



Universität Hamburg

DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

Schwefel-basierte Polymermaterialien: Synthese und Anwendung in Lithium-Schwefel-Batterien

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades durch den

Fachbereich Chemie

der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Universität Hamburg

vorgelegt von

Alexander Hoefling

(geb. Florian)

Hamburg, Oktober 2016

Gutachter der Dissertation:

Erstgutachter: Prof. Dr. Patrick Théato

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Trebbin

Prüfungskommission:

Vorsitz: Prof. Dr. Patrick Théato

stellv. Vorsitz: JProf. Dr. Simone Mascotto

dritter Prüfer: Dr. Werner Pauer

Datum der Disputation: 22.12.2016

Druckfreigabe: 22.12.2016

Die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter Betreuung durch Prof. Dr. Patrick Théato im Zeitraum von Januar 2013 bis Oktober 2016 durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	ABSTRACT.....	4
3	EINLEITUNG	6
3.1	DAS ELEMENT SCHWEFEL.....	7
3.1.1	Vorkommen und Verwendung.....	7
3.1.2	Modifikationen des elementaren Schwefels.....	9
3.2	POLYMERE	13
3.2.1	Polymerarchitekturen.....	13
3.2.2	Copolymere.....	14
3.2.3	Einteilung der Polymerwerkstoffe.....	15
3.3	POLYSULFIDPOLYMERE.....	16
3.3.1	Polykondensation.....	17
3.3.2	Radikalische Polyaddition	19
3.3.3	Anionische Polyaddition	22
3.4	SCHWEFEL ALS REAKTIVES LÖSUNGSMITTEL	24
3.5	INVERSE VULKANISATION	27
3.6	ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN VON SCHWEFELCOPOLYMEREN	35
3.6.1	Selbstheilende Materialien	36
3.6.2	Hochbrechende IR-Optik.....	37
3.6.3	Lochleiter in Solarzellen.....	38
3.6.4	Quecksilber-Absorber	40
3.6.5	Antimikrobielle Eigenschaften.....	41
3.7	LITHIUM-BATTERIEN	42
3.7.1	Lithium-Ionen-Akkumulator	42
3.7.2	Lithium-Schwefel-Batterien.....	45
4	ZIELSETZUNG.....	53
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	54
5.1	VORVERSUCHE ZUR COMONOMERAUSWAHL.....	54
5.2	WEITERE ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR SCHWEFELCOPOLYMERE	59
5.2.1	Antimikrobielle Beschichtungen	59
5.2.2	Verbesserte thermomechanische Eigenschaften durch Silika-Nanopartikel.....	61
5.3	INVERSE VULKANISATION MIT DIPHENYLACETYLEN	65
5.3.1	Thermische Eigenschaften	67

5.3.2	Strukturaufklärung	69
5.4	INVERSE VULKANISATION MIT 1,4-BIS(PHENYLETHINYL)BENZOL	78
5.4.1	Thermische Eigenschaften	80
5.4.2	Strukturaufklärung	83
5.4.3	Elektrochemische Eigenschaften der Poly(S-co-BPB) Materialien	91
5.5	INVERSE VULKANISATION MIT EUGENOL	98
5.5.1	Thermische Eigenschaften	99
5.5.2	Strukturaufklärung	101
5.5.3	Inverse Vulkanisation mit <i>iso</i> -Eugenol	105
5.5.4	Elektrochemische Eigenschaften der S-Eg- und S- <i>i</i> Eg-Materialien	106
5.6	INVERSE VULKANISATION MIT EUGENOLALLYLETHYER	109
5.6.1	Thermische Eigenschaften	111
5.6.2	Strukturaufklärung	112
5.6.3	Elektrochemische Eigenschaften der Poly(S-co-EAE)-Materialien	118
5.7	INVERSE VULKANISATION MIT UNGESÄTTIGTEN PFLANZENÖLEN	129
5.7.1	Strukturaufklärung	130
5.7.2	Thermische Eigenschaften	135
5.7.3	REM Studien	137
5.7.4	Elektrochemische Eigenschaften der SVOC-Materialien	142
6	AUSBLICK	146
7	EXPERIMENTELLER TEIL	148
7.1	METHODEN	148
7.1.1	Grundcharakterisierung	148
7.1.2	Methodik der antibakteriellen Tests	152
7.1.3	Elektrochemische Charakterisierung	153
7.2	CHEMIKALIEN	155
7.3	EXPERIMENTE	159
7.3.1	Allgemeine Synthesevorschrift – inverse Vulkanisation	159
7.3.2	Synthese von Poly(S-co-DIB)-Materialien	159
7.3.3	Darstellung von Vinyl-funktionalisierten-Silika-Nanopartikeln (VSNP)	159
7.3.4	Darstellung von SiO ₂ -Nanopartikel (SNP)	160
7.3.5	Synthese von S-DPA-Materialien	160
7.3.6	Synthese von 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (BPB)	161
7.3.7	Synthese von Poly(S-co-BPB)-Materialien	162
7.3.8	Reduktion der Poly(S-co-BPB)-Materialien	162
7.3.9	Synthese von Schwefel-Eugenol Kompositen (S-Eg)	163
7.3.10	Synthese von Schwefel- <i>iso</i> -Eugenol Kompositen (S- <i>i</i> Eg)	163

Inhaltsverzeichnis

7.3.11	Synthese von Eugenolallylether (EAE).....	164
7.3.12	Synthese von S-EAE Copolymer.....	164
7.3.13	Synthese von löslichem S-EAE Copolymer.....	165
7.3.14	Synthese von Schwefel-Pflanzenöl Kompositen (SVOC).....	166
7.3.15	Soxhlet Extraktion von SVOCs.....	166
7.3.16	Herstellung einer Faktis-Schwefel Mischung.....	167
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	168
9	ANHANG.....	176
9.1	ANHANG A.....	176
9.2	ANHANG B.....	178
9.3	ANHANG C.....	179
9.4	ANHANG D.....	183
9.5	ANHANG E.....	185
10	DANKSAGUNGEN.....	186

Abkürzungsverzeichnis

α -S ₈	α -Schwefel
AgTFA	Silbertrifluoroacetat
BMI	Bismaleimid
BPB	1,4-Bis(Phenylacetylen)benzol
bspw.	beispielsweise
CMC	Carboxymethylcellulose
CNF	Kohlenstoffnanofasern
CNT	Kohlenstoffnanoröhren
CNU	Chungnam National University
CP/MAS	engl.: cross polarization / magic angle spinning
cyclo-S _n	Schwefelringe aus n Schwefelatomen
D	Dispersität
DIB	1,3-Diisopropenylbenzol
DiPhDY	1,4-Diphenylbutadiin
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DME	1,2-Dimethoxyethan
DOX	1,3-Dioxolan
DPA	Diphenylacetylen
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DVB	Divinylbenzol
EAE	Eugenolallylether
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Eg	Eugenol
ESR	Elektronenspinresonanz
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GPC	Gelpermeationschromatographie
<i>iEg</i>	<i>iso-Eugenol</i>
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KBE	Koloniebildende Einheiten

Abkürzungsverzeichnis

Konz.	Konzentration
LED	Leuchtdiode
Li-S	Lithium-Schwefel
Lsg.	Lösung
LSO	Leinsamenöl
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
M_n	Zahlenmittel
MS	Massenspektrometrie
M_w	Massenmittel
MW	Mikrowelle
MWCNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren
NMP	1-Methyl-2-pyrrolidon
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz
OLED	organische Leuchtdiode
OO	Olivenöl
PAA	Polyacrylsäure
PAN	Polyacrylnitril
PDMS	Polydimethoxysiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindex
S ₈ NP	Schwefelnanopartikel
SDBS	Natriumdodecylbenzylsulfonat
SEI	Solid Electrolyte Interface
SFO	Sonnenblumenöl
Smp.	Schmelzpunkt
SNP	Silikananopartikel
S ₈ NP	Schwefelnanopartikel
Spiro-MeOTAD	2,2',7,7'-Tetrakis(<i>N,N</i> -di- <i>p</i> -methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluoren

Abkürzungsverzeichnis

SVOC	Schwefel-Pflanzenöl-Komposit
T _c	Ceiling-Temperatur
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TEVS	Triethoxy(vinyl)silan
T _f	Floor-Temperatur
T _G	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TG-MS	Thermogravimetrie gekoppelt mit Massenspektrometrie
THF	Tetrahydrofuran
T _m	Schmelztemperatur
T _{max}	Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes
TPD	Tetraphenyl-1,4-dithiin
TPT	Tetraphenylthiophen
T _{x%}	Temperatur bei der ein Gewichtsverlust von x % der Einwaage erreicht ist
VSNP	Vinylsilikananopartikel

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Konzept der inversen Vulkanisation, welches die Umsetzung von elementarem Schwefel mit kleinen, ungesättigten, organischen Substanzen unter Bildung von chemisch stabilen Polymermaterialien mit hohem Schwefelgehalt bis zu 90 Gew.-% beschreibt, aufgegriffen und auf weitere Substanzklassen ausgeweitet. Die Verwendung unterschiedlicher organischer Verbindungen mit Alkenyl- oder Alkynylresten in der einfachen und lösungsmittelfreien Massepolymerisation zeigte, dass die Anzahl und Reaktivität der ungesättigten Einheiten sowie die Mischbarkeit mit flüssigem Schwefel wichtige Kriterien für die Auswahl geeigneter Comonomere sind.

Daraufhin wurden drei neue, unterschiedliche Klassen von schwefelbasierten Polymermaterialien entwickelt und auf ihre Eignung als Aktivmaterial in Kathoden für Lithium-Schwefel-Batterien hin untersucht.

Anhand der inversen Vulkanisation mit Diphenylacetylen (DPA) und 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (BPB) konnte gezeigt werden, dass Diarylalkine eine sehr gute Löslichkeit in flüssigem Schwefel aufweisen. In beiden Fällen wurden glasartige, transparente und rot-gefärbte Schwefelcopolymere mit einstellbaren thermischen Eigenschaften dargestellt. In Abhängigkeit von der Anzahl der Dreifachbindungen im Molekül wurden unterschiedliche Zusammensetzungen der Materialien beobachtet. Im Fall der S-DPA-Materialien konnten nur niedermolekulare Addukte wie Tetraphenylthiophen und nachgewiesen werden, während Poly(S-co-BPB)-Materialien aus hochverzweigten Copolymeren mit hohen molekularen Massen bestand. Eingehende Untersuchungen der strukturellen Zusammensetzung der Poly(S-co-BPB)-Materialien offenbarten, dass der Ringschluss zweier BPB-Moleküle zu Thiophen- und 1,4-Dithiineinheiten neben der Verknüpfung durch Polysulfaneinheiten auftrat. Die elektrochemische Aktivität der Poly(S-co-BPB)-Materialien konnte durch den Einsatz als Aktivmaterial in Kathoden für Lithium-Schwefel-Batterien bestätigt werden, wobei eine reversible, spezifische Kapazität von 460 mAh/g nach 100 Zyklen und hohe Coulomb-Wirkungsgrade über 98 % im Fall von Poly(S-co-BPB) mit 5 Gew.-% BPB beobachtet wurden.

Die inverse Vulkanisation von elementarem Schwefel mit Eugenol (Eg), einem Rohstoff aus nachwachsenden Quellen und dem vom Eugenol abgeleiteten Allylether (EAE) erlaubte die Entwicklung schwefelbasierter Copolymere auf vollkommen nachhaltiger Basis. S-Eg-Materialien mit nur einer polymerisationsfähigen Doppelbindungen pro organischem Comonomer bestanden ausschließlich aus niedermolekularen Addukten und Oligomeren, wobei der Schwefel nur oberhalb eines Eg-Gehalts von 40 Gew.-% vollständig umgesetzt wurde.

Die amorphen, glasartigen und dunkel gefärbten Poly(S-co-EAE)-Materialien konnten dagegen mindestens 80 Gew.-% Schwefel stabilisieren. Durch Variation des eingesetzten EAE-Gehalts ließ sich der Verzweigungsgrad der hochmolekularen Copolymere und gleichzeitig die Glasübergangstemperaturen im Bereich zwischen -15 und 42°C einstellen. Eingesetzt als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien konnten hohe spezifische Anfangskapazitäten von bis zu 962 mAh/g, eine gute Zyklenstabilität von 64 % nach 100 Zyklen sowie hohe Coulomb-Wirkungsgrade über 99 % erreicht werden.

Pflanzenöle sind ebenfalls Rohstoffe aus nachwachsenden Quellen und konnten aufgrund der ungesättigten Einheiten der Fettsäurereste in einer lösungsmittelfreien, thermisch induzierten, radikalischen Reaktionsführung, ähnlich der inversen Vulkanisation, mit elementarem Schwefel umgesetzt werden. Die fehlende Mischbarkeit mit flüssigem Schwefel resultierte dabei in der Bildung von Kompositmaterialien die sich aus einem quervernetzten Polymernetzwerk mit darin eingebetteten, mikrodispersen Schwefelpartikeln zusammensetzten. Das entstandene quervernetzte Copolymer aus elementarem Schwefel und Pflanzenölen ist dem als Faktis bekannten und kommerziell erhältlichen vulkanisierten Pflanzenöl ähnlich. Die einzigartige Morphologie der Kompositmaterialien führte jedoch im Unterschied zu konventionellem Faktis zu einer verbesserten Zyklenstabilität in Lithium-Schwefel-Batterien, charakterisiert durch hohe spezifische Anfangskapazitäten von 880 mAh/g, verbesserte Coulomb-Wirkungsgrade oberhalb 98 % und einem Kapazitätserhalt von 63 % nach 100 Zyklen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich mit dem Konzept der inversen Vulkanisation gepaart mit der gezielten Auswahl an organischen Comonomeren auf einfache und kostengünstige Weise nachhaltige und funktionelle Materialien darstellen lassen. Die gewonnenen schwefelbasierten Polymermaterialien zeigten ein vielversprechendes Verhalten als Aktivmaterialien in Lithium-Schwefel-Batterien und legen damit die Grundlage für die kostengünstige und nachhaltige Herstellung von Hochleistungskathodenmaterialien.

2 Abstract

This present work is focused on the application of the concept of inverse vulcanization, that describes the conversion of elemental sulfur and small, unsaturated, organic molecules form chemically stable polymeric materials with high sulfur contents up to 90 wt-%, to further organic compounds. Screening of different organic compounds bearing alkenyl or alkynyl moieties in this simple and solvent-free bulk copolymerization revealed, that the number and reactivity of such unsaturated moieties as well as the solubility in liquid sulfur are important criteria for the choice of suitable comonomers.

Thereupon, three different, novel types of sulfur-based polymeric materials were developed and tested as active material in cathodes for lithium-sulfur (Li-S) batteries. Inverse vulcanization of diphenylacetylene (DPA) and 1,4-bis(phenylethynyl)benzene (BPB) showed that diarylalkynes exhibited good solubility in liquid sulfur. In both cases glassy, transparent and red-colored sulfur copolymers with tunable thermal properties were formed. With respect to the number of triple bonds per molecule different compositions of the resulting materials were observed. In case of S-DPA-materials only low molecular weight adducts such as tetraphenylthiophene and tetraphenyl-1,4-dithiine could be detected. In contrast, poly(S-co-BPB) materials consisted of high molecular weight, hyperbranched copolymers. Further investigations of the molecular structure of poly(S-co-BPB) copolymers revealed that beyond the linkage of BPB units via polysulfane chains each two BPB units were likely to be connected over a ring closure forming thiophene or 1,4-dithiine moieties. The electrochemical activity of poly(S-co-BPB) was confirmed by its successful application as active material in cathodes for Li-S batteries. Poly(S-co-BPB) with 5 wt% BPB content yielded a reversible specific capacity of 460 mAh/g after 100 cycles and high coulombic efficiencies over 98 %.

Utilization of eugenol (Eg), a raw material from renewable resources and allyl etherified eugenol (EAE) as comonomers in the inverse vulcanization allowed for the development of sulfur copolymers from all-sustainable starting materials. S-Eg materials consisted of low-molecular weight adducts and oligomers due to only one

double bond per comonomer unit. Furthermore, sulfur was only completely consumed if a feed ratio of 40 wt% Eg was used. In contrast, the amorphous, glassy and dark-colored poly(S-co-EAE) materials were able to stabilize at least 80 wt% sulfur. Upon variation of the EAE feed ratio the branching factor of the copolymeric materials could be adjusted while at the same time the glass transition temperatures could be tuned in the range between -15°C and 42°C. Employed as active material in cathodes for Li-S batteries, high initial specific capacities of 962 mAh/g, good cycle stability of 64 % after 100 cycles as well as high coulombic efficiencies over 99 % were achieved.

Vegetable oils are another raw material from renewable resources that could be employed in a thermally induced, solvent-free, radical reaction with elemental sulfur just like the inverse vulcanization due unsaturated moieties of the fatty acid residues. The missing miscibility with liquid sulfur resulted in the formation of composite materials comprised of micrometer sized sulfur particles embedded in a crosslinked polymeric network. The crosslinked copolymer derived from elemental sulfur and vegetable oils is similar to long-known and commercially available vulcanized vegetable oil named factice. However, due to their unique morphology sulfur vegetable oil composite (SVOC) materials provided an improved cycle stability in Li-S batteries unlike conventional factice. The cell performance was characterized by high initial specific capacities of 880 mAh/g, enhanced coulombic efficiencies above 98 % and a capacity retention of 63 % after 100 cycles.

In conclusion, it was shown that the concept of inverse vulcanization together with specific choice of organic comonomers allow for the simple and cost-effective preparation of sustainable and functional materials. The obtained sulfur-based polymeric materials exhibited promising properties as active material in Li-S batteries, thereby providing a basis for the cost-effective and sustainable fabrication of high-capacity cathode materials.

3 Einleitung

Polymermaterialien (ugs. Kunststoffe) haben sich seit den grundlegenden Entdeckungen von *Staudinger* zur makromolekularen Chemie in der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts auf vielfältige Weise weiterentwickelt und tragen seitdem maßgeblich zum derzeitigen Technologie- und Lebensstandard bei. Obwohl die Vulkanisation eines der ersten Beispiele der makromolekularen Chemie darstellt, beschränkt sich die industrielle Verwendung von elementarem Schwefel in Polymermaterialien auf die von *Goodyear* erstmals beschriebene Umsetzung mit Kautschuk.^[1] Elementarer Schwefel stellt heutzutage einen kostengünstigen Rohstoff dar, der im Millionentonnenmaßstab als Abfallprodukt bei der Erdölraffination, Erdgasaufbereitung und Verkokung anfällt.^[2] Die stetig steigende Treibstoffnachfrage sowie die Ausweitung der Erdölförderung auf stärker schwefelhaltige Quellen haben zu einer weltweiten Überproduktion von ca. 7 Mio Tonnen jährlich geführt.^[3] Dieser Umstand motiviert neuartige Ansätze in den Materialwissenschaften zu entwickeln um elementaren Schwefel als Rohstoff zur Herstellung kostengünstiger, nachhaltiger und funktioneller Materialien zu erschließen. Anstrengungen dieser Art hat es bereits in den letzten hundert Jahren gegeben. Jedoch gelang es nur in wenigen Einzelfällen Schwefel dauerhaft in einem Makromolekül zu binden bzw. die polymere Modifikation des Schwefels zu stabilisieren.

Kürzlich entwickelte die Gruppe um *Pyun* eine einfache, lösungsmittelfreie und skalierbare Methode, die inverse Vulkanisation, zur Herstellung von Polymermaterialien mit sehr hohem Schwefelgehalt bis zu 90 Gew.-%. Dabei wird elementarer Schwefel in einer thermisch induzierten, freien radikalischen Massepolymerisation mit niedermolekularen, ungesättigten, organischen Verbindungen zu hochverzweigten Copolymeren umgesetzt, die den Schwefel in einer prozessierbaren Form stabilisieren. Der hohe Schwefelgehalt bewirkt, dass die Eigenschaften des elementaren Schwefels, wie z.B. die elektrochemische Kapazität, ein hoher Brechungsindex, der dynamische S-S-Bindungscharakter oder die lochleitenden

Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben. Dadurch eröffnen sich eine ganze Bandbreite von möglichen Anwendungsgebieten in den Materialwissenschaften.

Im Fokus der Anwendungsmöglichkeiten schwefelbasierter Polymermaterialien stehen Lithium-Schwefel-Batterien. Da konventionelle Lithium-Ionen-Akkumulatoren bereits an ihre maximal mögliche Leistungsfähigkeit stoßen, wird derzeit verstärkt nach alternativen Energiespeicherkonzepten gesucht. Besonders für die Elektromobilität und tragbare Elektronik aber auch zur stationären Speicherung von Energie aus erneuerbaren Quellen werden Energiespeicher mit möglichst hoher Energiedichte benötigt. Lithium-Schwefel-Batterien besitzen eine theoretische Energiedichte von 2572 Wh/kg, die ungefähr fünfmal höher als bei konventionellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist und stellen damit eine vielversprechende Alternative dar. Jedoch kämpft die Technologie derzeit noch mit vielfältigen Problemen wie der niedrigen elektrischen und ionischen Leitfähigkeit des Schwefels, dem Shuttle-Effekt oder der Volumenausdehnung beim Entladevorgang. Bisher wurden vorrangig aufwändige und kostenintensive Kohlenstoffnanomaterialien zur Verbesserung der Leitfähigkeit diskutiert.^[4] Der Einsatz schwefelbasierter Polymermaterialien als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien stellt einen neuen Lösungsansatz zur Verbesserung der Zyklen- und Ratenstabilität dar. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Synthese und Charakterisierung neuartiger schwefelbasierter Polymermaterialien und deren Anwendbarkeit als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien.

3.1 Das Element Schwefel

3.1.1 Vorkommen und Verwendung

Schwefel kommt in seiner elementaren Form in der Natur vor und steht in der Elementhäufigkeit der Erdkruste an 15. Stelle. Seit prähistorischer Zeit ist Schwefel dem Menschen bekannt. Bereits in frühen Schriften wurden Anwendungen als Heilmittel, Räuchermittel sowie als Schädlingsbekämpfungsmittel in der Landwirtschaft beschrieben. Im alten Ägypten fand er technische Anwendung bei der

Verzierung von Waffen und im Mittelalter wurde er für die Herstellung von Schießpulver eingesetzt.^[5] Bis 1880 wurde elementarer Schwefel hauptsächlich in den Ablagerungen vulkanischen Ursprungs in Sizilien knapp unter der Erdoberfläche abgebaut. Erst 1882 entwickelten Claus und 1891 Frasch neue Methoden zur Schwefelgewinnung.^[6] Das sogenannte Frasch-Verfahren ermöglichte es, die zu dieser Zeit neu entdeckten Schwefellagerstätten in Nordamerika zu erschließen.^[7] Dabei wird überhitztes Wasser (155 - 157°C) unter großem Druck (ca. 25 bar) in die Lagerstätte gepumpt. Dort schmilzt der Schwefel und wird durch den Pressluftdruck (40 bar) einer weiteren Leitung zu Tage befördert. Im Rahmen der verstärkten Nachfrage nach Erdöl und Erdgas seit Mitte des letzten Jahrhunderts und der damit verbundenen Notwendigkeit die darin enthaltenen Schwefelverbindungen aus ökologischen und technischen Gründen zu entfernen, gewann der Claus-Prozess als Herstellungsverfahren an Bedeutung.^[8] Dabei wird elementarer Schwefel durch die Verbrennung von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff in zwei katalysierten Schritten unter Bildung von Wasser gewonnen. Mit dem Claus-Prozess werden heutzutage rund 60 % der 70 Mio. Tonnen Weltjahresproduktion an Schwefel hergestellt. Knapp 90 % davon werden zu Schwefelsäure umgesetzt, die eine wichtige Basischemikalie in der chemischen Industrie darstellt.^[9] Weitere Verwendung findet elementarer Schwefel als Vulkanisationsmittel, Legierungsmittel und in Feuerwerkskörpern. Seit einigen Jahren übersteigt die Schwefelproduktion aufgrund des großen Treibstoffbedarfs die Nachfrage um ca. 7 Mio. Tonnen jährlich.^[3] Die auch in Zukunft erwartete Überproduktion hat zur oberirdischen Lagerung des Abfallprodukts auf riesigen Halden geführt (Abbildung 1).



Abbildung 1: Schwefelhalden der Syncrude Canada Ltd. [aus Ref. 10, Copyright 2011, New Energy and Fuel]

Obwohl elementarer Schwefel als unschädlich für die Natur gilt, sind die langfristigen Folgen der ungeschützten, oberirdischen Lagerung unklar. Risiken für die Umwelt sind nicht auszuschließen, da Schwefel unter diesen Bedingungen zu Schwefeldioxid und Schwefelsäure oxidiert werden kann.^[5] Vor dem Hintergrund der großen und kostengünstigen Verfügbarkeit und der beschriebenen Problematik der Lagerung von großen Mengen Schwefel erscheint es als zeitgemäße Herausforderung, neuartige Materialien auf der Basis von Schwefel zu entwickeln und damit neue Technologiefelder zu erschließen.

3.1.2 Modifikationen des elementaren Schwefels

Elementarer Schwefel bildet eine Vielzahl an allotropen Modifikationen, so dass hier nur auf die wichtigsten näher eingegangen wird. Die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Modifikation ist der kronenförmige Cyclooctaschwefel der in orthorhombischen Kristallen, dem α -Schwefel (α -S₈), anfällt (Abbildung 2). Der S₈-Ring ist durch S-S Bindungslängen von 2.06 Å, einem S-S-S Bindungswinkel von 108° und einem S-S-S-S Torsionswinkel von 98.3° charakterisiert. Die Bindungsenergie der S-S Bindung liegt bei 270 kJ/mol und ist damit nach C-C- und H-H-Bindungen die drittstärkste homonukleare Einfachbindung. Die Dissoziationsenergie einer S-S-Bindung in Schwefelketten oder -ringen beträgt allerdings nur 150 kJ/mol, da die ungepaarten Elektronen am endständigen Schwefelatom durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Schwefelatome mesomer stabilisiert werden.^[9] Die Schmelztemperatur des α -S₈ liegt bei 112.8°C, welche aber nur bei raschem Erhitzen beobachtet werden kann, denn bei 95.3°C findet eine Umwandlung in monoklinen β -Schwefel statt, welcher bei 119.6°C schmilzt.^[9] Eine weitere feste Modifikation des Cyclooctaschwefels ist der γ -Schwefel (Smp. 108.6°C), der bspw. durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Schwefellösung in Ethanol oder CS₂ dargestellt werden kann.

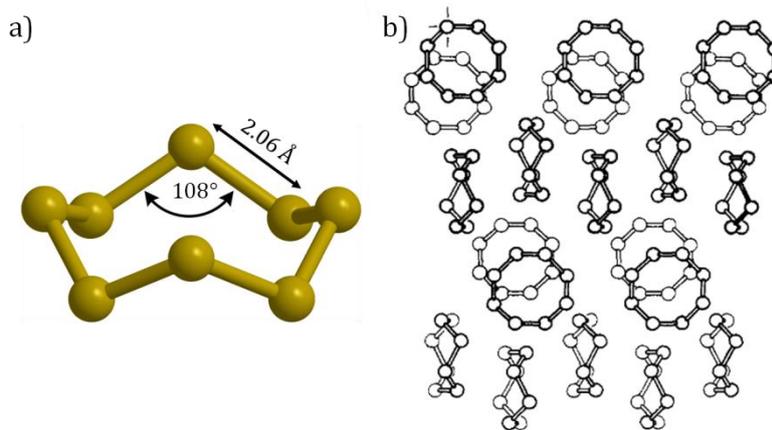


Abbildung 2: a) Kronenförmiger Cyclooctaschwefel; b) Struktur des orthorombischen α -Schwefels. [mit Genehmigung von Ref. 6, Copyright 1976, American Chemical Society]

Zu den bemerkenswerten Eigenschaften des festen Schwefels zählt die niedrige Wärmeleitfähigkeit, die 0.15 W/mK bei 95°C und 0.29 W/mK bei 0°C für α -S₈ beträgt. Entsprechend niedrig ist auch die elektrische Leitfähigkeit des Schwefels. Mit einer Elektronenmobilität bei Raumtemperatur von lediglich $6 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs gehört α -S₈ genau wie die meisten organischen Polymere zu den Isolatoren. Die Lochleitfähigkeit ist dagegen aufgrund einer besseren Überlappung der entsprechenden Molekülorbitale im Feststoff mit einer Mobilität von 10 cm²/Vs viel stärker ausgeprägt.^[11] Weiterhin bemerkenswert ist der hohe Dampfdruck des festen Schwefels, der bereits die Sublimation bei 100°C im Hochvakuum ermöglicht.

