wurde ein großer Überschuss an Dopamin eingesetzt. Für die Reaktion wurde das Hydrochlorid-Salz des Dopamins verwendet. Da das Salz in einem großen Überschuss hinzugegeben wurde, lag in der Reaktionsmischung eine hohe Konzentration an Chloridionen vor. Dies könnte zu einem Anionenaustausch an dem P(VCI)-Block führen. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, kann ein Anionenaustausch Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers haben. Um dies zu verhindern wurde Lithiumbromid (LiBr) im gleichen Überschuss wie Dopamin hinzugegeben. Dadurch wurde ein Überschuss an Bromidionen erzeugt, der den Anionenaustausch unterdrückt.

Vor dem Start der Reaktion, wurde das Gemisch mit Argon gewaschen. Dies ist nötig um die Reaktionsmischung von Sauerstoff zu befreien. Dopamin kann in Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert werden. Die Reaktion erfolgte über Nacht bei 50 °C. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Polymer durch mehrmaliges Fällern in Aceton aufgereinigt. Das modifizierte Polymer konnte in Form eines gelb-braunen Feststoffs gewonnen werden. Von diesem wurde ein ¹H-NMR Spektrum gemessen, dieses ist in Abbildung 48 zu sehen.

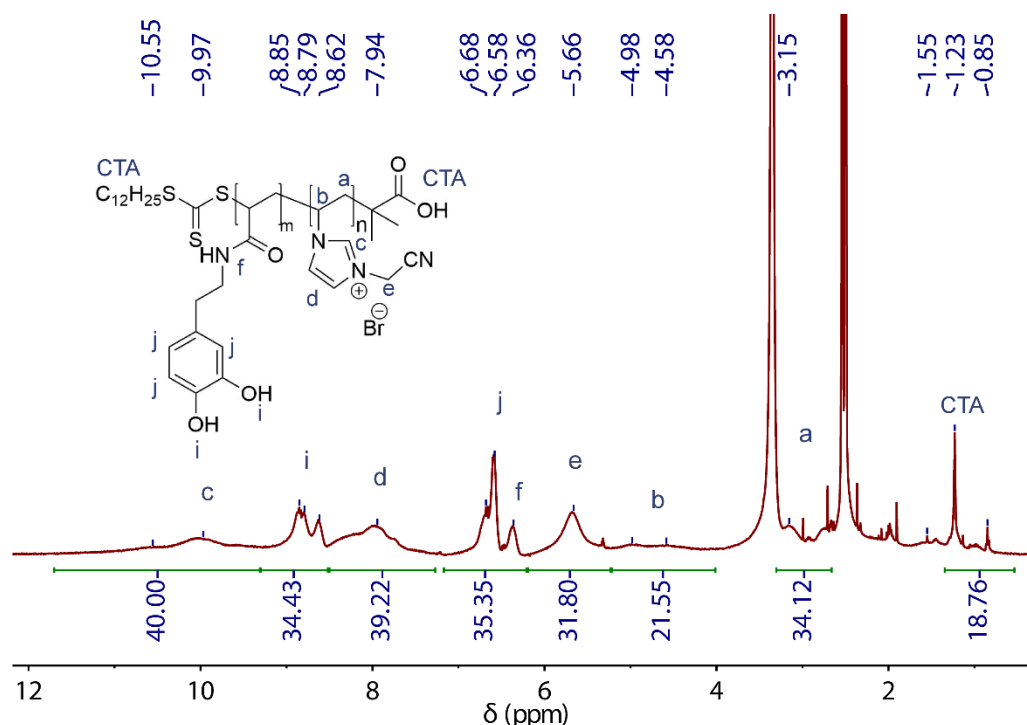


Abbildung 48: ^1H -NMR Spektrum von P(VCI-*b*-DAAM) nach Umsetzung mit Dopamin.

Durch die Aminolyse mit Dopamin sind deutlich mehr Signale im Protonen-Spektrum zu sehen. Nach wie vor sind die Signale des ersten Blocks, des P(VCI)-Blocks und des Polymerrückgrats bei 3,12 ppm und 2,06 ppm des zweiten Blocks sichtbar. Das Signal des Reaktivester-Blocks bei 2,79 ppm ist im Spektrum nicht mehr erkennbar. Die Signale des aromatischen Rings von Dopamins hingegen sind deutlich im Tieffeld bei 6,53 ppm und 6,36 ppm zu sehen. Sie bestätigen die erfolgreiche Modifizierung des Blockcopolymers. Die Signale im Spektrum zeigen keine scharfen Übergänge, stattdessen gehen sie nahtlos ineinander über. Weiterhin hat die Intensität des CTA-Signals bei 0,85 ppm deutlich abgenommen. Es ist anzunehmen, dass die Polymerendgruppe während der Modifizierung abgebaut wurde. Dies kann zum Beispiel durch die Aminolyse der Trithiocarbonylgruppe mit Dopamin erfolgen. Diese Reaktion ist in Abbildung 49 dargestellt.

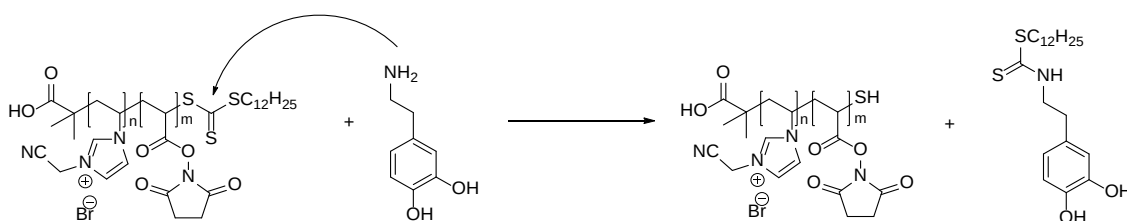


Abbildung 49: Die Aminolyse der Endgruppe des Blockcopolymers P(VCI-*b*-DAAM) als Nebenreaktion bei der polymeranalogen Umsetzung mit Dopamin.

Durch die Aminolyse kommt es zur Abspaltung der Trithiogruppe, sodass am Polymer eine Thioendgruppe zurück bleibt.¹⁴² Diese kann mit einer weiteren Polymerkette reagieren und somit ein Dimer bilden.

Um solche Nebenreaktionen zu vermeiden, wird üblicherweise vor der polymeranalogen Reaktion, die Endgruppe des Polymers abgekocht. Dies wurde bei dem Blockcopolymer versucht, jedoch war die Entfernung der Trithiocarbonylgruppe nicht möglich.

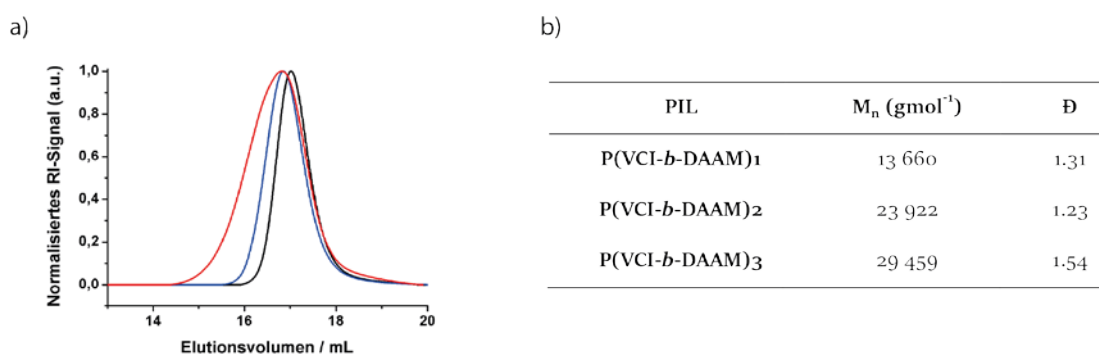


Abbildung 50: Elugramme der HFIP-GPC von a) P(VCI-*b*-DAAM)₃ (rot) vs. P(VCI)₃ (schwarz) und P(VCI-*b*-NAS)₃ (blau). b) Tabelle mit den Molekulargewichten und Dispersitäten von P(VCI-*b*-DAAM).

Um zu überprüfen ob es dennoch zur Dimerbildung gekommen ist, wurde das Blockcopolymer mittels GPC untersucht. Bei einer Dimerbildung wäre keine monomodale Verteilung zu erwarten. Die Daten dieser Messungen sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zusammengefasst. In Abbildung 50a ist die Elutionskurve des Blockcopolymers P(VCI-*b*-DAAM)₃ gezeigt. Als Vergleich wurden die Kurven des Homopolymers und des Blockcopolymers aufgetragen. Die Molekulargewichte der Blockcopolymere haben sich nur geringfügig nach der polymeranalogen Umsetzung verändert, es kommt zu einer geringen Verbreiterung der Signale. Die Verbreiterung des Signals wird durch die Dopamingruppe des Polymers verursacht. Die Amidgruppen können nur sehr schwer säulenchromatographisch untersucht werden, da sie sich nur langsam über die Säule bewegen. Dennoch konnten sehr gute Dispersitäten von 1,23 (für P(VCI-*b*-DAAM)₂) erreicht werden. Die Verteilung ist monomodal und zeigt keine Schulter. Daher ist eine Dimerisierung zweier Polymerketten unwahrscheinlich.

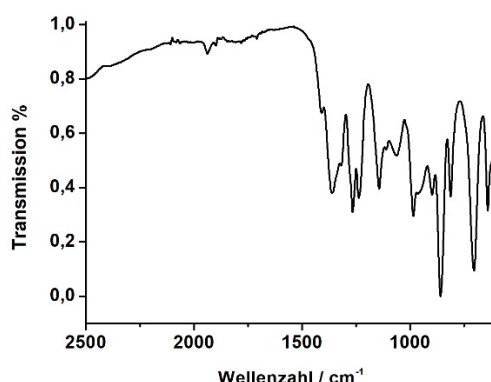


Abbildung 51: IR-Spektrum des Polymers P(VCI-*b*-DAAM)₂ nach der polymeranalogen Umsetzung mit Dopamin.

Weiterhin wurde von dem Polymer ein IR Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 51 zu sehen. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Blockcopolymers (siehe Abbildung 46) zeigt, dass die Carbonylbande des Reaktivesters nicht mehr zu sehen ist. Statt dieser ist eine Amidbande bei 1645 cm^{-1} sichtbar. Die Amidbande ist dem Ankerblock zuzuordnen. Das Spektrum bestätigt die erfolgreiche Umsetzung des Blockcopolymers mit Dopamin.

3.6 Blockcopolymer-Synthese von P(BIM-*b*-DAAM)

Im Rahmen der Doktorarbeit wurde noch eine weitere IL polymerisiert. Auch diese soll hier vorgestellt werden. Es handelt sich dabei um 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid (BIM). Im Vergleich zu 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid hat diese IL andere Eigenschaften, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen. Diese IL besteht ebenfalls aus einem Imidazolium-Ring und einem Bromid als Gegenion. Als polymerisierbare Gruppe dient hier eine Acrylatgruppe. Weiterhin befindet sich ein Spacer zwischen der polymerisierbaren Gruppe und dem Imidazolium-Ring. Das macht die Kette flexibler und beweglicher. Dies hat direkte Auswirkungen auf den Aggregatzustand der IL. 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid ist bei Raumtemperatur eine viskose, farblose Flüssigkeit. In Verbindung mit TFSI als Gegenion, kann es als Festphasen-Elektrolyt eingesetzt werden. Tarascon et al. lieferten erste Studien dazu.¹³³ Dabei untersuchten sie die ionische Leitfähigkeit von Zinksulfat-Nanopartikeln (ZnSO_4 -Nanopartikeln). Diese wurden mit der IL, 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI) beschichtet. Dabei erfolgte die Beschichtung lediglich durch das Mischen von ZnSO_4 -Nanopartikeln und EMI-TFSI bei hohen

Temperaturen. Im Anschluss wurde die ionische Leitfähigkeit der Partikel gemessen. In Abbildung 52 ist die Messung dargestellt.

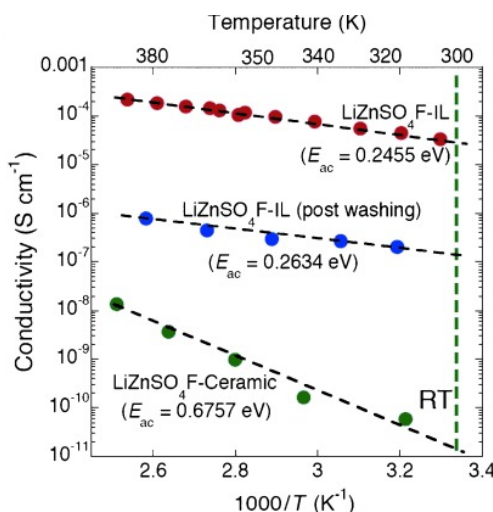


Abbildung 52: Ionische Leitfähigkeit von verschiedenen Zinksulfat-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Temperatur.¹³³

Die Abbildung zeigt die ionische Leitfähigkeit von verschiedenen ZnSO_4 -Partikeln in Abhängigkeit der Temperatur. In grün ist die ionische Leitfähigkeit für reine ZnSO_4 -Partikel gezeigt. Die rote Kurve zeigt die ionische Leitfähigkeit der mit EMI-TFSI funktionalisierten Nanopartikel. Diese zeigen eine deutlich erhöhte ionische Leitfähigkeit. Selbst nach mehrmaligem Waschen der Partikel mit Ethylacetat, weisen sie noch immer eine erhöhte ionische Leitfähigkeit auf (Kurve in blau) verglichen mit den reinen ZnSO_4 -Partikeln. Somit konnte gezeigt werden, dass durch den Zusatz von ILs die ionische Leitfähigkeit von Materialien wie ZnSO_4 erhöht werden kann.

Für 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid (BIM) ist der gleiche Effekt zu erwarten, wenn das Bromidanion gegen TFSI ausgetauscht wird. Aus dieser Verbindung wurden über die sequentielle RAFT Polymerisation, Blockcopolymere mit einem Ankerblock synthetisiert. Die Ankergruppe ermöglicht eine Anbindung an metalloxidische Oberflächen wie β -Aluminiumoxid. Diese Verbindungen können als Festphasenelektrolyt Anwendung finden.

Über Polymere, die direkt an die Oberfläche der Partikel angebunden sind, wird der Kontakt zwischen Partikel und der organischen leitfähigen Komponente verbessert.

Durch die PIL-Beschichtung wird eine ionenleitende Hülle erzeugt, die gleichzeitig für eine gute Separierung der Partikel innerhalb des Elektrolyten sorgt. Somit kommt es zu keiner Aggregation oder Domänenbildung.

Im Folgenden wird die RAFT Polymerisation von BIM, beginnend mit der Monomersynthese beschrieben. Die Synthese des Monomers und dessen Polymerisation erfolgten unter Anleitung im Rahmen der Bachelorarbeit von Vanessa Groll.¹⁴⁶

3.6.1 Synthese von 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid

Die Synthese von 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid erfolgte in zwei Stufen. Die Reaktionsgleichungen hierfür sind in Abbildung 53 dargestellt. In der ersten Stufe wurde Methacryloylchlorid mit 2-Bromethanol innerhalb einer nukleophilen Substitutionsreaktion umgesetzt. Die Reaktion wurde in Dichlormethan bei 0 °C durchgeführt. Als Zwischenprodukt entstand 2-Bromethylmethacrylat. Dieses wurde anschließend innerhalb einer Quaternisierungsreaktion mit Butylimidazol umgesetzt. Die Mischung wurde für 48 h bei 40 °C gerührt.¹⁴⁷

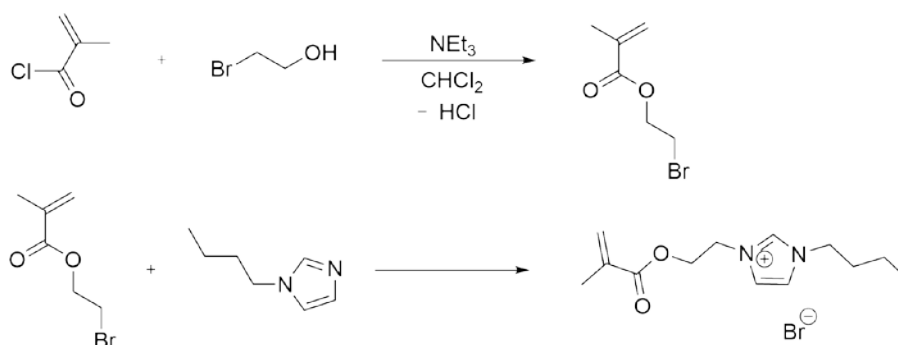


Abbildung 53: Zweistufige Synthese von 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid.

Um eine mögliche Polymerisation während der langen Reaktionszeit zu vermeiden, wurde der Mischung eine Spatelspitze 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol als Inhibitor, hinzugegeben. Im Laufe der Reaktion wurde die Reaktionsmischung immer viskoser, bis sich der Rührfisch im Kolben nicht mehr bewegte. Das Produkt war eine farblose, viskose Flüssigkeit. Von dieser wurde ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 54 zu sehen ist.

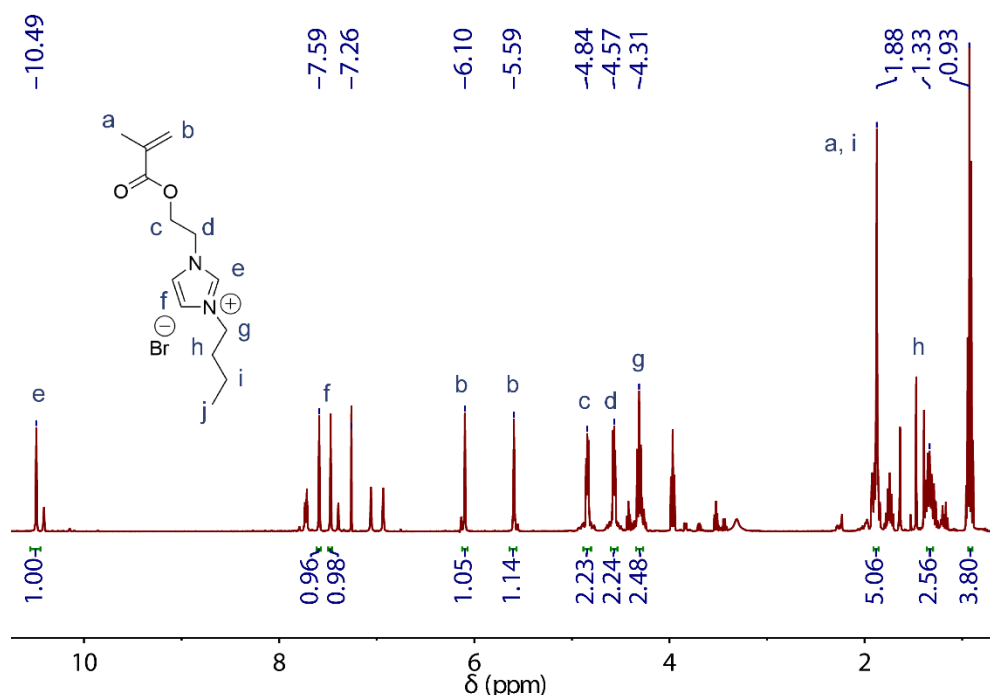


Abbildung 54: ¹H-NMR Spektrum von BIM. Das Spektrum wurde in d₆-DMSO gemessen.

Wie auch bei 1-Vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid sind die Protonen des Imidazolium-Rings stark tieffeldverschoben, sie sind zwischen 10 ppm und 7 ppm zu finden. Im Hochfeld können die Signale den Protonen der Seitenkette des Imidazolium-Rings zugeordnet werden. Dabei ist bei 0,93 ppm die endständige Methylgruppe der aliphatischen Kette zu finden.

Weiterhin ist dem Spektrum zu entnehmen, dass das Produkt Verunreinigungen enthält. Diese sind durch kleine Signale im Spektrum, wie zum Beispiel zwischen 8 ppm und 7 ppm oder zwischen 4 ppm und 3,5 ppm zu sehen. Diese Verunreinigungen konnten weder dem Inhibitor noch den Ausgangsverbindungen zugeordnet werden. Um die Verunreinigungen zuordnen zu können, wurden Protonenspektren der Edukte aufgenommen. Aus diesen wurde ersichtlich, dass sich die Verunreinigungen bereits in den gekauften Verbindungen befanden. Versuche diese durch gängige Aufreinigungs-Techniken, wie Destillation oder Säulenchromatographie zu entfernen, scheiterten. Schließlich wurde 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid in Methanol gelöst und in Diethylether wieder gefällt. Dieser Aufreinigungsschritt wurde fünf Mal wiederholt.

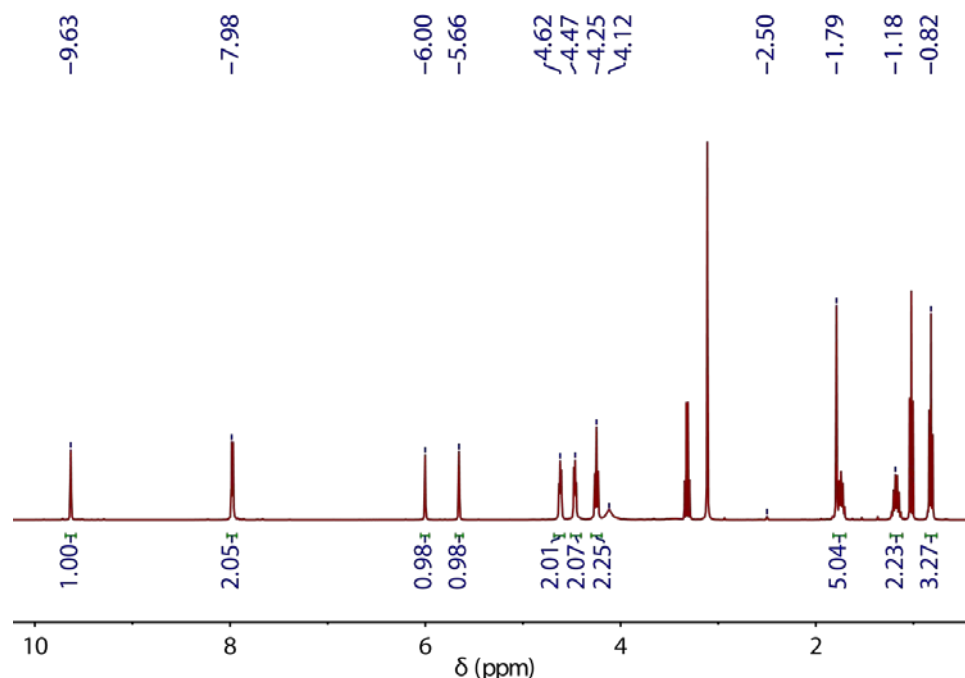


Abbildung 55: ^1H -NMR Spektrum der IL-2 nach der Aufreinigung. Das Spektrum wurde in d_6 -DMSO gemessen.

Es wurde erneut ein ^1H -NMR Spektrum der Verbindung gemessen, das Ergebnis ist in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zu sehen. Diesem ist zu entnehmen, dass die Verunreinigungen im Diethylether löslich waren und somit entfernt werden konnten. Alle Signale konnten der BIM zugeordnet werden. Es sind lediglich noch Lösungsmittel-Signale im Spektrum zu sehen.

3.6.2 RAFT-Polymerisation von P(BIM)

Nachdem alle Verunreinigungen aus dem Monomer entfernt werden konnten, folgte die RAFT-Polymerisation von BIM. Als Initiator wurde AMDVN eingesetzt. Als Kettentransferreagenz wurde 4-Cyan-4-(thiobenzoylthio)-pentansäure (Säure-CTA) gewählt. Auch mit dem Trithiocarbonat-CTA konnten Polymere erhalten werden. Jedoch überlagerten im ^1H -NMR Spektrum die Signale der Endgruppe mit den Signalen des Polymers. Dadurch hätte die Kettenlänge des Polymers nicht mehr ermittelt werden können. Aus diesem Grund wurde der Säure-CTA verwendet, dessen Signale überlagern im ^1H -NMR nicht mit denen des Polymers. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 56 dargestellt.

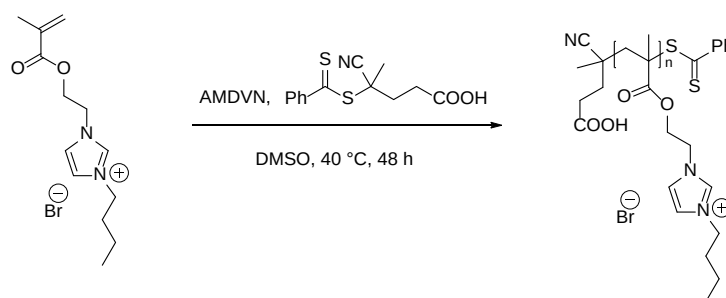


Abbildung 56: Reaktionsgleichung für die Polymerisation von BIM. Die Reaktion wurde in DMSO durchgeführt.

Nach der Polymerisation wurde die Reaktionsmischung durch mehrmaliges Fälln in Aceton von Verunreinigungen und nicht umgesetzten Monomeren befreit. Das Spektrum der P(BIM)₂ ist in Abbildung 57 zu sehen.

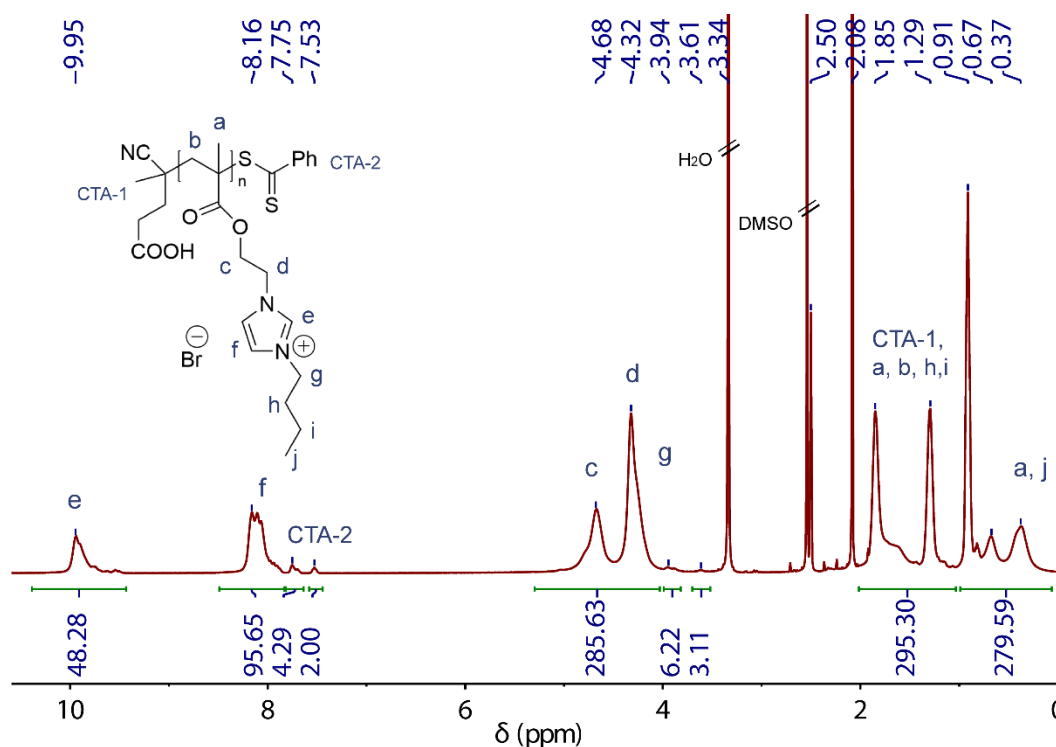


Abbildung 57: ¹H-NMR Spektrum der P(BIM)₂. Das Spektrum wurde in d₆-DMSO gemessen.

Im Spektrum sind im Tieffeld die Protonen des Imidazolium-Rings zu sehen, diese liegen bei 9,95 ppm und 8,16 ppm. Direkt daneben sind bei 7,75 ppm und 7,53 ppm die Signale des CTAs zu sehen. Diese stammen vom Phenylring des CTAs. Im Hochfeld überlagern sich die Signale des CTAs mit denen der aliphatischen Kette des Imidazolium-Rings. Die

Kettenlänge des Polymers wurde anhand des CTA-Signals bei 7,53 ppm und dem Signal der Wiederholungseinheit bei 9,95 ppm bestimmt. Diese sind in Tabelle 2 zusammen gefasst.

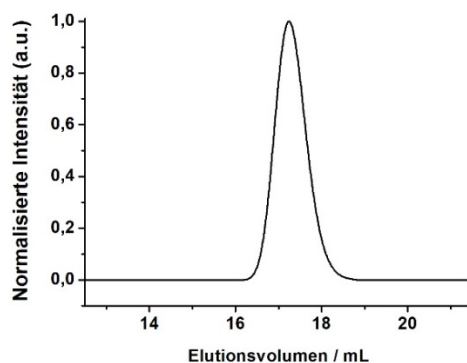


Abbildung 58: GPC-Kurve von P(BIM)₂. Die Messung erfolgte in HFIP.

Weiterhin wurde das Polymer säulenchromatographisch mit der HFIP-GPC untersucht. Die aufgenommene Kurve ist in Abbildung 58 zu sehen. Es wurde ein Molekulargewicht von 22 800 g mol⁻¹ bestimmt. Das Polymer hat eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung, die Dispersität beträgt 1,09. Für diese polymere ionische Flüssigkeit konnte das Molekulargewicht variiert werden, wodurch PILs mit verschiedenen Blocklängen und niedrigen Dispersitäten entstanden. Ein Überblick über diese findet sich in der Tabelle 2.

Tabelle 2: Molekulargewichte und Dispersitäten von P(BIM).

PIL	IL/CTA	Kettenlänge	M _n [NMR]/g mol ⁻¹	M _n [GPC]/g mol ⁻¹	Đ
P(BIM) ₁	100/5	20	6 623	13 200	1,10
P(BIM) ₂	100/2,5	48	15 505	22 800	1,09
P(BIM) ₃	100/1,3	113	36 125	32 000	1,10

3.6.3 Blockcopolymer-Synthese von P(BIM-*b*-NAS)

Auch bei diesem Blockcopolymer ist die direkte Einführung von Dopamin als Ankergruppe über die RAFT Polymerisation nicht möglich. Daher wurde auch hier die Reaktivesterchemie eingesetzt. Als Reaktivester wurde der NAS-Ester verwendet. Sowohl

das Polymer als auch der NAS-Ester sind gut löslich in DMSO. Als Initiator diente AMDVN. Die Reaktion ist in Abbildung 59 dargestellt.

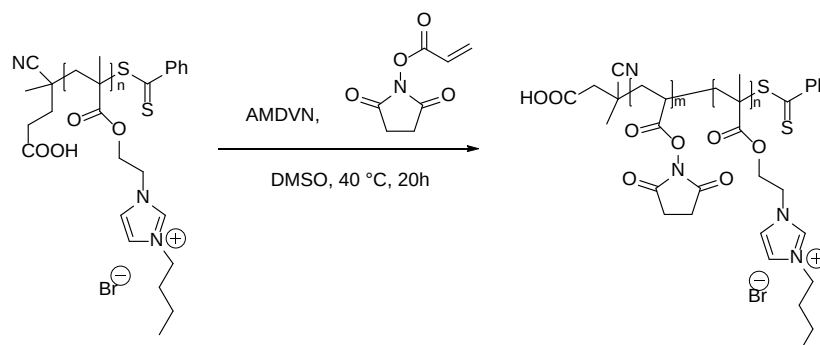


Abbildung 59: Die RAFT-Polymerisation des Blockcopolymers P(BIM-*b*-NAS).

Nach dem Entgasen der Reaktionsmischung, wurde diese für 20 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mehrmals in einer 2:1 Mischung aus Aceton und Diethylether gefällt. Gewonnen wurde ein rosafarbener Feststoff. Dieser wurde mittels ¹H-NMRSpektroskopie untersucht. Das Spektrum ist in Abbildung 60 zu sehen.

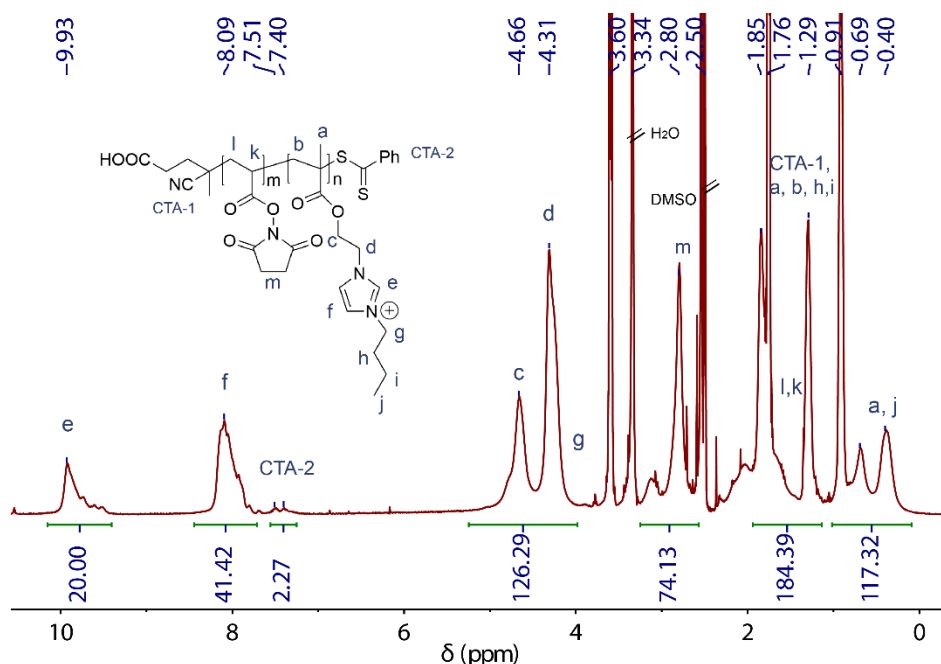


Abbildung 60: ¹H-NMR Spektrum des Blockcopolymers P(BIM-*b*-NAS).

Neben den Signalen des Homopolymers (P(BIM)) sind auch Signale des Diblocks im Spektrum sichtbar. Charakteristisch ist dabei das Signal der Succinimid-Gruppe des Reaktivesters bei 2,80 ppm. Die Molekulargewichte und Dispersitäten der

Blockcopolymere sind in Tabelle 3 zu finden. Dabei betrug die Kettenlänge des Reaktivester-Blockes immer 20 Wiederholungseinheiten. Hierfür wurden 20 Äquivalente Reaktivester pro P(BIM) eingesetzt.

Tabelle 3: Molekulargewichte und Dispersitäten von P(BIM-*b*-NAS).

PIL	M_n [NMR]/ gmol^{-1}	M_n [GPC]/ gmol^{-1}	$\bar{D}$
P(BIM- <i>b</i> -NAS) ₁	10 000	20 708	1,18
P(BIM- <i>b</i> -NAS) ₂	15 500	22 800	1,09
P(BIM- <i>b</i> -NAS) ₃	39 500	33 500	1,09

Auch die Blockcopolymere weisen geringe Dispersitäten von 1,09 bis 1,18 auf. In Abbildung 61a ist beispielhaft die GPC-Kurve der P(BIM-*b*-NAS)₂ dargestellt.

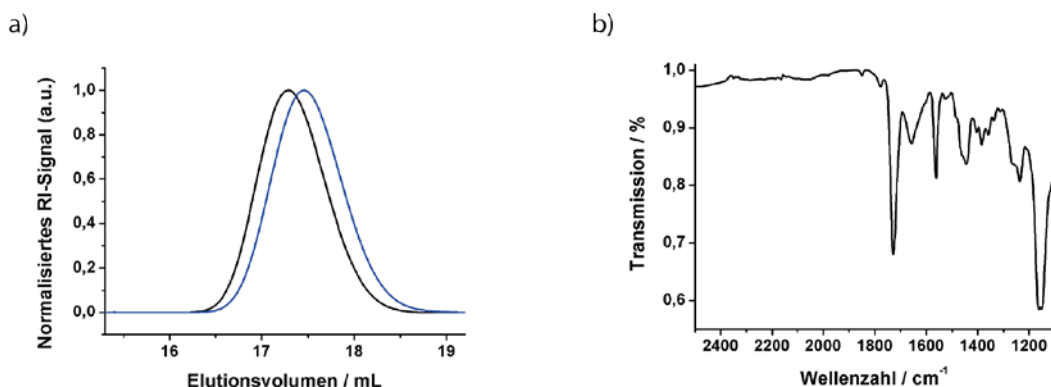


Abbildung 61: a) GPC-Kurve des Blockcopolymers P(BIM-*b*-NAS)₂ in schwarz. In blau ist zum Vergleich die GPC-Kurve des Homopolymers P(BIM)₂ dargestellt. b) IR Spektrum des Blockcopolymers P(BIM-*b*-NAS)₂.

Bei der Blockcopolymersynthese kam es zu einer geringen Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung. Dennoch ist die Verteilung monomodal und keine zweite polymere Spezies ist in der GPC erkennbar. Es ist ein deutlicher Shift zu niedrigeren Elutionsvolumen und damit höheren Molekulargewichten sichtbar. Weiterhin wurden die Blockcopolymere mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum ist in Abbildung 61b zu sehen. Im IR Spektrum ist ein Signal bei 1727 cm^{-1} zu erkennen. Dieses kann der Carbonylgruppe des Reaktivesters zugeordnet werden und bestätigt die erfolgreiche Synthese des Blockcopolymers.

Im nächsten Schritt erfolgte die Einführung der Ankergruppe über eine polymeranaloge Umsetzung. Diese wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.6.4 Untersuchung der polymeranalogen Umsetzung von P(BIM-*b*-NAS) zu P(BIM-*b*-DAAM)

Da mit dem Blockcopolymer eine metalloxidische Oberfläche beschichtet werden sollte, wurde Dopamin als Ankergruppe verwendet. Die Einführung von Dopamin erfolgte über eine polymeranaloge Umsetzung. Die Reaktionsgleichung hierfür ist in Abbildung 62 angegeben. Die Modifikation des Polymers wurde in DMSO durchgeführt. Dopamin wurde in Form eines Ammoniumchlorid-Salzes hinzugegeben.

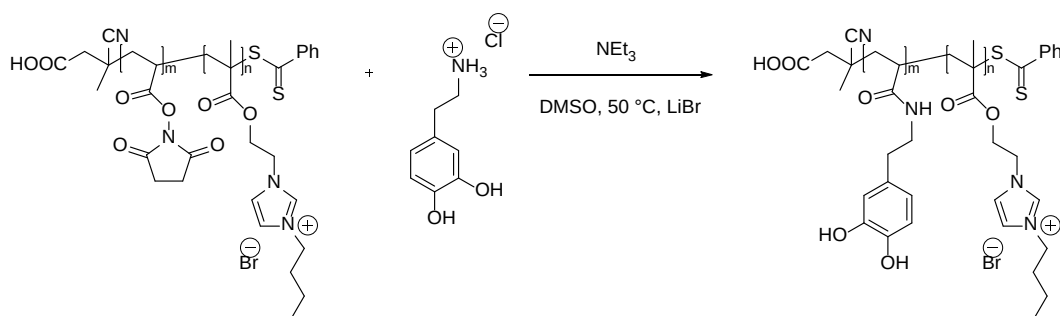


Abbildung 62: Reaktionsgleichung für die polymeranaloge Umsetzung des Blockcopolymer P(BIM-*b*-NAS) mit Dopamin.

Um einen Überschuss an Bromid-Gegenionen zu erzeugen und somit einen Anionenaustausch zu vermeiden, wurde Lithiumbromid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon-Atmosphäre über Nacht bei 50 °C gerührt. Am nächsten Tag wurde sie zur Aufreinigung mehrmals in Aceton gefällt. Von dem reinen Polymer wurde ein ^1H -NMR Spektrum gemessen, dieses ist in Abbildung 63 zu sehen. Das Signal des Reaktivesters bei 2,80 ppm ist nicht mehr zu sehen, dafür sind die Signale des Dopamins bei 8,86 ppm und von 6,66-6,40 ppm sichtbar. Dies bestätigt eine erfolgreiche polymeranaloge Umsetzung mit Dopamin. Auch das IR Spektrum in Abbildung 64b bestätigt die gelungene Umsetzung mit Dopamin. Es ist eine neue Bande bei 1657 cm^{-1} zu sehen. Dabei handelt es sich um die Amidbande der Dopamin-Ankergruppe.

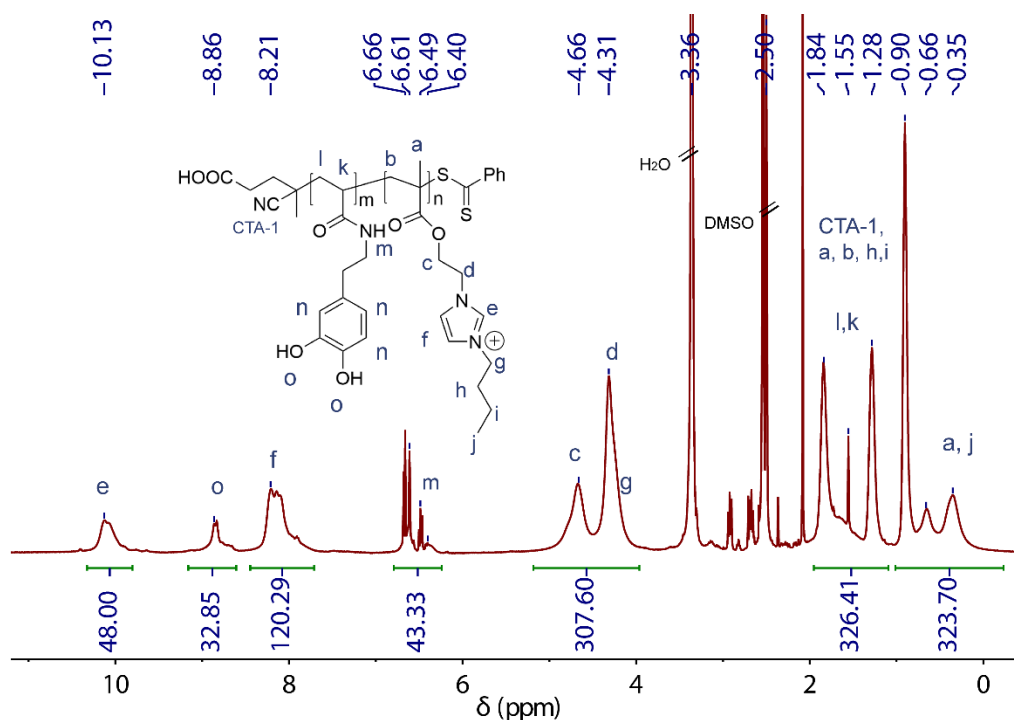


Abbildung 63: ^1H -NMR Spektrum des Blockpolymers P(BIM-*b*-DAAM)₂.

Weiterhin wurden die Dispersitäten der Polymere mittels HFIP-GPC bestimmt. Diese sowie die Molekulargewichte der Blockcopolymere P(BIM-*b*-DAAM) sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 4: Molekulargewichte und Polydispersität der Blockcopolymere P(BIM-*b*-DAAM).

PIL	M_n [GPC]/ g mol^{-1}	$\bar{D}$
P(BIM- <i>b</i> -DAAM) ₁	18 700	1,18
P(BIM- <i>b</i> -DAAM) ₂	22 800	1,09
P(BIM- <i>b</i> -DAAM) ₃	32 500	1,11

In Abbildung 64a ist beispielhaft die GPC-Kurve von P(BIM-*b*-DAAM)₃ gezeigt. Dabei kam es zu einer nur geringfügigen Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung.

Die auf diesem Weg hergestellten Blockcopolymere haben sehr niedrige Dispersitäten von zum Beispiel 1,09 für P(BIM-*b*-DAAM)₂.

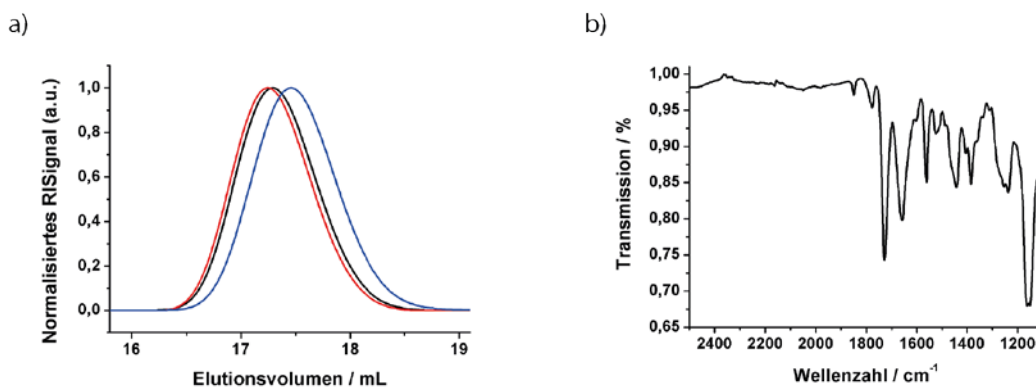


Abbildung 64: a) GPC-Kurve des Blockcopolymers P(BIM-*b*-DAAM)₂ (rot) vs. P(BIM-*b*-NAS)₂ (schwarz) vs. P(BIM)₂ (blau). Die Messung erfolgte an der HFIP-GPC. b) Das IR Spektrum von P(BIM-*b*-DAAM)₂.

Diese Blockcopolymere sollen zukünftig an metalloxidische Oberflächen, wie zum Beispiel β -Aluminiumoxid, angebunden werden und als Festphasenelektrolyte dienen. Diese Anwendung konnte leider im Rahmen der Bachelorarbeit von Vanesa Groll nicht getestet werden. Das weitere Vorgehen beinhaltet die Anbindung an anorganische Nanopartikel und Untersuchungen der ionischen Leitfähigkeit.

3.7 Endgruppenfunktionalisierung der PILs

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Synthese eines Blockcopolymers beschrieben, in dem ein ganzer Block als Ankergruppe fungiert hat. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch auch PILs mit nur einer einzigen Ankergruppe synthetisiert werden. Dies wurde über die Endgruppe des Polymers gewährleistet. Bei einem über die RAFT-Polymerisation hergestellten Polymer besteht die Endgruppe aus dem eingesetzten CTA. Dieser kann vor dem Einsatz in einer Polymerisation modifiziert werden, sodass die Einführung einer Ankergruppe möglich wird. Dieser Prozess wird im Folgenden beschrieben.

3.7.1 Synthetische Modifikation des Kettentransferreagenzes

Statt eines Blockes kann auch eine einzelne Ankergruppe genügen, um effektiv an eine Partikeloberfläche anzubinden. Dafür wurde der verwendete Trithiocarbonat-CTA mit dem NAS-Reaktivester umgesetzt. Statt der Säuregruppe enthielt der modifizierte CTA daher einen Reaktivester. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 65 dargestellt.

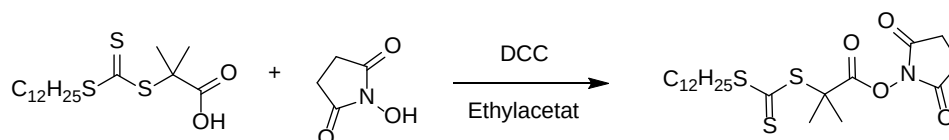


Abbildung 65: Umsetzung des NAS-Reaktivesters mit dem Trithiocarbonat-CTA.

Die Umsetzung erfolgte über eine DCC-Kupplung. Dafür wurden Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und N-Hydroxysuccinimid in Ethylacetat vorgelegt. Anschließend wurde der ebenfalls in Ethylacetat gelöste CTA langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.^{148,149} Das Produkt wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Dieser wurde säulenchromatographisch über eine Kieselgelsäule aufgereinigt. Von dem funktionalisierten CTA wurde ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen, welches in Abbildung 66 gezeigt ist.

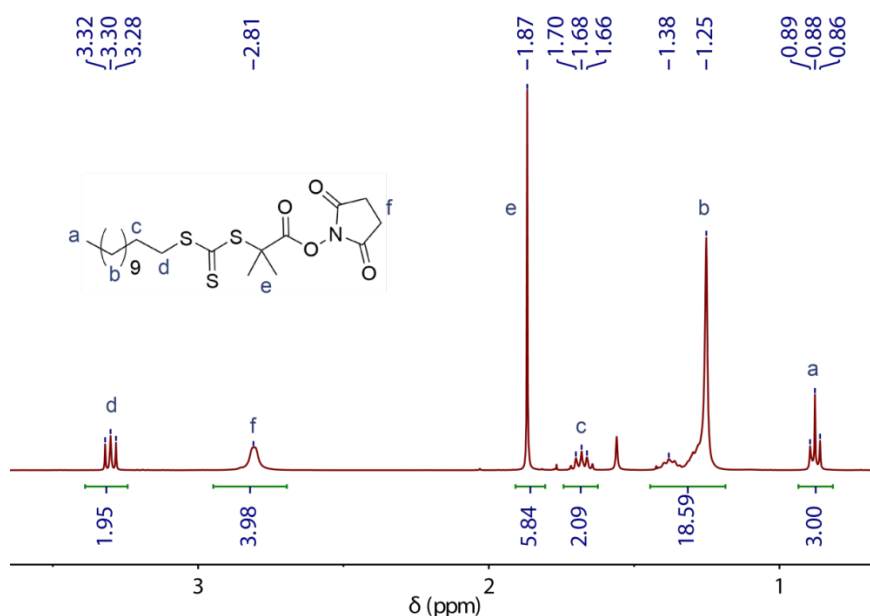


Abbildung 66: ¹H-NMR Spektrum des modifizierten Trithiocarbonat-CTAs.

Das Spektrum bestätigt die erfolgreiche Synthese des mit dem NAS-Reaktivester modifizierten CTAs. So sind die charakteristischen Signale des CTAs bei 0,88 ppm und 2,81 ppm zu sehen. Dabei handelt es sich um die Methylgruppe der aliphatischen Kette des CTAs und um die Protonen des Succinimids. Dieser CTA konnte nun in einer RAFT-Polymerisation eingesetzt werden.

3.7.2 Synthese von PILS mit einer Reaktivester-Endgruppe

Es wurden sowohl von der 1-Vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid als auch von der 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid, PILs mit einer Reaktivester-Endgruppen synthetisiert. In Abbildung 67 ist der schematische Verlauf der Reaktionen dargestellt.