In der Schwefelschmelze, die oberhalb 120°C entsteht, bilden sich Schwefelringe (cyclo-S_n, n = 5-33) verschiedenster Größe aus, wobei Ringe mit n = 6, 7, 9 und 12 den größten Anteil ausmachen (Abbildung 3).^[9,12] Cyclo-S_n mit n = 7, 12, 18 und 20 können aus der abgeschreckten Schwefelschmelze extrahiert werden, sind in höherer Ausbeute aber auch synthetisch zugänglich sind.^[6,9] Auch S₈-Schwefelketten und Polyschwefelketten werden in der Schmelze bereits unterhalb 150°C vermutet.^[13] Bei Erhitzen der Schwefelschmelze auf über 159°C erhöht sich schlagartig die Viskosität der Schmelze. Der Grund ist die radikalische Ringöffnungspolymerisation des Cyclooctaschwefels, die nach *Tobolsky* und *Eisenberg* auf zwei Schritten basiert (Abbildung 4a).^[14]

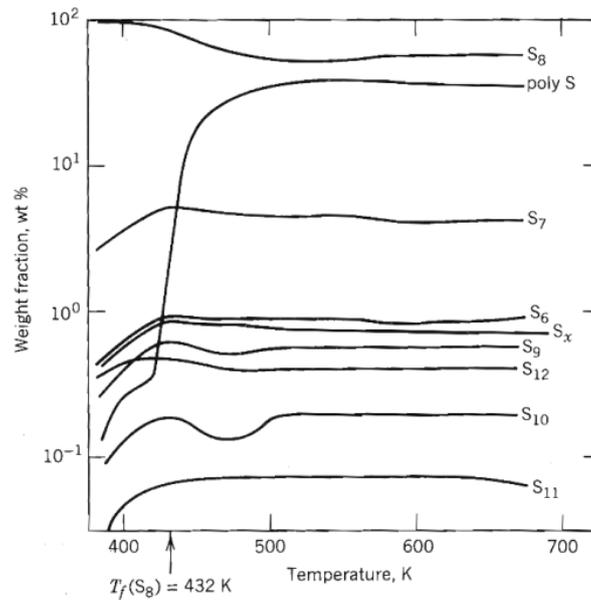


Abbildung 3: Gleichgewichtszusammensetzung von flüssigem Schwefel bestimmt mittels HPLC und Gewichtsanalyse (poly-S), S_x bezeichnet die Summe aller zyklischen S_n mit $13 \leq n \leq 23$. [aus Ref. 12, Copyright 1989, John Wiley & Sons]

Im Initiationsschritt öffnet sich der S_8 -Ring durch homolytische Bindungsspaltung. Das entstandene Diradikal kann daraufhin im Propagationsschritt bei weiteren Schwefelmolekülen die Ringöffnung bewirken und in der Folge hochmolekularen *catena*-Polyschwefel bilden. Durch rasches Abschrecken einer Schwefelschmelze oder des gasförmigen Schwefels kann der polymere Schwefel gewonnen werden. Je nach dem angewendeten Verfahren enthalten abgeschreckte Schwefelschmelzen unterschiedliche Anteile an *catena*-Polyschwefel und werden entsprechend unterschiedlich bezeichnet. Zu der Vielzahl an Bezeichnungen zählen plastischer Schwefel, amorpher Schwefel (S_μ), unlöslicher Schwefel (S_ω) und Fadenschwefel. Die Makromoleküle des *catena*-Polyschwefels bilden rechtsgängige und linksgängige Helizes in denen die zehn Schwefelatome drei Umdrehungen beschreiben.^[12] Man findet in diesen Ketten Bindungswinkel von 106° , Torsionswinkel von 85.3° und Bindungslängen von 2.06 \AA , die als die ungestörten Werte für die divalente S-S Bindung aufgefasst werden.^[6] Die Dichte des polymeren Schwefels liegt mit 1.9 g/cm^3 etwas unterhalb der Werte für α - S_8 (2.0 g/cm^3).^[5]

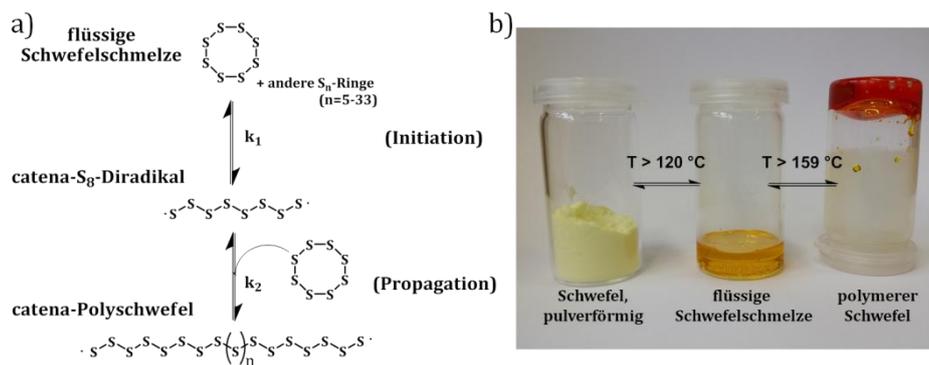


Abbildung 4: a) Schematische Darstellung der Homopolymerisation des Schwefels; b) Digitalaufnahme des α -Schwefels (links), der Schwefelschmelze unterhalb 150°C (Mitte) und oberhalb 159°C (rechts).

Mittels RAMAN Spektroskopie lässt sich die Polymerisation des Schwefels anhand des charakteristischen Signals für polymeren Schwefel bei 461 cm^{-1} verfolgen.^[15-17] Obwohl der polymere Schwefel unterhalb seiner Glasübergangstemperatur relativ stabil ist, wandelt er sich langsam in α - S_8 um. Der genaue Mechanismus wurde zwar bisher nicht aufgeklärt, es wird aber angenommen, dass die Makromoleküle entsprechend dem radikalischen Bildungsmechanismus Makroradikale darstellen, die durch intramolekulare Reaktionen (backbiting) die Extrusion von cyclo- S_n bewirken. Mithilfe von Additiven wie Siliziumdioxid, Aluminiumchlorid oder Hexachloro-*para*-xylol kann dieser Prozess gehemmt werden.^[18] Derart stabilisierter, polymerer Schwefel wird als „Crystex“ kommerziell vertrieben und findet Anwendung in der Reifenherstellung.

Weiteres Erhitzen der Schwefelschmelze führt ab 243°C wiederum zu einer Abnahme der Viskosität durch Verringerung der mittleren Kettenlänge des polymeren Schwefels. Eine intensive, dunkelrotbraune Färbung tritt auf, die auf sehr kurze Schwefelketten mit $S_{n<6}$ hindeutet, die neben Cyclooctaschwefel, weiteren zyklischen Allotropen und polymerem Schwefel oberhalb 250°C in der Schmelze vorhanden sind. Schließlich siedet die dünnflüssig gewordene Schwefelschmelze bei 444.6°C.^[6,9] Gasförmiger Schwefel enthält alle Moleküle S_n mit $2 < n < 10$, wobei S_8 Moleküle am häufigsten vertreten sind. Bei steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht hin zu S_2 , welches oberhalb von 730°C die vorherrschende Spezies ist.^[6]

3.2 Polymere

Als Polymere (gr.: polys = viel, meros = Teil) werden Moleküle bezeichnet, die sich aus mehreren, sich wiederholenden Einheiten zusammensetzen, die durch primäre, meist kovalente, Bindungen miteinander verknüpft sind. Der Polymerisationsgrad, der durch die Anzahl n der Wiederholungseinheiten definiert ist, muss definitionsgemäß so groß sein, dass sich die Eigenschaften des Moleküls durch Anfügen einer weiteren Einheit nicht wesentlich ändern. Für Makromoleküle, die aufgrund ihres niedrigen Polymerisationsgrades dieser Definition nicht genügen hat sich der Begriff Oligomere (gr.: oligo = wenige) etabliert.

3.2.1 Polymerarchitekturen

Bei den Polymerarchitekturen werden im Wesentlichen vier Typen unterschieden (Abbildung 5). Neben der einfachen linearen Form eines Polymers mit zwei Endgruppen werden eine Reihe von nicht-linearen Strukturen unterschieden. Zyklische Polymere besitzen bspw. keine Endgruppen und weisen deshalb wesentlich veränderten Eigenschaften im Vergleich zu ihrem linearen Gegenstück auf. Stärker verbreitet sind dagegen verzweigte Polymere, die je nach Häufigkeit der Verzweigungsstellen auch als hochverzweigte Polymere bezeichnet werden. Sie bestehen im einfachsten Fall aus einer Hauptkette von der durch den Einbau von Verzweigungsstellen Seitenketten abgehen. Stellt jede Wiederholungseinheit eine Verzweigungsstelle dar, so erhält man Dendrimere, die sich von einem zentralen Punkt wie ein Stammbaum nach außen hin verzweigen. Während die bisher genannten Beispiele einzelne, wohldefinierte Makromoleküle darstellen, bildet sich bei Polymernetzwerken ein kovalent verzweigtes Netzwerk aus, in dem jede Polymerkette mit der anderen durch eine Abfolge von Kettenabschnitten und Verzweigungsstellen miteinander verbunden ist. Man bezeichnet sie auch als quervernetzte Polymere, die durch den Vernetzungsgrad und damit der Anzahl an Knotenpunkten pro Volumeneinheit charakterisiert sind. Polymernetzwerke lassen sich direkt durch Polymerisation von Monomeren mit zwei oder mehr Verknüpfungsstellen, oder aber durch Vernetzen von bereits vorhandenen Polymerketten erzeugen.^[19,20]

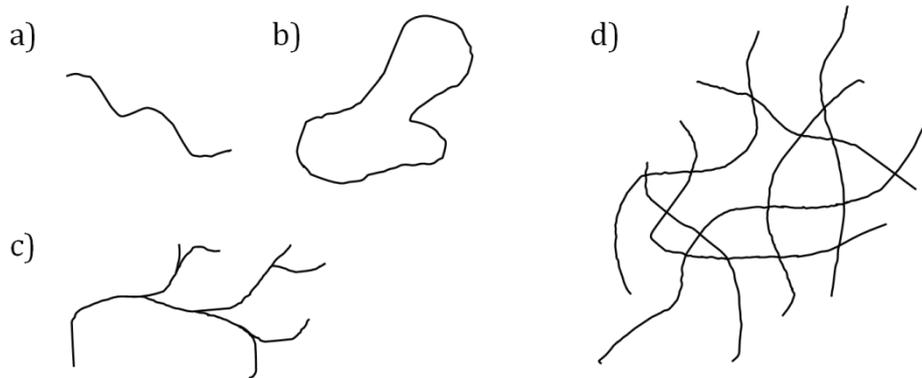


Abbildung 5: Schematische Darstellung von linearen (a), zyklischen (b), verzweigten (c) und quervernetzten Polymeren (d).

3.2.2 Copolymere

Ganz allgemein werden Polymere, die aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sind, als Copolymere bezeichnet. Je nach Abfolge des Einbaus der Monomereinheiten in die Polymerhauptkette werden Copolymere in mehrere Kategorien unterteilt. Dazu gehören die statistischen, alternierenden, Block- oder Pfropfcopolymere.

In statistischen Copolymeren wird die Reihenfolge des Einbaus der Monomere nur durch deren Reaktivität zueinander bestimmt und folgt daher den Gesetzen der Statistik (z.B. Markow-Kette). Einen Sonderfall stellen rein zufällige Copolymere dar, bei denen die Reihenfolge des Einbaus gänzlich unabhängig von der chemischen Natur des Monomers ist und der Bernoulli-Verteilung folgen.

In alternierenden Copolymeren werden die Monomerbausteine regelmäßig abwechselnd in die Polymerhauptkette eingebaut. Diese Struktur ist typisch für die Polymerisation zweier Monomere, die nicht mit Vertretern der gleichen Spezies reagieren können. Als Beispiel sei hier die Polykondensation eines Diols mit einer Disäure, wie im Fall von Polyethylenterephthalat, genannt.

Blockcopolymere bestehen aus Blöcken in denen jeweils ausschließlich identische Monomere aufgereiht sind. Je nach Anzahl der Blöcke unterscheidet man weitergehend in Di-, Tri- oder Multiblockcopolymere. Pfropfcopolymere sind dagegen

verzweigte Polymere, bei denen die Hauptkette aus Monomer M_1 und die Seitenketten aus Monomer M_2 gebildet werden.

Allen Copolymeren ist gemein, dass sie die Kombination wünschenswerter Eigenschaften von zwei oder mehreren Homopolymeren in einem einzigen Material ermöglichen. In Bezug auf die Struktur-Eigenschaft-Beziehungen lässt sich festhalten, dass statistische und alternierende Copolymere Eigenschaften zeigen, die oft zwischen derer der entsprechenden Homopolymere liegen. In Block- und Pfropfcopolymeren bleiben dagegen die Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere erhalten. Durch die kovalente Verknüpfung können sie sich allerdings nicht separieren und erzeugen daher einzigartige Morphologien in Substanz, die besondere Eigenschaften hervorrufen.^[19,20]

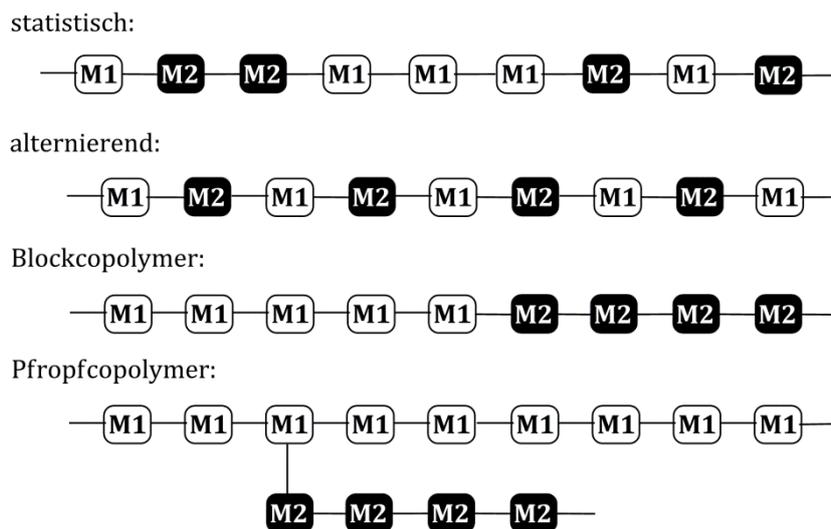


Abbildung 6: Unterkategorien der Copolymere

3.2.3 Einteilung der Polymerwerkstoffe

Polymere Werkstoffe werden in die Kategorien Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste unterteilt. *Thermoplaste* können lineare oder verzweigte Polymere sein, die bei Erhitzen flüssig werden und sich daher durch bspw. Extrusion oder Spritzgußverfahren in jede denkbare Form verarbeiten lassen. Man unterscheidet zwischen teilkristallinen und amorphen Thermoplasten, wobei erstere neben

amorphen, kristalline Domänen ausbilden und daher zusätzlich eine Schmelztemperatur (T_m) besitzen, während letztere komplett amorph und nur durch eine Glasübergangstemperatur (T_G) gekennzeichnet sind. Im glasartigen Zustand unterhalb der T_G können sich die Polymerketten nicht bewegen und sind wie eingefroren. Oberhalb der T_G stellt sich aufgrund der Kettenbeweglichkeit ein weicher, zähflüssiger Zustand ein.

Elastomere bestehen aus vernetzten Polymeren mit einem niedrigen Vernetzungsgrad. Wird eine Zugspannung angelegt, so dehnt sich ein Elastomer, da die als Knäuel vorliegenden Polymerketten sich entlang der Krafrichtung ausrichten. Nach Beendigung der Zugbelastung, bilden sich die Polymerknäuel wieder zurück und das Elastomer zieht sich zusammen. Zugrunde liegt ein entropischer Effekt, der die Knäuelform begünstigt. Unterhalb der T_G verlieren Elastomere ihre elastischen Eigenschaften.^[20]

Duroplaste sind vernetzte Polymere mit einem hohen Vernetzungsgrad wodurch sich die Polymerketten kaum bewegen können. Sie sind durch ihre Starrheit und Härte charakterisiert und besitzen genau wie Elastomere keinen Schmelzpunkt sondern zersetzen sich bei Erhitzen.^[19]

3.3 Polysulfidpolymere

Die Entwicklung von Polymeren mit einem hohem Schwefelgehalt ist seit dem letzten Jahrhundert Gegenstand der Forschung, um die chemische Stabilität und die thermomechanischen Eigenschaften von polymerem Schwefel zu verbessern und diesen technisch nutzbar zu machen.^[12] In der Literatur wird oftmals der Begriff „Polysulfide“ für Polymere mit Schwefeleinheiten in der Hauptkette verwendet, wobei auch Polythioether darunter fallen.^[21,22] Unter den Begriff Schwefelhaltige Polymere (engl. sulfur-containing polymers) fallen gar sämtliche Polymere, die mindestens ein Schwefelatom pro Wiederholungseinheit, wie z.B. Polythiole, Polythioester oder Polysulfone besitzen.^[12,21,23] Die IUPAC definiert den Begriff „Polysulfide“ als eine Verbindung der Strukturformel $R-[S_n]-R$ mit $n \geq 2$ und $R \neq H$.^[24] Daher wird in dieser Arbeit die Bezeichnung „Polysulfidpolymere“ für Polymere in deren Hauptkette oder

Seitenkette Polysulfideinheiten eingebaut sind, verwendet. Dazu zählen per Definition auch Polydisulfide, die aufgrund der stimuli-responsiven Disulfidbrücken interessante Eigenschaften im Hinblick auf supramolekulare, selbstheilende Systeme aufweisen. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Maximierung des Schwefelgehalts in polymeren Materialien liegt wird an dieser Stelle auf einschlägige Übersichtsartikel verwiesen.^[12,25] Des Weiteren beschränkt sich die folgende Auswahl auf Copolymere bei denen elementarer Schwefel als Comonomer eingesetzt wird. Die synthetischen Ansätze für die Copolymerisation von elementarem Schwefel lassen sich in Polykondensationen, sowie radikalische und ionische Polyadditionen unterscheiden.

3.3.1 Polykondensation

Die ersten Beispiele für Polysulfidpolymere wurden durch Polykondensation von dihalogenierten Kohlenwasserstoffen oder Ethern wie Ethandichlorid mit Natriumtetrasulfid nach *Patrick* und *Mnookin* erzeugt (Abbildung 7).^[26,27] Polyethylentetrasulfid wurde als synthetischer Gummi unter dem Namen „Thiokol A“ vermarktet, gefolgt von den entsprechenden Polysulfidpolymeren auf Basis von Bis(2-chlorethyl)ether und Bis(2-chlorethoxy)methan. Die Thiokole erreichen Molmassen bis zu $1 \cdot 10^5$ g/mol und zeichnen sich durch exzellente Stabilität gegenüber organischen Lösungsmitteln aus.^[21,28]

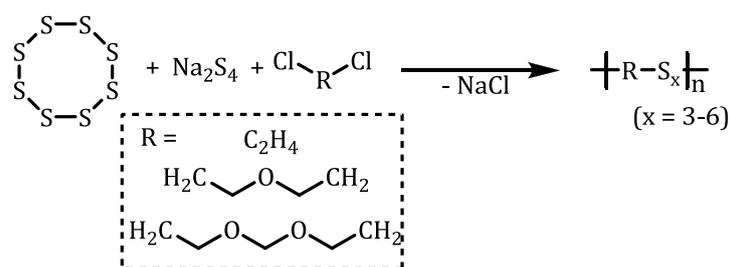


Abbildung 7: Reaktion von dihalogenierten (Alkoxy-) Alkanen mit Natriumpolysulfiden.

Elementarer Schwefel kann mit dihalogenierten Arylverbindungen unter Einwirkung von metallischem Lithium in THF zu Polysulfidpolymeren umgesetzt werden (Abbildung 8).^[29] Dabei entsteht zunächst in situ das Lithiumorganyl, welches als Arylcarbanion mit dem Schwefel zu Polyphenylsulfid reagiert. Molmassen im Bereich

$1 \cdot 10^4$ g/mol wurden gefunden, allerdings betrug die Schwefelordnung, also die Anzahl an Schwefelatomen pro Polysulfideinheit, maximal drei.

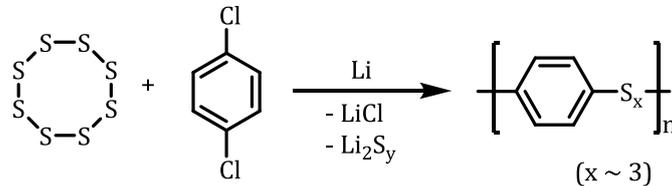
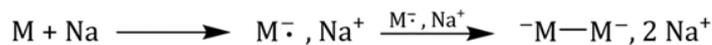


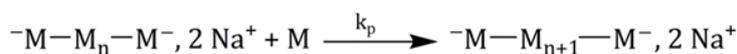
Abbildung 8: Lithium Metall initiierte Reaktion von elementarem Schwefel mit 1,4-Dichlorbenzol.

In Anlehnung an dieses Konzept wurden Polyalkylpolysulfide bei der Reaktion von Dicarbanionischen Oligomeren mit elementarem Schwefel erzeugt.^[30-32] Im Initiationsschritt wird ein Vinylmonomer (Styrol, Butadien, Isopren) durch Elektronentransfer vom Alkalimetall aktiviert und bildet daraufhin dicarbanionische Dimere. Diese können in einem Homopropagationsschritt mit weiteren Vinylmonomeren dicarbanionische Oligomere bilden oder mit elementarem Schwefel im Kondensationsschritt reagieren (Abbildung 9).

Initiation



Propagation



Terminierung durch Kondensation



Abbildung 9: Mechanismus der Polykondensation von Oligocarbanionen mit elementarem Schwefel, M = Styrol, Butadien, Isopren.

Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion der Carbanionen mit Schwefel viel schneller war als die Addition eines weiteren Monermoleküls ($k_c > k_p$) und damit der Schwefelgehalt und die Schwefelordnung über das Konzentrationsverhältnis $[\text{M}]/[\text{S}_8]$ gesteuert werden konnten.^[32] Im Fall von Butadien wurden Polymere mit Molmassen bis zu $1 \cdot 10^4$ g/mol, 30 Gew.-% Schwefelgehalt,

einer Schwefelordnung von $x = 2.9$ lag und einem Polymerisationsgrad der Monomerblöcke von $n = 4.0$ erhalten.^[30] *Bordoloi* et al. zeigte, dass sich Dithiole mit elementarem Schwefel unter Basenkatalyse zu polysulfidhaltigen Polymeren umsetzen lassen (Abbildung 10).^[33,34] Mittels TGA wurde die Aktivierungsenergie für Reaktion des elementaren Schwefels mit Dithiolen auf 109 kJ/mol bestimmt. Da dieser Wert unterhalb der Aktivierungsenergie für die homolytische Spaltung einer S-S-Bindung im S_8 -Ring liegt (146 kJ/mol), wurde ein ionischer Mechanismus vorgeschlagen.

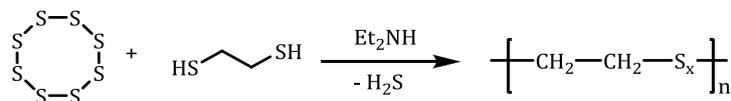


Abbildung 10: Basenkatalysierte Reaktion von elementarem Schwefel mit 1,2-Ethandithiol.

3.3.2 Radikalische Polyaddition

In frühen Arbeiten zur Copolymerisation von elementarem Schwefel wurde mit einer Reihe von ungesättigten, organischen Comonomeren, darunter Vinylacetat^[35], Methylacrylat^[36], Styrol^[37] und Chloropren^[38], wurde beobachtet, dass Schwefel eine inhibierende Wirkung auf die radikalische Polymerisation in Lösung besitzt (Abbildung 12).

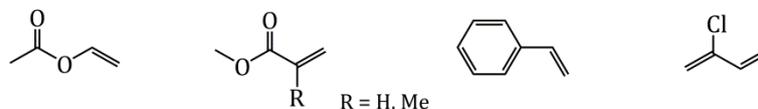


Abbildung 11: Comonomere für die radikalische Copolymerisation mit elementarem Schwefel in Lösung.

Bartlett und *Trifan* fanden bei der Copolymerisation von Styrol mit Schwefel neben den inhibierenden Eigenschaften der Polysulfide auch die Abnahme der Polysulfidkettenlänge mit der Reaktionsdauer.^[37] Die inhibierende Wirkung wird durch die Mesomeriestabilisierung der Radikale durch benachbarte Schwefelatome in Polysulfidketten hervorgerufen, die zu einer geringen Reaktivität gegenüber Olefinen

führt.^[39] Für die Abnahme der Polysulfidketten wurden Kettentransferreaktionen durch den Angriff von Monomer- oder Makroradikalen an Polysulfideinheiten verantwortlich gemacht (Gleichung (6) Abbildung 12). Mit abnehmender Polysulfidkettenlänge sinkt die Inhibitionskraft wieder und kann bei entsprechend kurzen (Poly-)Sulfideinheiten sogar zu einer Beschleunigung der Polymerisation führen.^[37] Miyata et al. identifizierten bei Untersuchungen der Copolymerisation mit Chloropren weitere Faktoren, die die Polysulfidkettenlänge bestimmen.^[40,41]

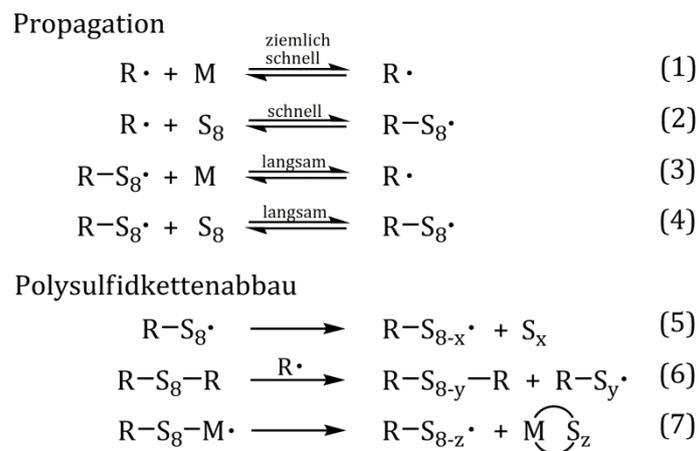


Abbildung 12: Mechanistische Überlegungen zur radikalischen Copolymerisation in Lösung.^[39,41]

In den Copolymeren sank die Schwefelordnung mit stärkerer Verdünnung der Reaktionslösung und bei niedrigerer Reaktionstemperatur. Der einzige Mechanismus, der dieses Verhalten zufriedenstellend erklären konnte war der sogenannte „Backbiting“ Mechanismus (Gleichung (7) Abbildung 12) Dabei greift das Makroradikal die vorangehende Polysulfideinheit der gleichen Polymerkette an und bildet ein Polysulfidradikal, welches weiter propagiert sowie ein zyklisches Polysulfid. Es lässt sich festhalten, dass die radikalische Copolymerisation von Cyclooctaschwefel und Olefinen unter Erhalt von langen ($x > 4$) Polysulfideinheiten in Lösung aufgrund der geringen Reaktivität der Polysulfidradikale und der vielfältigen Polysulfidkettenabbaureaktionen nicht möglich ist.