Die RAFT-Polymerisation wurde in DMSO, mit dem modifizierten Reaktivester-CTA und AMDVN als Initiator bei 30 °C für 20 h durchgeführt. Im Anschluss wurde das Polymer zur Aufreinigung mehrmals in Aceton gefällt. Im nächsten Schritt erfolgte die polymeranaloge Umsetzung mit Dopamin. Diese wurde ebenfalls in DMSO, unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktion wurden die Verunreinigungen durch mehrmaliges Fällern der PIL in Aceton entfernt.

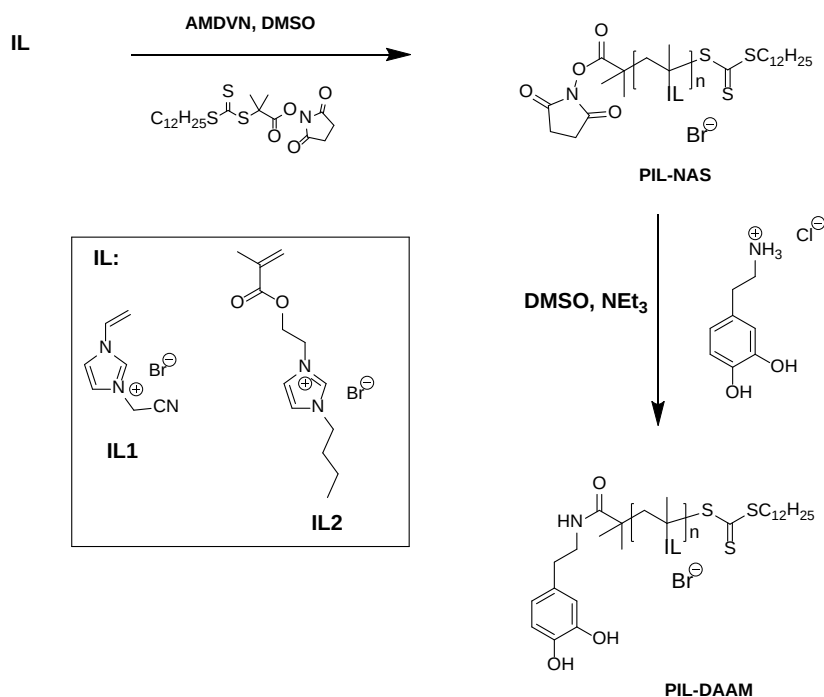
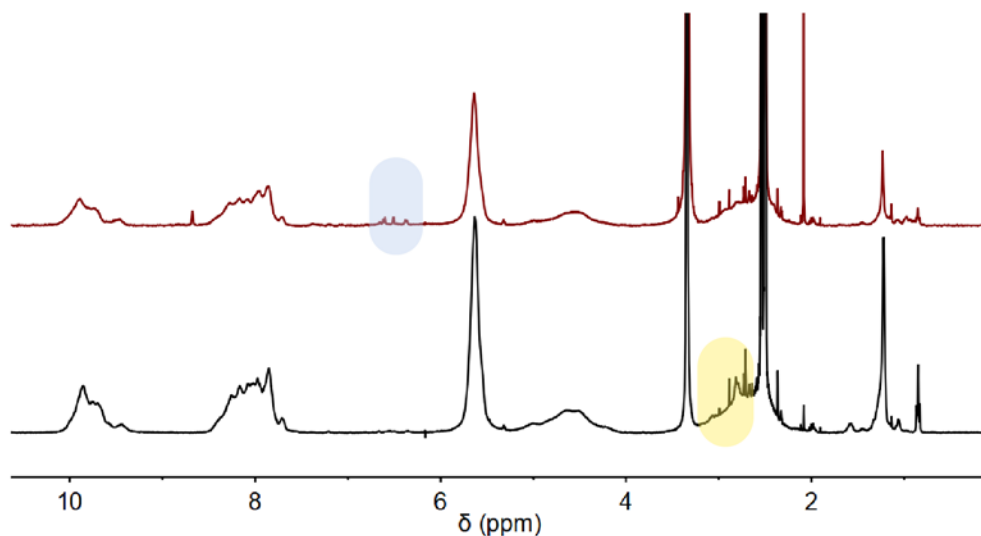


Abbildung 67: Schematische Darstellung für die Synthese von PILs mit einer Dopamin-Endgruppe.

Die Polymere wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie und GPC charakterisiert. Das ¹H-NMR Spektrum der Polymere ist in Abbildung 68 zu sehen. Es zeigt P(VCI) und P(BIM) mit der Reaktivester-Endgruppe (schwarz) und mit der Dopamin-Endgruppe (rot). Dabei

konnte für P(VCI) eine Blocklänge von 30 Wiederholungen erreicht werden. Für P(BIM) betrug die Blocklänge 25 Wiederholungen.

a)



b)

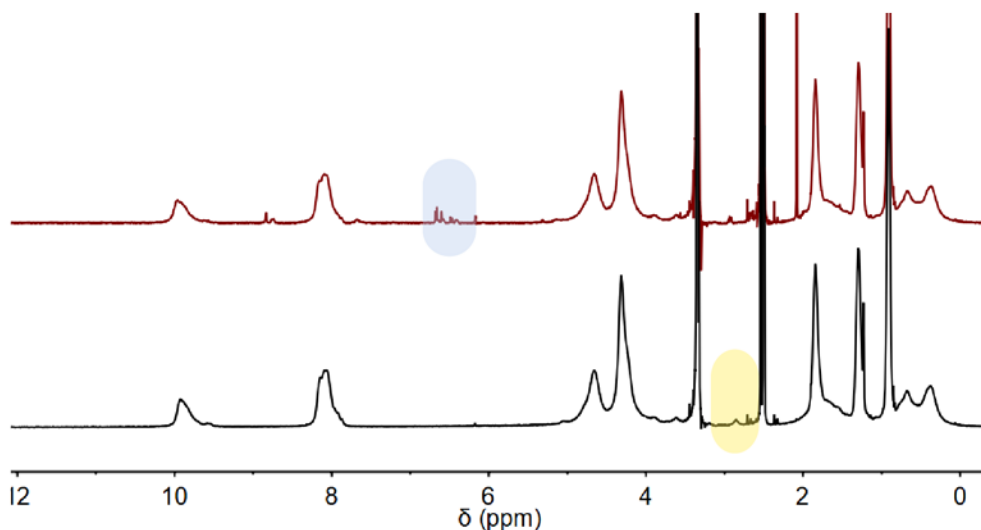


Abbildung 68: Vergleich der ^1H -NMR Spektren von a) P(VCI) und b) P(BIM) mit jeweils einer Reaktivester-Endgruppe (schwarz) und einer Dopamin-Endgruppe (rot).

Die verschiedenen Endgruppen zeigen unterschiedliche Signale im Spektrum. Die Reaktivester-Endgruppe ist durch das charakteristische Signal der Succinimid-Gruppe bei 2,80 ppm zu sehen. Da es sich nur um eine einzelne Gruppe handelt, ist das Signal nur sehr schwach im Vergleich zu den restlichen Polymersignalen ausgeprägt. Im Spektrum der PILs mit der Dopamin-Endgruppe ist dieses Signal nicht mehr sichtbar. Im Tieffeld sind nun die Signale des Dopamins zwischen 8,76-8,84 ppm und zwischen 6,40-6,66 ppm sichtbar.

In Abbildung 69 sind die GPC Kurven der Polymere vor und nach der Aminolyse mit Dopamin dargestellt. Für P(BIM) sieht man für die beiden Endgruppen kaum einen Unterschied in den Elutionskurven. Die gemessenen Dispersitäten unterscheiden sich nur gering. Dies war zu erwarten, da lediglich die Endgruppe des Polymers verändert wurde. Die Daten aus den GPC-Messungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Die über die GPC ermittelten Molekulargewichte und Dispersitäten von P(VCI) und P(BIM) mit jeweils eine NAS- und einer Dopamin-Endgruppe.

Bezeichnung	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$\bar{D}$	Bezeichnung	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$\bar{D}$
P(VCI)-NAS	15 500	1,18	P(BIM)-NHS	17 900	1,29
P(VCI)-DAAM	17 600	1,61	P(BIM)-DAAM	19 800	1,20

Für P(VCI) hingegen unterscheiden sich die GPC Messungen. Nach der Umsetzung mit Dopamin kam es zu einer deutlichen Verbreiterung der Dispersität wobei dennoch eine monomodale Verteilung erhalten wurde. Dass Dopamin zu einer Verbreiterung des Signals führt wurde bereits diskutiert. Dieser Effekt ist bei P(VCI) stärker zu beobachten als bei P(BIM).

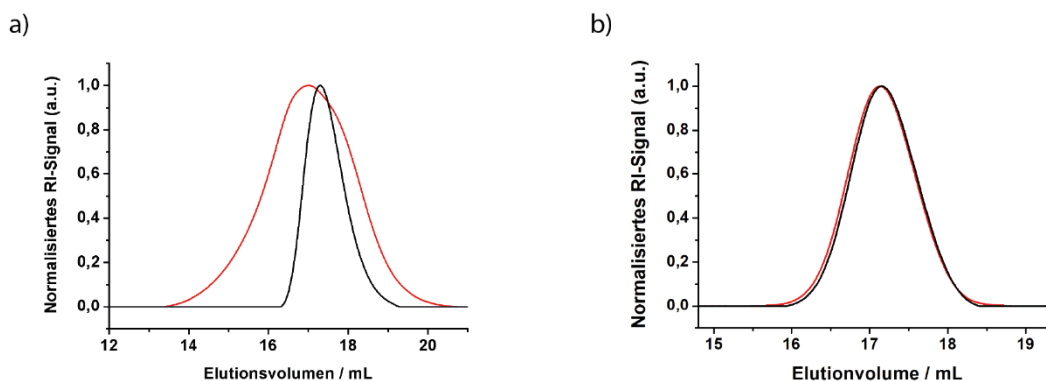


Abbildung 69: Vergleich der Elutionskurven von a) P(VCI) mit der Reaktivester- (schwarz) und mit der Dopamin-Endgruppe (rot). b) P(BIM) mit der Reaktivester- (schwarz) und mit der Dopamin-Endgruppe (rot).

Im Anschluss an die polymeranaloge Umsetzung kann ein Anionenaustausch erfolgen. Ein Beispiel hierfür ist der Anionenaustausch mit Bis(trifluormethan)sulfonimid (TFSI). Dieser erfolgte mit P(BIM)-DAAM.

Dazu wurde sowohl das Polymer als auch TFSI zunächst in Wasser gelöst. Anschließend wurden beide Lösungen vereinigt. Das Polymer mit TFSI als Gegenion fiel in Form eines weißen Feststoffes aus.¹⁵⁰ Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 70 dargestellt.

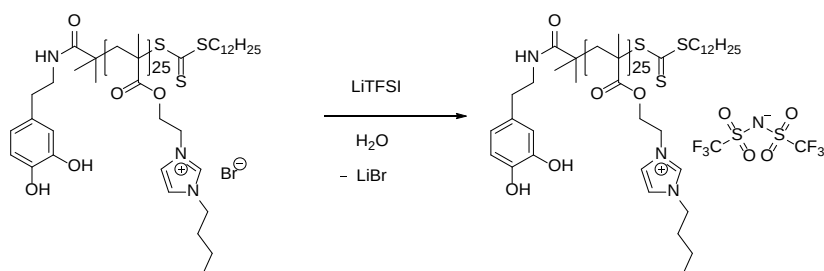


Abbildung 70: Reaktionsgleichung für den Anionenaustausch mit TFSI.

Durch das hydrophobe TFSI hatte sich die Löslichkeit des Polymers geändert, sodass es nicht länger in Wasser löslich war. Stattdessen war es nun in Aceton löslich. Der Anionenaustausch konnte im IR Spektrum nachgewiesen werden. Dieses ist in Abbildung 71 zu sehen. Dargestellt ist das Spektrum der P(BIM)-DAAM sowohl vor als auch nach dem Anionenaustausch.

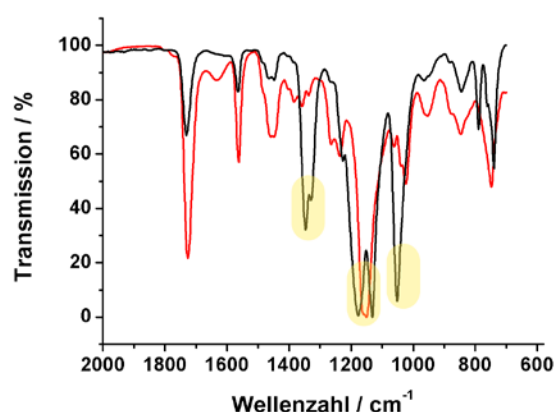


Abbildung 71: IR-Spektrum von P(BIM)-DAAM vor (rot) und nach (schwarz) dem Anionenaustausch mit TFSI.

Der Vergleich zeigt ein deutlich verändertes Spektrum. So waren die Signale bei 1626 cm^{-1} und 1472 cm^{-1} nach dem Austausch nicht mehr sichtbar. Stattdessen waren neue Signale des TFSI-Anions bei 1347 cm^{-1} (S=O-Streckschwingung), 1177 cm^{-1} und 1132 cm^{-1} und 1051 cm^{-1} (CF-Streckschwingung) sichtbar.

Durch den Anionenaustausch hatte nicht nur Einfluss auf die Löslichkeit der P(BIM)-DAAM, auch die Glas temperatur hatte sich geändert. Diese wurde mittels Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt. Mit Bromid als Gegenion betrug sie 32 °C. Nach dem Anionenaustausch mit TFSI wurde sie auf 17 °C herabgesetzt. Durch das Herabsetzen der T_g wird gleichzeitig die ionische Leitfähigkeit von PILs erhöht.¹³¹

3.8 Oberflächenfunktionalisierung von Titandioxid-Nanopartikeln

Es gibt eine Reihe von Übergangsmetalloxiden, die für eine Funktionalisierung in Betracht gezogen werden können. Wie zum Beispiel Zinkoxid (ZnO), Eisen(III)oxid (Fe_2O_3), Molybdänoxid (MoO_3) oder wie in der vorliegenden Arbeit verwendet, Titandioxid.

Titandioxid ist nicht nur umweltfreundlich und hat geringe Produktionskosten, es ist auch bereits sehr gut als Interkalationsverbindung in Elektroden untersucht. Durch die Verwendung von TiO_2 wird sowohl das Sicherheitsrisiko minimiert^{24,29} als auch die Lebensdauer der Batterie verlängert. Das Insertionspotential liegt zwischen 1,2 V und 2,0 V. Damit liegt die benötigte Zellspannung innerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters der gängigen Elektrolyte und es kommt zu keiner Zersetzung des Elektrolyten.^{30,31} Dadurch sollte es nicht zur Ausbildung der SEI und somit auch zu keinem irreversiblen Verlust an Lithium kommen.³⁰

Für TiO_2 gibt es unterschiedliche Kristallstrukturen wie Anatas, Rutil und Brookit. Beim Vergleich der drei Strukturen, weist Anatas die günstigste Struktur für die Interkalation von Lithium auf. Bei Anatas ist die Diffusion für Lithiumionen am größten. Weiterhin sind die repulsiven Wechselwirkung der eingelagerten Lithiumionen untereinander am geringsten.²⁸

Daher wurde für die vorliegende Arbeit Nanopartikel bestehend aus TiO_2 mit einer Anatas-Kristallstruktur verwendet. Die Partikel wurden im Arbeitskreis Tremel synthetisiert. Somit konnte sowohl die Morphologie als auch die Größe der Partikel individuell eingestellt werden. Die Synthese der Partikel ist auf zwei Wegen möglich, diese werden im Folgenden vorgestellt.

3.8.1 *Ex situ*-Synthese von Titandioxid-Nanopartikel

Die Synthese der TiO_2 -Partikel erfolgte ausgehend von Titan-tetrabutanolat. Dieses wurde in einem Autoklav in einer Wasser/Ethanol-Mischung zu Titandioxid umgesetzt. Die Reaktion ist in Abbildung 72 dargestellt.

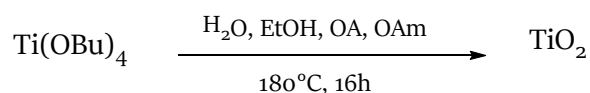


Abbildung 72: Synthese von TiO_2 Nanopartikel.

Über eine Hydrolyse- und anschließende Kondensationsreaktion entstehen Titandioxidpartikel. Bei der Nukleierung wachsen die Partikel unkontrolliert in alle Richtungen. Um dies zu verhindern und einheitliche Partikel mit einer definierten Größe zu erhalten, wurden Surfactants (Oberflächenstabilisatoren) hinzugegeben. Diese umgeben den Partikel bei der Keimbildung und schränken dessen unkontrolliertes Wachstum ein. Zusätzlich wird der Partikel sterisch abgeschirmt, so dass es zu keiner Agglomeration oder Aggregation der Partikel kommen kann.

Für die Synthese von TiO_2 -Partikeln wurden Oleylamin (OAm) und Ölsäure (OA) als Surfactant eingesetzt. Über das Verhältnis dieser beiden Liganden kann die Morphologie der Partikel eingestellt werden. Beispielsweise werden für Stäbchen-förmige Nanopartikel, OA und OAM in einem Verhältnis von 1:1 eingesetzt. Für sphärische Nanopartikel wurde ein Verhältnis von 1,4:1 gewählt.¹⁵¹ Die Morphologie und Dispersität der Partikel wurde mittels *Transmissionselektronenmikroskopie* (TEM) untersucht. In Abbildung 43 sind die TEM-Aufnahmen von Stäbchen-förmigen und sphärischen TiO_2 -Partikel zu sehen. Die Stäbchen waren durchschnittlich 11 nm breit und 31 nm lang. Die sphärischen waren hingegen etwas kleiner und durchschnittlich 10 nm groß.

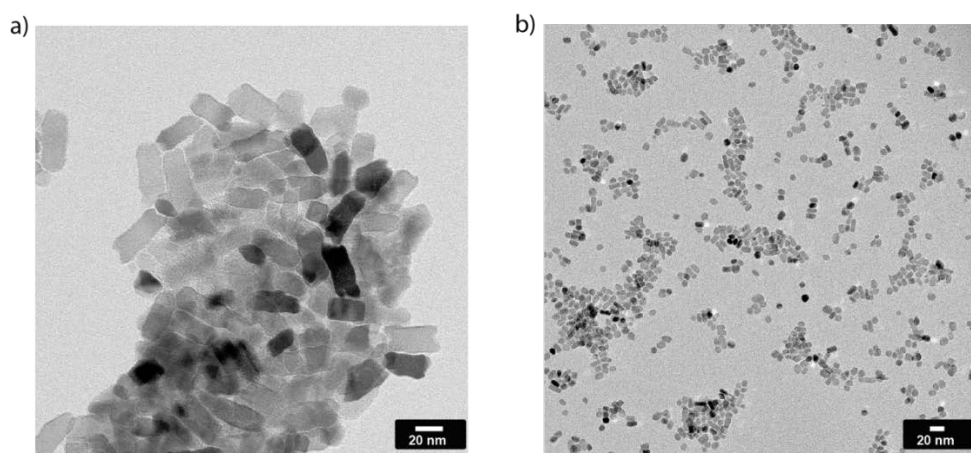


Abbildung 73: TEM Aufnahmen von TiO_2 -Nanopartikeln. a) TiO_2 -Stäbchen und b) sphärische TiO_2 -Partikel.

Im Anschluss an die Reaktion wurden die Partikel mehrmals mit Ethanol gewaschen. Dadurch wurden überschüssige Liganden in Lösung gebracht und entfernt. Zur Lagerung wurde das Ethanol abdekantiert und die Partikel wurden in ein unpolares Lösungsmittel überführt.

3.8.2 Funktionalisierung der TiO₂-Nanopartikel

Die Funktionalisierung der TiO₂-Nanopartikel erfolgte über einen zweimaligen Ligandenaustausch. Ein direkter Austausch der Liganden mit PILs ist nicht möglich, da die mit OA und OAM funktionalisierten Partikel in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform dispergierbar sind. Die in dieser Arbeit verwendeten PILs hingegen sind nur in polaren Lösungsmitteln löslich. Um Aggregation zu verhindern, mussten die TiO₂-Partikel daher zunächst in ein polares Lösungsmittel überführt werden. Ein solcher Phasentransfer wurde von Dong et al. beschrieben.¹⁵² Der Phasentransfer erfolgte über einen reversiblen Ligandenaustausch mit Nitrosyltetrafluoroborat (NOBF₄). Dabei wurde NOBF₄ in Chloroform gelöst und zu den dispergierten Partikeln hinzugegeben. Nach nur kurzer Zeit war der Ligandenaustausch beendet und die umfunktionalisierten Partikel setzten sich ab. Der schematische Verlauf der Reaktion ist in Abbildung 74 dargestellt.

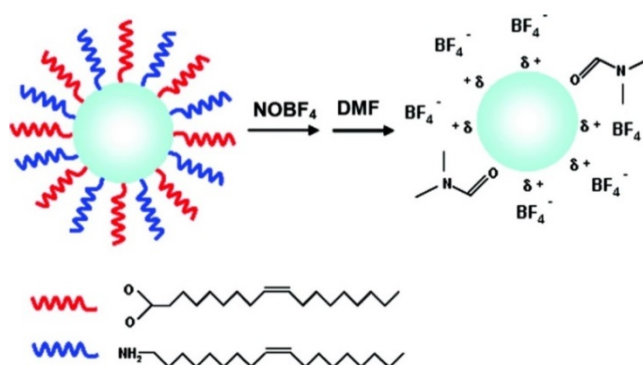


Abbildung 74: Schematische Darstellung des Ligandenaustauschs mit Nitrosyltetrafluoroborat. Dargestellt sind die Ölsäure (rot) und Oleylamin (blau) als Liganden an der Partikeloberfläche.¹⁵²

Nach dem Abzentrifugieren wurden die Partikel in einem polaren Lösungsmittel wie DMF oder DMSO aufgenommen und durch starkes Schütteln wieder dispergiert. Die Funktionalisierung ist reversibel. Durch einen neuen Ligandenaustausch, zum Beispiel mit einem Polymer, konnte die Partikeloberfläche erneut modifiziert werden.

Nitrosyltetrafluoroborat ist ein sehr effektives Reagenz für Ligandenaustauschreaktionen. Während sich das Tetrafluoroborat-Anion an die positiv geladene Metalloberfläche anlagert, reagiert das Nitrosyl-Kation mit den Liganden an der Partikeloberfläche. Dabei kann dieses unterschiedliche Reaktionen eingehen. So kann das Kation zu Stickstoffmonoxid reduziert werden. Dieses wird wiederum in Gegenwart von

Sauerstoff zu Stickstoffdioxid oxidiert und kann somit entweichen. Befinden sich Wasserspuren im Chloroform, so kann das Kation auch mit diesen zur salpetrigen Säure reagieren. Durch die Säure kommt es zur Protonierung der Ölsäure und des Oleylamins an der Partikeloberfläche. Das macht sie zu besseren Abgangsgruppen und sie werden vom Pearson-härteren Tetrafluoroborat-Anion verdrängt.¹⁵³ Das so entstandene Oleylamin kann ebenfalls mit dem Nitrosylkation zu einem Diazoniumkation reagieren, das unter Freisetzung von elementarem Stickstoff abreagiert.

Mit den Tetrafluoroborat-Anionen an der Partikeloberfläche sind diese nun in polaren Lösungsmitteln dispergierbar und wurden in DMSO aufgenommen. Für den Ligandenaustausch wurde das Blockcopolymer P(VCI-*b*-DAAM)₂ in DMSO gelöst und zu den dispergierten Partikeln gegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei 50 °C gerührt. Am nächsten Tag wurde die Dispersion durch mehrfaches Waschen mit DMSO von überschüssigem Polymer befreit. Im Anschluss wurden die Partikel im Vakuumofen über Nacht getrocknet. Die Polymeranbindung konnte im IR Spektrum nachgewiesen werden, dieses ist in Abbildung 75 zu sehen.

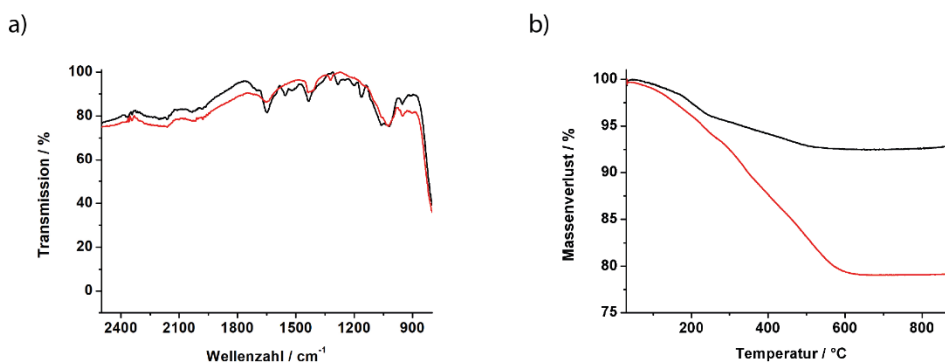


Abbildung 75: a) IR Spektrum der mit dem Blockcopolymer (P(VCI-*b*-DAAM)₂) funktionalisierten TiO₂-Partikel (schwarz). Zum Vergleich das Spektrum der Partikel Tetrafluoroborat-Liganden (rot). b) TGA Kurven von TiO₂-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Liganden. In schwarz, die Partikel mit Nitrosyltetrafluoroborat-Liganden. In rot, die Partikel mit P(VCI-*b*-DAAM)₂.