Mit dem Ziel hochmolekulare Polysulfidpolymere mit hohem Schwefelgehalt zu erhalten, wurde auch die Massenpolymerisation mit azyklischen oder zyklischen Vinylcomonomeren wie Styrol^[42-44], Isobuten^[45], Cyclohexen^[45], Norbornen^[46],

Dicyclopentadien^[42,47], Cycloocta-1,3-dien^[42], Cyclododeca-1,5,9-trien^[42] und Monoterpenen wie Limonen^[42,48,49], Myrcen^[42], Alloocimen^[42], Geraniol^[45] untersucht (Abbildung 13). Die Edukte wurden dazu üblicherweise bei 140°C über mehrere Stunden erhitzt. Höhere Reaktionstemperaturen führten zu Zersetzungsreaktionen und Schwefelwasserstoffentwicklung. Die Produkte stellten in der Regel Mischungen aus Polysulfidpolymeren, zyklischen Sulfiden und elementarem Schwefel dar. Die Polysulfidpolymere in der löslichen Fraktion des Produkts von Schwefel und Styrol erreichten dabei Molekulargewichte von bis zu 7000 g/mol^[42]. *Blight* et al. und *Bordoloi* et al. untersuchten die Umsetzung von Dicyclopentadien mit elementarem Schwefel dar.^[43,44,47] Bei der Erhitzung der beiden Reaktanten auf 140°C für 3 Stunden bildete sich ein brauner, gummiartiger Feststoff, der in CS₂ löslich war. Nach weiteren 3 Stunden Erhitzen wandelte sich dieser zu einem spröden Feststoff um, der nur noch zum Teil in CS₂ löslich war. ¹H-NMR Studien des löslichen Teils zeigten, dass ausschließlich die Norbornen-Doppelbindung umgesetzt wurden. Der gemessene Schwefelgehalt korreliert mit einer Schwefelordnung von $x = 6.75$. Die unlöslichen Bestandteile weisen sogar einen Schwefelanteil von $x = 11$ auf, vermutlich aufgrund von quervernetzenden Polysulfideinheiten unter Beteiligung der Cyclopenten-Doppelbindung. Aus den Produktmischungen konnten ebenfalls die Tri- und Pentasulfide des Dicyclopentadiens isoliert werden. Zusammen mit Viskositätsstudien deuten die Ergebnisse auf einen Kettenwachstumsmechanismus ausgehend von den Tri- und Pentasulfiden hin.

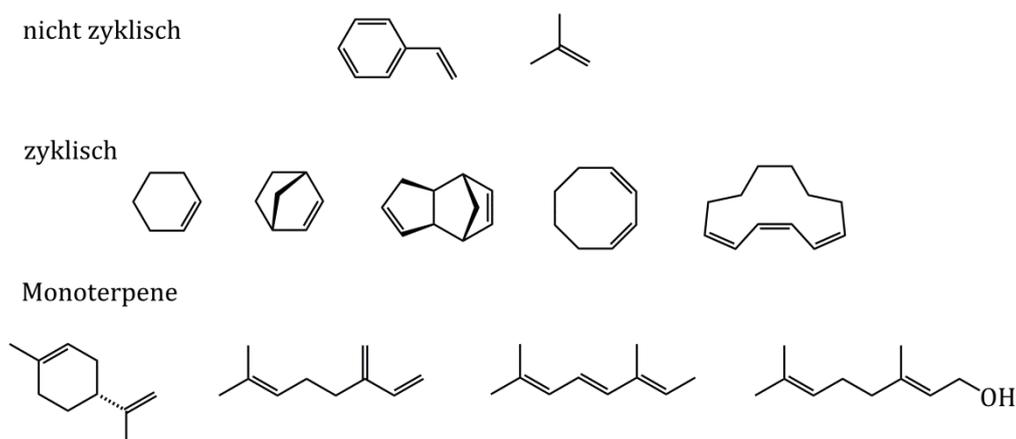


Abbildung 13: Übersicht der Comonomere für die radikalische Massenpolymerisation.

Bekräftigt wird diese Annahme durch die thermische Polymerisation der isolierten Tri- oder Pentasulfide des Dicyclopentadiens, welche ähnliche, polymere Produkte ergaben.^[50,51]

Obwohl die radikalische Copolymerisation von ungesättigten, organischen Comonomeren mit Schwefel aufgrund von unvollständigen Umsetzungen, vielfältigen Produktmischungen und Nebenreaktionen zunächst unattraktiv für die Synthese von schwefelbasierten Polymermaterialien erscheint, zeigt sich in der Massenpolymerisation das Potential zu Materialien mit hohem Schwefelgehalt zu gelangen und bildet daher die Grundlage für die spätere Entwicklung der inversen Vulkanisation.

3.3.3 Anionische Polyaddition

Hochmolekulare Polysulfidpolymere mit hohem Schwefelgehalt, bis zu 85 Gew.-%, lassen sich ebenfalls durch die anionische Copolymerisation von elementarem Schwefel mit Thiirane und Trithiolane darstellen.(Abbildung 14). *Penczek* und *Duda* entwickelten in den 1970ern die anionische Copolymerisation von Propylensulfid, *iso*-Butylensulfid und Ethylensulfid mit elementarem Schwefel.^[39,52,53] Die löslichen, statistischen Copolymere wiesen eine hohe, chemische und physikalische Stabilität auf und zeigten damit, dass die Depropagation, im Vergleich zu polymerem Schwefel, erfolgreich verhindert wurde. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels ¹H- und ¹³C-NMR, sowie mit Raman Spektroskopie. Dabei zeigte sich eine Verteilung in der Polysulfidkettenlänge und nicht, wie bei einer simplen Copolymerisation von Propylensulfid und S₈ zu erwarten wäre, nur die beiden Schwefelordnungen $x = 1$ und 9 .^[39,53] Über die üblichen Homo-und Kreuzpropagationsschritte hinaus wurde daher ein sogenannter „scrambling“ Prozess in die kinetische Betrachtung mit einbezogen, der analog zur radikalischen Copolymerisation durch Kettentransferreaktionen (Gleichung (6) Abbildung 12) die Vereinheitlichung der Polysulfidkettenlänge hin zu einer thermodynamisch kontrollierten Verteilung bewirkt. Die kinetischen Untersuchungen offenbarten erneut eine Abnahme der Reaktivität der Polysulfidanionen mit steigender Schwefelordnung.^[39] Der Grund ist die

Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung durch benachbarte Schwefelatome, ähnlich wie bei der radikalischen Variante. Der Schwefelgehalt und damit die Kettenlänge im Copolymer ließ sich durch die Reaktionstemperatur und das Konzentrationsverhältnis von eingesetztem Schwefel zu Thiiran steuern. Aufgrund der Thermodynamik war die maximale Schwefelordnung der Polysulfideinheiten auf $x \sim 9$ beschränkt.^[54] Die Copolymerisation von elementarem Schwefel mit den Trithiolaten Norbornentrisulfid und Dicyclopentadientrisulfid (Abbildung 14) war, im Gegensatz zur Umsetzung mit Thiirananen, die einzig thermodynamisch erlaubte Reaktion im Temperaturbereich oberhalb der Ceiling-Temperatur (T_c) des Trisulfids (Norbornentrisulfid: 101°C) und unterhalb der Floor-Temperatur (T_f) des Schwefels (159°C). Die resultierenden Copolymere mit einer Schwefelordnung von $x = 3-8$ waren teilweise löslich, wobei im löslichen Anteil Molmassen knapp unter $1 \cdot 10^4$ g/mol gefunden wurden.^[12] Im Vergleich dazu ergab die rein thermische Copolymerisation von Schwefel mit Dicyclopentadientrisulfid Polysulfidpolymere mit $x = 5.6$ und Molmassen von ca. 700 g/mol.^[55]

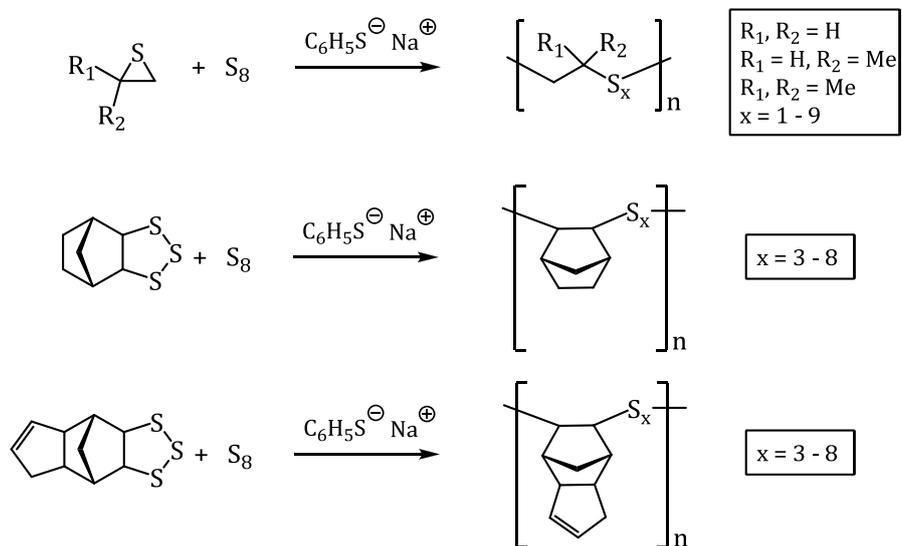


Abbildung 14: Anionische Copolymerisation von elementarem Schwefel mit Thiirananen und Trithiolanen.

3.4 Schwefel als reaktives Lösungsmittel

Platzmann untersuchte im frühen 20sten Jahrhundert elementaren Schwefel als Medium für die Kryoskopie.^[56] Dabei wurden Substanzen wie As_2S_3 , Naphtalin, Anilin, Thymol, Chinolin, Bromoform etc. in geringen Konzentrationen gelöst. Eine chemische Reaktion wurde dabei nicht dokumentiert. *Denk et al.* setzten elementaren Schwefel als C-H Aktivator in einer lösungsmittelfreien Reaktion bei 150°C im geschlossenen System ein.^[57] Bei der Umsetzung von Imidazolidinderivaten oder Hexahydropyrimidinderivaten mit Schwefel im leichten Überschuss wurden Thioharnstoffderivate in guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten (Abbildung 15).

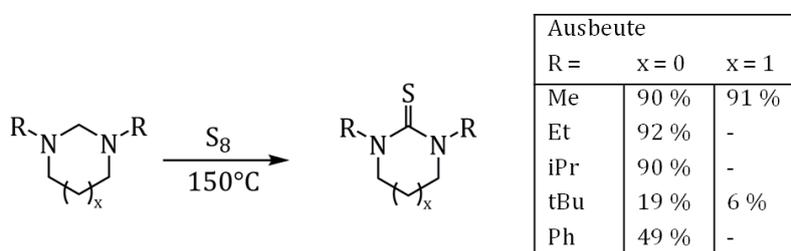


Abbildung 15: Umsetzung von Imidazolen und Hexahydropyrimidinen zu Thioharnstoffen.

Ein weiterer Ansatz elementaren Schwefel als Reaktant ohne weiteres Lösungsmittel einzusetzen stellt die Thioamidsynthese mit Benzylaminderivaten bei 170°C in der Mikrowelle dar.^[58] Während das Hauptprodukt bei der Umsetzung von Benzylamin mit elementarem Schwefel das Kupplungsprodukt Dibenzylamin ist, werden sekundäre Amine und bicyclische Benzylaminderivate zum entsprechenden Thioamid umgesetzt (Abbildung 16).

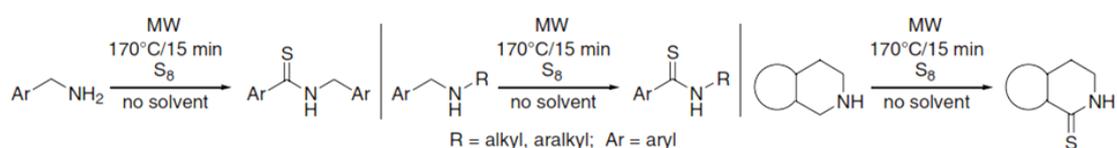


Abbildung 16: Übersicht der Umsetzungen von primären und aliphatischen, sowie zyklischen, sekundären Aminen mit elementarem Schwefel in der Mikrowelle (MW). [mit Genehmigung von Ref. 58, Copyright 2012, Taylor & Francis]

Eine Reihe weiterer lösungsmittelfreier Umsetzungen mit elementarem Schwefel wurden von *Nguyen et al.* vorgestellt.^[59-62] So wurden zum einen zwei verschiedene, primäre Amine in einer Dreikomponentenreaktion mit elementarem Schwefel zu verschiedenen Thioamiden umgesetzt (Abbildung 17a).^[60] Eine weitere Möglichkeit der Thioamidsynthese stellt die Dreikomponentenreaktion von terminalen Alkinen mit aliphatischen Aminen und Schwefel dar (Abbildung 17b).^[62] Verschiedene Benzazole konnten bei der Reaktion von *ortho*-Hydroxy-, -Mercapto- oder -Aminoanilinen mit primären, aliphatischen Aminen gewonnen werden, wobei Schwefel als Oxidationsmittel fungierte (Abbildung 17c).^[59] Heteroarylbenzothiazole ließen sich ebenfalls ohne Lösungsmittel oder Katalysator aus 2-Halonitroaromaten, Methylheteroaromaten und elementarem Schwefel darstellen (Abbildung 17d).^[61] Alle genannten Beispiele aus dieser Serie bestechen durch ihre Atomeffizienz und den hohen Ausbeuten, die in der Regel über 80 % lagen. Die Rolle des Schwefels als Medium wird in diesen Beispielen vermutlich gering ausfallen, da er im Verhältnis zur Gesamtmasse nur etwa ein Drittel der Reaktionsmischung ausmacht. Allerdings bleibt festzuhalten, dass ein Überschuss an Schwefel zu höheren Ausbeuten führte, als im equimolaren Ansatz.

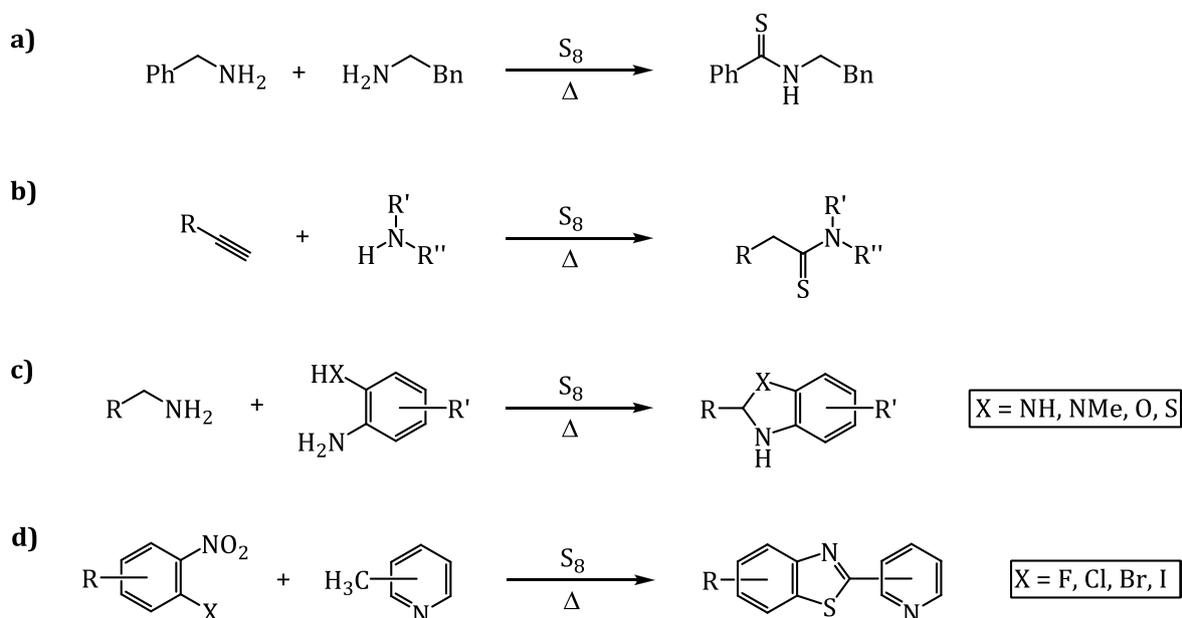


Abbildung 17: Übersicht der lösungsmittelfreien Synthesen von Thioamiden und Benzothiazolen mit elementarem Schwefel.

Mit der Absicht eine lösungsmittelfreie Methode zur Darstellung von Goldnanopartikeln zu entwickeln, untersuchten *Chung et al.* die direkte Lösung und Umsetzung von organometallischen Ausgangsverbindungen in flüssigem Schwefel.^[63] Chlorotriphenylphosphin Gold(I) (ClAu(I)PPh_3) und Chlorocarbonyl Gold(I) (ClAu(I)CO) konnten in flüssigem Schwefel gelöst werden. Eine 5 Gew.-%ige Reaktionslösung von ClAu(I)PPh_3 in flüssigem Schwefel zeigte bei Erhitzen auf 200°C eine deutlich niedrigere Viskosität im Vergleich zu reinem Schwefel. Eine Erhöhung des ClAu(I)PPh_3 Anteils auf 50 Gew.-% wurde durch die vorherige Dispersion beider Komponenten in CS_2 und anschließendem destillativen Entfernen des Lösungsmittels erzielt. Die Goldnanopartikel mit Durchmessern zwischen 5 und 7 nm bildeten sich durch Erhitzen auf 200°C für 30 min und konnten anschließend durch Sublimation des Schwefels isoliert werden. Dem Triphenylphosphinliganden kommt dabei eine entscheidende Rolle zu, da er die Löslichkeit des Gold(I)chlorids vermittelt und nach Reaktion mit elementarem Schwefel zu Triphenylphosphinsulfid und Triphenylphosphinpolysulfidanionen. Daraufhin bildet sich ein Chlorotriphenylphosphinsulfid Gold(1) Komplex, der leicht durch die Polysulfidanionen zu metallischen Goldnanopartikeln reduziert wird.

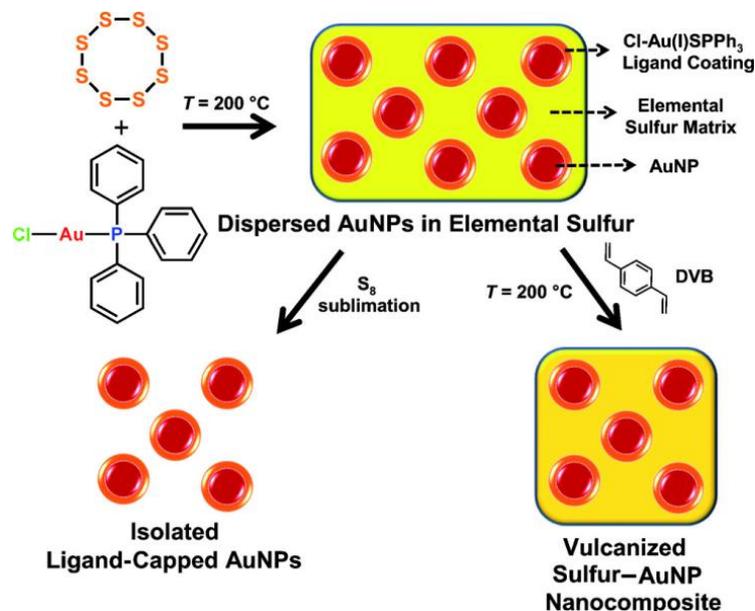


Abbildung 18: Syntheschema der Goldnanopartikel in elementarem Schwefel, gefolgt von der Sublimation des Schwefels bzw. der Vulkanisation mit DVB. [mit Genehmigung von Ref. 63, Copyright 2011, John Wiley & Sons]

Weiterhin fanden sie, dass durch anschließendes Erhitzen der Nanopartikeldispersion mit Divinylbenzol (DVB) bei der oben genannten Reaktionstemperatur ein stabiles, quervernetztes Nanokompositmaterial zugänglich war. Ein DVB-Gehalt von 8 bis 33 Gew.-% relativ zum Schwefel-Goldnanopartikel-Komposit zeigte verbesserte mechanische Eigenschaften, so dass freistehende 260 µm dicke Filme durch thermische Verarbeitung hergestellt werden konnten.^[63]

3.5 Inverse Vulkanisation

Auf den Arbeiten zur Goldnanopartikelsynthese in flüssigem Schwefel und der anschließenden Quervernetzung mit Divinylbenzol aufbauend, entwickelte die Gruppe von *Pyun* eine skalierbare Methode um chemisch stabile, polymere Materialien auf Basis von elementarem Schwefel darzustellen. Kleine, organische Moleküle mit mehreren ungesättigten Einheiten dienen dabei als Comonomere in der thermisch induzierten, freien radikalischen Massecopolymerisation mit elementarem Schwefel.^[64,65] Aufgrund des invertierten Verhältnisses von Schwefel zu organischer Komponente wurde die Methode „inverse Vulkanisation“ genannt. In den prozessierbaren Polymermaterialien mit bis zu 90 Gew.-% Schwefelgehalt blieben die wünschenswerten Eigenschaften des Schwefel weitestgehend erhaltenen und die Depropagation der Polysulfidketten konnte erfolgreich unterbunden werden. Eine entscheidende Hürde bei der Auswahl des organischen Comonomers stellte die Mischbarkeit mit flüssigem Schwefel und der Siedepunkt dar, der deutlich oberhalb der Floor-Temperatur von Schwefel (159°C) liegen musste, um ein Verdampfen zu verhindern.^[66] Die Massecopolymerisation von Schwefel mit 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB, Sdp. = 231°C) war das erste Beispiel für eine erfolgreiche inverse Vulkanisation, da die Versuche mit Divinylbenzol (DVB, Sdp. = 195°C) Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit zeigten. Wie in 3.1.2 erläutert beginnt oberhalb 159°C die freie radikalische Ringöffnende-Polymerisation der Schwefelringe. Die Polysulfidradikale greifen daraufhin die Vinylgruppen des organischen Comonomers an und es entsteht das statistische Copolymer Poly(S-co-DIB) (Abbildung 19). Die Lösung aus flüssigem Schwefel und DIB wurde dazu für wenige Minuten unter Rühren auf 185°C in einem

offenen Glasgefäß erhitzt. In Folge der Umsetzung erstarrte die Schmelze zu einem rötlichen, transparenten, und nach Abkühlen glasartigen Material (Abbildung 19). Poly(*S-co*-DIB) Materialien mit 5 bis 15 Gew.-% DIB waren nach Abkühlen semikristallin und trüb, während die Materialien ab 20 Gew.-% DIB und mehr vollständig amorph und transparent waren.

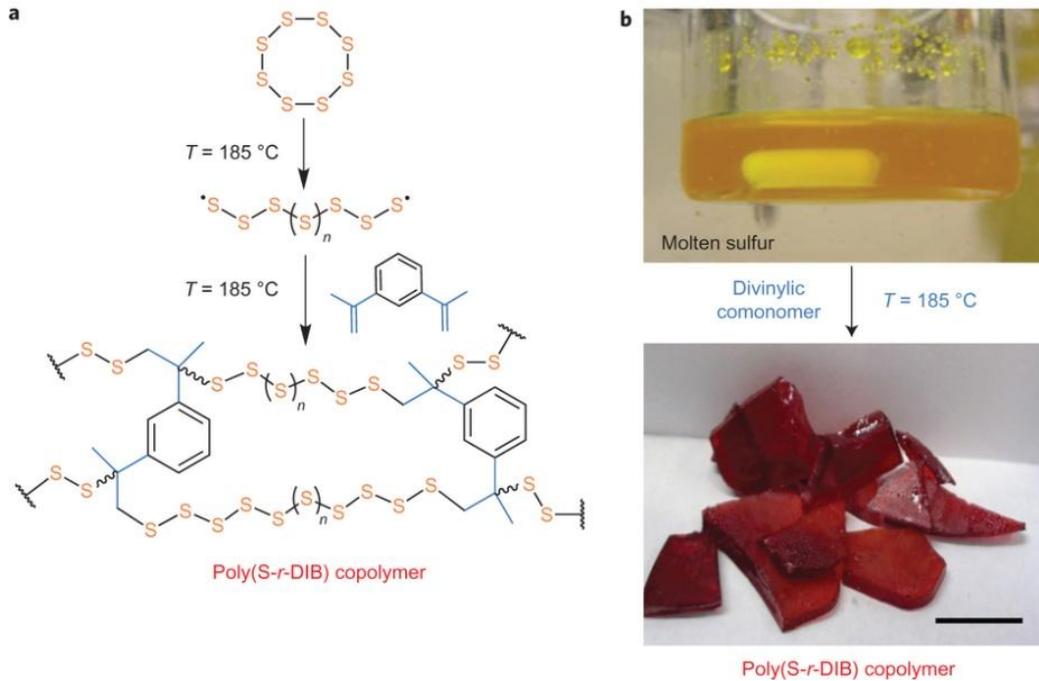


Abbildung 19: a) Syntheschema der inversen Vulkanisation von 1,3-Diisopropenylbenzol; b) Digitalaufnahmen der reinen Schwefelschmelze sowie dem Reaktionsprodukt Poly(*S-co*-DIB) mit 30 Gew.-% DIB. [mit Genehmigung von Ref. 65, Copyright 2013, Nature Publishing Group]

Die Schwefelordnung wurde auf die eingesetzte molare Menge an DIB berechnet und erreicht theoretische Werte bis zu $x = 22$.^[65] Über das eingesetzte Verhältnis von Schwefel und DIB konnten auch die thermomechanischen Eigenschaften mühelos eingestellt werden. Die Glasübergangstemperaturen von Poly(*S-co*-DIB) mit 10 und 50 Gew.-% DIB betragen jeweils -14 und 28°C und steigen linear mit dem DIB-Gehalt.^[65] Temperaturabhängige rheologische Untersuchungen zeigten, dass die Viskosität der Poly(*S-co*-DIB) Materialien von 10 bis 30 Gew.-% DIB zunimmt und mit weiter ansteigendem DIB Gehalt wieder abnimmt. Aus diesen Beobachtungen wurde die Bildung eines thermoplastischen, hochverzweigten Polymers abgeleitet. Die Endgruppen der Copolymere veränderten sich ebenfalls mit dem DIB-Gehalt. Bei niedrigem DIB-Anteil wurden Polysulfidringe vorgeschlagen, die mit steigendem DIB-

Gehalt von Thiol-Endgruppen ergänzt wurden und bei 65 Gew.-% DIB sollten Vinylgruppen die Enden der Poly(S-co-DIB) Copolymere bilden (Abbildung 20).^[66]

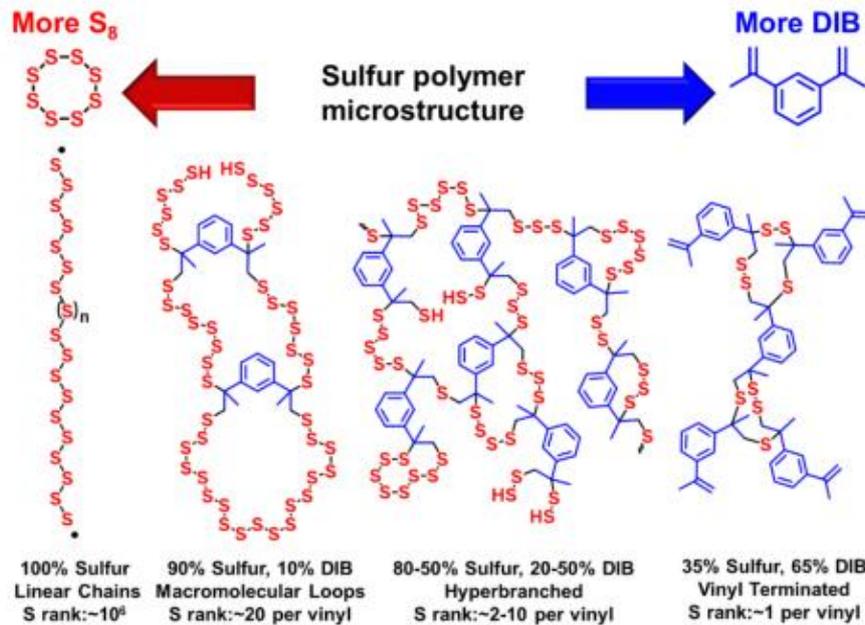


Abbildung 20: Angenommene Molekülstruktur der Poly(S-co-DIB) Copolymere in Abhängigkeit vom DIB-Gehalt. [mit Genehmigung von Ref. 66, Copyright 2016, Elsevier]