Das Spektrum der Partikel mit dem Blockcopolymer ist in schwarz zu sehen. Zum Vergleich wurde das Spektrum der Partikel mit Tetrafluoroborat-Liganden ebenfalls aufgetragen. Die Anbindung des Polymers konnte mit dem Erscheinen der Amidbande bei 1647 cm⁻¹ nachgewiesen werden. Die Intensität der Banden ist verglichen mit den Reinsubstanzen viel niedriger. Wie gezeigt werden konnte, bestehen nur ca. 20% der

Partikel aus organischen Verbindungen. Bei den restlichen 80% handelt es sich um Titandioxid, welches keine intensiven Banden im IR vorweist.

Des Weiteren kann die Menge an angebundenen Liganden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt werden. Bei der TGA handelt es sich um eine thermische Analyseemethode. Dabei wird die Massenänderung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Dazu wurde eine kleine Menge der Probe in einen Tiegel gegeben und mit einer gleichmäßigen Heizrate in Gegenwart von Sauerstoff bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Probe erhitzt. Die Messung ist in Abbildung 75b zu sehen. Darin sind zwei Kurven abgebildet. Zum Vergleich wurde die Kurve der TiO_2 -Partikel mit Nitrosyltetrafluoroborat aufgetragen. Auffällig ist der Massenverlust beider Kurven zu Beginn. Dieses stammte vom hochsiedenden und viskosen Lösungsmittel DMSO, welches trotz Trocknen im Hochvakuumofen bei 80 °C nicht entfernt werden konnte. Daher wurde der Massenverlust bis ca. 200 °C außer Acht gelassen. Somit ergibt sich für die Partikel mit Nitrosyltetrafluoroborat nur ein geringer Massenverlust von 6%. Für alle mit dem Blockcopolymer funktionalisierten Nanopartikeln dagegen konnten ähnliche Anbindungseffizienzen erzielt werden, diese betrug 20%.

Über die gleiche Funktionalisierungsmethode konnten auch Endgruppenfunktionalisierte Polymere, an die Oberfläche von TiO_2 -angebunden werden. Dazu wurde das Polymere P(VCI)-DAAM aus Abschnitt 3.6.2 verwendet. Die Anbindung konnte mittels TGA nachgewiesen werden. Diese Messung ist in Abbildung 76 dargestellt.

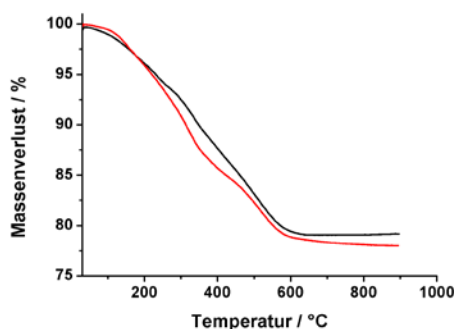


Abbildung 76: TGA-Messungen von $\text{P(VCI-}b\text{-DAAM)}_2\text{@TiO}_2$ (rot) und P(VCI)-DAAM@TiO_2 (schwarz).

Zum Vergleich wurde die TGA Messung der mit dem Blockcopolymers $\text{P(VCI-}b\text{-DAAM)}_2$ funktionalisierten Partikel aufgetragen. Für beide Partikel ist nahezu der gleiche Massenverlust zu beobachten. Für das Blockcopolymer 17 % und für das Homopolymer 16 % (dabei wurde der Massenverlust des Lösungsmittels bis 200 °C berücksichtigt). Der

organische Anteil der beiden Partikel ist zwar gleich aber der Gehalt an polyionische Flüssigkeit unterscheidet sich. P(VCI)-DAAM besteht fast zu 100 % aus polyionischer Flüssigkeit. Das Blockcopolymer hingegen besteht aus 60 % polyionischer Flüssigkeit und 40 % Ankerblock. Daraus ergibt ein Anteil von 10,2 % polyionischer Flüssigkeit und 6,8 % Ankergruppe. Demzufolge konnte durch eine einzelne Ankergruppe eine höhere Beladung der Partikel mit polyionische Flüssigkeit erzielt werden als mit einem Ankerblock. Es ist anzunehmen, dass durch einen Ankerblock die Oberfläche der Partikel stark belegt wird, wodurch die Anbindung von weiteren Polymerketten erschwert wird. Ein einzelne Ankergruppe hingegen nimmt weniger Platz in Anspruch, sodass eine höhere Beladung erfolgt.¹⁴²

Für die Pyrolyse der Partikel wurde dennoch das Blockcopolymer verwendet. Die Funktionalisierung mit einen Block ist stabiler und garantiert die Anbindung des Polymers unter extremen Bedingungen wie der Pyrolyse.

3.8.3 *In situ*-Synthese von Titandioxid-Nanopartikel

Eine weitere Möglichkeit um TiO_2 -Nanopartikel herzustellen ist die *in situ*-Synthese. Diese wurde mit dem Blockcopolymer P(VCI-*b*-DAAM)₂ durchgeführt. Im Vergleich zur *ex situ*-Synthese, dient das Polymer bei der Partikelsynthese direkt als Surfactant. Dadurch werden mehrere Reaktionsschritte gespart, da kein Lösungsmitteltransfer und der damit einhergehende Ligandenaustausch nötig ist.

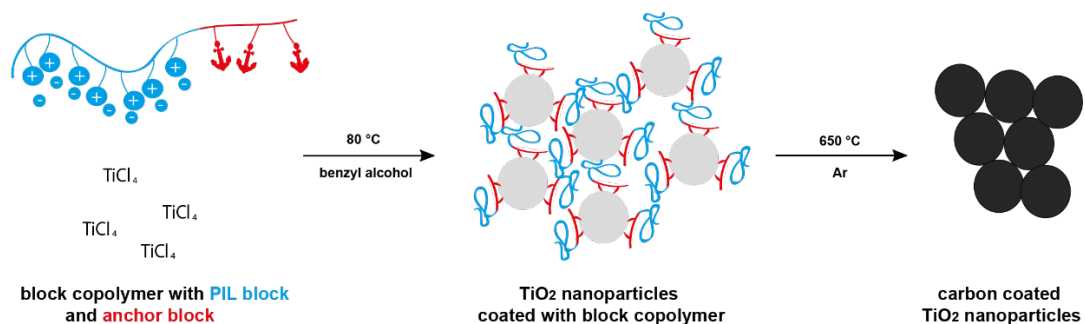


Abbildung 77: Schematische Darstellung der *in situ*-Nanopartikelsynthese. Als Ligand dient das Blockcopolymer P(VCI-*b*-DAAM)₂ mit Dopamin als chelatisierende Gruppe.¹⁵⁴ Der schematische Ablauf von Partikelsynthese bis zur Pyrolyse ist in Abbildung 77 dargestellt. Dabei erfolgte die Partikelsynthese nach der modifizierten Benzylalkohol-Route nach Niederberger et al.¹⁵⁵ Für die Synthese wurde Titan(IV)-chlorid (TiCl_4) als Präkursor eingesetzt. Die Synthese erfolgte mit Benzylalkohol, welches zwei Funktionen während der

Synthese hatte: Zum einen diente es als Lösungsmittel und zum anderen als Sauerstofflieferant für die TiO_2 -Synthese.^{156,157} Das Blockcopolymer wurde als Surfactant eingesetzt. Bei der Partikelsynthese fungierte es als chelatisierender Ligand und kontrollierte das Wachstum, die Größe und die Kristallinität der Partikel. Außerdem verhinderte es eine Aggregation der Partikel. Aggregate führen zu einer verminderten Oberfläche, dadurch würden sich die Diffusionswege für Natrium- oder Lithium-Ionen verlängern.

Die Größe und Morphologie der Partikel wurde erst nach der Pyrolyse mittels TEM charakterisiert (siehe Abbildung 82). Für die Synthese wurden TiCl_4 in Benzylalkohol gelöst. Anschließend wurde das Blockcopolymer $\text{P(VCI-}b\text{-DAAM)}_2$ hinzugegeben und bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 72 h gerührt. Nach der Reaktion wurde die Suspension mit einer 1:3 Mischung aus Chloroform und Hexan mehrmals gewaschen. Die funktionalisierten Partikel wurden im Vakuumofen getrocknet.

Zur Überprüfung der Funktionalisierung wurde zunächst ein IR Spektrum aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 78a zu sehen.

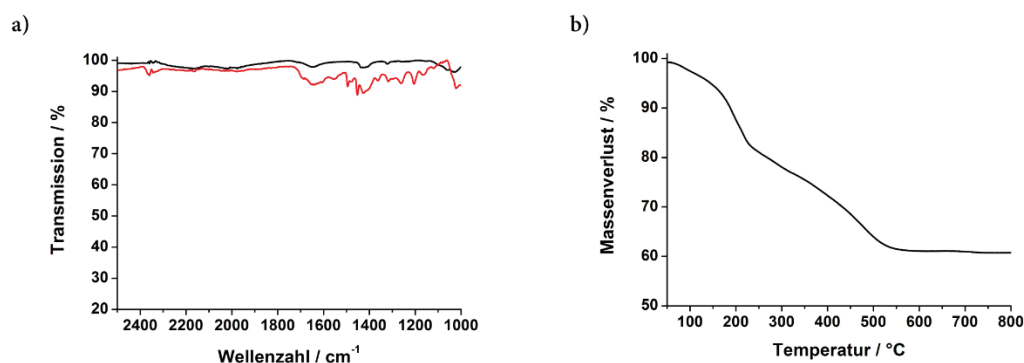


Abbildung 78: a) In rot das IR Spektrum der funktionalisierten Partikel mit $\text{P(VCI-}b\text{-DAAM)}_2$. In schwarz das Spektrum von reinen TiO_2 -Partikeln. b) TGA Messung der mit $\text{P(VCI-}b\text{-DAAM)}_2$ funktionalisierten Partikel. Die Messungen erfolgten unter Sauerstoffatmosphäre mit einer Heizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

In der Abbildung sind zwei Spektren zu sehen. In rot das Spektrum der funktionalisierten Partikel. In schwarz wurde zum Vergleich das Spektrum von reinen TiO_2 -Partikeln aufgetragen. Wie zu sehen ist, zeigte das Spektrum nach der Anbindung mehr Signale, unter anderem bei 1685 cm^{-1} und 1166 cm^{-1} . Diese Signale sind dem Blockcopolymer zuzuordnen.

Um zu bestimmen wie viel Polymer an der Partikeloberfläche angebunden werden konnte, wurden die Partikel mittels Thermogravimetrie untersucht. Die Messung ist in Abbildung 78b zu sehen. Im Gesamten wurde eine Gewichtsabnahme von 40 % gemessen. Obwohl die Partikel im Vakuum getrocknet wurden, ist in der Messung eine Schulter bei ca. 200 °C zu sehen. Diese kann dem Lösungsmittel Benzylalkohol zugeordnet werden. Benzylalkohol ist ein hochsiedendes Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 206 °C. Da es sich nur schwer im Vakuum entfernen lässt, wurde für die Bestimmung der Oberflächenfunktionalisierung nur die Gewichtsabnahme ab 240 °C berücksichtigt. Damit konnte ein Polymergehalt von 20 % auf der Oberfläche der Partikel bestimmt werden.

3.9 Pyrolyse der Kohlenstoff-umhüllten Titandioxid-Partikel

Im Anschluss an die *in situ* Partikel-Synthese erfolgte die Pyrolyse der Partikel. Für die Pyrolyse musste darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht zu hoch gewählt wurde. Yuan et al. verwendeten Temperaturen von 1000 °C für die Pyrolyse.¹⁰⁷ In diesem Fall diente das reine Polymer als Hybridmaterial. In der vorliegenden Arbeit ist das Polymer jedoch an TiO₂-Partikel angebunden. Bei diesen würde es bei Temperaturen oberhalb von 700 °C zu einer Phasenumwandlung kommen, wobei sich die Kristallstruktur von Anatas in Rutil umwandeln würde.¹⁵⁸ Daher erfolgte die Pyrolyse bei maximal 650 °C für eine Stunde. Um sicher zu stellen, dass es zu keiner Phasenumwandlung kam, wurden die Partikel mittels Röntgenbeugungs-Diffraktometrie (*X-ray diffraction*, XRD) untersucht. Mit dieser Methode kann die Kristallstruktur der Partikel untersucht werden. Das Pulverdiffraktogramm der TiO₂-Partikel ist in Abbildung 79a zu sehen.

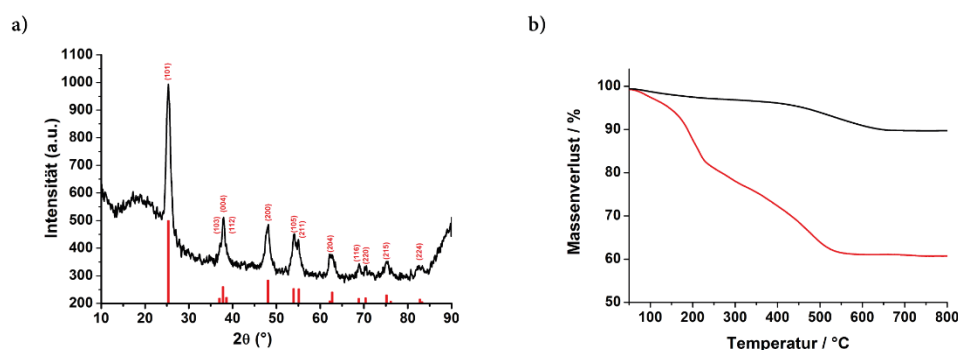


Abbildung 79: a) PXRD der Kohlenstoff-beschichteten TiO₂-Partikel. b) TGA Kurven der mit P(VCI-*b*-DAAM)₂ funktionalisierten Partikel vor (in rot) und nach der Pyrolyse (in schwarz). Die Messungen erfolgten unter Sauerstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 5 °C/ min.

Als Kohlenstoffpräkursor diente bei diesen Partikeln P(VCI-*b*-DAAM)₂. Beim Vergleich mit der Datenbank konnten alle Reflexe der Anatas-Kristallstruktur zugeordnet werden. Dabei wurde der breite Reflex bei $2\Theta=20^\circ$ vom Scotch-Tape verursacht.

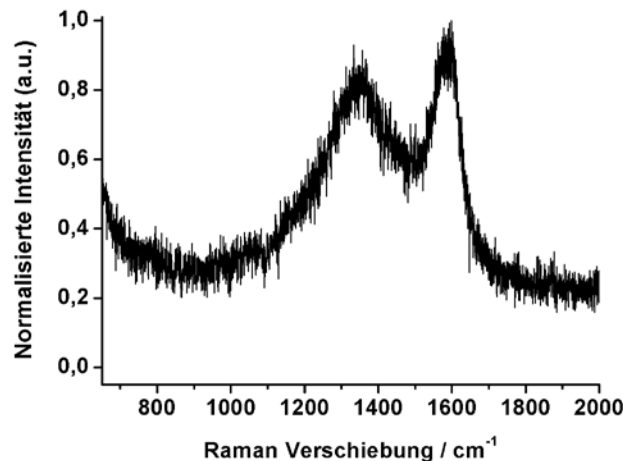


Abbildung 80: Raman-Spektrum der TiO_2 -Partikel nach der Pyrolyse. Es sind zwei Banden zu sehen, die D-Bande bei 1355 cm^{-1} und die G-Bande bei 1584 cm^{-1} .

Nach der Pyrolyse wurden die Partikel erneut mittels Thermogravimetrie untersucht. Die Messung ist in Abbildung 79b zu sehen. Dabei ist zum besseren Vergleich die Kurve der Partikel vor der Pyrolyse (in rot) aufgetragen. Für die Partikel nach der Pyrolyse wurde eine Gewichtsabnahme von 10 % gemessen. Auch hier erfolgte die Messung unter reinem Sauerstoff. Während der TGA Messung wurden alle organischen Verbindungen auf der Partikeloberfläche entfernt. Nach der Messung blieben nur noch farblose TiO_2 -Partikel zurück.

Um zu überprüfen, ob eine graphitische Schicht auf der Oberfläche der Partikel ausgebildet werden konnte, wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen.

Mit der Raman-Spektroskopie kann die inelastische Streuung von Licht an Festkörpern untersucht werden. Damit können Materialeigenschaften wie Kristallinität und Zusammensetzung untersucht werden. Das Raman-Spektrum der Kohlenstoffbeschichteten Partikel ist in Abbildung 80 zu sehen. Im Spektrum sind zwei deutliche Banden zu sehen, die D-Bande bei 1355 cm^{-1} und die G-Bande bei 1584 cm^{-1} . Die D-Bande beschreibt die „disordered band“ und die G-Bande die „graphitic band“. Die beiden Banden sind charakteristisch für graphitische Strukturen. Die G-Bande wird von Kohlenstoffatomen mit einer sp^2 -Hybridisierung hervorgerufen, wie zum Beispiel durch

Kohlenstoffatome die sich in einem aromatischen Ring befinden. So wie es bei Graphit der Fall ist. Die D-Bande tritt bei strukturellen Defekten der sp^2 -hybridisierten Ringe auf. Hochgeordneter Graphit besteht aus einem Netzwerk von aneinander geknüpften aromatischen Ringen, die sich in einer Ebene befinden. Gibt es jedoch Defektstellen in der Struktur, so sind diese im Raman-Spektrum an Hand der D-Bande zu sehen. Bei der vorliegenden Probe handelte es sich um eine amorphe, graphitische Struktur. Daher war eine D-Bande im Raman-Spektrum zu erwarten.



Abbildung 81: Farbliche Änderung der TiO_2 -Partikel vor der Pyrolyse (links) und nach der Pyrolyse (rechts).

Die gelungene Pyrolyse der Partikel war auch rein makroskopisch sichtbar, wie in Abbildung 81 gezeigt ist. Vor der Pyrolyse waren die Partikel braun gefärbt. Nach der Pyrolyse waren sie von einer schwarzen Schicht umhüllt.

Weiterhin wurden die Kohlenstoff-beschichteten Partikel mittels TEM untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 82 zu sehen. Mit Hilfe der TEM-Bildern lässt sich die Form und Größe der Partikel ermitteln. Es handelte sich um sphärische Partikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 8 nm. In Abbildung 82b ist eine Nahaufnahme der Partikel gezeigt. In dieser ist zu sehen, dass die Partikel von einem Kohlenstoff-Netzwerk umhüllt sind, welches sie miteinander verbindet. Dieses Netzwerk könnte dabei helfen, weitere Wege für die Elektronen zu ermöglichen und somit die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials zu erhöhen.

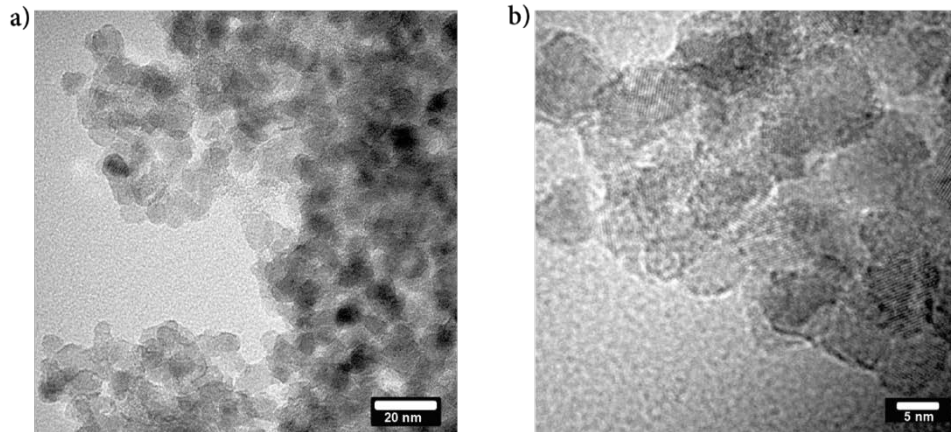


Abbildung 82: TEM-Bilder der Kohlenstoff-beschichteten TiO_2 -Partikel.

Die Auflösung des verwendeten Geräts war nicht hoch genug, um die Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche der Partikel zu sehen. Die Partikel selbst waren mit 8 nm sehr klein. Die Kohlenstoffhülle war sehr dünn und konnte mit dieser Methode nicht untersucht werden.

Auch die *ex situ* funktionalisierten Partikel wurden auf dem gleichen Weg Pyrolysiert. Dabei handelte es sich um TiO_2 -Stäbchen, diese waren durchschnittlich 11 nm breit und 31 nm lang. Als Kohlenstoffpräkursor diente auch in diesem Fall $\text{P(VCI-}b\text{-DAAM)}_2$. In Abbildung 83 sind TEM-Aufnahmen der Partikel nach der Pyrolyse zusehen.

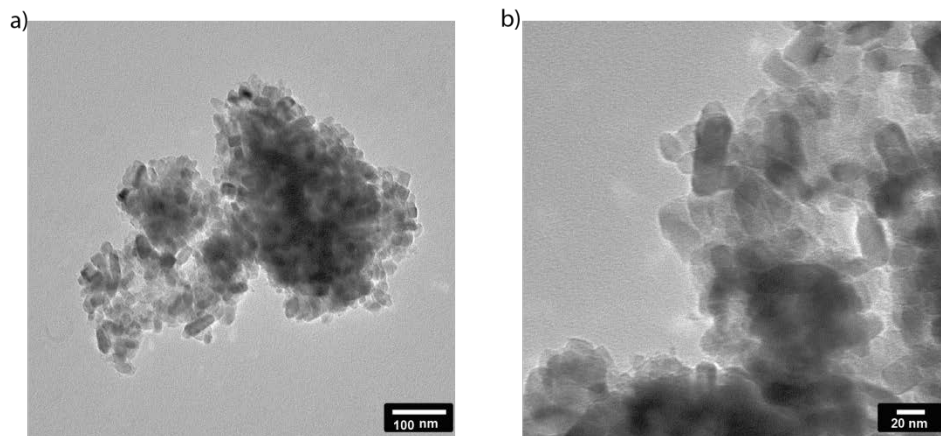


Abbildung 83: TEM-Aufnahmen von TiO_2 -Stäbchen mit einer Kohlenstoffhülle.

Ein Vergleich der *ex situ* und *in situ* Methode zeigt: Über die *ex situ*-Synthese können gut dispergierte Partikel mit einer klaren und einheitlichen Morphologie und Größe hergestellt werden. Die über die *in situ*-Synthese hergestellten Nanopartikel sind jedoch kleiner. Dadurch haben diese eine größere Oberfläche und eignen sich besser für den Einsatz in Batterien. Daher wurden die Partikel aus für die Herstellung von Elektroden verwendet.

3.10 Zellen-Präparierung und elektrochemische Charakterisierung der Kohlenstoff-umhüllten Titandioxidpartikel

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, konnten die TiO_2 -Partikel erfolgreich mit einer graphitischen Kohlenstoffhülle beschichtet werden. Das Pulverdiffraktogramm der Partikel hat gezeigt, dass die Kristallstruktur der Partikel auch nach der Pyrolyse beibehalten werden konnte. Aus dem so gewonnenen Aktivmaterial konnten nun Anoden gebaut und untersucht werden. Sowohl die Zellenpräparierung als auch die elektrochemische Charakterisierung wurden in Kooperation mit dem Helmholtz-Institut in Ulm durchgeführt.

Zunächst wurde die Elektrode hergestellt. Eine Elektrode besteht aus verschiedenen Komponenten. Neben den Kohlenstoff umhüllten TiO_2 -Partikel werden zusätzliche Kohlenstoffpartikel (Super C-Partikeln) hinzugegeben, um die elektrische Leitfähigkeit innerhalb des Elektrodenmaterials zu erhöhen. Weiterhin wird ein Binder benötigt, in diesem Fall wurde Polyvinylidenfluorid (PVdF) eingesetzt. Der Binder hält alle Komponenten der Elektrode zusammen und sorgt für eine ausreichende Haftung auf dem Trägermaterial. Weiterhin wurde N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel für den Binder hinzugegeben. Alle Komponenten wurden zusammen gegeben und es wurde eine dickflüssige Paste erhalten. Zur Homogenisierung wurden sie für mehrere Stunden in eine Kugelmühle gegeben.

Für die Elektroden-Zusammensetzung wurden verschiedene Ansätze hergestellt. Dabei blieb die Menge an Binder unverändert. Aber der Gehalt an Super C-Partikeln wurde variiert. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ansätze zusammengefasst.

Table 1: Zusammensetzung der verschiedenen Elektroden. TiO_2 -CP bezeichnet dabei die Kohlenstoffbeschichteten TiO_2 -Partikel. Als Kohlenstoffpräkursor diente $\text{P(VCI-}b\text{-DAAM)}_2$. C-Anteil der Partikel gibt den Kohlenstoffanteil der Partikel an.