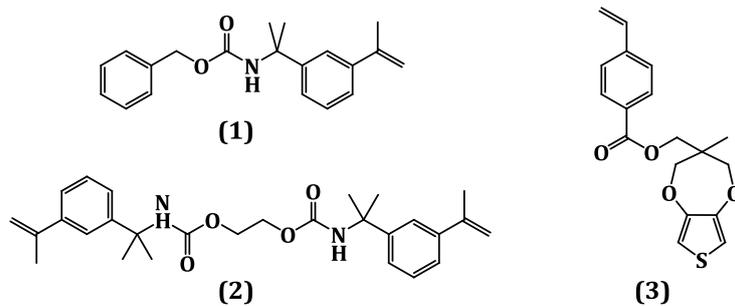
Als Referenz wurde auch die Copolymerisation von Schwefel mit α -Methylstyrol, welches im Gegensatz zu DIB nur eine Vinylgruppe besitzt, untersucht. Erwartungsgemäß wurden keine chemisch stabilen Copolymere erhalten. In den abgekühlten Reaktionsmischungen wurden beträchtliche Anteile an rekristallisiertem Schwefel beobachtet und auch in GPC Messungen konnten nur niedermolekulare Spezies detektiert werden. Im Vergleich dazu offenbarten GPC Untersuchungen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Umsetzung von Schwefel mit DIB bei 50 Gew.-% DIB-Anteil eine Zunahme der Molmassen und eine breite Molmassenverteilung.^[65] Poly(S-co-DIB) Materialien konnten thermisch und in Lösung verarbeitet werden. Allerdings sind lediglich Copolymere mit 50 Gew.-% DIB und mehr in gängigen Lösungsmitteln vollständig löslich. In Bezug auf die Verarbeitung von Poly(S-co-DIB) mit hohem Schwefelgehalt wurde die Verwendung einer thermisch schmelzbaren Polymervorstufe untersucht. Die Vorstufe wurde durch Abbruch der inversen Vulkanisation vor dem Gelpunkt erzeugt und ließ sich in jede beliebige Form gießen und anschließend thermisch aushärten.^[66] Allerdings

variierten die thermomechanischen Eigenschaften von Poly(S-co-DIB) stark mit der Präparationsmethode. Je nachdem ob die Schwefelcopolymere in einem Glasbehälter im Ölbad oder durch Aushärten im Heizofen, wahlweise in einer Petrischale oder einer Polydimethoxysiloxan- (PDMS) -Form, dargestellt wurden, besaßen sie unterschiedliche Zugfestigkeiten.^[67] Die effektive Temperatur bei der Umsetzung, die besonders von der Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgefäßes abhängt, bestimmt in großem Maße die Molekülstruktur der Schwefelcopolymere und damit die thermomechanischen Eigenschaften. Niedrigere, effektive Reaktionstemperaturen führten zu höheren Polymerisationsgraden und stärkerer Verzweigung der Copolymere als bei höheren Temperaturen. Studien zur Darstellung von Poly(S-co-DIB) im Kilogramm Maßstab offenbarten, dass die Massecopolymerisation in größeren Ansätzen bei gleichen Bedingungen zu Zersetzungsreaktionen aufgrund des Gel- oder Trommsdorff-Effekts führt. Durch die Verringerung der Reaktionstemperatur auf 130°C wirkte diesem Effekt erfolgreich entgegen, wobei die interne Temperatur der Reaktionsmischung bis auf 160°C stieg. Die resultierenden Poly(S-co-DIB) Materialien wiesen eine höhere Dispersität bei vergleichbarem mittleren Zahlenmittel als jene, die bei höherer Temperatur im Grammaßstab dargestellt wurden, auf. Die Ergebnisse wurden mit dem chemischen Gleichgewicht zwischen Polysulfidketten und Polysulfidradikalen im Copolymer erklärt, welches bei höheren Temperaturen den Bindungsbruch und bei niedrigeren Temperaturen die Bildung von S-S Bindungen favorisiert.^[68]

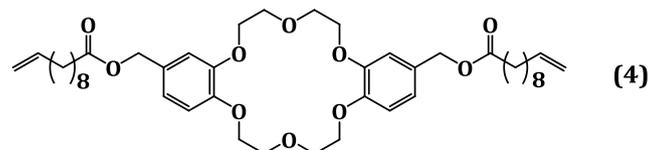
Im Prinzip lässt sich die Methode der inversen Vulkanisation auf jedes weitere organische Comonomer mit mindestens zwei Alkenylgruppen oder Alkynylgruppen anwenden, die in flüssigem Schwefel löslich sind und eine entsprechend hohe Siedetemperatur aufweisen. Daher wurden in der Folge mehrere verschiedene Substanzen sowie die Anwendungsmöglichkeiten der resultierenden Materialien exploriert. In der Literatur hat sich der Sammelbegriff „Schwefelcopolymere“ für invers vulkanisierte Polymermaterialien bereits etabliert und wird auch in dieser Arbeit als solcher verwendet.

Zunächst zeigten *Chung* et al., dass sich weitere α -Methylstyrolderivate (**1** und **2**) mit elementarem Schwefel in der gleichen Weise wie DIB umsetzen lassen.^[65] Dabei wurde, wie bereits oben diskutiert, deutlich, dass eine Vinyleinheit pro

Comonomermolekül nicht ausreicht um ein chemisch stabiles Schwefelcopolymer zu bilden. Allerdings ließen sich solch monofunktionelle Comonomere in Mischungen mit DIB, welches als Verzweigungsstelle diente, für die Synthese von stabilen Schwefelcopolymeren einsetzen. *Dirlam* et al. setzte ein Styrolderivat mit Thiophenrest (3) ein um nach erfolgter inverser Vulkanisation mit elementarem Schwefel und DIB im Verhältnis (40 : 50 : 10) die Thiopheneinheiten durch Elektropolymerisation zu Polythiophensegmenten zu verknüpfen.^[69] Die auf ein ITO-Träger durch Rotationsbeschichtung aufgebrachte, 84 nm dicke Copolymerschicht zeigte nach wiederholten Elektropolymerisationszyklen eine Abnahme des elektrischen Widerstandes um 95 %, was einer enormen Verbesserung der Leitfähigkeit entspricht. Besonders im Hinblick auf das Anwendungsgebiet als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien ist diese Studie bemerkenswert.

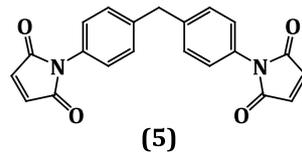


Eine weitere Bis(alkenyl)-Substanz, die invers vulkanisiert wurde, stellt das von Yamabuki vorgestellte Kronenetherderivat (4) dar.^[70] Die resultierenden Materialien mit einem Schwefelgehalt von etwa 84 und 52 Gew.-% waren löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln und zeigten in der GPC ein mittleres Molekulargewicht von 1400 bis 2400 g/mol. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich hier lediglich Oligomere bei der Umsetzung gebildet haben. Nichtsdestotrotz konnte auch hier Schwefel mit einer relativ geringen Menge an organischem Comonomer in ein prozessierbares Material überführt werden.



Arslan et al. zeigten, dass die Doppelbindung in Maleimiden ebenfalls mit Schwefel unter Bedingungen der inversen Vulkanisation reagiert. Das Bismaleimid (BMI) (5) zeigte allerdings Phasenseparation mit flüssigem Schwefel und erlaubte lediglich

einen Schwefelgehalt von unter 30 Gew.-% für die homogene Synthese von Poly(S-BMI). Durch die Zugabe von DVB konnte der Schwefelgehalt jedoch auf 70 Gew.-% erhöht werden. Das resultierende Terpolymer Poly(S-BMI-DVB) enthielt die organischen Comonomere zu gleichen Teilen, wobei die Maleimideinheiten die hohe thermische Stabilität des Polymers induzierten.



Crockett et al. griffen auf das Monoterpen D-(+)-Limonen als organisches Comonomer zurück, weil es kostengünstig und nachhaltig war.^[71] Nach 1,5 h bei 170°C im 100 g Maßstab waren die Doppelbindungen vollständig umgesetzt, wobei Schwefel gleichzeitig als Oxidationsmittel auf den Cyclohexenring wirkte und die Limonenmonomere in Cymolderivate überführte (Abbildung 21). Die resultierenden Copolymere mit 50 Gew.-% Schwefelgehalt waren löslich in gängigen Lösungsmitteln mit mittlerer Polarität und wiesen einen Glasübergang bei -21°C auf.

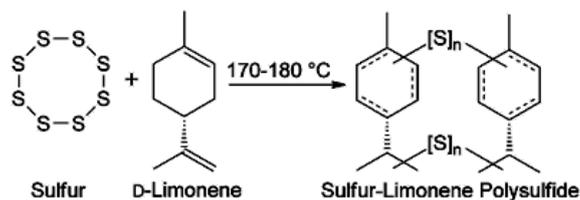


Abbildung 21: Inverse Vulkanisation von Schwefel mit D-(+)-Limonen. [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 71, Copyright 2015, John Wiley & Sons]

Arslan et al. setzten ein Bisbenzoxazin ein welches zwei Allylreste für die Verknüpfung mit den Polysulfideinheiten enthielt (Abbildung 22).^[72] Bei der inversen Vulkanisation des Comonomers bei 185°C erfolgte gleich zeitig eine Reaktion der Polysulfidradikale mit den Allylgruppen und die ringöffnende Polymerisation der Oxazinringe zu Polybenzoxazinabschnitten. Überraschenderweise waren die erhaltenen Copolymere sehr gut löslich, da der hohe Schwefelanteil die häufig beobachtete Quervernetzung der Benzoxazineinheiten effektiv unterband. Bis zu 70 Gew.-% Schwefel konnten vollständig im Copolymer gebunden werden. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten invers vulkanisierten Polymermaterialien bewirkte die simultane

Homopolymerisation der Bisbenzoxazineinheiten sehr hohe Molekulargewichte zwischen 30.000 und 100.000 g/mol, die mittels GPC bestimmt wurden.



Abbildung 22: Inverse Vulkanisation von Schwefel und einem Bisbenzoxazin. [mit Genehmigung von Ref. 72, Copyright 2016, American Chemical Society]^[72]

Ähnlich hohe Molmassen und gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wiesen die Schwefelcopolymere von Shukla et al. auf.^[73] Sie verwendeten Benzoxazine auf der Basis von Cardanol, einem nachhaltigen Abfallprodukt der Cashewkernproduktion, und setzten diese mit Schwefel im Verhältnis 50 : 50 und 10 : 90 um.

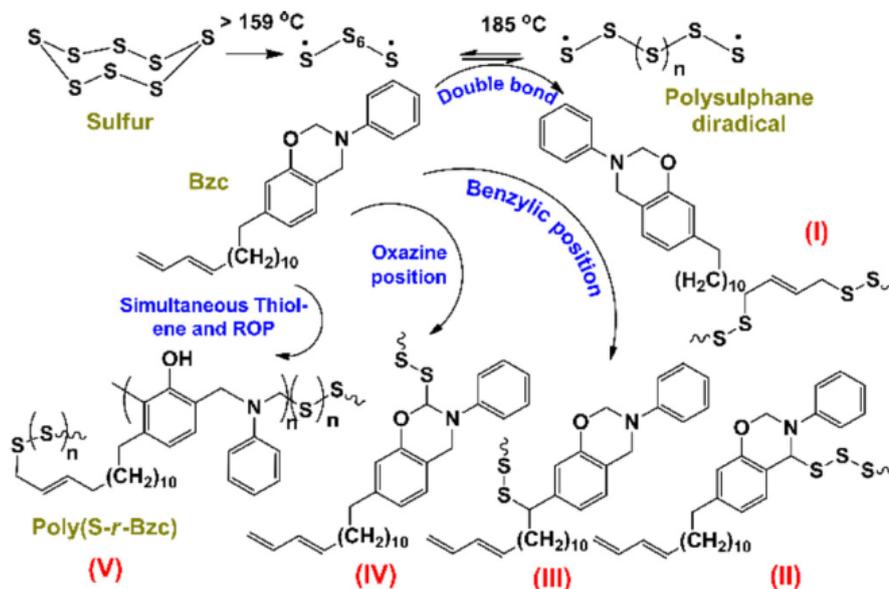


Abbildung 23: Übersicht der Reaktionsprodukte bei der inversen Vulkanisation von Schwefel mit Cardanolbenzoxazinen. [mit Genehmigung von Ref. 73, Copyright 2016, John Wiley & Sons]

Die Polysulfidradikale können auf vielfältige Weise eine Verknüpfung mit den Cardanolbenzoxazinen eingehen. Zum einen kann die übliche Addition an ungesättigte Einheiten des aliphatischen Rests erfolgen. Andererseits können auch

Substitutionsreaktionen am benzylichen Kohlenstoff oder im Oxazinring und die Ringöffnung des Benzoxazinrings stattfinden (Abbildung 23).

Das erste Beispiel für die erfolgreiche Verwendung von Alkynylverbindungen in der inversen Vulkanisation war die Umsetzung mit 1,3-Diethinylbenzol (DEB).^[74] Aufgrund der Homopolymerisation des organischen Comonomers, wurde das gebildete Material als ein semi-interpenetrierendes Netzwerk beschrieben (Abbildung 24).

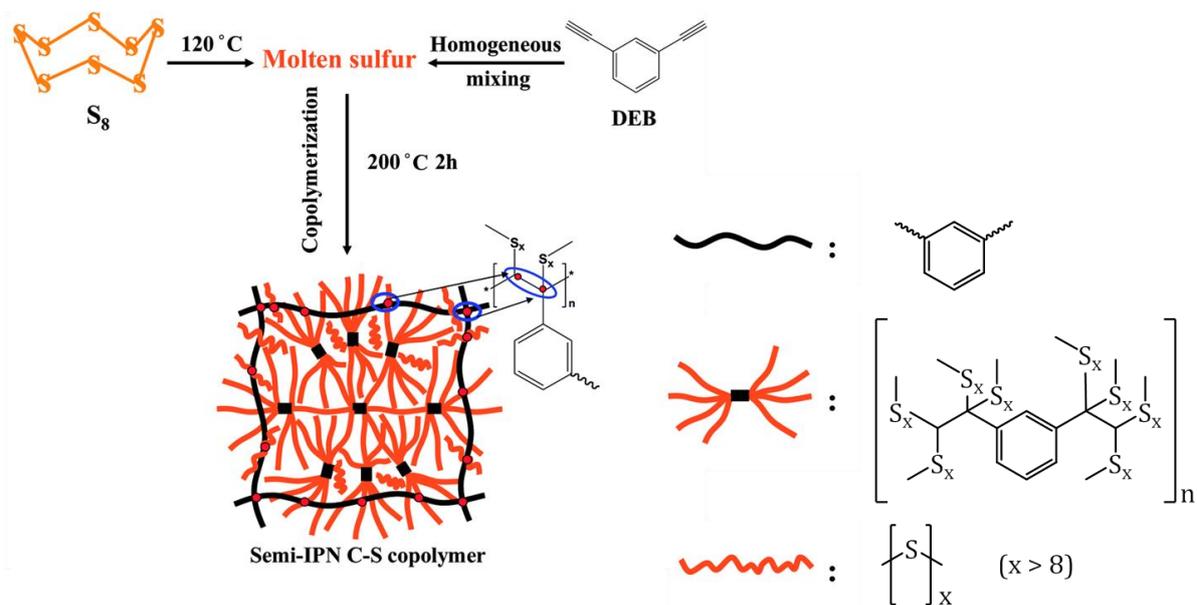


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Synthese und der Struktur von Poly(S-co-DEB).
 [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 74, Copyright 2014, Royal Society of Chemistry]

Die Polymermaterialien mit 90 Gew.-% Schwefel zeigten in den DSC Thermogrammen noch Schmelzvorgänge, die auf ungebundenen Schwefel hindeuteten. Durch Erhöhung des DEB-Anteils auf 20 Gew.-% und Erhitzung der Reaktionsmischung bei 200°C für 2 h wurde eine vollständige Umsetzung der Comonomere erreicht.

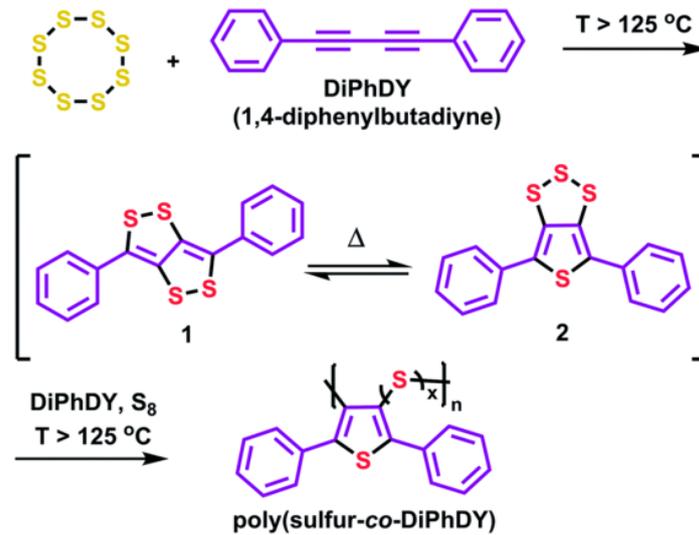


Abbildung 25: Inverse Vulkanisation von Schwefel mit DiPhDY unter Bildung eines Thiophenderivats. [mit Genehmigung von Ref. 75, Copyright 2015, Royal Society of Chemistry]

Dirlam et al. stellten außerdem die inverse Vulkanisation mit 1,4-Diphenylbutadiin (DiPhDY) vor, bei der sich Thiopheneinheiten bildeten, die vermutlich die Leitfähigkeit der Schwefelcopolymeren erhöhen.^[75] Die Umsetzung erfolgte zunächst über die Bildung von Dithiolodithiolen, welche zu 2,5-Diphenylthiophenen mit verbrückender Polysulfideinheit an den Positionen 3 und 4 isomerisierten. Letztere gingen dann ähnlich den Tri- und Pentasulfiden der DCP mit elementarem Schwefel eine Copolymerisation zu chemisch stabilen Schwefelcopolymeren ein. Die Glasübergangstemperaturen betragen zwischen -26 und 47°C für je 10 und 60 Gew.-% DiPhDY.

3.6 Anwendungsmöglichkeiten von Schwefelcopolymeren

Die möglichen Anwendungsgebiete von Schwefelcopolymeren sind sehr vielfältig und orientieren sich durchgehend an den Eigenschaften des Schwefels, der nun in Form eines prozessierbaren Materials zugänglich gemacht wurde. Die elektrochemischen Eigenschaften und daraus resultierende Anwendungen werden in Kapitel 3.7.2 eingehend beleuchtet.

3.6.1 Selbstheilende Materialien

Die niedrige Dissoziationsenergie der S-S Bindungen sorgt für einen dynamischen Charakter und ist verantwortlich für die selbstheilenden Eigenschaften der Schwefelcopolymeren. Bereits bei Temperaturen um 100°C wurden Veränderungen in der Molekülstruktur der Copolymeren durch Öffnung und Neuknüpfung der Polysulfideinheiten beobachtet.^[67,76]

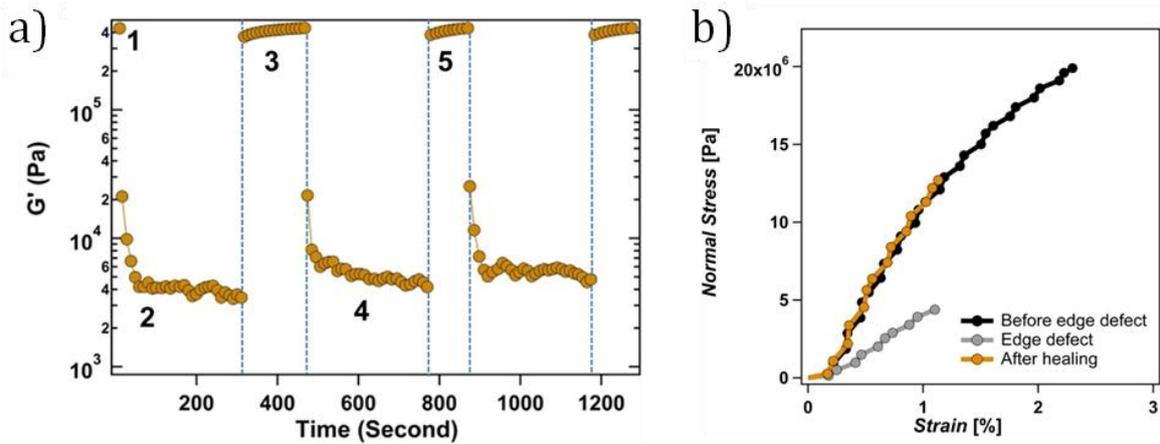


Abbildung 26: a) In situ rheologische Charakterisierung des dynamischen Verhaltens in Poly(S-co-DIB) Copolymeren mit 80 Gew.-% DIB bei $T = 130^\circ\text{C}$ und 100 rad/s . Schritt (1): initiales Modul, (2 und 4) 100 % Deformation, Beschädigung, (3 und 5) 8 % Deformation, Erholung. [mit Genehmigung von Ref. 67, Copyright 2014, American Chemical Society] b) Zugdehnungsexperimente einer $200 \mu\text{m}$ dicken Films Poly(S-co-DIB) mit 30 Gew.-% DIB vor dem Einritzen (schwarze Kurve), nach dem Einritzen auf 50 % der Originaldicke (graue Kurve) und nach der Heilung bei 100°C für 5 min (gelbe Kurve). [mit Genehmigung von Ref. 76, Copyright 2015, American Chemical Society]

Für Poly(S-co-DIB) konnten die entstehenden Polysulfidradikale bei 100°C mittels Elektronenspinresonanz (ESR) Experimenten nachgewiesen werden.^[67] Der reversible Bindungsbruch konnte auch durch Scherung erzeugt werden. Bei zeitabhängigen, rheologischen Untersuchungen zeigte sich die Abhängigkeit des Selbstheilungsprozesses vom Schwefelgehalt der Probe (Abbildung 26a). Ein höherer Schwefelanteil führte dabei zu einer schnelleren Wiederherstellung der ursprünglichen Eigenschaften. Ebenso bildete sich die Zugfestigkeit einer $200 \mu\text{m}$ dicken Scheibe aus Poly(S-co-DIB) nach Einritzen in nur 5 min bei 100°C vollständig zurück (Abbildung 26b).

3.6.2 Hochbrechende IR-Optik

Hochbrechende Polymermaterialien weisen im Gegensatz zu anorganischen Gläsern eine geringere Dichte, höhere Stoßfestigkeit sowie bessere Prozessierbarkeit und Färbmöglichkeiten auf. Ganz allgemein kann der Brechungsindex eines Materials durch leicht polarisierbare Elemente im Polymer erhöht werden. Da Schwefel eine hohe Polarisierbarkeit aufweist wurde eine Vielzahl schwefelhaltiger Polymere, unter anderem schwefelhaltige Polyimide und Polyarylsulfide, synthetisiert und auf ihre Anwendbarkeit in optoelektronischen Bauteilen, (O)LEDs oder als Linsen untersucht.^[77,78] Für die Anwendung in der IR-Optik wurden hochbrechende, organische Polymere aufgrund der meist starken Absorption im Bereich von 3-5 μm bisher nicht verwendet. Hier finden vor allem Materialien aus anorganischen Halbleitern wie Germanium^[79] oder Silizium^[80] sowie Gläser der Chalkogene^[81] Anwendung. Diese sind allerdings in der Regel teuer, toxisch und kompliziert in der Herstellung. Die IR-Optik findet zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, allen voran die thermische Bildgebung in medizinischen, militärischen und zivilen Bereichen.^[81,82]

Mit einem intrinsisch hohen Schwefelgehalt und einer sehr hohen Transparenz im nahen (1550 nm) und mittleren (3-5 μm) IR-Bereich lag es nahe auch Poly(S-co-DIB) Materialien für diese Anwendung vorzuschlagen. Erwartungsgemäß stieg der Brechungsindex der Proben mit dem Schwefelgehalt. Allerdings wiesen nur Materialien mit mindestens 20 Gew.-% DIB Transmission auf, so dass für Poly(S-co-DIB) mit 20 Gew.-% die höchsten Brechungsindices mit $n = 1.865$ bis 1.845 im Bereich von 633 bis 1554 nm gemessen wurden.^[82] Im gleichen Spektralbereich wurden ebenfalls wenig Streuung und Doppelbrechung beobachtet. Dünne Poly(S-co-DIB)Filme konnten durch Abscheiden aus Lösung und freistehende Linsen durch das Gießen einer flüssigen Prepolymerlösung in eine PDMS-Form und anschließendes Aushärten im Ofen erhalten werden. Damit stellen Poly(S-co-DIB) Materialien das erste Beispiel für die Anwendung eines hochbrechenden Polymers in der IR-Optik dar. Des Weiteren zeigten *Griebel et al.*, dass die Poly(S-co-DIB)-Linsen für die IR-Optik aufgrund der selbstheilenden Eigenschaften Kratzer auf der

Oberfläche selbst heilen konnten (Abbildung 27).^[67] *Salman* et al. veröffentlichten kürzlich erneut die Synthese von Poly(S-DVB) Schwefelcopolymeren mit ausführlicher Charakterisierung. Sie fanden eine Transmission von 55 % für dünne Poly(S-DVB)-Filme mit 60 Gew.-% DVB. Höhere Schwefelanteile waren aufgrund unvollständiger Umsetzung des Schwefel im resultierenden Polymerkomposit nicht möglich.^[83] Nichtsdestotrotz wurde mit der Methode der inversen Vulkanisation die Tür zu hochbrechenden Polymermaterialien geöffnet, die Anwendung in der IR-Optik finden können.

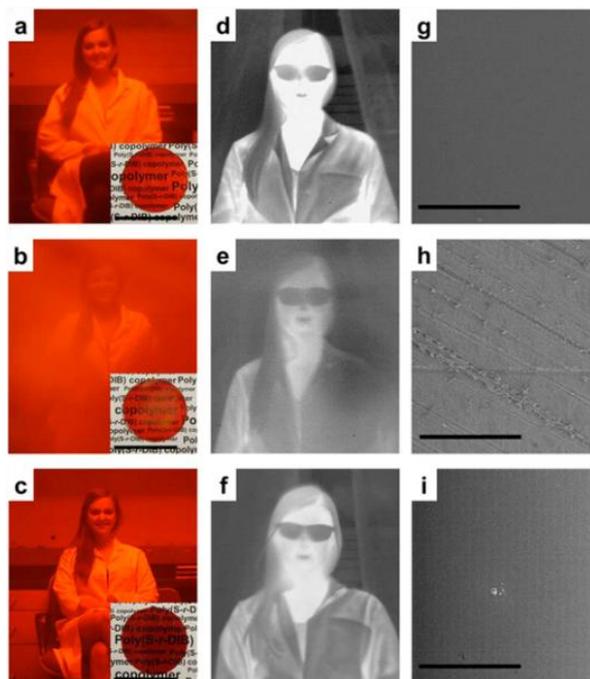


Abbildung 27: Digitalaufnahmen durch Poly(S-co-DIB)-Linsen (30 Gew.-% DIB)(a-f) sowie Environmental-scanning-electron-microscope-Aufnahmen (g-i) Maßstabsleiste entspricht 300 μm . Oben (a, d, g) ursprüngliche Probe; Mitte (b, e, h) zerkratzte Probe; unten (c, f, i) geheilte Probe. a-c) im sichtbaren Bereich, kleine Bilder: Linsen über gedrucktem Text; d-f) im mittleren Infrarotbereich (3–5 μm). [mit Genehmigung von Ref. 76, Copyright 2015, American Chemical Society]

3.6.3 Lochleiter in Solarzellen

Wie die anderen Chalkogenide ist elementarer Schwefel ein guter Lochleiter. Allerdings limitierte auch hier die schlechte Prozessierbarkeit die

Anwendungsmöglichkeiten. Die neuerliche Entwicklung der Schwefelcopolymere ermöglichte daher die Ausnutzung der halbleitenden Eigenschaften des Schwefel für die Anwendung in Grätzel-Zellen. Diese bestehen aus zwei Elektroden, die durch ein festes oder flüssiges Elektrolytssystem in elektrischem Kontakt stehen. Obwohl Flüssigelektrolyte derzeit die höchsten Wirkungsgrade, ca. 13 % erzielen, werden verstärkt Festelektrolyte erforscht, da sie nicht Auslaufen können und eine bessere Langzeitstabilität bieten (Abbildung 28).^[84] Derzeit verhindern allerdings die niedrigeren Wirkungsgrade von etwa 7 % eine Wettbewerbsfähigkeit der Festelektrolytzellen. Im Gegensatz zu etablierten Festelektrolyten wie Spiro-MeOTAD, einem organischen Molekül mit vier Triphenylaminresten, stellen Schwefelcopolymere eine um ein Vielfaches günstigere Alternative dar. Liu et al. untersuchten die Eignung von Poly(S-co-DIB) mit 50 Gew.-% DIB als Lochleiter in Grätzel-Zellen und fanden erstaunlich gute Wirkungsgrade.^[85] Nicht-optimierte Systeme lieferten einen Wirkungsgrad von 1.5 % bei AM 1.5G Standard Belichtung mit 1000 W/m^2 . Allerdings war die Leitfähigkeit in etwa 10 bis 100-mal niedriger als der aktuelle Stand der Technik, was in einem niedrigen Kurzschlußstrom ($I_{sc} = 4.1 \text{ mA/cm}^2$) resultierte. In Zukunft muss daher an der Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit und -dichte sowie des Abscheidungsverfahrens der Schwefelcopolymere gearbeitet werden.

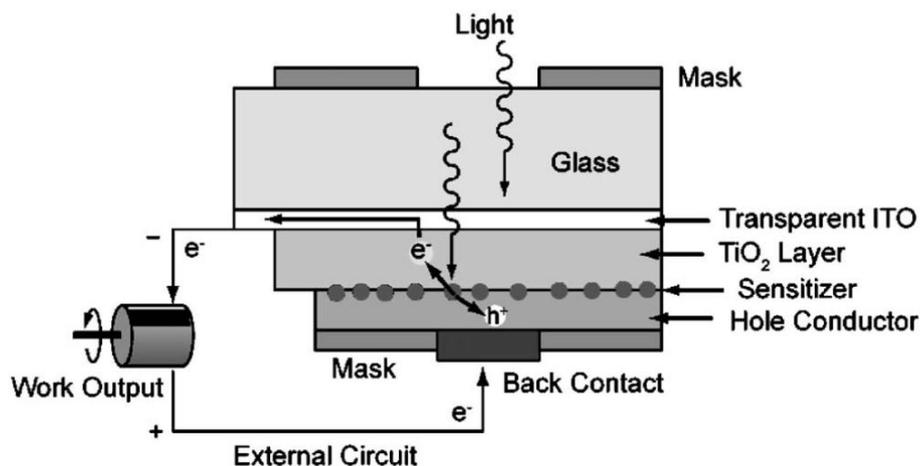


Abbildung 28: Schematischer Aufbau einer Festelektrolyt-Grätzel-Zelle. [mit Genehmigung von Ref. 86, Copyright 2006, Elsevier]

3.6.4 Quecksilber-Absorber

Schwefelcopolymere konnten auch aus der Umsetzung mit dem aus erneuerbaren Quellen gewonnenen Abfallprodukt D-(+)-Limonen hergestellt werden.^[71] Die Materialien mit 50 Gew.-% Schwefelanteil wurden auf ihre Fähigkeit Metallionen zu binden hin untersucht. Es zeigte sich, dass das Schwefel-Limonen Copolymer, ähnlich elementarem Schwefel, die weichen Metallionen Pd^{2+} und Hg^{2+} aus wässriger Lösung binden kann. Im Fall der Quecksilberionen bildeten sich Nanopartikel auf der Oberfläche des Materials, was in einer Farbänderung resultierte (Abbildung 29). Das einfach skalierbare, prozessierbare und kostengünstige Material aus Schwefel und Limonen wurde daher als Indikator für Quecksilber und für die Umweltsanierung von Wasser und Böden vorgeschlagen.

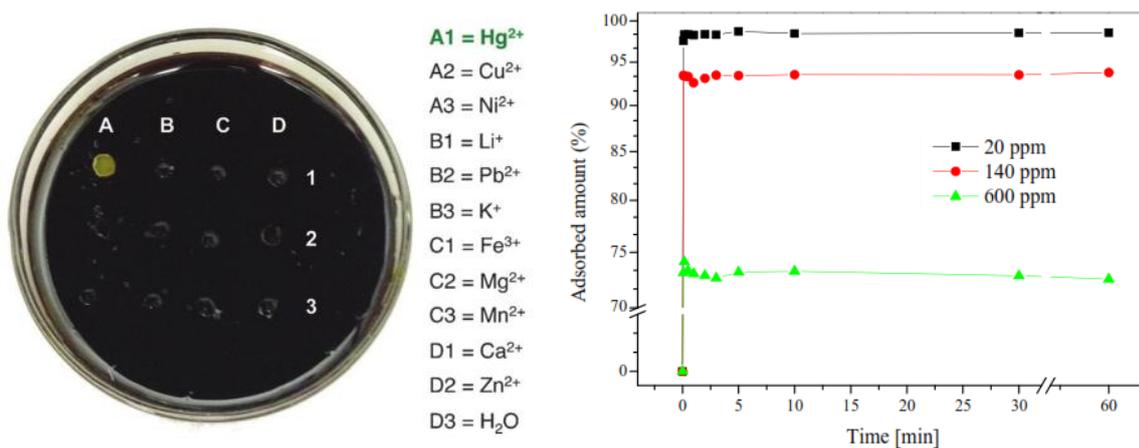


Abbildung 29: a) Mit verschiedenen Metallsalzlösungen (10 mM) versetztes Schwefel-Limonen Copolymer nach 24 Stunden Inkubationszeit; [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 71, Copyright 2015, John Wiley & Sons] b) Menge des absorbierten Hg(II) an Poly(S-co-DIB) Fasern in wässriger Lösung mit unterschiedlichen Hg(II) Konzentrationen. [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 87, Copyright 2016, MDPI]

In der Folge zeigten *Thielke et al.*, dass elektrogewebene Fasern aus Poly(S-co-DIB) mit 50 Gew.-% DIB und PMMA ebenfalls die Fähigkeit zur Quecksilberabsorption besaßen.^[87] Aufgrund der großen Oberfläche und der großen Affinität des Poly(S-co-DIB) gegenüber Quecksilber, wurden über 98 % der Quecksilberionen in wenigen Sekunden gebunden und eine maximale Aufnahme von 328 mg Quecksilber pro Gramm Fasern erreicht. Damit gehören die Schwefelcopolymerfasern zu den

effizientesten und effektivsten Fasermaterialien für die Quecksilberabsorption und stellen eine neue Materialklasse für die Wasseraufbereitung dar

3.6.5 Antimikrobielle Eigenschaften

Obwohl bereits vor der ersten schriftlichen Beurkundungen des Menschen bekannt, wurde die antimikrobielle Wirkung des elementaren Schwefels erst im zwanzigsten Jahrhundert systematisch untersucht.^[88,89] Daraufhin fand man eine hohe Wirksamkeit von kolloidalem Schwefel gegenüber Bakterien^[89], Pilzen^[90] und Milben^[91] und er fand breite Anwendung in der Bekämpfung bakterieller Infektionen und Pilzinfektionen im besonderen in der Landwirtschaft. Vielfach wurde die Abhängigkeit der Aktivität von der Partikelgröße beobachtet, wobei kleinere Teilchen eine höhere Wirksamkeit aufwiesen.^[92,93] Schwefel wirkt dabei gleich auf mehrere Stoffwechselprozesse inhibierend, wie *Beffa* et al. an Pilzsporen nachwiesen.^[90] *Choudhury* et al. untersuchte kürzlich die antimikrobielle Wirksamkeit von Schwefelnanopartikeln (S_8 NP), die mit modernen Synthesemethoden zugänglich wurden.^[94] Die S_8 NPs mit Partikelgrößen im Bereich von 10 bis 100 nm zeigten selbst gegen als schwefelresistent geltende Pilze sowie gram-positiv und gram-negativ Bakterien eine hohe Wirksamkeit.^[95,96] Orthorhombische α - S_8 NPs wiesen wiederum eine höhere Aktivität als die monoklinen β - S_8 NPs auf. Aufgrund ihrer einfachen, skalierbaren und vor allem kostengünstigen Synthese stellen S_8 NPs eine vielversprechende Alternative zu gegenwärtig verwendeten toxischen Pestiziden dar. Bisher wurde dieses spannende Anwendungsgebiet jedoch noch nicht für Schwefelcopolymere erschlossen, die aufgrund ihrer Verarbeitbarkeit als antimikrobielle Beschichtungen oder gar ganze Bauteile in sterilen Maschinen eingesetzt werden könnten.

3.7 Lithium-Batterien

3.7.1 Lithium-Ionen-Akkumulator

Lithium-Ionen-Akkumulatoren (Li-Ionen-Akku) stellen heutzutage den Standard bei der Energieversorgung von tragbaren, elektronischen Geräten dar und werden bereits von der Automobilindustrie in einigen Elektrofahrzeugen verwendet.^[97] Der Hauptgrund für die Verwendung von Lithium in Batterien ist, dass es das kleinste Standardelektrodenpotenzial (-3.04 V) in der elektrochemischen Spannungsreihe besitzt. Aufgrund der geringen Atommasse des Lithium ergibt sich zudem eine besonders hohe theoretische spezifische Kapazität von 3862 mAh/g, die sich nach der Formel

$$q_{Li} = \frac{ze}{m_{Li}} \quad (1)$$

mit der Anzahl übertragener Elektronen z , der Elementarladung e und der Masse von Lithium m_{Li} errechnen lässt.

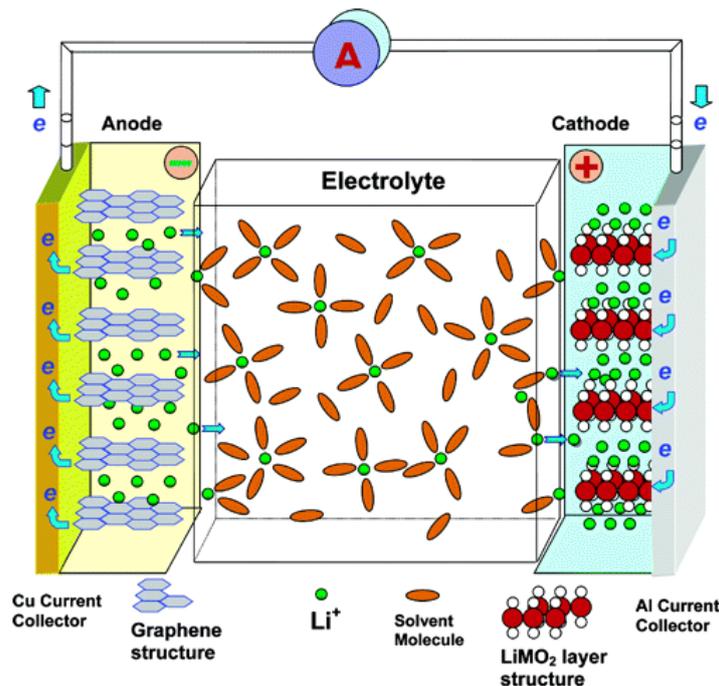


Abbildung 30: Prinzipieller Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators. [mit Genehmigung von Ref. 98, Copyright 2004, American Chemical Society]

In typischen Li-Ionen-Akkus dient ein Lithium-Übergangsmetalloxid (LiMO₂) als Kathodenmaterial (Pluspol) und Graphit als Anode (Minuspol). Ein Elektrolyt

gewährleistet den Ionenaustausch zwischen den beiden Polen, die räumlich getrennt werden müssen (Abbildung 30). Ein jedes Li-Ionen-Zellenleben beginnt im entladenen Zustand. Beim ersten Laden wandern Li-Kationen vom Plus- zum Minuspol und lagern sich als Li^0 zwischen den Graphitschichten ein. Diesen Vorgang nennt man Interkalation. Die Lithium-Ionen nehmen dabei formal ein Elektron auf, welches faktisch über das gesamte π -System der Graphitschichten delokalisiert ist.^[99] Der Entladevorgang erfolgt analog in umgekehrter Richtung.

In den ersten kommerziell erhältlichen Li-Ionen-Akkus diente Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2) als Kathodenmaterial und ist auch heutzutage noch weit verbreitet. Daneben werden Lithium-Mangandioxid (LiMn_2O_4), Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) und gemischte Metalloxide als Kathodenmaterial in kommerziellen Li-Ionen-Akkus verwendet (vgl. Tabelle 1).^[100]

Tabelle 1: Übersicht klassischer Aktivmaterialien in Kathoden der Li-Ionen-Akkus.^[101]

Kathodenaktivmaterial	Spannung gg. Li/Li ⁺ [V]	spezifische Kapazität [mAh/g]	Energiedichte [Wh/kg]
LiCoO₂	3,90	140	546
LiMn₂O₄	4,10	100-200	410-492
LiFePO₄	3,45	150-170	518-587
LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂ (NCA)	3,80	180-200	680-760
LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O₂ (NCM)	3,80	160-170	610-650

Die Rolle des Elektrolyten können organische Lösungsmittel mit gelösten Li-Salzen, ionische Flüssigkeiten, gequollene Polymere (Gel), feste Polymere oder Keramiken übernehmen. Kommerziell werden größtenteils Flüssigelektrolyte aus organischen Lösungsmitteln mit Li-Salzen eingesetzt, da sie die höchste Ionenleitfähigkeit aufweisen. Allerdings stellen sie aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes und einer nur bedingten chemischen und elektrochemischen Stabilität ein erhöhtes Sicherheitsrisiko dar. Ionische Flüssigkeiten mit weitaus besserer thermischer Stabilität weisen ebenfalls Defizite bei der elektrochemischen Stabilität auf. Polymerfestelektrolyte sind mechanisch, thermisch und chemisch stabil, leiden jedoch unter einer sehr geringen Ionenleitfähigkeit. Daher wurden gequollene, mit

organischen Lösungsmitteln und Li-Salzen versetzte Polymere als Gel-Polymerelektrolyte etabliert. Sie vereinen die Vorteile beider Komponenten und erzielen eine moderate Ionenleitfähigkeit bei verbesserter Stabilität.^[98,102]

Obwohl konventionelle Li-Ionen-Akkus mittlerweile sehr gute Zyklenstabilitäten besitzen und über 1000 Vollzyklen bewältigen können, ist ihre maximal mögliche Kapazität bereits nahezu ausgereizt (Abbildung 31). In Zukunft werden daher neuartige Materialien benötigt um den stetig steigenden Anforderungen in den Bereichen der erneuerbaren Energieproduktion und insbesondere der Elektromobilität genügen zu können. Zudem sind Schwermetalle wie Cobalt toxisch und nur in sehr begrenzter Menge in Erzen verfügbar. Aktuell wird eine Vielzahl von Materialien und Zellkompositionen auf die Anwendbarkeit als Hochkapazitätsenergiespeicher hin untersucht. Große Aufmerksamkeit kommt dabei den Lithium-Luft-, Lithium-Schwefel-, Natrium-Schwefel- und Magnesium-Schwefel-Batterien zu.

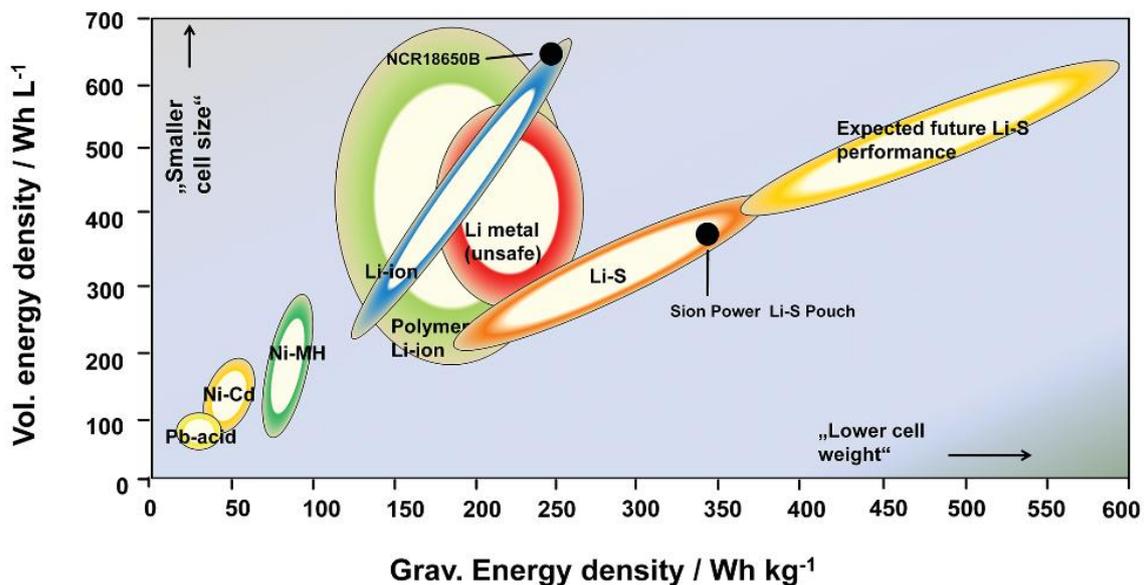
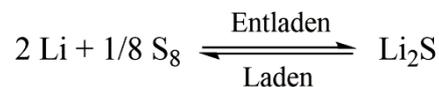


Abbildung 31: Energiedichten verschiedener elektrochemischer Speichersysteme. Mit „NCR18650B“ und „Sion Power Li-S Pouch“ sind kommerziell erhältliche Zellen markiert. [mit Genehmigung von Ref.103, Copyright 2015, John Wiley & Sons]

3.7.2 Lithium-Schwefel-Batterien

Lithium-Schwefel- (Li-S) Batterien werden derzeit als eine der vielversprechendsten Varianten elektrochemischer Speicher angesehen, die aufgrund einer höheren Energiedichte konventionelle Li-Ionen-Akkus in absehbarer Zeit vielfach ersetzen könnten. Obwohl sie aktuell noch in hohem Maße Gegenstand der Forschung und Entwicklung sind, werden sie bereits kommerziell vermarktet.^[104,105] Das Entwicklungspotenzial ist aktuell als enorm groß einzuschätzen (Abbildung 31). Die Vorteile von elementarem Schwefel gegenüber den bisher üblichen Metalloxiden und -phosphaten sind das natürliche Vorkommen in beträchtlicher Menge, die leichte Verfügbarkeit, der geringe Preis und seine physiologische und ökologische Verträglichkeit.^[106] Als Kathodenmaterial kann Schwefel auch in Natrium-Schwefel Batterien verwendet werden, die jedoch bisher vorrangig als Hochtemperaturvariante mit geschmolzenen Elektrodenmaterialien für die stationäre Anwendung entwickelt wurden.^[107,108] In den 1960er Jahren wurden erstmals elektrochemische Speicher beschrieben, die auf der Reaktion



beruhen.^[109] Die Reaktionsgleichung lässt erkennen, dass pro Schwefelatom zwei Elektronen übertragen werden, woraus die theoretische spezifische Kapazität von 1672 mAh/g für Schwefel nach Gleichung (1) resultiert. Mithilfe der Überlegung, dass die Masse einer Li-S-Zelle aus der Summe seiner Bestandteile besteht und wir nur die elektrochemisch relevanten Komponenten betrachten, folgt aus Gleichung (1)

$$m_{\text{Zelle}} = m_{\text{Li}} + m_{\text{S}} = \frac{ze}{q_{\text{Li}}} + \frac{ze}{q_{\text{S}}} \quad (2)$$

und

$$\frac{1}{q_{\text{Zelle}}} = \frac{m_{\text{Li}} + m_{\text{S}}}{ze} \quad (3)$$

Daraus folgt

$$\frac{1}{q_{\text{Zelle}}} = \frac{1}{q_{\text{Li}}} + \frac{1}{q_{\text{S}}}, \quad (4)$$

womit sich die theoretische spezifische Kapazität der Lithium-Schwefel-Zelle zu 1167 mAh/g berechnen lässt. Mit der aus den Reaktionsenthalpien der Zellreaktionen

berechneten theoretischen Spannung $U = 2.24 \text{ V}$ ergibt sich die spezifische Energiedichte 2614 Wh/kg einer Li-S-Batterie.^[110] Damit ist die theoretische, gravimetrische Energiedichte drei- bis fünfmal so hoch wie in konventionellen Li-Ionen-Akkus und verspricht ein großes Potenzial für künftige Hochenergiebatterien.

Der prinzipielle Aufbau einer typischen Li-S-Zelle umfasst metallisches Lithium als Anode, einen Flüssigelektrolyt, bestehend aus organischen Lösungsmitteln und Li-Salzen, sowie einer Kathode aus elementarem Schwefel, Leitruß und einem polymeren Bindemittel (Abbildung 32).^[4]

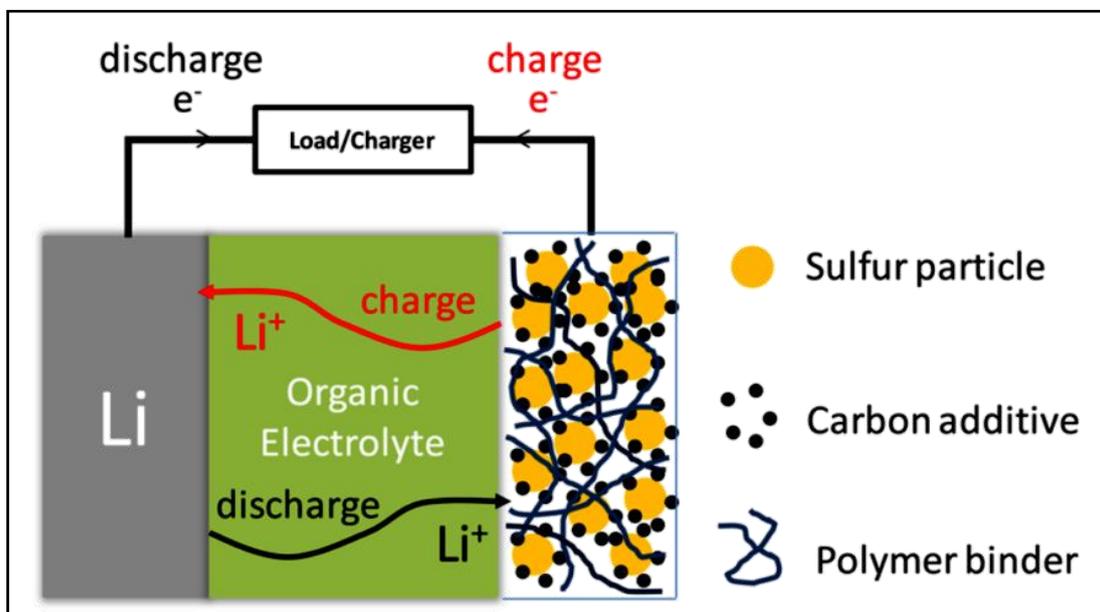


Abbildung 32: Schematischer Aufbau einer Li-S-Batterie mit Flüssigelektrolyt. [mit Genehmigung von Ref. 4, Copyright 2014, American Chemical Society]

Als Elektrolyt können analog der Li-Ionen-Akkus auch Polymere in festem oder gequollenen Zustand und Keramiken zum Einsatz kommen. Da Schwefel kaum eine elektrische oder ionische Leitfähigkeit besitzt, muss ihm ein leitfähiges Additiv, meistens Ruß oder eine andere Modifikation des Kohlenstoffs in relativ großen Mengen (15 bis 30 Gew.-% der Kathode) beigemischt werden. Das Bindemittel sorgt für die mechanische Stabilität des Kathodenmaterials und die Anbindung zum Ableiter. Da die Zusätze nicht zur elektrischen Kapazität der Kathode beitragen, wirken sie sich negativ auf die Energiedichte der Batterie aus. Im Betrieb der Zelle gibt

Lithium beim Entladen an der Anode pro Atom ein Elektron ab und Schwefel nimmt an der Kathode zwei Elektronen pro Atom auf.

Die Reduktion des Schwefels zu Li_2S erfolgt jedoch nicht in einem Schritt, sondern bedarf vieler Zwischenschritte, die sich in der Entladekurve einer typischen Li-S-Zelle mit Flüssigelektrolyt widerspiegeln (Abbildung 33). Die Entladekurve lässt sich in vier Bereiche aufteilen, einem ersten Plateau bei ca. 2.3 V (1), einem Übergangsbereich mit fallender Zellspannung (2), einem zweiten Plateau bei etwa 2.1 V (3) und einem weiteren Abfall der Zellspannung (4). Während des ersten Plateaus werden die festen S_8 -Ringe zu löslichen Lithiumpolysulfiden (Li_2S_8) reduziert. Im Übergangsbereich (2) schreitet die Reduktion in Lösung zu immer kürzeren Polysulfidketten voran (Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$). Das untere Plateau (3) markiert die Reduktion der gelösten Lithiumpolysulfide zu festem Li_2S_2 und Li_2S während im letzten Bereich (4) das abgeschiedene Li_2S_2 zu Li_2S reduziert wird.^[111,112] Nach vollständiger Entladung hat sich das Volumen des Schwefels um 80 % vergrößert. Diese Eigenschaft muss beim Kathodendesign berücksichtigt werden.