Zelle	TiO_2 -CP	C-Anteil der Partikel	Super C	PVdF
Z1	80 %	10 %	10 %	10 %
Z2	75 %	10 %	15 %	10 %

Das erhaltene Gemisch wurde als dünner Film auf einer Kupferfolie aufgetragen und getrocknet. Die Kupferfolie dient als Trägermaterial und ist zugleich Stromkollektor. Nach dem Trocknen wurden kleine Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm aus dem

Material gestanzt. Diese Elektroden wurden gepresst und noch einmal im Hochvakuum getrocknet.

Die Elektroden wurden im Anschluss in elektrochemische Halbzellen eingebaut. Es wurden Drei-Elektroden Swagelok-Zellen verwendet. Diese sind in Abbildung 84 dargestellt. Bei diesen wurde Natrium sowohl als Gegenelektrode als auch als Referenzelektrode verwendet. Als Elektrolyt diente eine 1:1 Mischung aus Ethylencarbonat/Propylencarbonat (EC/PC), diesem wurde Natriumperchlorat (NaClO_4) zugesetzt. Als Separator diente ein Polypropylen-Fleece.



Abbildung 84: Drei-Elektroden Swagelok-Zelle.

Die erhaltenen Zellen wurden mittels galvanostatischer Zyklisierung charakterisiert. Dazu wurde für mehrere Zyklen das Spannungsprofil während des Lade- und Entladeprozesses aufgenommen. Aus den zwei Ansätzen für die Elektroden wurden jeweils zwei Zellen gebaut und getestet. Anhand der Zelle mit der besten Performance werden im Folgenden beispielhaft die Ergebnisse diskutiert. Diese sind in Abbildung 85 zu sehen. Dabei wurde das Spannungsprofil gegen die spezifische Kapazität aufgetragen. Das Entladeprofil beginnt bei 2,0 V und endet bei 0,05 V gegen Na/Na^+ . Das Spannungsprofil des Ladevorgangs verläuft in umgekehrter Richtung. Die Spannungsprofile sind für verschiedene spezifische Ströme dargestellt, 01 C-1C. Dabei entsprach 1 C einem angelegten spezifischen Strom von 200 mA g^{-1} .

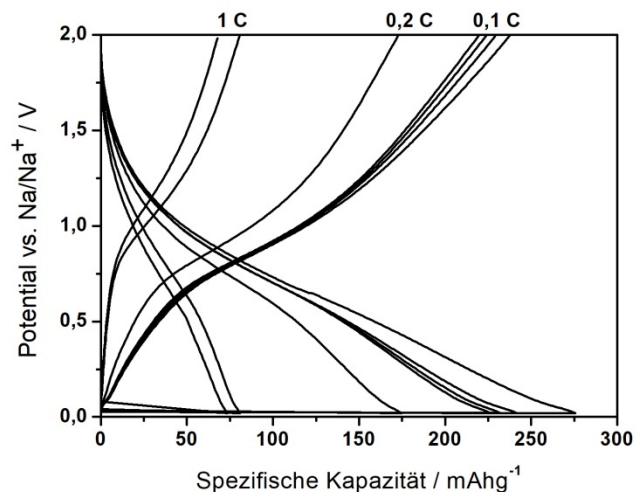


Abbildung 85: Spannungsprofil für mehrere Lade- und Entladezyklen.

Die Zelle wurde für 220 Zyklen geladen und wieder entladen. Um die Graphik übersichtlicher zu gestalten, ist nur eine kleine Auswahl an Zyklen aufgetragen. Die ersten 4 Zyklen wurden mit kleinen spezifischen Strömen betrieben. Nach diesen ersten 4 Zyklen zeigt die Zelle eine fast reversible Kapazität im Bereich von 230 mAh g⁻¹. Doch bereits nach diesen ersten Zyklen ist keine Zyklenstabilität mehr zu beobachten. Dies ist auch in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** erkennbar. Hier wurde die spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der Anzahl der Zyklen aufgetragen.

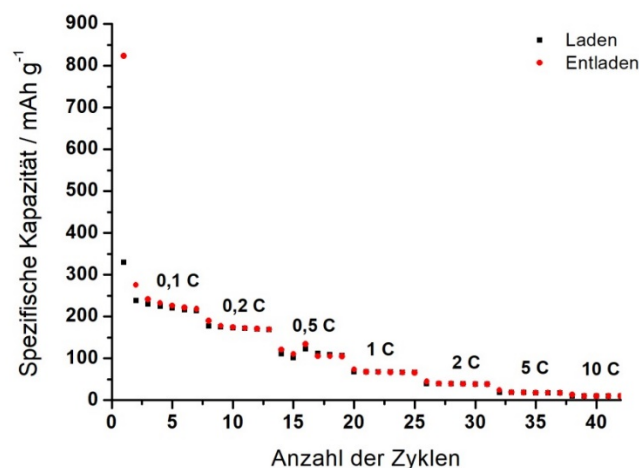


Abbildung 86: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit der einzelnen Zyklen.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass es zu einem Kapazitätsverlust kommt. Dies wird bereits in den ersten Zyklen sichtbar, ab dem 38. Zyklus, bei einer C-Rate von 10 C, beträgt

die Kapazität nahezu 0. Leider wiesen alle Zellen ein ähnliches Profil auf. Mögliche Gründe hierfür könnte die Struktur der beschichteten Partikel selbst sein oder die Zellenpräparierung. Doch alle Zellen weisen das gleiche Muster auf und zeigen einen erheblichen Kapazitätsverlust während der ersten Zyklen. Daher ist anzunehmen, dass die Gründe für den Kapazitätsverlust bei den Partikeln selbst liegen müssen.

Dies bestätigt auch der Vergleich mit der Publikation von Oschmann et al.¹⁵⁹ Auch hier wurden das Kohlenstoff-beschichtete TiO_2 -Partikeln untersucht. Als Kohlestoff-Präkursor diente ein Blockcopolymer aus P(AN). Zu sehen ist die spezifische Kapazität bei unterschiedlichen spezifischen Strömen, von 0,1 C bis 10 C.

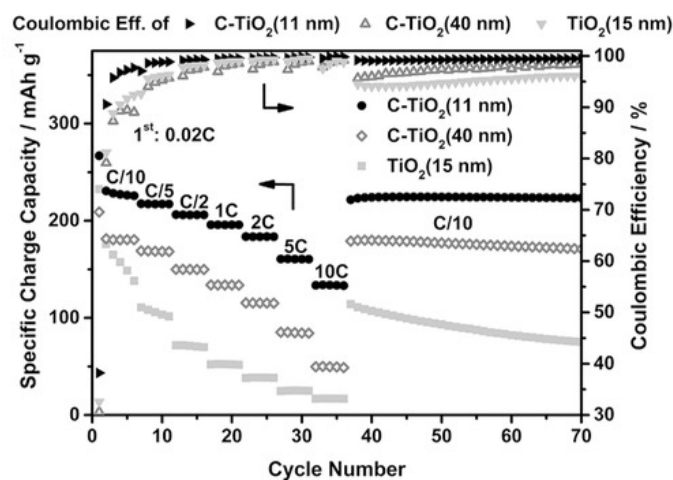


Abbildung 87: Vergleich der Zyklenperformance von TiO_2 -Partikeln mit und ohne Kohlenstoffschicht (**C-TiO₂(11 nm)** und **C-TiO₂(40nm)** haben eine Kohlenstoff-Beschichtung, bei **TiO₂(15 nm)** handelt es sich um reine TiO_2 -Partikel).¹⁵⁹

Die Abbildung zeigt einen Vergleich von TiO_2 -Partikeln mit einer Kohlenstoff-Beschichtung und von TiO_2 -Partikeln ohne Beschichtung. Auch diese zeigen einen erheblichen Kapazitätsverlust während der ersten Zyklen. Dieser Vergleich zeigt, dass das Problem in der Beschichtung der Partikel liegen muss. Entweder hat es keine hohe elektrische Leitfähigkeit oder das Coating ist nicht homogen auf der Oberfläche der Partikel verteilt. Leider ist es nur sehr schwierig die Kohlenstoff-Beschichtung zu untersuchen, da sie sehr dünn ist. Versuche, mittels Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) die Homogenität der Kohlenstoffschicht auf der Partikeloberfläche zu untersuchen, scheiterten. Diese ist zu dünn um sie im HRTEM zu sehen.

Vermutlich verläuft die Pyrolyse von P(VCI) unkontrolliert, so dass die Gase die während der Oxidation entweichen, Defektstellen in der Kohlenstoffbeschichtung erzeugen.

Dadurch ist diese nicht homogen auf der Oberfläche verteilt und zeigt ein ähnliches Spannungsprofil wie Partikel ohne Kohlenstoffhülle.

Daher wurde die Kohlenstoffschicht der Partikel näher untersucht und modifiziert. Dies wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.11 Chemische Modifizierung der graphitischen Kohlenstoffumhüllung

Neben den PILs gibt es noch weitere Polymere, die als Kohlenstoffpräkursor dienen, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid oder Polyphenylvinyl. ¹⁶⁰ Allen voran Polyacrylnitril (PAN), welches hohe Kohlenstoffausbeuten von bis zu 60 % liefert und sich aufgrund seines flüssigen Aggregatzustands gut prozessieren lässt. ¹⁶¹ PAN verfügt über eine Nitrilgruppe, diese nimmt maßgeblich Einfluss auf die Kohlenstoffausbeute. Die Pyrolyse des PANs verläuft über zwei Stufen. Dieser Prozess ist in Abbildung 55 gezeigt.

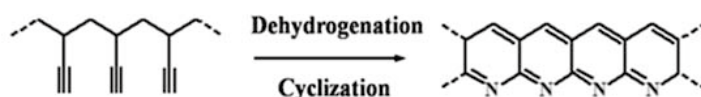


Abbildung 88: Pyrolyse Prozess von PAN. ¹⁶²

Dabei wird im ersten Schritt die Temperatur zunächst bei 200-300 °C gehalten. Bei diesem Stabilisierungsschritt kommt es zu einer Zyklisierung von PAN, durch diesen Schritt werden höhere Kohlenstoffausbeuten erhalten. Im Anschluss erfolgt der Karbonisierungsschritt, in welchem die Temperatur auf 600-1000 °C erhöht wird und graphitische Strukturen erhalten werden. Für hochdefinierten, 3-dimensionalen Graphit muss in einem abschließenden Schritt die Temperatur auf 3000 °C erhöht werden.

Auch die in dieser Arbeit verwendete ionische Flüssigkeit 1-Vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid verfügt über eine Nitrilgruppe. Wie Yuan et al. zeigen konnten, ist die Kohlenstoffausbeute für ILs mit einer Nitrilgruppe höher als für solche, die keine tragen. ¹⁰⁷ Die erhöhte Kohlenstoffausbeute könnte auch in diesen Fällen mit einer Zyklisierung der Nitrilgruppe zusammenhängen.

Weiterhin trägt 1-Vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid in der Grundstruktur, verglichen mit Acrylnitril, mehr Stickstoff. Für graphitische Strukturen ist Stickstoff sehr hilfreich, da durch das Stickstoffdoping die elektrische Leitfähigkeit des Graphits verbessert wird.

Für die Pyrolyse des Blockcopolymers wurde die Temperatur lediglich auf 650 °C geheizt und für eine Stunde gehalten. Laut TGA (Abbildung 79b) verblieben nach der Pyrolyse ca. 10 % graphitisches Material auf der Partikeloberfläche. Um Informationen über die genaue Zusammensetzung der Kohlenstoffschicht zu bekommen, wurde eine Elementaranalyse der Probe durchgeführt. Zum Vergleich wurden die gleichen Partikel mit einem Blockcopolymer aus PAN und einem Dopamin-Ankerblock hergestellt und pyrolysiert. Auch von diesen wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Daten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Elementaranalyse von TiO₂-Partikeln mit unterschiedlichen Kohlenstoffbeschichtungen.

Probe	%C	%H	%N
P(VCI ₅₁ - <i>b</i> -DAAM ₂₀)@TiO ₂	8,37	0,55	0,47
P(AN ₆₅ - <i>b</i> -DAAM ₂₀)@TiO ₂	15,24	1,17	2,82

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der PAN-Präkursor sowohl einen höheren Stickstoff- als auch Kohlenstoffanteil liefert. Der P(VCI)-Präkursor hingegen hatte mit 0,47 % einen sehr geringen Anteil Stickstoff im Coatings. Bei gleicher Kettenlänge, enthält die P(VCI) pro Wiederholungseinheit drei Stickstoffatome, PAN hingegen nur eins. Die beiden Blockcopolymere aus Tabelle 6 unterschieden sich nur geringfügig in ihrer Kettenlänge. Dennoch lieferte das P(VCI)-Blockcopolymer einen viel geringeren Stickstoffanteil. Damit war anzunehmen, dass ein hoher Anteil der Stickstoff- und Kohlenstoff-Verbindungen während der Pyrolyse entweicht. Ein Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse könnte das verwendete Temperaturprogramm während der Pyrolyse sein. Bei der Pyrolyse von P(AN₆₅-*b*-DAAM₂₀)@TiO₂ wurde eine Stabilisierungsstufe bei 300 °C eingeschoben, wohingegen P(VCI-*b*-DAAM)@TiO₂ direkt auf 650 °C hochgeheizt wurde. Um herauszufinden, ob der Pyrolyseprozess eine Auswirkung auf die Kohlenstoffausbeute der P(VCI) hat, wurden verschiedene Pyrolyseprogramme getestet. Hierfür wurde das reine Blockcopolymer, P(VCI-*b*-DAAM) verwendet. Auch diese wurde über eine Elementaranalyse untersucht. Die Daten sind in Tabelle 7 zusammen gefasst.

Tabelle 7: Tabelle mit der Elementaranalyse des Blockcopolymers P(VCI₅₁-*b*-DAAM₂₀). Darin sind die theoretisch errechneten und die gemessenen prozentualen Anteile der einzelnen Elemente aufgelistet.

P(VCI ₅₁ - <i>b</i> -DAAM ₂₀)	%C	%H	%N
theoretisch	48,78	4,93	13,90
gefunden	42,67	5,87	9,53

Dazu wurde das Blockcopolymer zunächst bei milderen Bedingungen bei 500 °C pyrolysiert, um zu testen ob ein höherer Anteil an graphitischen Kohlenstoff bzw. Stickstoff zurückbleibt. Die dazugehörige Elementaranalyse ist in Tabelle 8 (Probe **a**) gezeigt. Jedoch war nicht sichergestellt, ob sich bei diesen niedrigen Pyrolysetemperaturen graphitische Strukturen auf der Oberfläche ausbilden können. Daher wurde die Probe im Anschluss zur Vervollständigung auf 650 °C geheizt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur pyrolysiert (Probe **b**). Die Probe **c** hingegen wurde unter den gleichen Bedingungen wie P(AN₆₅-*b*-DAAM₂₀)@TiO₂ pyrolysiert.

Tabelle 8: Drei verschiedene Elementaranalysen des Blockcopolymers P(VCI₅₁-*b*-DAAM₂₀) nach der Pyrolyse. Die Pyrolyse erfolgte mit unterschiedlichen Pyrolyseprogrammen. Alle Messungen erfolgten in einer Argon-Atmosphäre. a) Die Probe wurde auf 550 °C hochgeheizt und die Temperatur wurde für 2 h gehalten. b) Die Probe wurde auf 550 °C geheizt und die Temperatur wurde für 1 h gehalten. Anschließend wurde auf 650 °C hochgeheizt und die Temperatur wurde für eine Stunde gehalten. c) Die Probe wurde auf 300 °C geheizt und die Temperatur wurde 1 h gehalten. Anschließend wurde auf 750 °C hochgeheizt, hier wurde die Temperatur ebenfalls 1 h gehalten.

P(VCI ₅₁ - <i>b</i> -DAAM ₂₀)	%C	%H	%N
a	74,41	2,84	8,62
b	69,72	3,47	8,56
c	74,75	2,96	8,49

Aus den Daten der Tabelle war zu entnehmen, dass das Pyrolyse-Programm weder Einfluss auf den Kohlenstoff- noch auf den Stickstoffgehalt des graphitischen Materials hatte. Lediglich die Probe **b** wies einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt als **a** und **c** auf. Der Stickstoffanteil blieb jedoch bei allen Proben nahezu unverändert.

Eine weitere Möglichkeit um Einfluss auf die Zusammensetzung der graphitischen Kohlenstoffschicht zu nehmen, ist die Variation des Anions von P(VCI). Dadurch kann sowohl der Kohlenstoff als auch der Stickstoffgehalt in der IL bzw. im PIL erhöht werden. Dies erfolgte durch einen Anionenaustausch. Dabei wurde das Bromid-Gegenion durch eine Verbindung, die mehr Stickstoff und Kohlenstoff enthält ausgetauscht. Ein Beispiel hierfür ist der Anionenaustausch mit Silber Dicyanamid. Dieser Austausch ist in Abbildung 89 dargestellt.

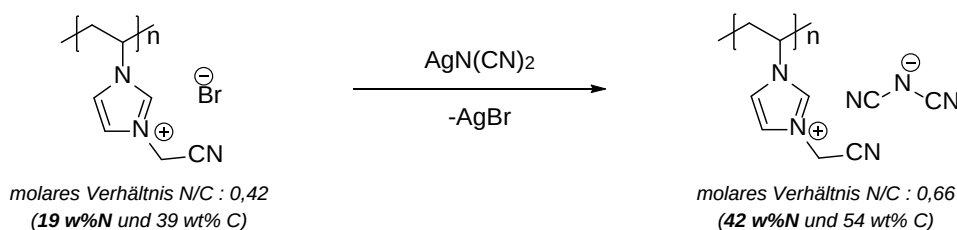


Abbildung 89: Anionenaustausch mit Silber Dicyanamid.

Durch den Anionenaustausch steigt theoretisch der Kohlenstoffanteil der ionischen Verbindung von 39 w% auf 54 w% an. Der Stickstoffanteil konnte ebenfalls beträchtlich angehoben werden. Dieser steigt theoretisch von 19 w% auf 42 w% an. Es wurde getestet, ob sich dies auch in der Praxis widerspiegelt. Dazu wurde zunächst ein Anionenaustausch an P(VCI) durchgeführt. Die Reaktionsgleichung hierfür ist in Abbildung 89 dargestellt. Der Anionenaustausch wurde in DMSO durchgeführt. Sowohl die P(VCI) als auch das Silbersalz wurden darin gelöst und für 48 h unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde das Polymer zur Aufreinigung mehrmals in Aceton gefällt. Im Anschluss wurde ein ^1H -NMR und ein IR Spektrum aufgenommen, welche in Abbildung 90 und Abbildung 91 dargestellt sind.

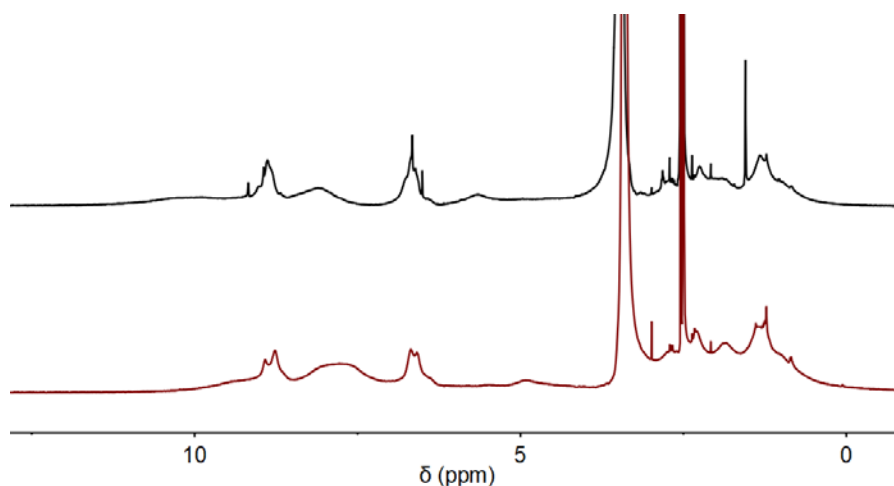


Abbildung 90: ^1H -NMR Spektrum von P(VCI) vor und nach dem Anionenaustausch mit Silber Dicyanamid. In schwarz das Spektrum vor und in rot nach dem Anionenaustausch.

Im Spektrum sind keine großen Unterschiede der Signale zu sehen. Dies war zu erwarten, da durch den Anionenaustausch keine Protonen hinzugekommen sind die im Spektrum sichtbar wären. Lediglich die Formen der Signale sind verändert und die Aufspaltung der Signale hat abgenommen.

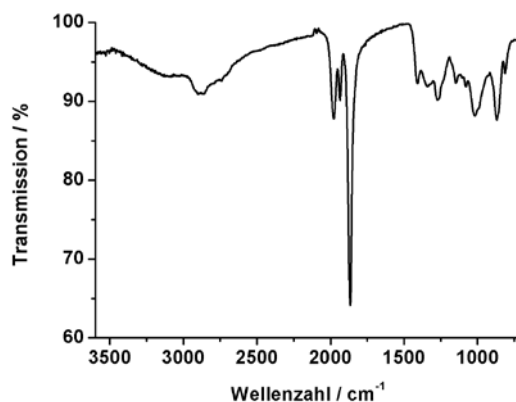


Abbildung 91: IR Spektrum von P(VCI) nach dem Anionenaustausch mit Silber Dicyanamid.

Im IR Spektrum ist der Anionenaustausch deutlicher sichtbar. Die drei Banden zwischen 2100 cm^{-1} und 2300 cm^{-1} sind dem Dicyanamid-Anion zuzuordnen und bestätigen den Anionenaustausch. In Tabelle 9 ist die Elementaranalyse vor und nach der Pyrolyse der Probe zusammengefasst.

Tabelle 9: Elementaranalysen des Blockcopolymers P(VCI₄₀-*b*-DAAM₂₀) mit einem Dicyanamid-Anion, vor und nach der Pyrolyse.

P(VCI ₄₀ - <i>b</i> -DAAM ₂₀)	%C	%H	%N
theoretisch	56,53	4,83	29,72
Vor der Pyrolyse	52,58	6,05	24,86
Nach der Pyrolyse	68,10	2,14	11,51

Sowohl der Kohlenstoff- als auch der Stickstoffanteil konnten erhöht werden. So konnte der Kohlenstoffgehalt um ca. 10 % erhöht werden. Der Stickstoffanteil war enorm angestiegen, von 9,53 % auf fast 25 %. Dies spiegelt sich auch in der graphitischen Verbindung nach der Pyrolyse wieder. So konnte der Stickstoffgehalt auf 11 % erhöht werden (vor dem Anionenaustausch ca. 8 %).

Die Studie zeigt, dass durch einen Anionenaustausch an P(VCI), großen Einfluss auf die Zusammensetzung des graphitischen Kohlenstoffs genommen werden kann. So konnte der Stickstoffanteil drastisch gesteigert werden.

Dr. Bernd Oschmann aus dem Arbeitskreis Zentel hatte in vorangegangenen Studien ebenfalls P(AN-*b*-DAAM) pyrolysiert und ermittelte in der Elementaranalyse einen Gehalt von 10 % Stickstoff für das Blockcopolymer.

Somit konnte durch den Anionenaustausch mit Silber Dicyanamid an P(VCI) nahezu der gleiche Stickstoffgehalt im graphitischen Kohlenstoff wie für Blockcopolymere basierend auf PAN erzielt werden.

3.12 Oberflächenmodifizierung mit Polyacrylnitril

Wie bereits zuvor beschrieben wurde, eignet sich PAN sehr gut als Kohlenstoffpräkursor. Auch das Blockcopolymer eignet sich mit Dicyanamid als Gegenion sehr gut als Kohlenstoffpräkursor. Jedoch beinhaltet dessen Herstellung einen großen synthetischen Aufwand. Im Vergleich dazu können Blockcopolymere basierend auf PAN in weniger Syntheseschritten hergestellt werden. Daher werden für die nächste Studie Blockcopolymere basierend auf PAN verwendet.

Oschmann et al. konnten zeigen, dass mit solchen Blockcopolymeren, dünne graphitische Schichten auf die Oberfläche von oxidischen Übergangsmetall-Verbindungen

gebracht werden können. Dabei konnte 12 % graphitischer Kohlenstoff auf die Partikeloberfläche angebracht werden.¹⁵⁹ Ausgehend von diesen Arbeiten wurde versucht, die Dicke der graphitischen Schicht zu variieren. Dies kann hinsichtlich der Insertion von Ionen eine wichtige Rolle spielen. Ein Beispiel hierfür ist der Vergleich von Lithium- und Natrium-Ionen. Natrium-Ionen sind größer als Lithium-Ionen. Das erschwert die Interkalation und Diffusion der Ionen. Bei der Insertion von Natrium kommt es zu größeren Volumenexpansionen als bei der Insertion von Lithium. Solche großen Volumenexpansionen müssen durch das Aktivmaterial gepuffert werden. Eine dünne graphitische Schicht könnte bei diesen Volumenexpansionen irreversibel geschädigt werden. Eine dickere graphitische Schicht könnte dies verhindern. Diese wäre stabiler und könnte die größeren Volumenexpansionen besser abfangen. Gleichzeitig darf diese Schicht nicht zu dick sein, damit die Ionen sie noch gut passieren können.

Um eine dickere graphitische Schicht direkt auf der Oberfläche von Partikeln zu erhalten, wurde der Funktionalisierungsprozess der Partikel verändert.