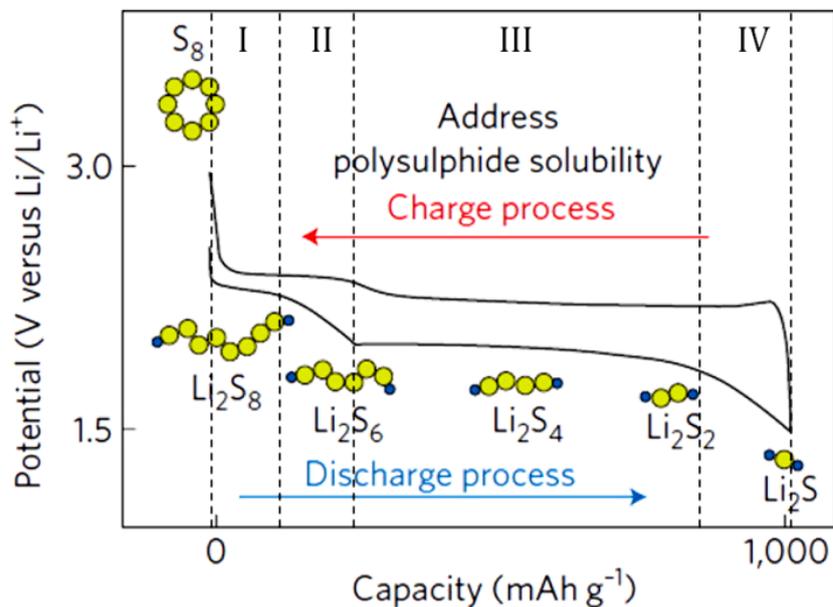


Abbildung 33: Typische Entlade- und Ladekurve einer Li-S-Batterie. [mit Genehmigung von Ref. 4, Copyright 2014, American Chemical Society]

Die Löslichkeit der zwischenzeitlich entstehenden Lithiumpolysulfide stellt jedoch eine größere Herausforderung für die Li-S-Technologie dar, weil sich das gelöste Aktivmaterial frei im Elektrolyten bewegen kann. Bei Kontakt mit der Anode werden

gelöste Lithiumpolysulfide stromfrei zu niederen Lithiumpolysulfide reduziert und können wieder zur Kathode wandern. Dieser Kreislauf wird als Shuttle-Mechanismus bezeichnet und führt zur Selbstentladung der Zelle.^[110] Infolge der Reduktion der Lithiumpolysulfide an der Anode bildet sich eine Passivierungsschicht aus unlöslichen, isolierenden Li_2S_2 und Li_2S . Ebenso bildet sich an der Kathodenoberfläche eine Passivierungsschicht aus unlöslichen Lithiumpolysulfiden, wodurch der innere Widerstand der Zelle steigt. Das wiederholte Lösen und Abscheiden des Aktivmaterials führt außerdem zu Veränderungen in der Morphologie des Kathodenmaterials und einem schwindenden Kontakt zum Ableiter. Insgesamt resultieren die beschriebenen Prozesse in einer kurzen Lebensdauer, geringer Ausnutzung des Aktivmaterials und niedrigen Wirkungsgraden einer Li-S-Zelle wie sie in Abbildung 32 dargestellt ist.^[4,110]

Viele Arbeiten auf dem Gebiet der Li-S-Batterien beschäftigen sich daher mit der Eindämmung der Lithiumpolysulfiddiffusion. Ein Ansatz ist es den elementaren Schwefel in eine leichte, leitfähige und poröse Matrix einzuschließen. Dabei wurde vorrangig auf Modifikationen des Kohlenstoffs wie mesoporöser Kohlenstoff, Kohlenstoffnanoröhren (CNT, MWCNT), Kohlenstoffnanofasern (CNF), Kohlenstoffmikrokapseln oder Graphen zurückgegriffen.^[4] Die Polysulfide werden dabei rein durch physikalische oder nach Oberflächenfunktionalisierung auch durch chemische Wechselwirkungen an der Diffusion gehindert.^[113-121]

Ein weiterer Ansatz bezieht funktionelle Polymere in die Kathodenpräparation mit ein. Leitfähige Polymere, darunter Polypyrrole, Polyanilin, poly(3,4-(ethylenedioxy)thiophene) (PEDOT), wurden verwendet um eine verbesserte Leitfähigkeit und verminderte Polysulfiddiffusion zu erreichen. Dazu wurden zum einen Schwefelpartikel oder die mit Schwefel beladene Kohlenstoffmatrix mit einem der Polymere beschichtet.^[115,121-123]

Wang et al. synthetisierten erstmals ein Komposit aus Schwefel und Polyacrylnitril (PAN), wobei Schwefel als Dehydrogenierungsmittel auf PAN wirkt und ein leitfähiges Polymerrückgrat bestehend aus anellierten Pyridinringen entsteht.^[124] Der Schwefel ist in S-PAN-Kompositen zum Teil kovalent an das Kohlenstoffgerüst gebunden und bildet unter anderem Verknüpfungen zwischen den Polymerketten aus (Abbildung 34).^[125]

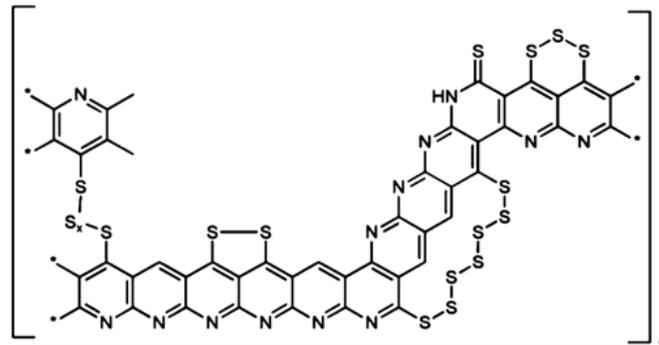


Abbildung 34: Vorgeschlagene Struktur der S-PAN-Komposite. [mit Genehmigung von Ref. 125, Copyright 2011, American Chemical Society]

S-PAN-Komposite mit 42 Gew.-% Schwefelanteil, die bei 350°C synthetisiert wurden, zeigten eine reversible Kapazität von 795 mAh/g nach 50 Zyklen.^[126] Fu et al. zeigte kürzlich, dass vulkanisierte Nanofasern aus *cis*-1,4-Polyisopren mit bis zu 49 % Schwefelgehalt ebenfalls als Aktivmaterial eingesetzt werden konnten.^[127] Ein Schwefel-Polymer-Komposit aus Polybutadienkautschuk mit bis zu 90 Gew.-% Schwefelgehalt wurde für den gleichen Zweck von Zhang et al. vorgestellt.^[128]

Mit den invers vulkanisierten Schwefelcopolymeren ist ein weiterer Lösungsansatz für die Verbesserung der Li-S-Batterien entstanden. Aufgrund des hohen Schwefelgehalts weisen Schwefelcopolymeren ein dem elementaren Schwefel sehr ähnliches Redoxverhalten auf. Daher untersuchten Chung et al. die Eignung von Poly(S-*co*-DIB) als Aktivmaterial in Li-S-Zellen und fanden erstaunlich hohe spezifische Entladekapazitäten und eine sehr gute Zyklenstabilität.^[65] Die spezifische Entladekapazitäten betrug im ersten Zyklus 1225 mAh/g und 1005 mAh/g nach 100 Zyklen bei einem Coulomb Wirkungsgrad von über 99 %. Zudem konnten diese Zellen über 500 Zyklen mit einer respektablen Endkapazität von 635 mAh/g betrieben werden (Abbildung 35a).^[129] Simmonds et al. untersuchten auch den Einfluß des DIB-Gehalts im Copolymer und fanden, dass ein DIB-Gehalt zwischen 5 und 15 Gew.-% eine deutliche Verbesserung in der Zyklenstabilität gegenüber einer baugleichen Kathode mit reinem Schwefel zeigten. Poly(S-*co*-DIB) mit 20 Gew.-% und mehr hatte dagegen keinen positiven Effekt mehr und 50 Gew.-% DIB im Aktivmaterial führte zu einer schlechteren Zyklenstabilität (Abbildung 35b).

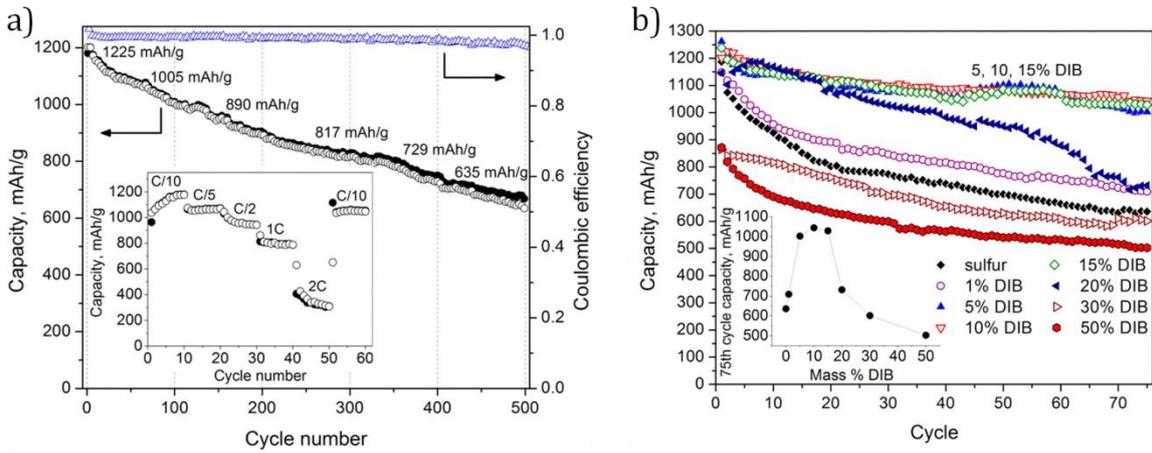


Abbildung 35: a) Langzeitzyklentest einer Li-S-Batterie mit 10 Gew.-% DIB Poly(S-co-DIB); kleines Fenster: spezifische Kapazität der gleichen Konfiguration bei verschiedenen C-Raten; b) Zyklentests von Li-S-Batterien mit Poly(S-co-DIB) und unterschiedlichen DIB-Anteilen sowie mit elementarem Schwefel. [mit Genehmigung von Ref. 129, Copyright 2014, American Chemical Society]

Da die Entladekurven der Zellen mit Poly(S-co-DIB) einen ähnlichen Verlauf mit zwei Plateaus wie bei elementarem Schwefel aufweisen, wurde auf ähnliche Reaktionen bei der Reduktion der Schwefelcopolymere geschlossen (Abbildung 36a).

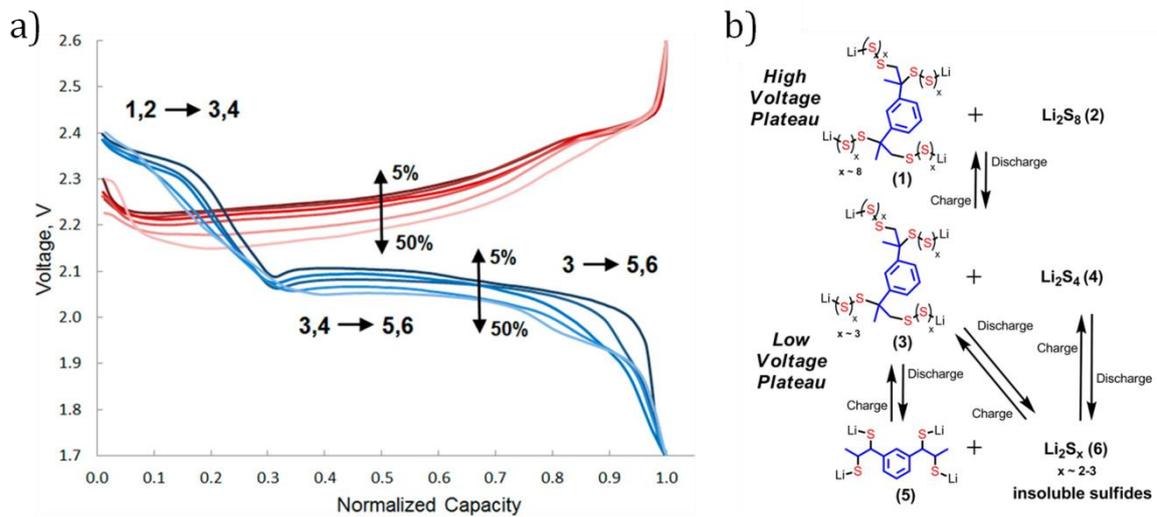


Abbildung 36: a) Normierte Lade- und Entladekurven von Poly(S-co-DIB) mit unterschiedlichem DIB-Gehalt; b) Übersicht der elektrochemischen Reaktionen von Poly(S-co-DIB) in Li-S-Batterien. [Angepasst mit Genehmigung von Ref. 129, Copyright 2014, American Chemical Society]

Im Bereich des oberen Plateaus werden demnach Lithium-DIB-Polysulfide mit langen Polysulfidketten und Li_2S_8 gebildet. Es folgt im Übergangsbereich zum unteren Plateau die Reduktion zu Lithium-DIB-Polysulfiden mit kürzeren Polysulfidketten und Li_2S_4 . Das untere Plateau beschreibt die Bildung von vollständig reduzierten Lithium-DIB-Sulfiden und unlöslichen Lithiumsulfiden (Li_2S_2 , Li_2S) (Abbildung 36b).

Das gemeinsame Abscheiden der Lithium-DIB-Sulfide mit den unlöslichen Lithiumsulfiden wird für die Verbesserung der Zyklenstabilität gegenüber elementarem Schwefel verantwortlich gemacht, da die Lithium-DIB-Sulfide die irreversible Abscheidung der unlöslichen Lithiumsulfide vermindern sollen. Genauere Untersuchungen zu den Ursachen der verbesserten Leistungsfähigkeit der Schwefelcopolymere gegenüber elementarem Schwefel stellten *Oleshko et al.* an. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Poly(S-co-DIB)-Kathoden offenbarten, dass die Kompatibilität und damit die Kontaktfläche zwischen Schwefelcopolymer und Leitrüßpartikeln im Gegensatz zu elementarem Schwefel erhöht wurde. Außerdem wurde eine verbesserte mechanische Stabilität der Kathoden, sowie eine über mehrere Zyklen erhaltene, höhere Porosität beobachtet.^[130]

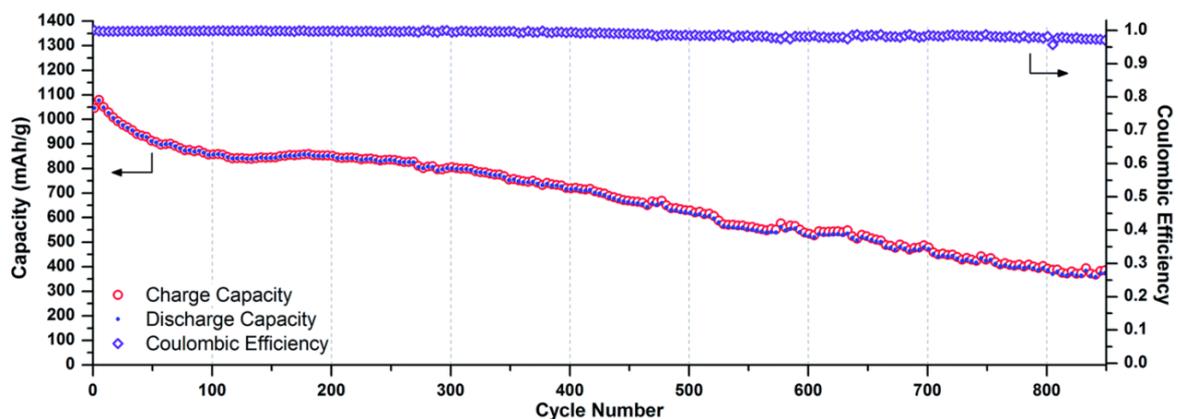


Abbildung 37: Langzeitzyklentest bei C/5 einer Li-S-Batterie mit Poly(S-co-DiPhDY) mit 10 Gew.-% DiPhDY als Aktivmaterial. [mit Genehmigung von Ref. 75, Copyright 2015, Royal Society of Chemistry]

Copolymere aus Schwefel und 1,4-Diphenylbutadiin, Poly(S-co-DiPhDY), wurden ebenfalls erfolgreich als Aktivmaterial in Li-S-Batterien eingesetzt. Sie wiesen Thiopheneinheiten in der Hauptkette auf und zeigten eine Lebensdauer über 850

Zyklen und eine verbesserte Zyklenstabilität. Nach 300 Zyklen bei einer im Vergleich zu Poly(S-co-DIB) verdoppelten Lade-/Entladerate konnte eine reversible Entladekapazität von 800 mAh/g beobachtet werden (Abbildung 37).^[75]

Mit den aus Schwefel und von Cardanol abgeleiteten Benzoxazinen Poly(S-Bzc) Copolymeren wurde erstmals ein völlig auf nachhaltigen Abfallprodukten beruhendes Schwefelcopolymer als Aktivmaterial in Li-S-Batterien eingesetzt. Das Poly(S-Bzc) mit 90 Gew.-% Schwefel erzielte zunächst 892 mAh/g im zweiten und 528 mAh/g im 50sten Zyklus bei Coulomb-Wirkungsgraden über 98 %.^[73] Eindrucksvoll zeigten *Shukla et al.*, dass durch Beimischung von MWCNTs die Zyklenstabilität und die Ratenfähigkeit enorm verbessert werden konnten. Eine Elektrode mit 10 % MWCNT im Schwefelcopolymeranteil lieferte 1310 mAh/g im zweiten und 900 mAh/g im 75sten Zyklus. Zudem zeigten diese Zellen bei relativ hohen Lade- und Entladeraten stabile Leistung über 180 Zyklen. In einer darauffolgenden Arbeit wurde reduziertes Graphenoxid als leitfähiger Füllstoff eingesetzt und die Leistungsfähigkeit der Kathode noch weiter gesteigert.^[131]

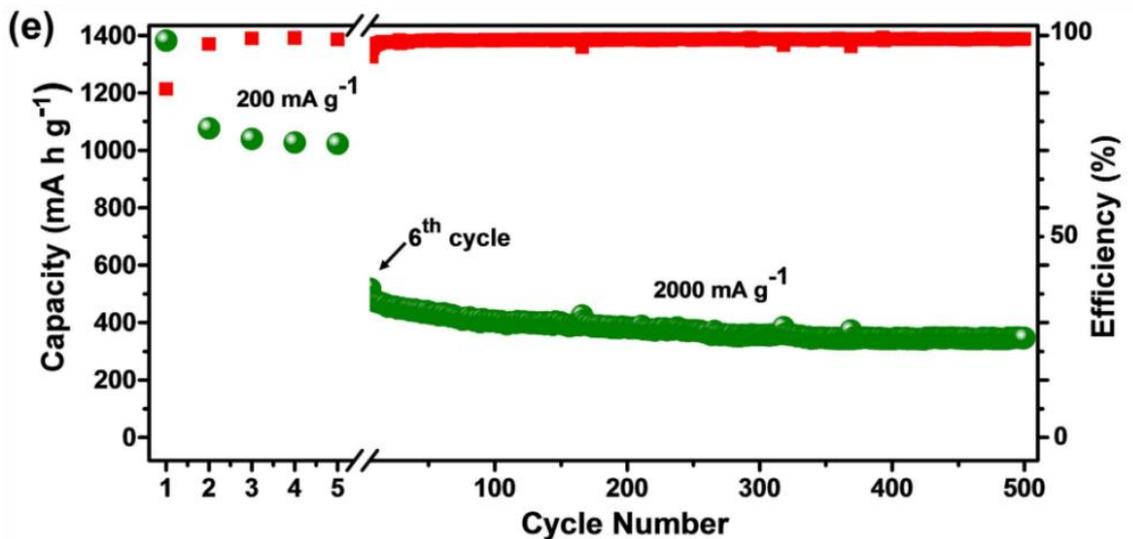


Abbildung 38: Langzeitzyklentest einer Li-S-Batterie mit Poly(S-Bzc) mit 10 Gew.-% Bzc und 2.5 % Graphenoxid bei 2000 mA/g ab dem sechsten Zyklus. [aus Ref. 131, Copyright 2016, Nature Publishing Group]

Schwefelcopolymere stellen damit auf einfache Weise und in großer Menge herstellbare, kostengünstige Materialien dar, und zeigen ein großes Potential für die Entwicklung langlebiger Hochleistungskathodenmaterialien für Li-S-Batterien.

4 Zielsetzung

Im Hinblick auf die Entwicklung neuartiger, kostengünstiger und nachhaltiger Kathodenmaterialien für Li-S-Batterien sollen im Rahmen des Forschungsprojekts neue Polymermaterialien auf der Basis von elementarem Schwefel entwickelt werden. Als mögliche Comonomere für den Einsatz in der inversen Vulkanisation sollen organische Substanzen mit ungesättigten C=C-Doppel- oder C≡C-Dreifachbindungen getestet werden. Vorrangig sollen dabei kostengünstige und leicht verfügbare Substanzen ausgewählt werden, um eine spätere Maßstabsvergrößerung der Synthese zu gewährleisten. Die Syntheseparameter gilt es in vielversprechenden Fällen in Hinsicht auf die Umsetzung der Edukte in der Massepolymerisation zu optimieren.

Ziel der inversen Vulkanisation von Schwefel mit ungesättigten Verbindungen sollen chemisch stabile, prozessierbare Materialien sein, die einen hohen Schwefelgehalt von mindestens 50 Gew.% aufweisen. Die Charakterisierung der schwefelbasierten Polymermaterialien soll die thermische Analyse sowie die Strukturaufklärung umfassen. Im Besonderen soll der Einfluss des Massenanteils und der Struktur des organischen Comonomers auf die Materialeigenschaften untersucht werden.

Mögliche Anwendungsgebiete der resultierenden schwefelbasierten Polymermaterialien sollen erkundet werden, wobei der Schwerpunkt auf der Anwendung als Aktivmaterial in Kathoden für Lithium-Schwefel-Batterien liegt. Daher soll die Kathodenpräparation und der Aufbau von Halbzellen mit den gewonnenen Materialien erfolgen. Schließlich sind die Kenndaten der Lithium-Schwefel-Batterien wie die spezifischen Lade- und Entladekapazitäten sowie die Zyklenstabilität zu ermitteln. Im Speziellen soll die Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit der Zelle von der Art und Menge des organischen Comonomers im Aktivmaterial untersucht werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Vorversuche zur Comonomerauswahl

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die sämtliche organische Substanzen, die in der inversen Vulkanisation im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Außerdem werden diverse Kriterien diskutiert, die bei der Auswahl der organischen Comonomere berücksichtigt werden müssen.

Die Reaktionsbedingungen der inversen Vulkanisation schränken die Auswahl der Comonomere stark ein. Für eine erfolgreiche Reaktionsführung, wie *Chung* et al. sie beschrieben,^[65] müssen Temperaturen über 159°C vorliegen, somit sind Substanzen mit einem sehr hohen Siedepunkt erforderlich. Substanzen die diesem Kriterium nicht entsprachen und einen niedrigeren Siedepunkt aufwiesen konnten gesondert in einem Druckbehälter aus Metall oder in der synthetischen Mikrowelle zur Reaktion gebracht werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Auswahl der Comonomere ist die Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit in flüssigem Schwefel. Hierbei gilt, dass aromatische Reste die Kompatibilität erhöhen, während aliphatische Reste sie verringern.^[66] In der Massepolymerisation ist eine homogene Reaktionsführung für die Darstellung einheitlicher Produkte unablässig und daher wurde die Auswahl hier größtenteils auf Benzolderivate mit guter Löslichkeit beschränkt. Weiterhin wurde die Anzahl und Art der ungesättigten Einheiten variiert.

Die großen Vorteile der inversen Vulkanisation liegen in der Einfachheit, dem Verzicht auf ein Lösungsmittel und vor allem die Verwendung des kostengünstigen und als Abfall in großen Mengen anfallenden, elementaren Schwefels. Auf Grund dessen, wurden zunächst ausschließlich kommerziell erhältliche Substanzen als Comonomere ausgewählt, deren Preis und Verfügbarkeit auch eine Maßstabsvergrößerung (Hochskalierung) der Reaktion zulassen würden.

Die Experimente wurden in erster Linie nach dem optischen Eindruck bewertet. Es wurde beobachtet, ob sich eine homogene Phase während der Reaktion ausbildete, welche Farbe und Aggregatzustand das Produkt aufwies und ob dieses in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF löslich war. Zum einen kann die Farbe des Produkts, wie im Fall von Poly(S-co-DIB),

ein Hinweis auf eine erfolgreiche Umsetzung sein. Die rote Färbung der Poly(S-co-DIB) Materialien sowie der erhitzten Schwefelschmelze wird auf die Existenz von Polyschwefelketten zurückgeführt. Zum anderen wurde ein amorpher Feststoff erwartet, der nach der Gelierung des Reaktionsgemisches entsteht und aufgrund des hohen Verzweigungsgrades nur schwer löslich bis unlöslich ist. Daher wurde auch die Löslichkeit des Produkts in eine erste Bewertung miteinbezogen. Die vielversprechendsten Substanzen wurden anhand dieser Ergebnisse ausgewählt und ausführlichen Analysen unterzogen. Diese werden in den folgenden Kapiteln behandelt.

In den Tabellen 2 und 3 sind alle eingesetzten, organischen Substanzen, Reaktionsbedingungen sowie die Angaben zum optischen Eindruck und ggf. der Löslichkeit zusammengefasst. Alle Umsetzungen erfolgten gemäß der in 7.3.1 beschriebenen allgemeinen Vorschrift wobei das Gewichtsverhältnis von Schwefel zum organischen Comonomer einheitlich 7 : 3 betrug.

Zunächst soll die Stoffklasse der Acetylene beleuchtet werden (Tabelle 2). Die Umsetzung von elementarem Schwefel mit Acetylenen wurde bereits vielfach untersucht, besonders im Hinblick auf die Synthese von Thiophenderivaten.^[132] Jedoch wurden diese Umsetzungen in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt und ein elektrophiler Mechanismus postuliert. Im Gegensatz dazu bilden sich bei der inversen Vulkanisation Polysulfidradikale, die mit der Dreifachbindung in einer Additionsreaktion reagieren können.

Zunächst einmal lässt sich festhalten, dass in allen getesteten Fällen eine Umsetzung beobachtet werden konnte. Die unterschiedliche Reaktivität der Dreifachbindungen aufgrund der verschiedenen Substituenten lässt sich auch an den hier ausgewählten Beispielen gut nachvollziehen. Beispielsweise reagierte die terminale Dreifachbindung in Phenylacetylen in einer heftigen Reaktion mit Gasentwicklung (H_2S), während die Umsetzung mit 1-Phenyl-1-buten ohne Gasentwicklung verlief. Die Anwesenheit der leicht polaren Acetylgruppe hatte bereits die Phasenseparation der beiden Reaktanten zur Folge und es resultierte ein heterogenes Produktgemisch wobei der Schwefel nur zum Teil umgesetzt wurde.

Tabelle 2: Übersicht der ausgewählten Acetylene, der Reaktionsbedingungen und der Charakterisierung der Produkte.

Reaktant	Reaktionsbedingungen	homogen	Farbe, Aggregatzustand	Löslichkeit
Phenylacetylen	130°C, heftige Reaktion nach 1 min	ja	rot bis schwarz, fest	partiell
1-Phenyl-1-butin	185°C, 5 min	ja (?)	schwarz, fest	partiell
Diphenylacetylen	185°C, 15 min	ja	rot, transparent, fest	ja
(<i>p</i>-Acetylphenyl)- acetylene	180°C, 10 min	nein	gelb-braun, fest	partiell
3,9-Dodecadiin	170°C, 1 h	nein	schwarz, fest	nein

Bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit elementarem Schwefel entstand dagegen ein roter, transparenter Feststoff, der bei hohen Schwefelanteilen über 70 Gew.% sehr geringe Löslichkeit aufwies. Die starke Ähnlichkeit des Produkts mit den bereits bekannten Poly(*S-co-DIB*) Materialien legte die weitere Untersuchung des erhaltenen Materials nahe (Abschnitt 0). Das kommerziell erhältliche 3,9-Dodecadiin weist im Gegensatz zu den anderen Acetylenen zwei Dreifachbindungen auf, die den Verzweigungsgrad im erwarteten Schwefelcopolymer erhöhen sollten. Die fehlende Löslichkeit in flüssigem Schwefel führte allerdings zur Phasentrennung, der durch starkes Rühren entgegengewirkt wurde. Die Reaktionsmischung färbte sich infolge der Umsetzung schwarz und ließ somit keine Aussage über eine spätere Homogenisierung zu. Das unlösliche, schwarze Produkt war allerdings spröde und wies keine plastischen Eigenschaften auf.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Comonomere mit Dreifachbindungen ebenfalls nach der Methodik der inversen Vulkanisation mit elementarem Schwefel umgesetzt werden können. Ihre Reaktivität gegenüber den Polysulfidradikalen ist allerdings höher im Vergleich zu den Ethylenderivaten. Sie kann durch die Wahl der Substituenten jedoch angepasst werden. Die Löslichkeit der Acetylene oder deren Reaktionsprodukte mit Schwefel in der Schwefelschmelze war nur bei Substanzen mit Phenylresten gegeben. Der Einsatz von

Acetylenen die sich nicht in flüssigem Schwefel lösten, führten zu heterogenen Produktgemischen und der unvollständigen Umsetzung des Schwefels.