Für die Untersuchungen wurden TiO₂-Partikel aus dem Arbeitskreis Tremel von Zainab Liaqat erhalten. Diese waren durchschnittlich 10 nm groß und trugen Ölsäure und Oleylamin als Oberflächen-Stabilisatoren (siehe Abbildung 73b). Durch den Ligandenaustausch mit Nitrosyltetrafluoroborat konnten sie in ein polares Lösungsmittel wie DMF überführt werden. In diesem erfolgte ein weiterer Ligandenaustausch mit dem Blockcopolymer. Dieses bestand aus einem Polyacrylnitril-Block, mit einer Kettenlänge von 77 Einheiten und einem Dopamin-Ankerblock mit 20 Wiederholungseinheiten.

Oschmann et al. reinigten die Partikel nach der Funktionalisierung durch mehrmaliges Waschen mit DMF, um nicht angebundenes Blockcopolymer zu entfernen. Dadurch ermittelten sie die maximale Menge an Polymer die an der Oberfläche angebunden werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht diesen Polymergehalt durch eine Prozessänderung zu erhöhen. Es wurde mehr Blockcopolymer hinzu gegeben und der nicht angebundene Diblock wurde nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es wurde mit den funktionalisierten Partikeln gefällt.

Um zu untersuchen, wie groß der organische Anteil auf der Oberfläche der Partikel war, wurden die Partikel mittels TGA untersucht. Auch nach der Pyrolyse wurde eine TGA-Messung von den Kohlenstoff-beschichteten Partikeln durchgeführt. Beide Messungen sind in Abbildung 92 zu sehen.

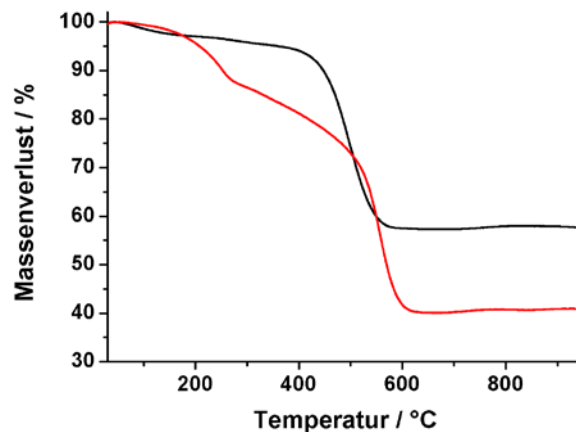


Abbildung 92: TGA Messung von P(AN-*b*-DAAM). Vor (in rot) und nach (in schwarz) der Pyrolyse.

Die rote Kurve zeigt die Partikel nach der Anbindung. 60 % der untersuchten Partikel bestanden demnach aus organischer Verbindung, also dem Blockcopolymer und 40 % aus TiO₂-Partikel.

Nach der Pyrolyse befand sich noch 43 % graphitischer Kohlenstoff auf der Partikeloberfläche. Das bedeutet eine erhebliche Erhöhung der Kohlenstoffschicht auf der Partikeloberfläche. Dadurch konnte gezeigt werden, dass durch eine Prozessänderung das Kohlenstoff-Coating von TiO₂-Partikel von 12 % auf 43 % erhöht werden kann. Elektrochemische Untersuchungen dieser Partikel in Na-Ionen Batterien müssen noch zukünftig folgen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es durch den Einsatz von Poly(ionischen Flüssigkeiten) (PILs) neuartige Systeme zu entwickeln, die zukünftig zum einen als Elektronen- und zum anderen als Ionen-leitende Verbindung in Batterien Einsatz finden sollen.

In einem ersten Projekt sollte die elektrische Leitfähigkeit von alternativen Anodenmaterialien verbessert werden. Dies sollte über eine graphitische Umhüllung von Titandioxid-Nanopartikeln unter Verwendung einer PIL als Kohlenstoffpräkursor erfolgen. Ziel war es eine dünne, homogen auf der Oberfläche verteilte Kohlenstoffschicht zu erhalten. Hierfür musste zum einen die Anbindung über eine Ankergruppe erfolgen und zum anderen mussten einheitliche Blockcopolymere mit der gleichen Kettenlänge verwendet werden. Um dies zu gewährleisten, wurden die Blockcopolymere über die RAFT-Polymerisation hergestellt. Sie bestanden einerseits aus einem PIL-Block, welcher als Kohlenstoffpräkursor fungieren sollte. Andererseits wurde ein Ankerblock eingeführt, mit welchem eine Anbindung an die Oberfläche der TiO_2 -Partikel erfolgen konnte.

Hierfür wurde in einem ersten Schritt 1-Vinyl-3-cyanomethylimidazolium- Bromid innerhalb einer RAFT-Polymerisation umgesetzt. Als Ankergruppe wurde Dopamin verwendet. Doch da Dopamin nicht innerhalb einer radikalischen Polymerisation umgesetzt werden kann, wurde zunächst ein Reaktivesterblock basierend auf N-Acryloxysuccinimid eingesetzt. Durch eine anschließende polymeranaloge Umsetzung wurde Dopamin als Ankergruppe eingeführt.

Es konnten wohl definierte Blockcopolymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen und unterschiedlichen Blocklängen erhalten werden. Die Blocklänge des PIL-Blocks konnte zwischen 22, 38 und 72 Wiederholungseinheiten variiert werden. Auch für den Reaktivesterblock konnten unterschiedliche Kettenlängen von 15 und 20 Wiederholungseinheiten generiert werden.

Im nächsten Schritt erfolgte die Funktionalisierung von TiO_2 -Partikeln mit dem Blockcopolymer. Dies konnte über auf zwei Wegen erfolgen. Über die *ex situ*- oder die *in situ*-Synthese von funktionalisierten TiO_2 -Partikeln.

Für die *ex situ*-Synthese wurden TiO_2 -Partikel aus dem Arbeitskreis Tremel von Dr. Nawaz Tahir und Zainab Liaqat erhalten. Diese trugen auf der Oberfläche Ölsäure und Oleylamin. Durch zweifachen Ligandenaustausch konnten die Partikel in DMSO überführt werden, wo die Funktionalisierung mit dem Blockcopolymer erfolgte.

Die *in situ*-Synthese war eine modifizierte Variante der Funktionalisierung von TiO_2 -Partikeln. Bei diesem Prozess diente das Blockcopolymer als Ligand bei der Partikel-Synthese. Auf diesem Weg konnten aufwendige Syntheseschritte gespart werden.

Ausgehend von dieser Syntheseroute konnten sphärische TiO_2 -Partikel mit einer Größe von 8 nm und einem durchschnittlichen Polymergehalt von 20 % erhalten werden. Durch anschließende Pyrolyse wurde die Polymerhülle in eine Kohlenstoffschicht umgewandelt. Es konnte ein Kohlenstoffgehalt von 10 % für die Partikel ermittelt werden. Die so erhaltenen Partikel wurden in Natrium-Ionen Batterien eingebaut und elektrochemisch untersucht. Dabei zeigten die Zellen während des Lade- und Entladevorgangs keine Zyklenstabilität und während der Messung kam es zum kontinuierlichen Kapazitätsverlust. Dies ließ sich auf die Kohlenstoffschicht der Partikel zurückführen. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Zusammensetzung der graphitischen Schicht näher untersucht und modifiziert. Durch den Anionenaustausch mit Silber Dicyanamid konnte der Stickstoffgehalt des Graphits erheblich gesteigert werden, sodass dieser genauso hoch war wie bei einem etablierten Kohlenstoffpräkursor basierend auf Polyacrylnitril.

Ausgehend von Polyacrylnitril konnte die Kohlenstoffschicht der Partikel noch weiter modifiziert werden. So konnte die Schichtdicke der Kohlenstoffhülle durch eine Prozessänderung variiert werden und der Kohlenstoffgehalt der Partikel konnte von 10 % auf 40 % erhöht werden. Die elektrochemische Untersuchung dieser Partikel konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht erfolgen.

In einem zweiten Projekt wurde 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethyl methacrylat Bromid ebenfalls innerhalb einer RAFT-Polymerisation umgesetzt. Ziel der Arbeit war es dieses Polymer an β -Aluminiumoxid anzubinden und es anschließend als Festphasenelektrolyt einzusetzen. Daher wurde auch hier eine Dopamin-Ankergruppe über die Verwendung der Reaktivesterchemie und einen NAS-Reaktivesterblock eingeführt. Es konnten wohl definierte Blockcopolymere mit niedrigen Dispersitäten und unterschiedlichen Blocklängen hergestellt werden. Dabei konnten für den PIL-Block Kettenlängen von 22, 48 und 113 Wiederholungseinheiten eingestellt werden.

Weiterhin konnte durch einen Anionenaustausch mit Bis(trifluormethan)sulfonimid (TFSI) Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers genommen werden. Dadurch änderte sich die Löslichkeit des Polymers und die Glasstemperatur wurde von 32 °C auf 17 °C herabgesetzt.

Eine Anbindung an β -Aluminiumoxid und die Anwendung als Festphasenelektrolyt konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen und müssen zukünftig untersucht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden alle, sofern nicht anderes erwähnt oder selbst synthetisiert, bei den Firmen Acros, Fulka oder Sigma Aldrich erworben. Diese wurden, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero erworben. Das AIBN wurde vor dem Einsatz aus DMF umkristallisiert und anschließend im Gefrierschrank bei -18 °C gelagert. Die Lösungsmittel für die säulenchromatographische Aufreinigung wurden vor dem Einsatz nach den gängigen Methoden absolutiert.^{163,164} Als Säulenmaterial wurde Silica-Gel der Firma Macherey-Nagel (0,063-0,2 mm/20-30 mesh) verwendet. Für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden mit Silica-Gel beschichtete Aluminiumfolien des Typs 60 F254 der Firma Merck eingesetzt. Die Titandioxidnanostäbchen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Mainz von Dr. Nawaz Tahir und Zainab Liaqat aus dem Arbeitskreis Tremel hergestellt. Die TEM-Grids wurden von der Firma Plano bezogen. Dabei handelte es sich um Kupfer-Netzchen mit einem Kohlefilm des Typs S160.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren wurde an einem AC300 FT-NMR-Spektrometer der Firma Bruker, bei einem Magnetfeld von 300 MHz, durchgeführt. Weiterhin wurden ebenfalls ¹H-NMR-Messungen an einem ARX 400-Spektrometer der Firma Bruker bei einem Magnetfeld von 400 MHz durchgeführt. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan ($\delta=0$ ppm) eingesetzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova. Dabei gilt für die Multiplizitäten: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett) und br (breit).

FT-IR Spektroskopie

Die IR-Spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem FT/IR 4100-Gerät der Firma Jasco durchgeführt. Die Messungen erfolgten alle bei Raumtemperatur im ATR-Modus. Die

Auswertung der Spektren wurde mittels der Software OMNIC 7.3 der Firma THER-MO SCIENTIFIC und über das Programm OriginPro 8G vorgenommen.

Gelpermeationschromatographie

Die Messungen erfolgten mit der HFIP-GPC-Anlage. Diese setzt sich zusammen aus einer Pumpe (Jasco PU 280) und einer auf modifiziertem Silica-Gel (Porengröße = 100 Å) basierenden Säule. Als Detektoren dienen ein UV-Detektor (Jasco UV 2075, Aufnahme erfolgt bei 230 nm) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A RID).

Als Eluent wurde HFIP eingesetzt. Dieses wurde mit Kaliumtrifluoracetat, in einer Konzentration von 3 g/l, versetzt. Das Injektionsvolumen der Probe lag zwischen 1-2 mg/ml. Die Messung erfolgte bei einer Flussrate von 0,8 ml/min und bei einer Temperatur von 40 °C. Als interner Standard wurde Toluol verwendet. Die Anlage wurde mit der Software PSS WinGPS Unity der Firma POLYMER STANDARD SERVICE GmbH betrieben. Die Auswertung der Messung erfolgte mit dem Programm OriginPro 8G.

Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen wurde das Transmissionselektronenmikroskop des Modells EM 420 der Firma Philips verwendet. Für die Messung wurden TEM-Grids der Firma Plano eingesetzt. Zur Größenbestimmung der Nanopartikel wurde die Software ImageJ Launcher verwendet.

Raman-Spektroskopie

Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einem Horiba Jobin Yvon LabRAM HR Spektrometer. Dieses verfügt über einen auf Si-basierenden CCD Detektor und einem integrierten optischen Olympus BX41 Mikroskop. Für die Messungen wurde das 100x Objektiv verwendet. Es wurde ein frequenzverdoppelnder Nd:YAG-Laser als Anregungswellenlänge verwendet. Dessen Emissionswellenlänge liegt bei 532, nm. Der Laserstrahl weist einen Radius von ca. $2 \times 2 \mu\text{m}$ auf.

Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Perkin Elmer Gerät. Die Messungen wurden in Anwesenheit von Sauerstoff und mit dem Pyris-Programm durchgeführt. Für die Auswertung der Spektren wurde das Programm OriginPro 8G verwendet.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Aufnahmen wurden mit einem Perkin Elmer DSC 8500 und dem Pyris-Programm durchgeführt. Alle Messungen erfolgten unter Sauerstoff-Atmosphäre. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Probe wurde zu Beginn eine Minute bei $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Anschließend wurde sie mit einer Heizrate von $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hoch geheizt. Bei dieser Temperatur wurde sie eine Minute gehalten. Anschließend wurde sie mit einer Heizrate von $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wieder auf $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt.

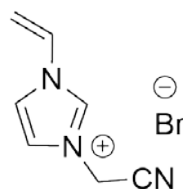
Elektrochemische Messungen

Die Elektrochemischen Messungen erfolgten in einer Drei-Elektroden Swagelok-Zelle. Die Präparierung erfolgte in einer *Glove Box* der Firma MBraun, Germany mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt von weniger als $0,1\text{ ppm}$. Die Messungen erfolgten mit einem VMP3 Potentiostat im Bereich von $0,05\text{--}2,0\text{ V}$ mit einer Scanrate von $0,1\text{ mV s}^{-1}$. Die Messungen erfolgten mit dem *Maccor Battery Tester 4300*, bei einer Temperatur von $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dabei entsprach 1 C einem angelegten spezifischen Strom von 200 mA g^{-1} .

6 Synthesen

6.1 Synthese von P(VCI-*b*-DAAM)

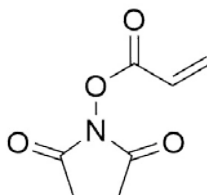
6.1.1 Synthese von 1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid



In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 2,32 ml Bromacetonitril ($3,33 \times 10^{-5}$ mol; 1 eq.) in 25 ml Diethylether vorgelegt. Der Ether wurde zuvor über Natrium mit Benzophenon getrocknet. Anschließend wurden 3,02 ml 1-Vinylimidazol ($3,33 \times 10^{-5}$ mol; 1 eq.) zu getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde der farblose, feste Rückstand abgesaugt und dreimal mit jeweils 50 ml kaltem Ether gewaschen. Das Filtrat wurde durch Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum konzentriert. Es bildete sich erneut ein farbloser Feststoff, der ebenfalls abgesaugt wurde. Es konnten 2,1 mg ($9,81 \times 10^{-3}$ mol; 23,35 %) an Produkt gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_3): δ (ppm) = 9,65 (s, 1H, H_g); 8,32 (s, 1H, H_d); 8,06 (s, 1H, H_e); 7,47-7,26 (m, 1H, H_c) 6,02 (d, 1H, H_b , $J_{HH} = 15,6$ Hz); 5,66 (s, 2H, H_f); 5,49 (s, 1H, H_a).

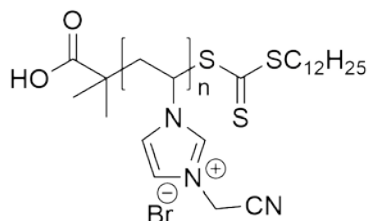
6.1.2 Synthese von N-Acrylsuccinimid



5,75 g N-Hydroxysuccinimid (5×10^{-2} mol; 1 eq.) und 7,49 ml Triethylamin (5×10^{-2} mol; 1 eq.) wurden in 75 ml Chloroform bei 0 °C gelöst. Unter Schutzgas wurde nun innerhalb von 20-30 min. 4,47 ml Acryloylchlorid (5×10^{-2} mol; 1 eq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die entstandene Lösung zunächst mit 120 ml eiskaltem Wasser und anschließend mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Danach wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Die Reaktionslösung wurde auf 15 ml eingeeengt. Anschließend wurden 3 ml Ethylacetat und 20 ml Hexan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde erneut für 2 h bei 0 °C gerührt. Es entstand ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde dreimal mit jeweils 10 ml einer Mischung aus Ethylacetat und Hexan gewaschen. Dabei nahm mit jedem Mal Waschen die Konzentration an Hexan zu. Beginnend von 1:4 über 1:9 und beim letzten Mal wurde mit reinem Hexan gewaschen. Es wurden 4,84 mg ($2,86 \times 10^{-2}$ mol; 28,88 %) eines farblosen Feststoffs gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6,70 (dd, 1H, H_a, $^3J_{HH} = 18,2$ Hz, $^2J_{HH} = 18,2$ Hz); 6,32 (dd, 1H, H_c, $^3J_{HH} = 17,3$ Hz, $^2J_{HH} = 10,7$ Hz); 6,17 (d, 1H, H_b, $^3J_{HH} = 11,6$ Hz); 2,86 (s, 4H, H_d).

6.1.3 Synthese von P(VCI)



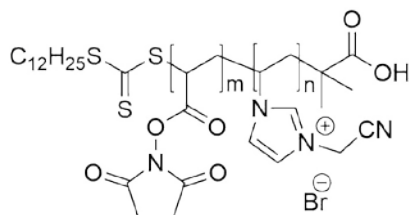
1 g ($4,67 \times 10^{-3}$ mol; 1 eq) 1-Vinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid wurden in 3 ml DMSO gelöst. Anschließend wurden 33,66 mg ($9,24 \times 10^{-5}$ mol; 0,02 eq.) 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methyl-propionsäure, gelöst in 2 ml DMSO, und 7,58 mg ($4,59 \times 10^{-5}$ mol; 0,01 eq.) Azo-bis-(isobutyronitril) hinzugegeben. Die Mischung wurde dreimal entgast. Danach wurde sie für 20 h bei 60 °C gerührt. Die Polymermischung wurde sechsmal in Aceton gefällt. Nach jedem Fällern wurde die Mischung abzentrifugiert und der Feststoff für ein paar Stunden im Vakuumofen bei 40 °C getrocknet. Es wurden 574 mg ($6,75 \times 10^{-5}$ mol; 54,92 %) an Polymer, in Form eines gelben Pulvers, gewonnen.

Für unterschiedliche Blocklängen wurden die Verbindungen in folgendem Verhältnis eingesetzt: VCI (1 eq), DMP (0,05 eq. für **P1A**, 0,02 eq. für **P1B**, 0,013 eq. für **P1C**) und AIBN (0,025 eq. für **P1A**, 0,01 eq. für **P1B**, $6,5 \times 10^{-3}$ eq. für **P1C**).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 9,85 (br, H_c); 8,01 (br, H_d); 5,63 (s, H_e); 4,62 (br, H_e); 2,91 (br, H_a); 1,57-0,85 (m, H_{CTA}).

FT-IR (ATR-Modus): 2973 cm^{-1} w (CH-Valenzschwingung); 2255 cm^{-1} w (CN-Valenzschwingung); 1626 cm^{-1} m (CO-Valenzschwingung); 1553 cm^{-1} s (C=C-aromatische Schwingung); 1425 cm^{-1} m (CH₂-Deformationsschwingung); 1159 cm^{-1} s; 1019 cm^{-1} m; 748 cm^{-1} w.

6.1.4 Blockcopolymer-Synthese von P(VCI-*b*-NAS)



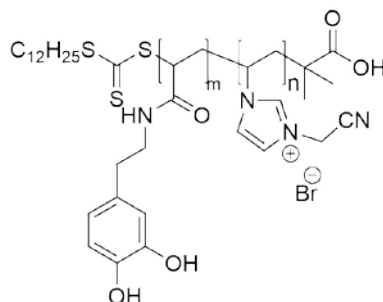
Für die Synthese des zweiten Blocks wurden 526,82 mg ($6,76 \times 10^{-5}$ mol; 1 eq.) P(VCI) in 8 ml DMSO gelöst. Anschließend wurden 226,62 mg ($1,34 \times 10^{-3}$ mol; 20 eq.) N-Acrylsuccinimid und 4,13 mg ($1,34 \times 10^{-5}$ mol; 0,2 eq.) 2,2'-Azobis [4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril] hinzugegeben. Die Mischung wurde dreimal entgast. Danach wurde sie für 20 h bei 30 °C gerührt. Die Polymermischung wurde fünfmal in Aceton gefällt. Nach jedem Fällern wurde sie abzentrifugiert und für ein paar Stunden im Vakuumofen bei 40 °C getrocknet. Es wurden 539,5 mg an Blockcopolymer, in Form eines gelben Pulvers, gewonnen.

Für die unterschiedlichen Blocklängen wurden jeweils 10, 15, 20 und 25 eq. NAS eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 9,85 (br, H_c); 7,85 (br, H_d); 5,64 (s, H_e); 4,51 (br, H_b); 2,80 (s, H_e); 2,91 (br, H_a); 1,59-0,85 (m, H_{CTA}).

FT-IR (ATR-Modus): 2969 cm^{-1} w (CH-Valenzschwingung); 2255 cm^{-1} w (CN-Valenzschwingung); 1808 cm^{-1} m (CO-Valenzschwingung); 1778 cm^{-1} m (CO-Valenzschwingung); 1732 cm^{-1} m (CO-Valenzschwingung); 1553 cm^{-1} s (C=C-aromatische Schwingung); 1204 cm^{-1} m (CH_2 -Deformationsschwingung); 1161 cm^{-1} m; 1020 cm^{-1} m; 749 cm^{-1} w.

6.1.5 Synthese von P(VCI-*b*-DAAM)



Für die polymeranaloge Umsetzung mit Dopamin wurden 245 mg ($1,91 \times 10^{-5}$ mol; 1 eq.) P(VCI-*b*-NAS) in 2 ml DMSO gelöst. In einem zweiten Kolben wurden 181 mg ($9,60 \times 10^{-4}$ mol; 50 eq.) Dopamin-Hydrochlorid in 133 μ l ($9,60 \times 10^{-4}$ mol; 50 eq.) Triethylamin und 1 ml DMSO gelöst. Diese Lösung wurde zum Polymer gegeben. Anschließend wurden 83 mg ($9,60 \times 10^{-4}$ mol; 50 eq.) Lithiumbromid ebenfalls in der Mischung gelöst. Die Reaktionslösung wurde unter Schutzgasatmosphäre gesetzt. Anschließend wurde sie über Nacht bei 60 °C gerührt. Am nächsten Tag wurde das Polymer in Aceton gefällt und im Anschluss abzentrifugiert. Die Mischung wurde für wenige Stunden im Vakuumofen bei 40 °C getrocknet. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt. Das Produkt wurde in Form eines braunen Feststoffes gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9,97 (br, H_c); 8,85 (br, H_{f/i}); 7,94 (br, H_d); 6,58 (br, H_j); 6,36 (br, H_j); 5,66 (s, H_e); 4,58 (br, H_b); 3,15 (br, H_{h/a}); 2,06 (s, H_g); 1,55-0,85 (m, H_{CTA}).

FT-IR (ATR-Modus): 2969 cm⁻¹ w (CH-Valenzschwingung); 2255 cm⁻¹ w (CN Valenzschwingung); 1691 cm⁻¹ m (CO-Valenzschwingung); 1645 cm⁻¹ m (Amid-Valenzschwingung); 1553 cm⁻¹ s (C=C-aromatische Schwingung); 1434 cm⁻¹ m (CH-Deformationsschwingung); 1160 cm⁻¹ m; 1020 cm⁻¹ m; 950 cm⁻¹ w.

6.1.6 Anbindung von P(VCI-*b*-DAAM) an Titandioxidstäbchen

Die Titandioxidstäbchen lagen dispergiert in Chloroform, in einer Konzentration von 6,7 mg/ml, vor. Zu 20 ml (134 mg; 1 eq.) dieser Dispersion wurden 2 ml Hexan gegeben. Anschließend wurden 134 mg (1 eq.) NOBF₃ zugefügt. Die Mischung wurde fünf Minuten lang geschüttelt und im Anschluss zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und 20 ml DMSO hinzugegeben. Die Mischung wurde für eine halbe Stunde ins Ultraschallbad gestellt. Nachdem die Partikel in DMSO vollständig dispergiert waren, wurden 30 mg (2,13 × 10⁻⁶ mol; 1 eq.) Polyvinyl-3-cyanomethylimidazol-*b*-Polydopaminacrylamin Bromid durch Erhitzen in der Dispersion gelöst. Anschließend wurde sie erneut für eine halbe Stunde geschallt. Die Reaktionsmischung wurde mit Argon gespült und über Nacht bei 50 °C gerührt. Am nächsten Morgen wurde sie abzentrifugiert. Der Überstand wurde abdekantiert und das Sediment im Vakuumofen bei 40 °C getrocknet.

FT-IR (ATR-Modus): 2969 cm⁻¹ w (CH-Valenzschwingung); 2255 cm⁻¹ w (CN-Valenzschwingung); 1691 cm⁻¹ m (CO-Valenzschwingung); 1645 cm⁻¹ m (Amid-Valenzschwingung); 1553 cm⁻¹ s (C=C-aromatische Schwingung); 1434 cm⁻¹ m (CH-Deformationsschwingung); 1160 cm⁻¹ m; 1020 cm⁻¹ m; 950 cm⁻¹ w.

6.1.7 *In situ* TiO₂-Partikelsynthese mit P(VCI-*b*-DAAM)

400 mg P(VCI-*b*-DAAM) wurden in 10 mL DMSO gelöst. Anschließend wurde 70 mL Benzylalkohol dazu gegeben. Die Mischung wurde auf 80 °C geheizt. Die Mischung wurde dreimal entgast und mit Argon geflutet. Anschließend wurde unter kräftigem Rühren 3,2 mL TiCl₄ hinzu gegeben. Die Mischung wurde bei 80 °C für 72 h mit einer Rührgeschwindigkeit von 750 rpm gerührt. Die erhaltene braune Suspension wurde in einer (1:3) Mischung aus CHCl₃ und Hexan gefällt und anschließend abzentrifugiert. Dieser Prozess wurde drei Mal wiederholt. Abschließend wurden die Partikel bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet.

FT-IR (ATR-Modus): 1699 cm⁻¹ m (CO-Valenzschwingung); 1649 cm⁻¹ m (Amid-Valenzschwingung); 1551 cm⁻¹ s (C=C-aromatische Schwingung); 1448 cm⁻¹ s; 1428 cm⁻¹ m (CH-Deformationsschwingung); 1213 cm⁻¹ m; 1009 cm⁻¹ m; 900 cm⁻¹ m.

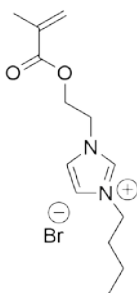
6.1.8 Pyrolyse von P(VCI-*b*-DAAM)@TiO₂-Stäbchen

Für die Pyrolyse wurden 30 mg von P(VCI-*b*-DAAM) in ein Porzellan-Schiffchen gegeben. Anschließend wurde die Probe in einen Ofen der Firma Carbolite GmbH gegeben. Hier wurde sie unter Argon-Atmosphäre für eine Stunde bei 650°C pyrolysiert. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Raman-Spektroskopie: 1588 cm⁻¹ (G-Bande); 1355 cm⁻¹ (D-Bande).

6.2 Synthese von P(BIM-*b*-DAAM)

6.2.1 Synthese von 2-(1-Butylimidazolium-3-yl) ethyl Methacrylat Bromid

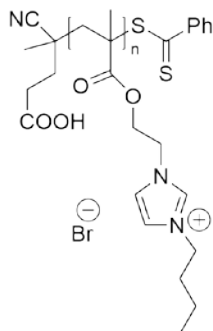


Für die erste Stufe wurden 7,94 ml ($1,11 \times 10^{-1}$ mol; 1 eq.) 2-Bromethanol in 50 ml DCM gelöst. Auch 9,72 ml ($1,11 \times 10^{-1}$ mol; 1 eq.) Methacryloylchlorid wurden in 10 ml DCM gelöst und innerhalb von 10 min zur 2-Bromethanolmischung getropft. Nach der Zugabe wurde die Mischung weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 15,07 ml ($1,11 \times 10^{-1}$ mol; 1 eq.) Triethylamin und 10 ml DCM innerhalb von 15 min ebenfalls zu getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat dreimal mit jeweils 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt.

Das entstandene Produkt, 7,72 g ($3,99 \times 10^{-2}$ mol; 1 eq.) 2-Bromoethylmethacrylat wurde in der zweiten Stufe mit 5,25 ml ($3,99 \times 10^{-2}$ mol; 1 eq.) 1-Butylimidazol umgesetzt. Eine Spatelspitze 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol wurde als Inhibitor dazu gegeben. Die Mischung wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Es konnten 12 g ($3,9 \times 10^{-2}$ mol, 100 %) Produkt, in Form eines farblosen Öls, gewonnen werden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃-d): δ (ppm) = 10,52 (s, 1H, H_f); 7,53 (d, 2H, H_e, $J_{HH} = 46,3$ Hz); 6,10 (s, 1H, H_a); 5,60 (s, 1H, H_a); 4,85 (s, 2H, H_c); 4,57 (s, 2H, H_d); 4,32 (s, 3H, H_g); 1,88 (s, 5H, H_{i/j}); 1,36 (s, 2H, H_h); 0,93 (s, 3H, H_b).

6.2.2 Synthese von P(BIM)



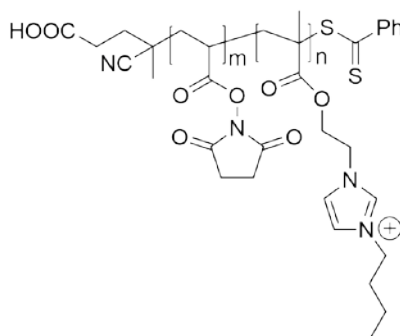
Für die Polymerisation wurden 2,0 g 2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylatetetrafluoroborate ($6,30 \times 10^{-3}$ mol, 1 eq.) und 44,04 mg 4-Cyan-4-(thiobenzoylthio)-pentansäure ($1,58 \times 10^{-4}$ mol, 0,05 eq für eine Kettenlänge von 20 Wiederholungseinheiten; 0,025 eq für eine Kettenlänge von 48 Wiederholungseinheiten; 0,013 eq für eine Kettenlänge von 113 Wiederholungseinheiten;) in trockenem DMSO gelöst. 19,45 mg 2,2'-Azobis [4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril] ($6,30 \times 10^{-5}$ mol, 0,01 eq.) wurden in 1 mL trockenem Dioxan gelöst und über ein Septum zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die Mischung wurde dreimal entgast und anschließend für 48h bei 40 °C gerührt. Die Aufreinigung erfolgte durch fünfmaliges Fällern in Aceton. Abschließend wurde der rosa, rote Feststoff ($m = 1,1$ g, $7,09 \times 10^{-5}$ mol) bei 40 °C im Vakuumtrockenofen getrocknet. Er wurde ein Umsatz von 91,92 % erhalten. ¹⁴⁶

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm): = 9,95 (br, H_e); 8,16 (br, H_f); 7,75-7,53 (m, H_{CTA}); 4,68 (m, H_c); 4,32 (m, H_d); 3,94 (m, H_g); 1,85-0,37 (m, H_(CTA,a,b,h,i,j)). ¹⁴⁶

FT-IR (ATR-Modus): 2958 cm⁻¹ w (CH-Valenzschwingung); 1727 cm⁻¹ s (C=O-Valenzschwingung); 1562 cm⁻¹ m (Ringschwingung), 1444 cm⁻¹ m (CH₂-Deformationsschwingung); 1151 cm⁻¹ s (C-O-C-Valenzschwingung). ¹⁴⁶

HFIP-GPC:

PIL	IL/CTA	Kettenlänge	M _n [GPC]/gmol ⁻¹	Đ
P(BIM) ₁	100/5	20	13 200	1,10
P(BIM) ₂	100/2,5	48	22 800	1,09
P(BIM) ₃	100/1,3	113	32 000	1,10

6.2.3 Synthese von P(BIM-*b*-NAS)

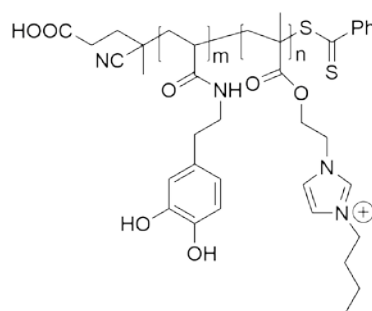
Für die Polymerisation wurde 1,1 g P(BIM) ($7,09 \times 10^{-5}$, 1eq.) und 0,24 g N-Acrylsuccinimid ($1,42 \times 10^{-3}$, 20 eq.) in trockenem DMSO gelöst. Währenddessen wurde eine Stammlösung des Initiators hergestellt mit 8,76 mg 2,2'-Azobis [4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril] gelöst in 1 mL trockenem Dioxan. Davon wurden 0,5 mL in das Reaktionsgemisch gegeben und über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Aufreinigung erfolgte durch viermaliges Fällern in verschiedenen Lösemitteln. Der erste Versuch wurde in Aceton durchgeführt, beim zweiten in 2/3 Aceton und 1/3 Diethylether, beim dritten in 1/2 Aceton und 1/2 Diethylether und als letztes wieder in 2/3 Aceton und 1/3 Diethylether. Anschließend wurde der rot/rosa Feststoff im Vakuumtrockenofen bei 40 °C getrocknet.¹⁴⁶

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm): = 9,93 (br, H_e); 8,16 (br, H_f); 7,43 (m, H_{CTA}); 4,68 (m, H_c); 4,32 (m, H_d); 3,94 (m, H_g); 2,80 (m, H_g); 1,85-0,37 (m, H_(CTA,a,b,h,i,j,l,k)).¹⁴⁶

FT-IR (ATR-Modus): 2959 cm⁻¹ w (CH-Valenzschwingung); 1777 cm⁻¹ w (C=O-Valenzschwingung), 1727 cm⁻¹ s (C=O-Valenzschwingung); 1562 cm⁻¹ m (Ringschwingung), 1444 cm⁻¹ m (CH₂-Deformationsschwingung); 1151 cm⁻¹ s (C-O-C-Valenzschwingung).¹⁴⁶

HFIP-GPC:

PIL	M_n [GPC]/ g mol^{-1}	$\bar{D}$
P(BIM- <i>b</i> -NAS) ₁	20 708	1,18
P(BIM- <i>b</i> -NAS) ₂	22 800	1,09
P(BIM- <i>b</i> -NAS) ₃	33 500	1,09

6.2.4 Synthese von P(BIM-*b*-DAAM)

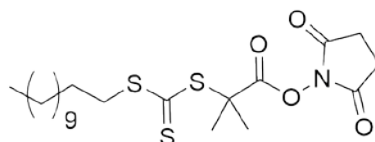
Für die polymeranaloge Umsetzung mit Dopamin wurde 0,5655 g P(BIM-*b*-NAS) ($2,99 \times 10^{-5}$ mol, 1 eq.) und DMSO zusammengegeben. Anschließend wurde der Gasraum mit Argon geflutet. Das Lösen des Polymers war nur unter Hitze möglich. Daraufhin wurde erneut das Schlenkrohr unter Schutzgasatmosphäre gesetzt. Anschließend wurden 0,13 g Lithiumbromid ($1,497 \times 10^{-3}$ mol, 50 eq.) hinzugefügt und erneut mit Argon gespült. Währenddessen wurde 0,2839 g Dopamin Hydrochlorid ($1,497 \times 10^{-3}$ mol, 50 eq.) in 1 mL DMSO gelöst und Triethylamin hinzugegeben. Diese Lösung wurde vollständig ins Reaktionsgemisch überführt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Die Aufreinigung erfolgte über fünfmaliges Fällern in Aceton. Die Trocknung erfolgte im Vakuumofen bei 40 °C. ¹⁴⁶

¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm): = 10,13 (br, H_e); 8,86 (br, H_o); 8,21 (br, H_f); 6,66-6,40 (m, H_m); 4,66 (m, H_c); 4,31 (m, H_d); 3,94 (m, H_g); 1,85-0,37 (m, $H_{(CTA,a,b,h,i,j,l,k)}$). ¹⁴⁶

FT-IR (ATR-Modus): 2958 cm^{-1} w (CH-Valenzschwingung); 1775 cm^{-1} w (C=O-Valenzschwingung), 1727 cm^{-1} s (C=O-Valenzschwingung); 1657 cm^{-1} (Amid-Valenzschwingung); 1562 cm^{-1} m (Ringschwingung), 1441 cm^{-1} m (CH_2 -Deformationsschwingung); 1152 cm^{-1} s (C-O-C-Valenzschwingung). ¹⁴⁶

HFIP-GPC:

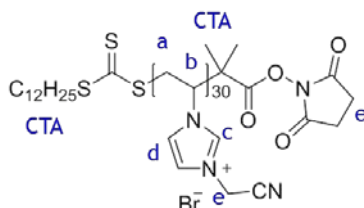
PIL	M _n [GPC]/gmol ⁻¹	Đ
P(BIM- <i>b</i> -DAAM) ₁	18 700	1,18
P(BIM- <i>b</i> -DAAM) ₂	22 800	1,09
P(BIM- <i>b</i> -DAAM) ₃	32 500	1,11

6.3 Endgruppenfunktionalisierung von P(VCI)**6.3.1 Synthese von NAS-CTA**

0,115 g (1 mmol; 1 eq.) N-Hydroxysuccinimid und 0,206 g (1 mmol; 1 eq.) Dicyclohexylcarbodiimid wurden in 5 ml Ethylacetat gelöst; 0,365 g 2-Dodecalsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methyl-propionsäure (1 mmol; 1 eq.) wurde in 1,6 ml Ethylacetat gelöst und langsam zur DCC-Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein gelber Feststoff zurück. Diese wurde säulenchromatographisch über eine Kieselgelsäule aufgereinigt. Als Eluent diente eine 1:3 Mischung aus Ethylacetat und Cyclohexan. Es konnte ein gelber, kristalliner Feststoff gewonnen werden. Es wurden 41 mg (0,08 mmol; 8,8 %) des Produkts erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃-d): δ (ppm) = 3,39-3,24 (m, 2H, H_d); 2,85 (s, 1H, H_f); 1,87 (s, 6H, H_e); 1,68 (p, 2H, J_{HH} = 7,3 Hz); 1,44-1,19 (m, 18H, H_b); 0,91-0,83 (m, 3H, H_a).

6.3.2 Synthese von P(VCI) mit einer Reaktivester-Endgruppe



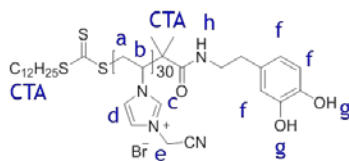
Für die Polymerisation wurden 192,66 mg ($9,00 \times 10^{-4}$ mol; 1 eq.) VCI in 1 ml DMSO gelöst. Anschließend wurden 9,23 mg ($1,99 \times 10^{-5}$ mol; 0,02 eq.) NHS-CTA und 3,08 mg ($9,98 \times 10^{-6}$ mol; 0,01 eq.) 2,2'-Azobis [4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril] hinzugegeben. Die Mischung wurde drei Mal entgast und anschließend für 20 h bei 30 °C gerührt. Die Polymermischung wurde sechs Mal in Aceton gefällt. Nach jedem Fällern wurde sie abzentrifugiert und der Feststoff wurde für ein paar Stunden im Ofen bei 40 °C getrocknet. Es wurden 107 mg ($1,56 \times 10^{-2}$ mol; 51 %) an Polymer, in Form eines gelben Pulvers, gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,85 (br, H_c); 7,85 (br, H_d); 5,64 (s, H_e); 4,51 (br, H_b); 2,80 (s, H_e); 2,91 (br, H_a); 1,59-0,85 (m, H_{CTA}).

HFIP-GPC: M_n =15.476 g/mol; $\bar{D}$ =1,18.

FT-IR (ATR-Modus): 2928 cm⁻¹ w (CH-Valenzschwingung); 2252 cm⁻¹ w (CN-Valenzschwingung); 1802 cm⁻¹ m (CO-Valenzschwingung); 1772 cm⁻¹ m (CO-Valenzschwingung); 1731 cm⁻¹ m (CO-Valenzschwingung); 1629 cm⁻¹ und 1553 cm⁻¹ s (C=C-aromatische Schwingung); 1205 cm⁻¹ m (CH₂-Deformationsschwingung); 1160 cm⁻¹ m; 1024 cm⁻¹ m; 1003 cm⁻¹ w.

6.3.3 Synthese von P(VCI) mit einer Dopamin-Endgruppe



Für die Einführung von Dopamin wurden 50 mg ($7,29 \times 10^{-6}$ mol; 1 eq.) P(VCI) mit einer Reaktivester-Endgruppe in 1 ml DMSO gelöst. In einem zweiten Kolben wurden 6,89 mg ($3,63 \times 10^{-5}$ mol; 5 eq.) Dopamin-Hydrochlorid in 5,03 μ l ($3,63 \times 10^{-5}$ mol; 5 eq.) Triethylamin und in 1 ml DMSO gelöst. Nach dem beide Mischungen gelöst waren, wurden sie zusammen gegeben. Anschließend wurde 3,15 mg ($3,63 \times 10^{-5}$ mol; 5 eq.) Lithiumbromid ebenfalls in der Mischung gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit Argon gespült. Die Reaktion wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Am nächsten Tag wurde das Polymer in Aceton gefällt und im Anschluss abzentrifugiert. Die Mischung wurde für wenige Stunden im Vakuumofen bei 40 °C getrocknet. Dieser Vorgang wurde fünf Mal wiederholt. Es wurden 4,21 mg (8,3%) an braunem Pulver gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9,86 (br, H_c); 8,68 (br, H_g); 7,86 (br, H_d); 6,60/6,51 (br, H_f); 6,36 (br, H_e); 5,64 (s, H_e); 4,56 (br, H_b); 2,91 (br, H_a); 1,55-0,85 (m, H_{CTA}).

HFIP-GPC: M_n =17.619 g/mol; $\bar{D}$ =1,61.

FT-IR (ATR-Modus): 2966 cm^{-1} w (CH-Valenzschwingung); 2259 cm^{-1} w (CN-Valenzschwingung); 1691 cm^{-1} m (CO-Valenzschwingung); 1628 cm^{-1} m (C=C-aromatische Schwingung); 1553 cm^{-1} s (C=C-aromatische Schwingung); 1425 cm^{-1} m (CH-Deformationsschwingung); 1159 cm^{-1} s; 1023 cm^{-1} m; 748 cm^{-1} s.

6.3.4 Anbindung von P(VCI) mit einer Dopamin-Endgruppe an Titandioxidstäbchen

Die Titandioxidstäbchen lagen dispergiert in Chloroform, in einer Konzentration von 6,7 mg/ml, vor. Zu 20 ml (134 mg; 1 eq.) dieser Dispersion wurden 2 ml Hexan gegeben. Anschließend wurden 134 mg (1 eq.) NOBF₄ zugefügt. Die Mischung wurde fünf Minuten

lang geschüttelt und im Anschluss zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und 20 ml DMSO hinzu gegeben. Die Mischung wurde für eine halbe Stunde ins Ultraschallbad gestellt. Nachdem die Partikel in DMSO vollständig dispergiert waren, wurde zu 14,89 ml (100 mg; 2 eq.) dieser Mischung 50 mg ($5,65 \times 10^{-6}$ mol; 1 eq.) Polyvinyl-3-cyanomethylimidazolium-Dopaminacrylamid Bromid gegeben. Das Polymer wurde durch Erhitzen in der Dispersion gelöst. Anschließend wurde sie erneut für eine halbe Stunde geschallt. Die Reaktionsmischung wurde mit Argon gespült und über Nacht bei 50 °C gerührt. Am nächsten Morgen wurden sie abzentrifugiert. Der Überstand wurde abdekantiert und das Sediment im Vakuumofen bei 40 °C getrocknet.

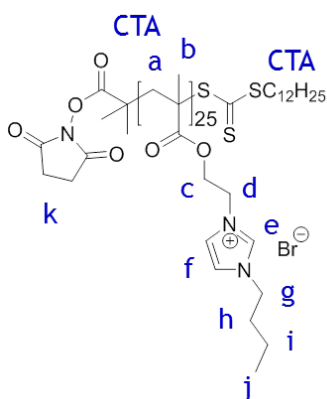
FT-IR (ATR-Modus): 2924 cm^{-1} w (CH-Valenzschwingung); 1626 cm^{-1} m (Amid-Valenzschwingung); 1556 cm^{-1} m (C=C aromatische Schwingung); 1472 cm^{-1} m (CH Deformationsschwingung); 1163 cm^{-1} m; 1057 cm^{-1} s.

6.3.5 Pyrolyse von P(VCI)-DAAM@TiO₂-Stäbchen

Für die Pyrolyse wurden 30 mg von P(VCI)-DAAM in ein Porzellan-Schiffchen gegeben. Anschließend wurde die Probe in einen Ofen der Firma Carbolite GmbH gegeben. Hier wurde sie unter Argon-Atmosphäre für eine Stunde bei 650°C pyrolysiert. Es wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Raman-Spektroskopie: 1591 cm^{-1} (G-Bande); 1350 cm^{-1} (D-Bande).

6.3.6 Synthese von P(BIM) mit einer Reaktivester-Endgruppe



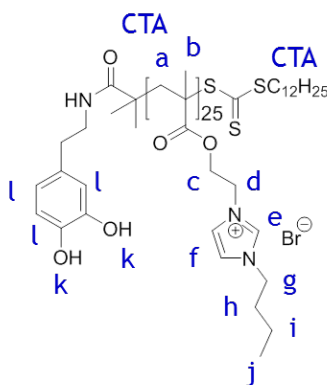
Für die Polymerisation wurden 1 g ($3,14 \times 10^{-3}$ mol; 1 eq.) 2-(1-Butylimidazolium-3-yl) ethyl Methacrylat Bromid in 5 ml DMSO gelöst. Anschließend wurden 36 mg ($7,79 \times 10^{-5}$ mol; 0,025 eq.) 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methylpropionsäure-NHS-Reaktivester und 9,68 mg ($3,39 \times 10^{-5}$ mol; 0,01 eq.) 2,2'-Azobis [4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril] hinzugegeben. Die Mischung wurde drei Mal entgast und anschließend für 20 h bei 30 °C gerührt. Die Polymermischung wurde sechs Mal in Aceton gefällt. Nach jedem Fällern wurde sie abzentrifugiert. Der Feststoff wurde für ein paar Stunden im Ofen bei 40 °C getrocknet. Es wurden 512,1 mg ($6,10 \times 10^{-5}$ mol, 48,5 %) an Polymer, in Form eines gelben Pulvers, gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 9,92 (br, H_c); 8,08 (br, H_d); 4,66-3,60 (m, $\text{H}_{c,d,g}$); 2,85 (s, H_k); 1,84-0,38 (m, $\text{H}_{a,b,h,i,j,\text{CTA}}$).

HFIP-GPC: $M_n=17.869$ g/mol; $D=1,29$.

FT-IR (ATR-Modus): 2958 cm^{-1} w (CH-Valenzschwingung); 1805 cm^{-1} w (CO-Valenzschwingung); 1725 cm^{-1} s (CO-Valenzschwingung); 1562 cm^{-1} s (C=C-aromatische Schwingung); 1449 cm^{-1} s; 1205 cm^{-1} m (CH₂-Deformationsschwingung); 1024 cm^{-1} w; 747 cm^{-1} w.

6.3.7 Synthese von P(BIM) mit einer Dopamin-Endgruppe



Für die Einführung von Dopamin wurden 450 mg ($2,29 \times 10^{-5}$ mol; 1 eq.) P(BIM) mit einer Dopamin-Endgruppe in 3 ml DMSO gelöst. In einem zweiten Kolben wurden 27,71 mg ($1,19 \times 10^{-4}$ mol; 5 eq.) Dopamin-Hydrochlorid in 16,65 μl ($1,19 \times 10^{-4}$ mol; 5 eq.)

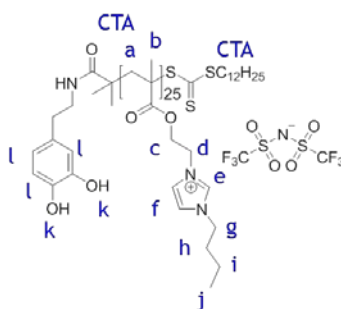
Triethylamin und 1 ml DMSO gelöst. Nach dem beide Mischungen gelöst waren, wurden sie zusammen gegeben. Anschließend wurde 10,39 mg ($1,19 \times 10^{-4}$ mol; 5 eq.) Lithiumbromid ebenfalls in der Mischung gelöst. Die Reaktionslösung wurde mit Argon gespült. Die Reaktion wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Am nächsten Tag wurde das Polymer in Aceton gefällt und im Anschluss abzentrifugiert. Die Mischung wurde für wenige Stunden im Vakuumofen bei 40 °C getrocknet. Dieser Vorgang wurde fünf Mal wiederholt. Es wurden 297,39 mg ($3,53 \times 10^{-5}$ mol, 66,60 %) an gelbem Pulver gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9,95 (br, H_e); 8,84/8,76 (br, H_k); 8,10 (br, H_f); 6,60-6,40 (m, H_l); 4,65-3,90 (m, H_{c,d,g}); 1,84-0,37 (m, H_{a,b,h,i,j,CTA}).

HFIP-GPC: M_n =19.915 g/mol; D =1,19.

FT-IR (ATR-Modus): 2958 cm⁻¹ w (CH-Valenzschwingung); 1729 cm⁻¹ s (CO-Valenzschwingung); 1562 cm⁻¹ s (C=C-aromatische Schwingung); 1448 cm⁻¹ s (CH-Deformationsschwingung); 1151 cm⁻¹ s; 1024 cm⁻¹ m; 747 cm⁻¹ m.