Die getesteten Ethylenderivate wiesen alle lediglich eine Doppelbindung auf, weshalb kein hoher Verzweigungsgrad wie im Fall von Poly(S-co-DIB) erwartet werden konnte. Trotzdem konnten so wertvolle Erkenntnisse zu dem Reaktionsverhalten von unterschiedlichen Ethylenderivaten in flüssigem Schwefel gewonnen werden (Tabelle 3). Es zeigte sich zum Beispiel, dass die Löslichkeit der organischen Substanz in flüssigem Schwefel kein Garant für eine erfolgreiche Umsetzung darstellten. Offensichtlich sind mesomerie-stabilisierte Doppelbindung wie in *trans*-Stilben, Anthracen oder der Zimtsäure nicht reaktiv genug um von den Polysulfidradikalen angegriffen zu werden. Terminale Doppelbindungen (1-Decene, Limonen, Eugenol) oder Doppelbindungen in gespannten Ringen (Norboren, Inden) sind dagegen sehr empfänglich für die Umsetzung.

Tabelle 3: Übersicht der ausgewählten Ethylenderivate, der Reaktionsbedingungen und der Charakterisierung der Produkte.

Reaktant	Reaktionsbedingungen	homogen	Farbe, Aggregatzustand	Löslichkeit
Norboren	180°C, 8 min, Mikrowelle	ja	gelb, hochviskos	partiell
<i>trans</i>-Stilben	185°C, 25 min	ja	gelb und farblos, fest	-
Anthracen	185°C, 30 min	ja	gelb, fest	-
Inden	180°C, 30 min	ja	schwarz, flüssig, fest	partiell
1-Decene	185°C, 30 min	nein	orange-gelb, viskos, fest	partiell
Limonen	170°C, 30 min, (Druckbehälter)	ja	orange-gelb, viskos, fest	partiell
Eugenol	170°C, 30 min	ja	orange, fest	partiell
Zimtsäure	180°C, 20 min	nein	gelb und farblos, fest	-
Dibenzalaceton	180°C, 10 min	ja	rot, fest	partiell

Die Produkte waren in der Regel gut in organischen Lösungsmitteln löslich und NMR Experimente bestätigten die vollständige Umsetzung der Doppelbindungen. Jedoch konnten

offensichtlich die Polysulfidketten nicht ausreichend stabilisiert werden und so kristallisierte elementarer Schwefel aus dem abgekühlten Produktgemisch wieder aus. In Tabelle 3 wurde daher die Löslichkeit des Produktgemisches als „partiell“ angegeben. In Abbildung 39 wurden die möglichen Reaktionsverläufe und die daraus resultierenden Produkte zusammengefasst. Ein heterogener Reaktionsverlauf führte stets zu einem heterogenen Produktgemisch, welches als ein Kompositmaterial aus vulkanisiertem Edukt und elementarem Schwefel beschrieben werden kann. Die Bildung einer homogenen Phase ließ zwar noch keine Aussage über die chemische Stabilität des Produkts zu, war aber zwingende Voraussetzung für die Bildung eines homogenen schwefelbasierten Polymermaterials.

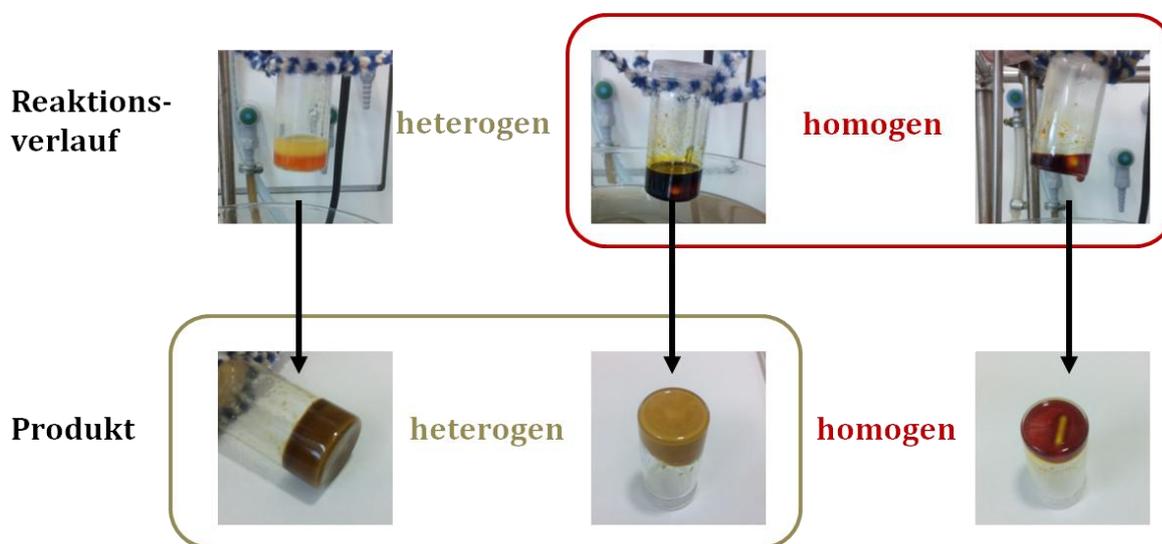


Abbildung 39: Digitalfotografien der verschiedenen Reaktionsverläufe und der resultierenden Produkte.

In der Summe lässt sich festhalten, dass zum einen die Löslichkeit des organischen Comonomers oder zumindest der Zwischenprodukte mit elementarem Schwefel gegeben sein muss um einen homogenen Reaktionsverlauf und damit die Bildung eines homogenen Reaktionsprodukts zu gewährleisten. Einzig Phenylreste konnten hier als Strukturelement identifiziert werden, die zu einer besseren Kompatibilität von organischem Edukt und flüssigem Schwefel beitragen. Zum anderen zeigte sich in Übereinstimmung mit der Literatur, dass nur Substanzen mit einer oder mehr Alkylgruppen bzw. mit zwei oder mehr Alkenyleinheiten die dauerhafte Stabilisierung des polymeren Schwefels in einem Schwefelcopolymer ermöglichen.

5.2 Weitere Anwendungsmöglichkeiten für Schwefelcopolymere

5.2.1 Antimikrobielle Beschichtungen

Wie bereits in 3.6.5 dargelegt, lag es nahe die antimikrobiellen Eigenschaften der Schwefelcopolymere zu untersuchen, da elementarer Schwefel bekanntermaßen diese Eigenschaften aufweist. Schwefelcopolymere stellen gewissermaßen eine verarbeitbare Form des Schwefels dar und könnten daher bspw. als antimikrobielle Beschichtungen Anwendung finden.

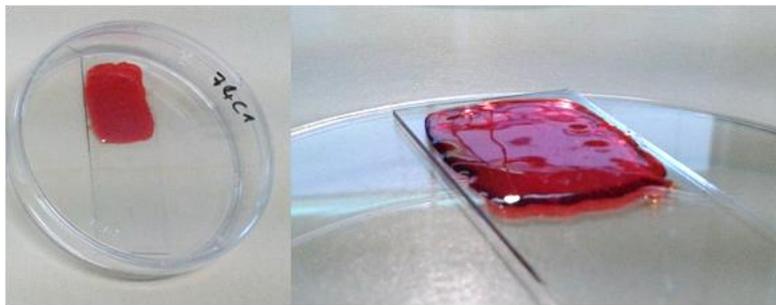


Abbildung 40: Digitalfotografien der mit S-DIB-30 beschichteten Glasträger.

Als Schwefelcopolymer wurde Poly(S-co-DIB) ausgewählt, da es literaturbekannt war und die Synthese schnell adaptiert werden konnte. Für die Testung der Adhäsion von *S.epidermidis* auf der Oberfläche wurde Poly(S-co-DIB) mit 30 Gew.-% DIB (S-DIB-30) auf Glasträger aufgeschmolzen. Das Aufschmelzen von S-DIB-30 erfolgte auf einer 200°C heißen Heizplatte, dabei konnten glatte und relativ große Oberflächen erzielt werden, die allerdings Unebenheiten aufwiesen (Abbildung 40). Als Referenzmaterialien dienten dabei unbeschichtete Glasträger, silikonbeschichtete Glasträger und mit Agar (1.5 % in Phosphatpuffer) beschichtete Glasträger.

Die Materialien wurden jeweils mit einer definierten Menge der Bakterienlösung unterschiedlicher Konzentrationen benetzt (siehe 0). Nach einer Einwirkzeit von 15 min wurden die Oberflächen mit isotonischer Kochsalzlösung abgewaschen. Anschließend wurde mit den Proben ein Abdruck auf eine Agarplatte gemacht um einen Eindruck über die verbliebene Menge der Bakterien auf der Oberfläche zu erhalten. Die aufgefangenen Spüllösungen wurden schrittweise verdünnt und schließlich auf Agarplatten ausgestrichen (Abbildung 41).

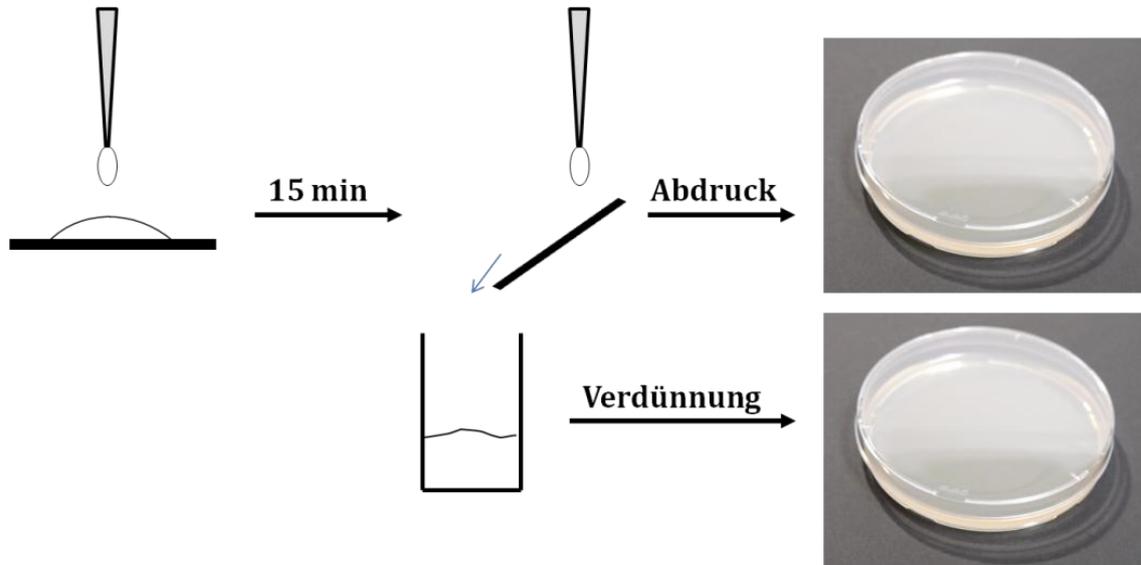


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Untersuchung der antimikrobiellen Eigenschaften.

Die inkubierten Agarplatten der Abdruckversuche sind in Abbildung 42 dargestellt. Basierend auf dem optischen Eindruck konnte rein qualitativ die Beobachtung gemacht werden, dass weniger Bakterien von der Oberfläche von S-DIB-30 sowie den mit Agar und Silikon beschichteten Glasträgern im Vergleich zum unbeschichteten Glasträger abgeklatscht werden konnten.

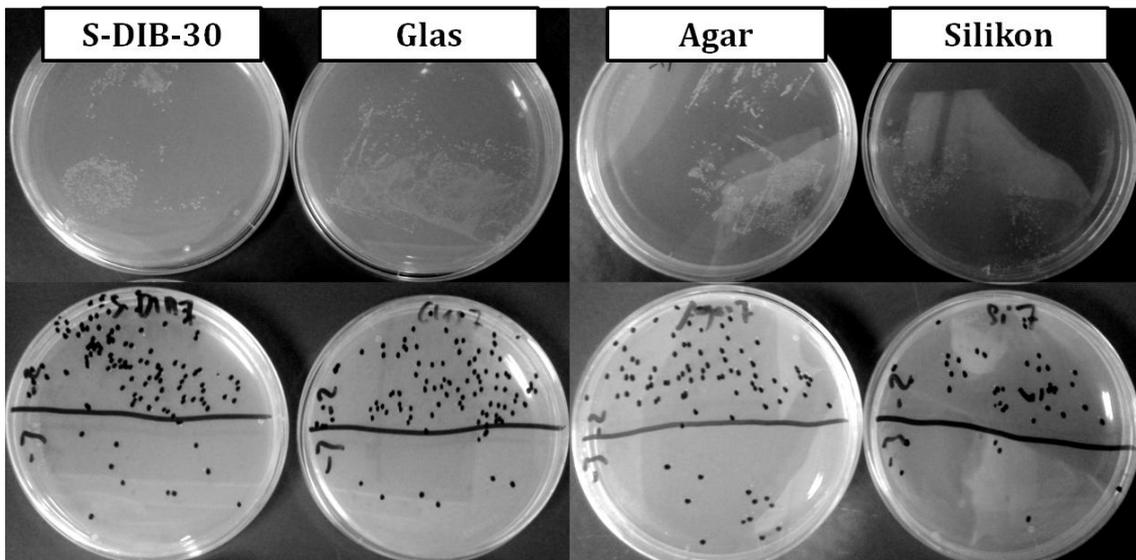


Abbildung 42: Inkubierte Agar-Platten der Abdruckversuche (oben) und ausgezählte Kolonien von zwei verschiedenen Verdünnungsstufen der Spüllösungen nach Behandlung des jeweiligen Materials mit einer Bakterien-Lösung der Konzentration 10^6 KBE/mL.

Im Fall der mit Agar beschichteten Objektträger kann die gute Adhäsion der Bakterien an der Oberfläche der Grund sein, während im Fall der Silikon- und der Poly(S-co-DIB)-beschichteten Objektträger, die eine hydrophobe Oberfläche besitzen, die geringe Haftung der Bakterien für wenige verbleibende KBEs sorgt.

Eine Quantifizierung der niedrigen Adhäsionseigenschaften sollte durch die Evaluation der KBE in den Spüllösungen erfolgen. Jedoch konnte nach Auszählen der KBE kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Proben festgestellt werden (Abbildung 42, Tabelle A 1, Tabelle A 2 und Tabelle A 3). Damit musste resümiert werden, dass die angewandte Methode nicht sensibel genug für die zu untersuchenden Adhäsionsunterschiede war. Weitergehende Untersuchungen wurden von *Zhuoling Deng* an der Universität Freiburg unter Leitung von *Dr. Karen Lienkamp* durchgeführt. Sie konnten die Filmbildung der Schwefelcopolymeren optimieren, welche allerdings aufgrund der breiten Produktverteilung im Copolymer erschwert wurde. Erste Messungen bestätigten allerdings eine antimikrobielle Wirkung, speziell gegenüber *E.Coli*.^[133]

5.2.2 Verbesserte thermomechanische Eigenschaften durch Silika-Nanopartikel

Die thermomechanischen Eigenschaften der hyperverzweigten Schwefelcopolymeren mit Glasübergangstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur schränkt jedoch die Anwendbarkeit als freistehendes Material oder Beschichtung stark ein. Daher wurde vorgeschlagen einen Füllstoff in die Schwefelcopolymeren einzubringen, der zum einen die mechanische Stabilität und zum anderen die thermischen Eigenschaften durch kovalente Verknüpfung mit dem Copolymer verbessern sollte. Silika-Nanopartikel sind einfach und in großem Maßstab darstellbar und können an ihrer Oberfläche leicht chemisch modifiziert werden. Die kovalente Verknüpfung des Schwefelcopolymeren sollte durch Vinylgruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel gewährleistet werden. Je nach Größe und Menge der Vinyl-Silika-Nanopartikel (VSNP) sollten die thermomechanischen Eigenschaften von Schwefelcopolymeren einstellbar sein. So sollte untersucht werden, ob sich die Zugfestigkeit, die Härte und Glasübergangstemperaturen der Schwefelcopolymeren einstellen lassen.

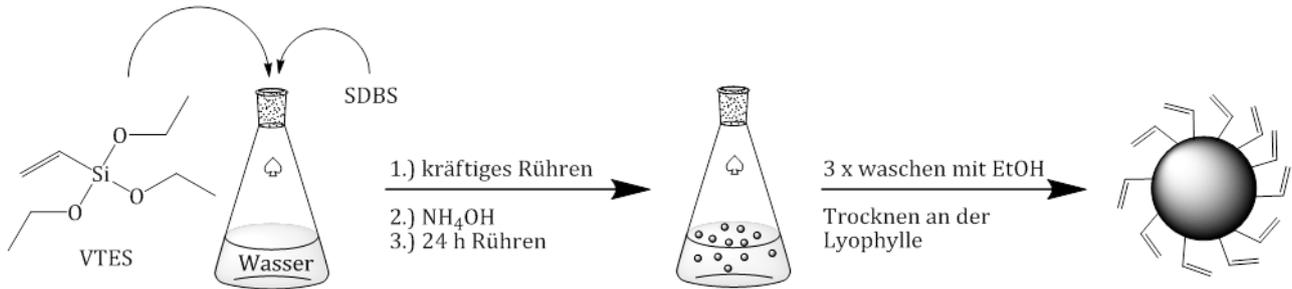


Abbildung 43: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung und Aufarbeitung von Vinyl-modifizierten Silika-Nanopartikeln aus Triethoxy(vinyl)silan (TEVS).

Das literaturbekannte Sol-Gel-Verfahren zur Darstellung monodisperser VSNP erfolgte gemäß dem Schema in Abbildung 43 wobei Triethoxy(vinyl)silan (TEVS) als Ausgangsstoff diente.^[134] Auf diese Weise konnten monodisperse VSNP mit einer Partikelgröße von 200 nm (DLS) gewonnen werden. Die erfolgreiche Oberflächenfunktionalisierung wurde anhand von FT-IR Messungen bestätigt (Abbildung 44). Die Banden bei 3062, 3025 und 2959 cm⁻¹ wurden den C-H-Streckschwingungen des Vinylrests zugeordnet und die C=C Streckschwingung wurde bei 1602 cm⁻¹ beobachtet.

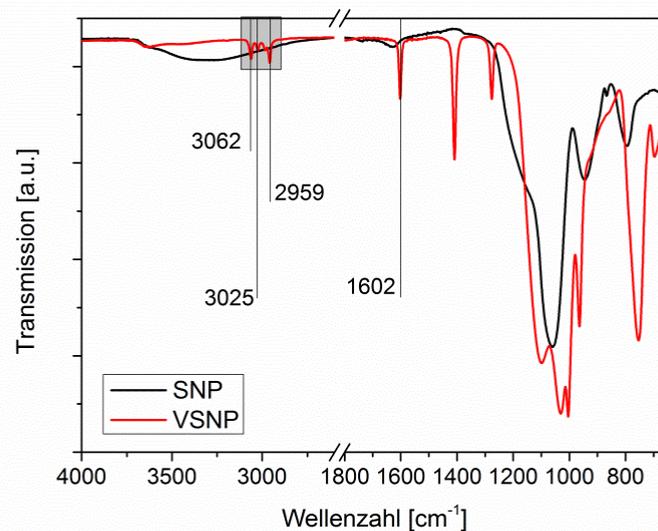


Abbildung 44: FT-IR-Spektren der monodispersen Silika-Nanopartikel (SNP) mit 300 nm Durchmesser und der monodispersen vinyl-funktionalisierten Silika-Nanopartikel (VSNP) mit 200 nm Durchmesser.

Nach erfolgter Isolierung der VSNP sollten diese im inversen Vulkanisationsschritt zusammen mit dem organischen Comonomer umgesetzt und auf diese Weise in das Schwefelcopolymer eingebracht werden. Als Schwefelcopolymer wurde Poly(S-co-DIB) ausgewählt, da es bereits

eingehend charakterisiert war und die Synthese im Multigrammmaßstab durchgeführt werden konnte.^[67,68] Zunächst wurden die VSNP im organischen Comonomer, DIB, dispergiert um eine homogene Verteilung des Additivs im Schwefelcopolymer zu gewährleisten. Anschließend wurde die Dispersion in die Schwefelschmelze überführt. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Minuten unter Rühren bei 185°C erhitzt wobei sich ein Prepolymer formte, welches sofort in eine vorgeheizte PDMS-Form gegossen wurde. In einem Ofen erfolgte die vollständige Umsetzung bei 185°C in 27 min. Nach dem Abkühlen konnten die transparenten, rot-gefärbten, elastischen Materialien in 4 mm dicken Streifen aus den Formen entfernt werden (Abbildung 45a). Das Verhältnis von Schwefel zu DIB betrug einheitlich 8 : 2 Gewichtsanteile, während der Anteil der VSNP zwischen 0.1, 0.25 und 0.5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Ansatzes variiert wurde. Die gewonnenen Materialproben mit 0.1 Gew.-% VSNP hatten ein homogenes Erscheinungsbild, unterschieden sich allerdings beim ersten optischen und haptischen Eindruck nicht wesentlich von den Proben ohne VSNP. Der Vergleich der thermischen Eigenschaften offenbarte ebenfalls keine signifikanten Unterschiede bei der Glasübergangstemperatur (Abbildung 45b). Lediglich eine leichte Zunahme der Glasübergangstemperatur mit der Zugabe von Silika-Nanopartikel wurde beobachtet, wobei die Menge und die Oberflächenfunktionalität keinen Unterschied machte.

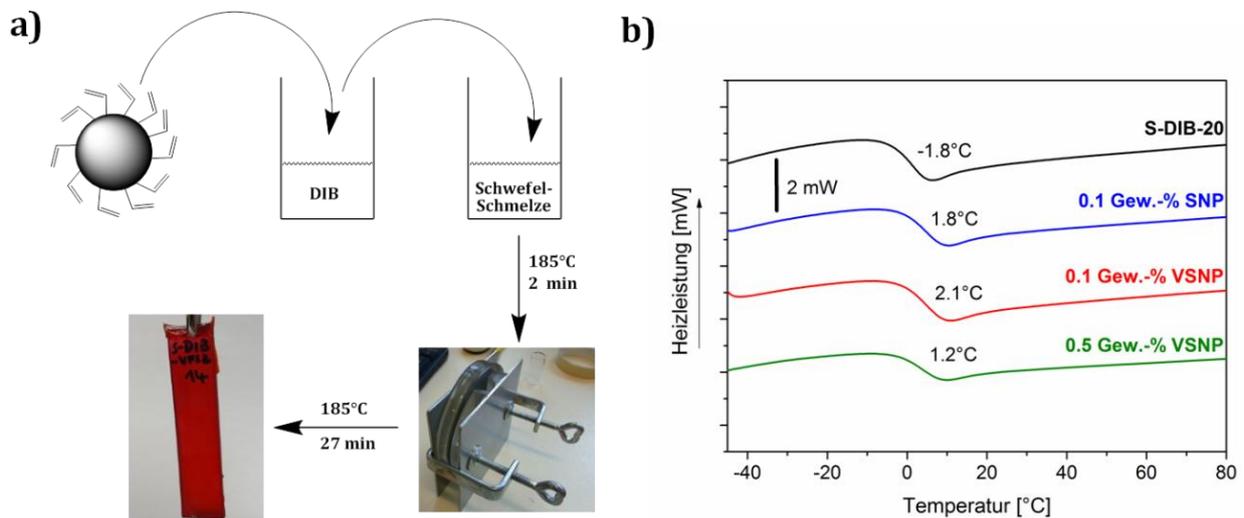


Abbildung 45: a) Schematische Darstellung der Herstellung von Poly(S-co-DIB) Materialien mit VSNP. Die Digitalfotografien zeigen die zwischen zwei Metallplatten eingespannte Form aus PDMS und eine Probe des Poly(S-co-DIB) Materials mit 20 Gew.-% DIB (S-DIB-20) mit 0.1 Gew.-% VSNP-Anteil. b) DSC-Thermogramme der S-DIB-20-Proben mit verschiedenen Zusätzen an Silika-Nanopartikel.

Bei Erhöhung des VSNP-Anteils auf 0.25 Gew.-% wurden Agglomerate mit dem bloßen Auge im resultierenden Material beobachtet, was auf die Separation der VSNP während der Inversen Vulkanisation hindeutete. Da möglicherweise die unterschiedliche Reaktivität der Vinylgruppen des DIB und der VSNP verantwortlich für die Agglomeration war, wurde versucht die VSNP zuerst in flüssigem Schwefel zu dispergieren, umzusetzen und anschließend das DIB zuzuführen. Die alternative Syntheseroute scheiterte jedoch an der Dispergierbarkeit der VSNP in der Schwefelschmelze. Beim gemeinsamen Erhitzen von 0.5 Gew.-% VSNP und der entsprechenden Schwefelmenge schwammen die Nanopartikel als weißer Film der an der Oberfläche und konnten auch durch verstärktes Rühren nicht im flüssigen Schwefel dispergiert werden. Eine verbesserte Löslichkeit aufgrund der Addition von Polysulfidketten an die Vinyleinheiten konnte auch nach längerem Erhitzen nicht beobachtet werden.

Obwohl Poly(S-co-DIB) Materialien bereits erfolgreich als Matrix für anorganische Nanopartikel wie PbS, Fe₃O₄ oder Au eingesetzt wurden,^[135] gelang es nicht VSNP in das Schwefelcopolymer einzubringen. Möglicherweise könnte eine Oberflächenmodifikation von Silikananopartikeln mit Vinylbenzolresten die Dispergierbarkeit der Silika-Nanopartikel verbessern und eine kovalente Verknüpfung zum Schwefelcopolymer ermöglichen.

5.3 Inverse Vulkanisation mit Diphenylacetylen

Nakayama et al. beschrieb bereits die Umsetzung von Diphenylacetylen mit Schwefel unter Bildung von Tetraphenylthiophen in benzolischer Lösung.^[132] In der Arbeit wurde ein elektrophiler Angriff des Alkyls am Schwefel vorgeschlagen, der zur Bildung eines 1,2-Dithions führte. Letzteres reagierte in einer Diels-Alder-Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Diphenylacetylen zum Zwischenprodukt Tetraphenyl-1,4-dithiin (TPD), welches sich durch thermische Schwefelextrusion zu Tetraphenylthiophen (TPT) umwandelte. Im Folgenden sollen die Reaktionsprodukte aus der freien radikalischen und lösungsmittelfreien Umsetzung von Diphenylacetylen (DPA) und Schwefel untersucht werden. DPA stellt mit seinem hohen Siedepunkt ein ideales Reagenz für die Synthese bei Temperaturen um 180°C dar und erwies sich, wie in den Vorversuchen deutlich wurde, als bestens löslich in flüssigem Schwefel. Eine Umsetzung der C≡C Dreifachbindung mit den Polysulfidradikalen wurde erwartet, unklar war jedoch ob, die Addition auf der Stufe des Stilbenderivats stehen bleibt oder bis zum gesättigten Diphenylethanderivat verläuft (Abbildung 46).

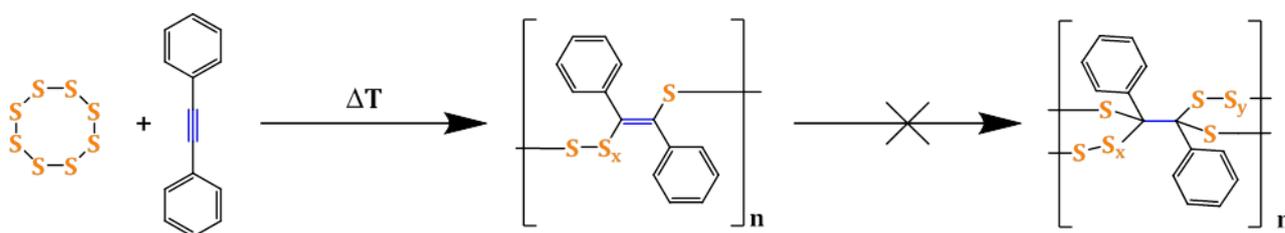


Abbildung 46: Schematische Darstellung der möglichen polymeren Strukturen von Poly(S-co-DPA).