6.3.8 Anionenaustausch mit TFSI



Für den Anionenaustausch wurden 179,5 mg ($2,11 \times 10^{-5}$ mol; 1 eq.) P(BIM) mit einer Dopamin-Endgruppe in 3 ml entionisiertem Wasser gelöst. 100 mg ($3,48 \times 10^{-4}$ mol; 16 eq.) LiTFSI wurden ebenfalls in 2 ml entionisiertem Wasser gelöst. Die beiden Mischungen wurden zusammen gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein gelber Feststoff bei dem es sich um das Produkt handelte. Es konnten 172,98 mg ($1,98 \times 10^{-5}$ mol; 94 %) gewonnen werden.

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 9,10 (s, H_e); 8,03 (br, H_k); 7,81 (br, H_f); 6,96-6,56 (m, H_i); 4,70-3,83 (m, H_{c,d,g}); 1,89-0,75 (m, H_{a,b,h,i,j,CTA}).

FT-IR (ATR-Modus): 2965 cm⁻¹ w (CH-Valenzschwingung); 1730 cm⁻¹ s (CO-Valenzschwingung); 1564 cm⁻¹ s (C=C-aromatische Schwingung); 1448 cm⁻¹ s (CH-Deformationsschwingung); 1347 cm⁻¹ s (CH-Deformationsschwingung); 1177 cm⁻¹ s; 1132 cm⁻¹ s; 1051 cm⁻¹ m; 788 cm⁻¹ m; 739 cm⁻¹ m.

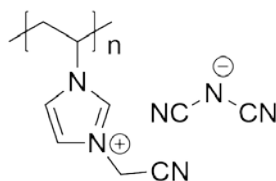
6.4 Zellenpräparierung für elektrochemische Untersuchungen

Für die Elektroden wurden zunächst alle Komponenten zusammen gegeben und durchmischt. Folgende Elektroden mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden hergestellt:

Zelle	TiO ₂ -CP	C-Anteil der Partikel	Super C	PVdF
Z1	80 %	10 %	10 %	10 %
Z2	75 %	10 %	15 %	10 %

Dabei wurde der Binder (PVdF) zuvor für 24 h in NMP gelöst. Alle Komponenten wurden in einen Behälter gegeben und zur besseren Durchmischung für 2 h in die Kugelmühle gegeben. Anschließend wurde die so gewonnene Elektrodenpaste auf einer dendritischen Kuperfolie aufgetragen und zu Trocknen über Nacht in einen 40 °C heißen Ofen gelegt. Am nächsten Tag wurden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt und gepresst. Anschließend wurden sie über Nacht im Hochvakuum bei 120 °C getrocknet. Am nächsten Tag wurde die Drei-Elektroden Swagelok-Zelle zusammengebaut. Dies erfolgte in der *Glove Box* unter Argon-Atmosphäre. Dabei wurde als Elektrolyt eine 1 M NaClO₄-Lösung aus einer 1:1 Mischung Ethylencarbonat und Propylencarbonat verwendet. Als Separator diente ein Polypropylen-Fleece.

6.5 Anionenaustausch mit Dicyanamid



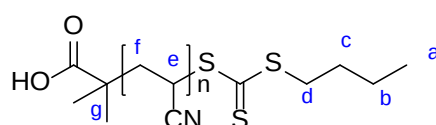
Für den Anionenaustausch wurde 40 mg ($2,50 \times 10^{-6}$ mol; 1 eq.) P(VCI) zunächst in DMSO gelöst. Anschließend wurden 40 mg ($2,29 \times 10^{-4}$ mol; 90 eq.) Natriumdicyanamid hinzugegeben. Die Mischung wurde für 48 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Polymer in Aceton gefällt.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9,85 (br, H_c); 8,01 (br, H_d); 5,63 (s, H_e); 4,62 (br, H_e); 2,91 (br, H_a); 1,57-0,85 (m, H_{CTA}).

FT-IR (ATR-Modus): 1982 cm⁻¹ m und 1936 cm⁻¹ m und 1836 cm⁻¹ m (Dicyanamid); 1626 cm⁻¹ m (CO-Valenzschwingung); 1408 cm⁻¹ s (CH₂-Deformationsschwingung); 1273 cm⁻¹ m; 1023 cm⁻¹ m; 879 cm⁻¹ s.

6.6 Variation der Kohlenstoff-Schichtdicke mit PAN

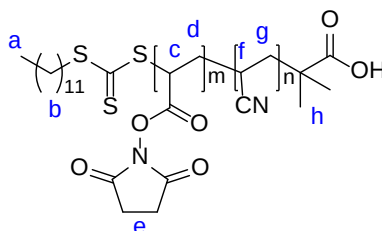
6.6.1 Synthese von PAN



1,5 g ($2,83 \times 10^{-2}$ mol; 1 eq) Acrylnitril wurden in 5 ml DMF gelöst. Anschließend wurden 103 mg ($2,82 \times 10^{-4}$ mol; 0,001 eq.) 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methyl-propionsäure, und 4,64 mg ($2,91 \times 10^{-5}$ mol; 0,0001 eq.) Azo-bis-(isobutyronitril) hinzugegeben. Die Mischung wurde dreimal entgast. Danach wurde sie für 20 h bei 70 °C gerührt. Die Polymermischung wurde dreimal in Methanol gefällt.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 3,13 (br, H_e); 2,04 (m, H_f); 1,23-1,16 (m, H_{b,c,d}); 0,85 (br, H_a).

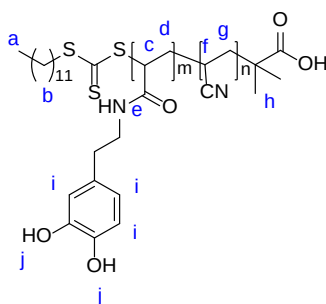
6.6.2 Synthese von P(AN-*b*-NAS)



650 mg PAN ($1,46 \times 10^{-4}$ mol; 1 eq) wurden zunächst in DMSO gelöst. Anschließend wurden 494 mg NHS-Ester ($2,92 \times 10^{-3}$ mol; 20 eq) hinzugegeben und 9 mg AMDVN ($2,92 \times 10^{-5}$ mol; 0,2 eq). Die Reaktionsmischung wurde 2 mal entgast. Anschließend wurde sie bei 45 °C für 20 h gerührt. Zur Aufreinigung wurde sie 3 mal in Methanol gefällt.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 3,15 (br, H_{f,c}); 2,79 (br, H_e); 2,05 (m, H_{d,g}); 1,24-1,18 (m, H_b); 0,85 (m, H_a).

6.6.3 Synthese von P(AN-*b*-DAAM)



Für die polymeranaloge Umsetzung mit Dopamin wurden 7,68 mg ($6,61 \times 10^{-4}$ mol; 1 eq.) P(AN-*b*-NAS) in 4 ml DMSO gelöst. In einem zweiten Kolben wurden 1,10 g ($5,81 \times 10^{-3}$ mol; 50 eq.) Dopamin-Hydrochlorid und 803 µl ($5,81 \times 10^{-3}$ mol; 50 eq.) Triethylamin und 2 ml DMSO gelöst. Diese Lösung wurde zum Polymer gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Schutzgasatmosphäre gesetzt. Anschließend wurde sie über Nacht bei 50 °C gerührt. Am nächsten Tag wurde das Polymer dreimal in Methanol gefällt und im Anschluss im Vakuumofen getrocknet.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,371 (br, H_j); 7,31 (br, H_e); 6,34-6,68 (m, H_i); 3,15 (br, H_{f,c}); 2,05 (m, H_{d,g}); 1,24-1,18 (m, H_b); 0,85 (m, H_a).

7 Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BIM	2-(1-Butylimidazolium-3-yl)ethylmethacrylat Bromid
ca.	ungefähr
CHCl ₃	Chloroform
CTA	Kettenttransfer Reagenz oder " <i>chain transfer agent</i> "
Đ	Polydispersität
DAAM	Dopamin-Acrylamid
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
δ	Chemische Verschiebung
DMAM	N, N-Dimethylacrylamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	<i>diffusion-ordered-spectroscopy</i>
DSC	" <i>differential scanning calorimetry</i> " (Dynamische Differenzkalorimetrie)
eq.	Äquivalente
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HFIP	Hexafluoroisopropanol
HPMA	N-(2-Hydroxypropyl) methacrylamid

IL	Ionische Flüssigkeit
IR	Infrarot
LiBr	Lithiumbromid
LiTFSI	Lithium bis (trifluoromethylsulfonyl) imid
MeOH	Methanol
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts eines Polymers
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts eines Polymers
MMA	Methacrylsäuremethylester
mL	Mililiter
n	Anzahl
NaCl	Natrium Chlorid
NAS	N-Acrylsuccinimid
Nm	Nanometer
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation
NMR	“ <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> ” (Kernresonanzspektroskopie)
NVP	N-Vinylpyrrolidon
OA	“ <i>oleic acid</i> ” (Ölsäure)
OAm	Oleylamin
PIL	Polyionische Flüssigkeit
PBIEMBr	Poly-2- (1-Butylimidazolium-3-yl) ethyl Methacrylat Bromid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVCMIBr	Polyvinyl-3-cyanomethylimidazolium Bromid

RAFT	<i>“reversible addition-fragmentation chain transfer“</i> , (Reversible Additions Fragmentierungs) Kettenübertragung
RI	<i>“refractive index“</i> (Brechungsindex)
St	Styrol
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VAc	Vinylacetat
VCI	1-Vinyl-3-Cyanomethylimidazolium Bromid

8 Literaturverzeichnis

- (1) Lu, L.; Yang, H.; Burnett, J. *Renew. Energy* **2002**, 27, 1–12.
- (2) Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. *Sol. Energy* **2011**, 85, 1172–1178.
- (3) Tachan, Z.; Rühle, S.; Zaban, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, 94, 317–322.
- (4) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11636–11682.
- (5) Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 947–958.
- (6) U.S. Geological survey. **2012**, 121.
- (7) Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 947–958.
- (8) Winter, M.; Brodd, R. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4245–4269.
- (9) Armand, M.; Tarascon, J.-M. *Nature* **2008**, 451, 652–657.
- (10) Liu, D.; Cao, G. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1218.
- (11) Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3243.
- (12) Song, X. Y.; Kinoshita, K. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L120–L123.
- (13) Winter, M.; Besenhard, J. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725–763.
- (14) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Mat. Res. Bull.* **1980**, 15, 783–789.
- (15) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725–763.
- (16) Zhang, S. S.; Xu, K.; Jow, T. R. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1636–1640.
- (17) Vincent, C. *Solid State Ionics* **2000**, 134, 159–167.
- (18) Marom, R.; Haik, O.; Aurbach, D.; Halalay, I. C. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, A972.
- (19) Electric, T.; Company, P. *Int. J.* **2004**, 76, 269–276.

- (20) GE, P. *Solid State Ionics* **1988**, 28–30, 1172–1175.
- (21) Kuratani, K.; Uemura, N.; Senoh, H.; Takeshita, H. T.; Kiyobayashi, T. *J. Power Sources* **2013**, 223, 175–182.
- (22) Li, H.; Zhou, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1201–1217.
- (23) Aricò, A.; Bruce, P.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 366–377.
- (24) Wagemaker, M.; Mulder, F. M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1206–1215.
- (25) Guo, Y.-G.; Hu, J.-S.; Wan, L.-J. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2878–2887.
- (26) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47, 2930–2946.
- (27) Bresser, D.; Paillard, E.; Binetti, E.; Krueger, S.; Striccoli, M.; Winter, M.; Passerini, S. *J. Power Sources* **2012**, 206, 301–309.
- (28) Yang, Z.; Choi, D.; Kerisit, S.; Rosso, K. M.; Wang, D.; Zhang, J.; Graff, G.; Liu, J. *J. Power Sources* **2009**, 192, 588–598.
- (29) Myung, S. T.; Takahashi, N.; Komaba, S.; Yoon, C. S.; Sun, Y. K.; Amine, K.; Yashiro, H. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3231–3241.
- (30) Scrosati, B.; Garche, J. *J. Power Sources* **2010**, 195, 2419–2430.
- (31) Fröschl, T.; Hörmann, U.; Kubiak, P.; Kučerová, G.; Pfanzelt, M.; Weiss, C. K.; Behm, R. J.; Hüsing, N.; Kaiser, U.; Landfester, K.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5313.
- (32) Natarajan, C.; Setoguchi, K.; Nogami, G. *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 3371–3374.
- (33) Wang, H.; Pan, Q.; Cheng, Y.; Zhao, J.; Yin, G. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 2851–2855.
- (34) Li, H. *Solid State Ionics* **1999**, 123, 189–197.
- (35) Liu, J.; Li, Y.; Ding, R.; Jiang, J.; Hu, Y.; Ji, X.; Chi, Q.; Zhu, Z.; Huang, X. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5336–5339.
- (36) Reddy, M. V.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5364–5457.
- (37) Lou, X. W.; Li, C. M.; Archer, L. A. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2536–2539.
- (38) Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271–4301.
- (39) Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Cruz, M.; Hernán, L.; Morales, J.; Castellón, E. R. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1904–1912.

- (40) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chemie* **2000**, 39, 3772–3789.
- (41) Lu, J.; Yan, F.; Texter, J. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 431–448.
- (42) Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Am. Chem. Soc.* **2002**.
- (43) Rantwijk, F. Van; Sheldon, R. a. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2757–2785.
- (44) Prâvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615–2665.
- (45) Welton, T. *J. Journal Am. Chem. Soc.* **1999**, 99, 2071–2083.
- (46) Dupont, J.; Souza, R. F. S.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667–3692.
- (47) Strehmel, V.; Laschewsky, A.; Wetzel, H.; Görnitz, E. *Macromolecules* **2006**, 39, 923–930.
- (48) Shen, Y.; Tang, H.; Ding, S. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1053–1078.
- (49) Sarbu, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3379–3391.
- (50) Biedroń, T.; Kubisa, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, 43, 3454–3459.
- (51) Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y. *Macromolecules* **2005**, 38, 5921–5928.
- (52) Ma, H.; Wan, X.; Chen, X.; Zhou, Q.-F. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, 41, 143–151.
- (53) Biedroń, T.; Kubisa, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, 40, 2799–2809.
- (54) Perrier, S.; Davis, T. P.; Carmichael, A. J.; Haddleton, D. M. *Chem. Commun.* **2002**, 2226–2227.
- (55) Zhang, S.; Zhang, Z. C. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* **2002**, 47, 449–451.
- (56) Biedroń, T.; Kubisa, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1237–1242.
- (57) Yuan, J.; Antonietti, M. *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52, 1469–1482.
- (58) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1009–1036.
- (59) Seddon, K. R. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 68, 351–356.
- (60) Elaiwi, A.; Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Srinivasan, N.; Tan, Y.-M.; Welton, T.; Zora, J. A. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1995**, 3467.
- (61) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168–1178.
- (62) Stegmann, H.; Rohde, A.; Reiche, A.; Schnittke, A.; Füllbier, H. *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 379–383.

- (63) Fannin, A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614–2621.
- (64) Fuller, J. J. *Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881.
- (65) Perry, R. L.; Jones, K. M.; Scott, W. D.; Liao, Q.; Hussey, C. L. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 615–619.
- (66) Fred Hoover, M. J. *Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1970**, *4*, 1327–1418.
- (67) Salamone, J. C.; Taylor, P.; Snider, B.; Israel, S. C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 161–170.
- (68) Paleos, C. M.; Voliotis, S.; Margomenou-Leonidopoulou, G.; Dais, P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 3463–3468.
- (69) Petrak, K.; Degen, I.; Beynon, P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 783–793.
- (70) Benjelloun, A.; Brembilla, A.; Lochon, P.; Adrian, M.; Ghanbaja, J. *Langmuir* **1997**, *13*, 5770–5773.
- (71) T. Tomono, R. J. Schiavone, C. G. O. *J. Polym. Sci. Part A Polym Chem* **1987**, *25*, 2963–2985.
- (72) Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. *Polymer (Guildf)*. **1973**, *14*, 639–644.
- (73) Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, *73*, 65–73.
- (74) Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1291–1294.
- (75) Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito-Akita, K.; Ohno, H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057–1062.
- (76) Yoshizawa, M.; Ogihara, W.; Ohno, H. *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 589–594.
- (77) Hoshino, K.; Yoshio, M.; Mukai, T.; Kishimoto, K.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3486–3492.
- (78) Ohno, H.; Yoshizawa, M.; Ogihara, W. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 255–261.
- (79) Ogihara, W.; Suzuki, N.; Nakamura, N.; Ohno, H. *Polym. J.* **2006**, *38*, 117–121.
- (80) Washiro, S.; Yoshizawa, M.; Nakajima, H.; Ohno, H. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 1577–1582.
- (81) Nakajima, H.; Ohno, H. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 11499–11504.
- (82) Ogihara, W.; Washiro, S.; Nakajima, H.; Ohno, H. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2614–

2619.

- (83) Ohno, H.; Ito, K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chemistry Letters*, 1998, 27, 751–752.
- (84) Mecerreyes, D. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1629–1648.
- (85) Ogihara, W.; Washiro, S.; Nakajima, H.; Ohno, H. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 2614–2619.
- (86) Hong, Z.; Zhou, K.; Zhang, J.; Huang, Z.; Wei, M. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 17412–17416.
- (87) Bara, J. E.; Hatakeyama, E. S.; Gin, D. L.; Noble, R. D. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 1415–1420.
- (88) Tang, J.; Tang, H.; Sun, W.; Radosz, M.; Shen, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, 43, 5477–5489.
- (89) Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Hatakeyama, E. S.; Carlisle, T. K.; Lessmann, S.; Noble, R. D.; Gin, D. L. *J. Memb. Sci.* **2008**, 321, 3–7.
- (90) Tang, J.; Shen, Y.; Radosz, M.; Sun, W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 9113–9118.
- (91) Tang, J.; Radosz, M.; Shen, Y. *Macromolecules* **2008**, 41, 493–496.
- (92) Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 6453–6462.
- (93) Bao, Y.; Lantz, A. W.; Crank, J. A.; Huang, J.; Armstrong, D. W. *Electrophoresis* **2008**, 29, 2587–2592.
- (94) Ohno, H. *Macromol. Symp.* **2007**, 249–250, 551–556.
- (95) Zhang, G.; Liu, X.; Li, B.; Bai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 3337–3340.
- (96) Bezdushna, E.; Ritter, H. *Macromol. React. Eng.* **2009**, 3, 516–521.
- (97) Mu, X. D.; Meng, J. Q.; Li, Z. C.; Kou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9694–9695.
- (98) Ding, S.; Tang, H.; Radosz, M.; Shen, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, 42, 5794–5801.
- (99) Chen, H.; Choi, J. H.; Cruz, D. S. D. La; Winey, K. I.; Elabd, Y. A. *Macromolecules* **2009**, 42, 4809–4816.
- (100) Tang, H.; Tang, J.; Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, 43, 1432–1443.
- (101) Vijayakrishna, K.; Jewrajka, S. K.; Ruiz, A.; Marcilla, R.; Pomposo, J. a; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2008**, 41, 6299–6308.

- (102) Yuan, J.; Schlaad, H.; Giordano, C.; Antonietti, M. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 772–781.
- (103) Yoshizawa, M.; Ohno, H. *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 889–890.
- (104) Bellayer, S.; Gilman, J. W.; Eidelman, N.; Bourbigot, S.; Flambard, X.; Fox, D. M.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 910–916.
- (105) Kim, T.; Lee, H.; Kim, J.; Suh, K. S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1612–1618.
- (106) Hsieh, Y.-N.; Kuei, C.-H.; Chou, Y.-K.; Liu, C.-C.; Leu, K.-L.; Yang, T.-H.; Wang, M.-Y.; Ho, W.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3666–3669.
- (107) Yuan, J.; Giordano, C.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5003–5012.
- (108) Bartlett, P. D. *Angew. Chemie* **1955**, *1060*, 45–52.
- (109) S. Koltzenburg, M. Maskos, O. N. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendung*.
- (110) Keddie, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 496–505.
- (111) Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185–11186.
- (112) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (113) Colombani, D. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1649–1720.
- (114) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- (115) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (116) Matyjaszewski, K. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *944*, 2–12.
- (117) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- (118) Perrier, S. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7433–7447.
- (119) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 985.
- (120) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402.
- (121) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669.
- (122) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 1079–1131.
- (123) Benaglia, M.; Chen, M.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9384–9386.

- (124) Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6914–6915.
- (125) Keddie, D. J.; Guerrero-Sanchez, C.; Moad, G.; Mulder, R. J.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4205–4215.
- (126) Keddie, D. J.; Guerrero-Sanchez, C.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6738–6745.
- (127) Roth, P. J.; Boyer, C.; Lowe, A. B.; Davis, T. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1123–1143.
- (128) Gregory, A.; Stenzel, M. H. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 38–105.
- (129) Harvison, M. A.; Lowe, A. B. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 779–800.
- (130) Matsumura, S.; Hlil, A. R.; Lepiller, C.; Gaudet, J.; Guay, D.; Shi, Z.; Holdcroft, S.; Hay, A. S. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **2008**, *49*, 511–512.
- (131) Green, O.; Grubjesic, S.; Lee, S.; Firestone, M. a. *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 339–360.
- (132) Gong, J.; Lin, H.; Antonietti, M.; Yuan, J. J. *Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **2016**, *4*, 7313–7321.
- (133) Barpanda, P.; Chotard, J.-N.; Delacourt, C.; Reynaud, M.; Filinchuk, Y.; Armand, M.; Deschamps, M.; Tarascon, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 2526–2531.
- (134) Akzo Nobel, P. D. sheet. **2017**, 4–7.
- (135) Kitano, T.; Taguchi, A.; Noda, I.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1980**, *13*, 57–63.
- (136) Bartulin, J.; Batz, H. G.; Franzmann, G.; Hofmann, V.; Przybylski, M.; Ringsdorf, H.; Ritter, H. *Angew. Chemie* **1974**, *86*, 453–453.
- (137) Ferruti, P.; Bettelli, A.; Feré, A. *Polymer (Guildf)*. **1972**, *13*, 462–464.
- (138) Theato, P. J. *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6677–6687.
- (139) Das, A.; Theato, P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1434–1495.
- (140) Pedone, E.; Li, X.; Koseva, N.; Alpar, O.; Brocchini, S. J. *Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2825–2837.
- (141) Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Li, C. *22*.
- (142) Zorn, M.; Meuer, S.; Tahir, M. N.; Khalavka, Y.; Sönnichsen, C.; Tremel, W.; Zentel, R. J. *Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3050.
- (143) Nuhn, L.; Kaps, L.; Diken, M.; Schuppan, D.; Zentel, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 924–933.

- (144) Roth, P. J.; Jochum, F. D.; Zentel, R.; Theato, P. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 238–244.
- (145) Rajh, T.; Chen, L. X.; Lukas, K.; Liu, T.; Thurnauer, M. C.; Tiede, D. M. **2002**, 10543–10552.
- (146) Groll, V. *Bachelorarbeit zur Erlangung des Akad. Grades „Bachelor Sci. (B. Sc.) im Stud. Biomed. Chemie angefertigt* **2016**.
- (147) Ding, S.; Tang, H.; Radosz, M.; Shen, Y. J. *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5794–5801.
- (148) Li, H.; Bapat, A. P.; Li, M.; Sumerlin, B. S. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 323.
- (149) Avaji, P. G.; Jadhav, V. B.; Cui, J. X.; Jun, Y. J.; Lee, H. J.; Sohn, Y. S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 1763–1767.
- (150) Marcilla, R.; Blazquez, J. A.; Fernandez, R.; Grande, H.; Pomposo, J. a.; Mecerreyes, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 299–304.
- (151) Dinh, C.-T.; Nguyen, T.-D.; Kleitz, F.; Do, T.-O. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3737–3743.
- (152) Dong, A.; Ye, X.; Chen, J.; Kang, Y.; Gordon, T.; Kikkawa, J. M.; Murray, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 998–1006.
- (153) Kim, S. B.; Cai, C.; Kim, J.; Sun, S.; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 5341–5348.
- (154) Hanif, S.; Oschmann, B.; Spetter, D.; Tahir, M. N.; Tremel, W.; Zentel, R. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 1693–1701.
- (155) Niederberger, M.; Bartl, M. H.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4364–4370.
- (156) Niederberger, M.; Bartl, M. H.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13642–13643.
- (157) Tahir, M. N.; Eberhardt, M.; Theato, P.; Faiß, S.; Janshoff, A.; Gorelik, T.; Kolb, U.; Tremel, W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 908–912.
- (158) Toyoda, M.; Yano, T.; Tryba, B.; Mozia, S.; Tsumura, T.; Inagaki, M. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88*, 160–164.
- (159) Tahir, M. N.; Oschmann, B.; Buchholz, D.; Dou, X.; Lieberwirth, I.; Panthöfer, M.; Tremel, W.; Zentel, R.; Passerini, S. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501489.
- (160) O’neil, D. J. *Int. J. Polym. Mater.* **1979**, *7*, 203–218.
- (161) Bajaj, P.; Roopanwal, A. K. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1997**, *37*, 97–147.
- (162) Zhang, A.; Li, A.; Wang, Y.; Liu, M.; Ma, H.; Song, Z.; Liu, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*,

- 103843–103850.
- (163) Lee, K. R.; Lee, K. U.; Lee, J. W.; Ahn, B. T.; Woo, S. I. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1052–1055.
- (164) Properties, A. A. *Properties, Purification, and Use of Organic Solvents*; 2011; Vol. 16.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Doktorarbeit selbstständig verfasst und ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Mainz, 03.08.2018

Sadaf Hanif