Die Inverse Vulkanisation von Schwefel mit DPA wurde im 1 g Maßstab bei 185°C für 15 min mit verschiedenen Massenverhältnissen (10 Gew.% bis 50 Gew.% DPA) durchgeführt. Es resultierten stark rot-gefärbte, teilweise transparente, glasartige Materialien (Abbildung 47).



Abbildung 47: Digitalfotografie der S-DPA-Materialien. DPA Gewichtsanteile sind in % angegeben.

Die Reaktionsbedingungen erwiesen sich als stark abhängig von der Größe des Ansatzes. So wurden ähnliche Materialien wie in Abbildung 47 bei einem 2 g Ansatz bei 175°C mit Reaktionszeiten von 20 min erhalten. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 185°C und gleicher Ansatzgröße wurden dunkelbraun gefärbte, intransparente Produkte erhalten, die einen strengen Geruch aufwiesen, welcher auf die Zersetzungsreaktionen hindeutete. Ebenfalls führte eine Verdopplung der Ansatzgröße bei gleichbleibender Reaktionstemperatur zu Zersetzungsprozessen, welche die Folgen des Gel- oder Trommsdorf-Effekts sind, der die Erhöhung der Reaktionsrate mit der Umsetzung bei radikalischen Polymerisationen beschreibt.^[136] Aufgrund der zunehmenden Viskosität der Reaktionsmischung und der niedrigen Wärmeleitfähigkeit von Schwefel kann die entstehende Reaktionswärme nicht abgeleitet werden und es kommt zu lokaler Überhitzung, welche die thermische Zersetzung zur Folge hat. Die erhaltenen Materialien zersetzen sich bereits ab ca. 200°C, wie die nachfolgende thermische Analyse zeigte. Damit ist der Temperaturbereich für die erfolgreiche inverse Vulkanisation nach oben hin limitiert. Bei entsprechend großen Ansätzen war es aufgrund des Trommsdorf-Effekts möglich erfolgreiche Umsetzungen bei angelegten Temperaturen unterhalb 159°C durchführen zu können. Dabei gilt, je größer der Ansatz desto niedriger das untere Limit für eine erfolgreiche Umsetzung und je niedriger die Reaktionstemperatur desto länger die Reaktionsdauer. Im Falle der S-DPA-Materialien konnte eine Umsetzung im 2 g Maßstab noch bei 150°C durchgeführt werden, während bei einer Temperatur von 130°C nach 60 min keine Umsetzung beobachtet wurde.

5.3.1 Thermische Eigenschaften

Die thermische Stabilität der S-DPA Proben mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an DPA wurde mittels TGA untersucht. Dabei zeigten sich nur sehr geringe Abweichungen der Kurven untereinander (Abbildung 48a). Im Allgemeinen begannen die Materialien oberhalb von 200°C zu degradieren und damit bei deutlich niedrigeren Temperaturen als elementarer Schwefel. Die 5 % Gewichtsverlustmarke ($T_{5\%}$) wurde zwischen 230°C und 240°C erreicht, während elementarer Schwefel eine $T_{5\%}$ von 260°C aufwies (vgl. Tabelle 4). Mit steigendem Massenanteil an DPA konnte ein leichter Anstieg der Endtemperatur des thermischen Abbaus von 315°C bei S-DPA-10 auf 350°C bei S-DPA-50 dokumentiert werden. Bei Betrachtung der ersten Ableitung der Gewichtsverlustkurven (Abbildung 48b) wurde deutlich, dass es sich um zwei Abbauprozesse handelt. Mit zunehmendem organischen Anteil nimmt auch der Anteil des zweiten Prozesses an dem gesamten Abbauschritt zu und die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes (T_{max2}) wird zu höheren Werten verschoben. Insgesamt ist die thermische Stabilität der S-DPA-Materialien vergleichbar mit typischen Werten wie im Fall von Poly(S-co-DIB), jedoch wurde dort eine thermisch stabile Fraktion beobachtet, die mit steigendem Anteil an organischem Comonomer zunahm.^[65]

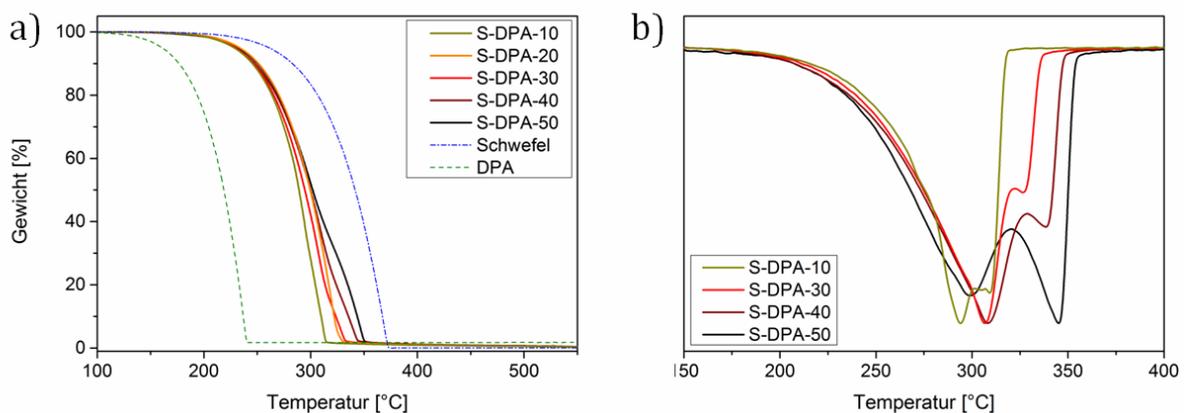


Abbildung 48: Thermogravimetrische Analyse von S-DPA-X mit X = DPA-Anteil in Gew.-% (a) und die entsprechenden ersten Ableitungen (b).

Tabelle 4: Übersicht der charakteristischen Zersetzungstemperaturen von S-DPA mit verschiedenen Anteilen an DPA. $T_{x\%}$ entspricht der Temperatur bei x % Gewichtsverlust und T_{\max} bezeichnet die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes.

Probe	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{\max1}$ [°C]	$T_{\max2}$ [°C]
elem. Schwefel	260	283	370	-
S-DPA-10	235	248	295	309
S-DPA-20	233	254	320	-
S-DPA-30	229	246	308	327
S-DPA-40	229	247	308	341
S-DPA-50	241	255	300	346

Die thermischen Eigenschaften der S-DPA-Materialien wurden weiterhin mittels DSC untersucht (Abbildung 49a). Die Heizkurven des zweiten Zyklus' wiesen Glasumwandlungstemperaturen (T_G) auf, die mit steigendem organischen Anteil zu höheren Temperaturen verschoben wurden. Die Kristallisations- und Schmelzprozesse im Fall von S-DPA-10, bei jeweils 50°C und 111°C, wurden den Phasenumwandlungen des elementaren Schwefels zugeordnet^[9] und zeigten damit die unvollständige Umsetzung des anorganischen Edukts an.

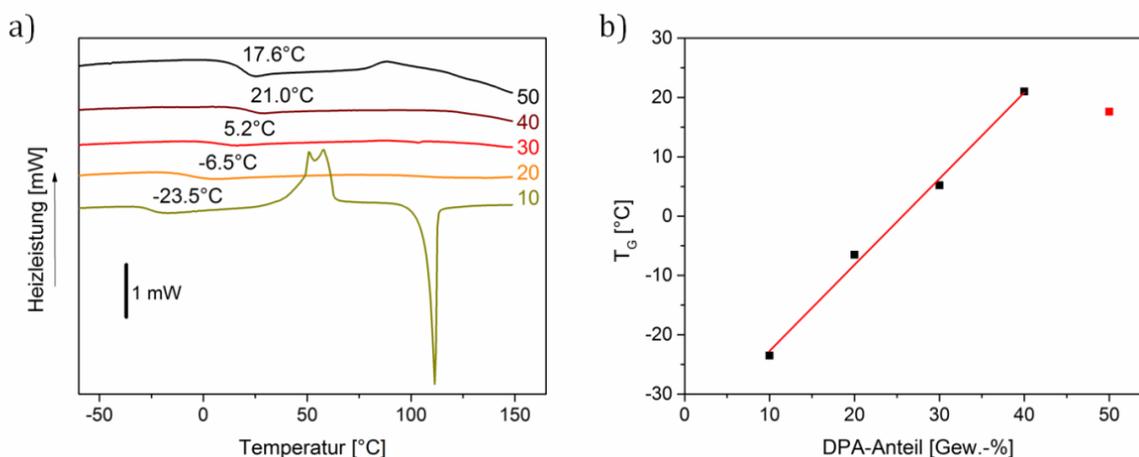


Abbildung 49: a) DSC-Thermogramme von S-DPA-X mit X Gew.-% DPA, X ist rechts an der jeweiligen Kurve angegeben. Die Temperaturangaben bezeichnen die jeweilige Glasübergangstemperatur (T_G). Heizrate: 10 K/min, zweiter Heizschritt. b) Linearer Fit der T_G wobei jener von S-DPA-50 ausgenommen wurde, $R^2 = 0.993$.

Ähnlich dem Poly(S-co-DIB) wurde eine lineare Abhängigkeit der T_G zum organischen Anteil im Material beobachtet, wobei S-DPA-50 vom Trend abweicht (Abbildung 49b). Insgesamt lagen die für S-DPA-Materialien ermittelten Werte der T_G etwas niedriger als bei Poly(S-co-DIB). Da die Glasumwandlungstemperatur das Einsetzen der Beweglichkeit der Makromoleküle beschreibt, kann daraus eine weniger stark ausgeprägte Verzweigung der S-DPA-Materialien im Vergleich zu Poly(S-co-DIB)-Materialien ($T_G = -14$ bis 28°C) abgeleitet werden. Trotzdem ließen sich auch bei S-DPA-Materialien die thermischen Eigenschaften recht einfach durch Variation des organischen Comonomeranteils einstellen.

5.3.2 Strukturaufklärung

Da das S-DPA-Material mit 50 Gew.% DPA-Anteil (S-DPA-50) vollständig in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform und THF löslich waren, wurde die Strukturaufklärung mittels NMR, GPC, MALDI-ToF-MS, etc. mit dieser Probe durchgeführt. Im direkten Vergleich der Protonenspektren des organischen Edukts und des Produkts wurde eine deutliche Hochfeldverschiebung sowie eine Aufspaltung der aromatischen Protonensignale beobachtet (Abbildung 50a). Die Beobachtungen sprechen für eine erfolgreiche Umsetzung des organischen Comonomers an.

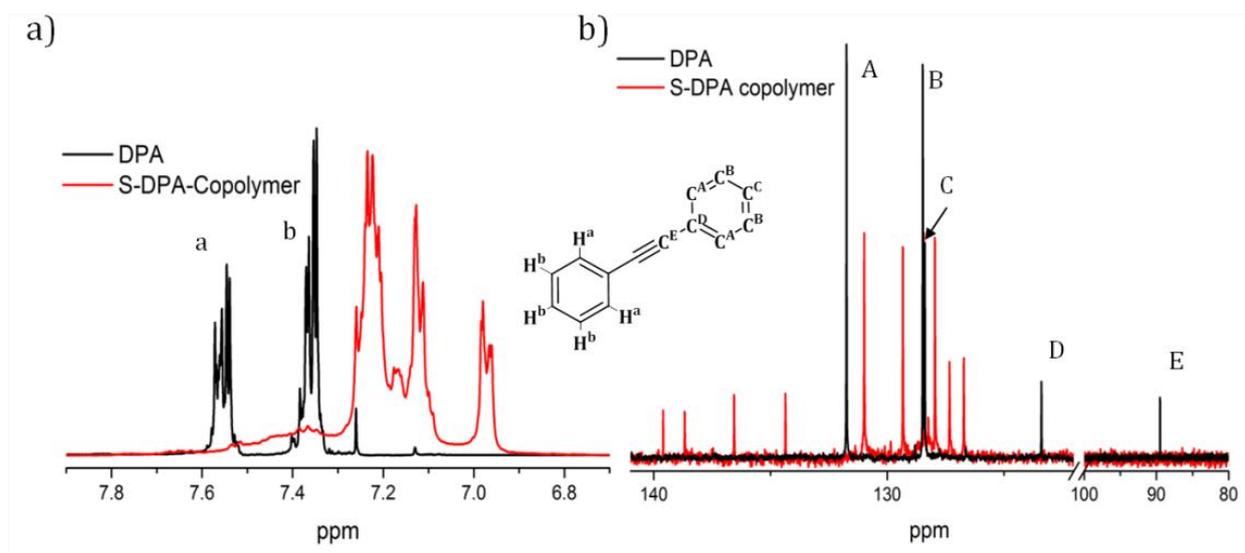


Abbildung 50: a) $^1\text{H-NMR}$ Spektren von DPA (schwarz) und S-DPA-50; $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren von DPA (schwarz) und S-DPA-50.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 50b) offenbarte, dass keine gesättigten, aliphatischen Kohlenstoffe im Produkt vorhanden waren. Damit wurde klar, dass die Addition der Polysulfide ausschließlich an der Dreifachbindung erfolgt. Die dabei entstehende Doppelbindung ist aufgrund ihrer Konjugation mit den Phenylresten inaktiv und geht keine weitere Addition ein. Des Weiteren fällt auf, dass im ^{13}C -NMR Spektrum eine Vielzahl von neuen ^{13}C -Signalen auftauchen, die mit keiner der in Abbildung 46 dargestellten Strukturen zu vereinbaren sind. Anstatt der fünf zu erwartenden ^{13}C -Signale, werden zehn ^{13}C -Signale detektiert, die auf den Verlust der Rotationsachse im Produkt hinwiesen. Allerdings besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit den ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von Tetraphenylthiophen.^[137]

Die unlöslichen S-DPA-Proben konnten mit Feststoff-NMR-Experimenten untersucht werden. Jedoch zeigten sich keine Unterschiede in den ^{13}C -CP/MAS Spektren in Abhängigkeit zum DPA-Massenanteil in der jeweiligen Probe (Abbildung B 1). Entweder waren die Effekte der unterschiedlichen Polysulfidkettenlängen auf die chemische Verschiebung der Kohlenstoffsignale sehr gering, oder die chemische Umgebung der Kohlenstoffe ist in allen Proben gleich.

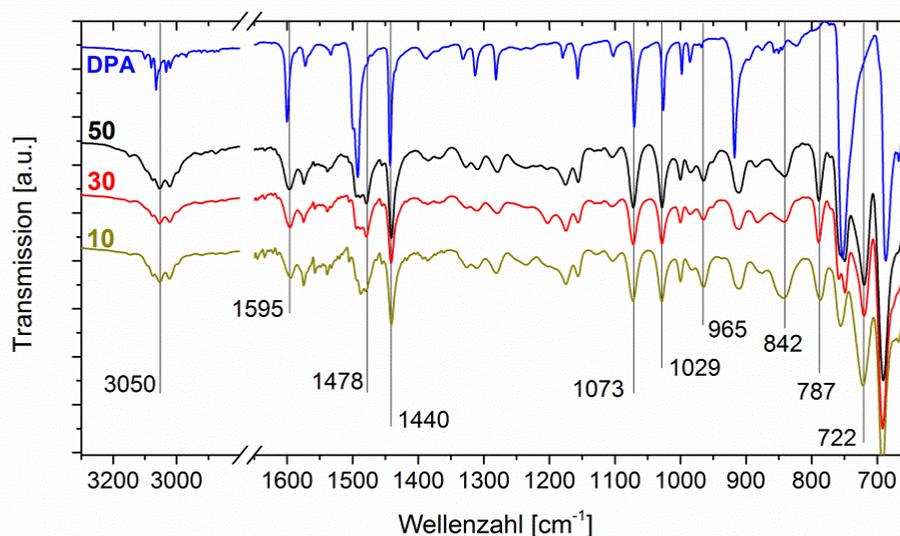


Abbildung 51: FT-IR-Spektren der S-DPA-Materialien (S-DPA-X, X = Gew.-% DPA) X ist links an der jeweiligen Kurve angegeben.

Die FT-IR Spektren der S-DPA-Materialien mit verschiedenen Massenanteilen an Schwefel und DPA zeigten ebenfalls kaum Unterschiede in Abhängigkeit zum eingesetzten DPA-Anteil

(Abbildung 51). Im Vergleich mit dem IR-Spektrum des Edukts (DPA) wird deutlich, dass sich die Signale im Bereich der aromatischen C-H Streckschwingungen um 3050 cm^{-1} verändert haben und damit auf die Umsetzung des DPA hindeuten. Das Signal der Streckschwingung in konjugierten C=C-Bindungen bei 1595 cm^{-1} ist sowohl im Edukt, als auch im Produkt vorhanden. Ein neues Signal taucht bei 1478 cm^{-1} in S-DPA-Materialien auf welches der Atemschiwingung von Thiophenringen zugeordnet wurde. In der Literatur wurden IR-Absorptionsbanden für Tetraphenylthiophen bei $3058, 3022, 1596, 1495, 1480, 1444, 1073, 1029, 793, 750, 695\text{ cm}^{-1}$ angegeben und zeigen damit gute Übereinstimmung mit den vorliegenden Spektren.^[137] Weitere charakteristische Signale für S-DPA-Materialien tauchen bei $965, 842$ und 722 cm^{-1} auf und zeigen damit die Bildung weiterer Reaktionsprodukte außer TPT in S-DPA-Materialien an. Damit bestätigen die IR-Spektren die vollständige Umsetzung des DPA unter Bildung von TPT und weiteren Reaktionsprodukten.

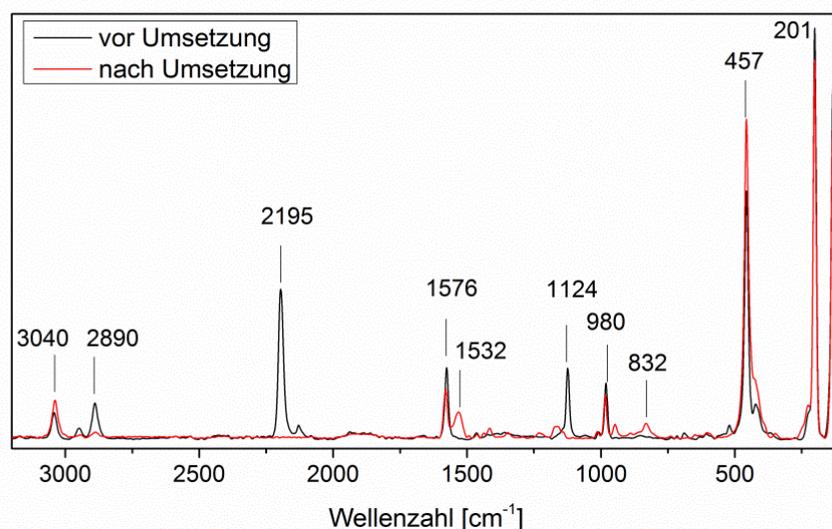


Abbildung 52: RAMAN-Spektren von S-DPA-20 zu Beginn und nach erfolgter inverser Vulkanisation. Zu Beginn der Reaktion lag eine Schwefelschmelze mit gelöstem DPA vor.

Die RAMAN-Spektren der Reaktionsmischung vor und nach der inversen Vulkanisation zeigten, dass die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen, deren Schwingungen bei 2195 und 1124 cm^{-1} beobachtet werden konnten, vollständig umgesetzt wurden und im Produktspektrum nicht mehr nachzuweisen waren (Abbildung 52). Das Verschwinden des Signals für aromatische C-H-Schwingungen bei 2890 cm^{-1} kann ebenfalls als Indiz für die Umsetzung angesehen werden. Neue Banden im Produktspektrum bei 1532 und 832 cm^{-1} wurden den

Atemschwingungen des Thiophenrings zugeordnet. Die für Schwefel charakteristischen Banden bei 457 , 201 und 133 cm^{-1} wiesen keine signifikanten Unterschiede vor und nach der Umsetzung auf. Allerdings traten die für kristallinen Schwefel charakteristischen Schwingungen bei 433 , 246 und 184 cm^{-1} nicht auf (vgl. Abbildung 66), was die Stabilisierung des polymeren Schwefels in S-DPA-Materialien suggeriert.

Die Massenspektrometrische Analyse mittels MALDI-ToF bestätigte ebenfalls, dass TPT ($m/z = 388.041$, berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}$ (M^+): 388.129) neben Tetraphenyl-1,4-dithiin (TPD, $m/z = 419.037$ [M-H^+], berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{S}_2$: $419,093$) gebildet wurden (Abbildung B 2).

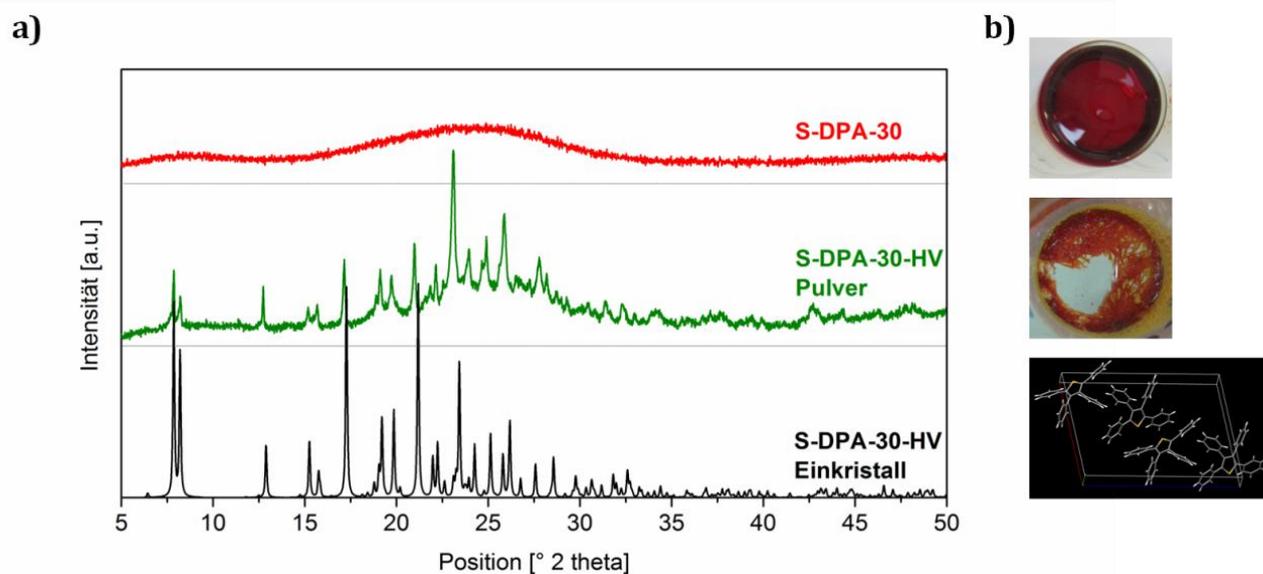


Abbildung 53: a) Röntgen-Diffraktogramme von S-DPA-30 im Pulver (oben), S-DPA-30 nach Erhitzen im Vakuum (S-DPA30-HV) im Pulver (Mitte) und einer Kristallnadel aus S-DPA-30-HV (unten). b) Aufnahmen von S-DPA-30 (oben) und S-DPA-30-HV (Mitte) sowie Graphik der aus dem Diffraktogramm berechneten Elementarzelle von TPT (unten).

Mit der Absicht TPT zu isolieren wurde versucht den vermeintlich ungebundenen Schwefel durch Sublimation im Vakuum bei 140°C aus S-DPA-Materialien zu entfernen. Der Rückstand enthielt nadelförmige Kristalle, die durch Röntgendiffraktometrie eindeutig als TPT identifiziert wurden (Abbildung 53). Allerdings blieb auch ein amorpher Anteil zurück, wie die rötliche Farbe der im Vakuum erhitzten Proben zeigte und das Pulverdiffraktogramm bestätigte. Das Verbleiben einer amorphen Fraktion deutete stark auf die Bildung von oligomeren Produkten bei der inversen Vulkanisation von Schwefel und DPA hin.

Aufgrund der Löslichkeit von S-DPA-50 konnten Absorptionsmessungen mittels UV/Vis-Spektroskopie von Lösungen in THF und von dünnen Filmen durchgeführt werden (Abbildung 54). Beim Vergleich mit S-DIB-50 wurden je zwei Absorptionsmaxima beobachtet. Die Peaks im UV-Bereich waren die in etwa gleich (~ 300 nm) während man im sichtbaren Bereich bei den dünnen Filmen starke Unterschiede erkennen konnte. S-DIB-50 wies ein deutliches Absorptionsmaximum bei 432 nm auf, während S-DPA-50 weniger stark ausgeprägt über einen vergleichsweise großen Spektralbereich zwischen 450 und 600 nm mit einem Intensitätsmaximum bei 518 nm absorbierte. Da längere Polysulfidketten der Theorie nach bei längeren Wellenlängen absorbieren, kann man aus den aufgenommenen Spektren auf längere Polysulfidketten und einer breiteren Kettenlängenverteilung in den S-DPA-Materialien schließen.^[138]

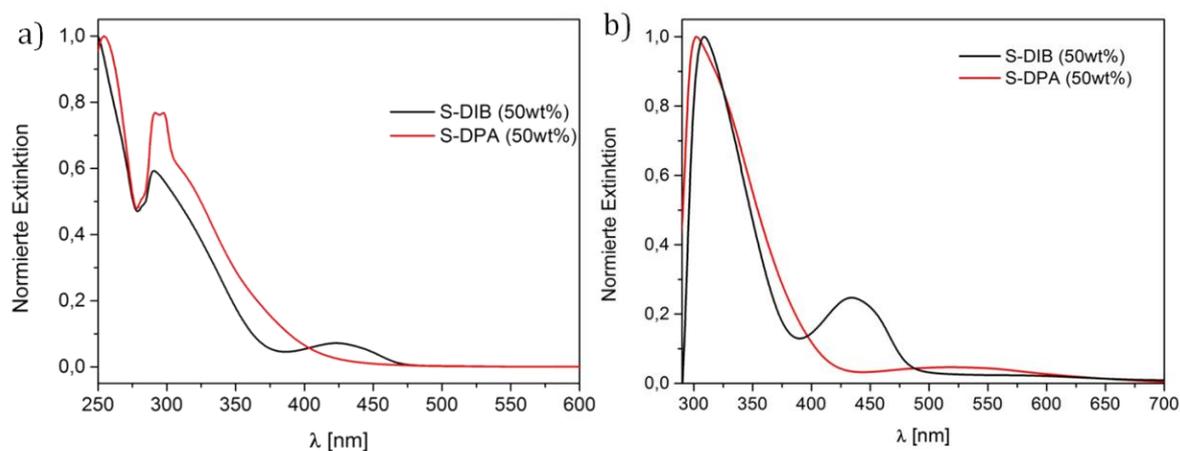


Abbildung 54: UV/Vis-Absorptionsspektren a) von S-DPA-50 und S-DIB-50 gelöst in THF ($c = 100$ g/L); b) dünnen Filmen, Rotationsbeschichtung: 10000 rpm, 20 s.

Der zeitliche Verlauf der Umsetzung von DPA mit Schwefel im Massenverhältnis 1 : 1 wurde mittels NMR (Abbildung 55), RAMAN (Abbildung 57) und GPC (Abbildung 56) verfolgt. Für die ^1H -NMR-Studie wurden identische Ansätze von S-DPA-50 mit unterschiedlicher Reaktionsdauer durchgeführt. Die nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommenen ^1H -NMR Spektren zeigten, dass die Umsetzung von DPA nicht kontinuierlich über die gesamte Reaktionsdauer sondern sehr plötzlich nach ca. 10 Minuten erfolgte. Dies deutet darauf hin, dass nach Überschreiten einer kritischen Temperatur, vermutlich 159°C , die homolytische Öffnung des Schwefelrings induziert wurde. Die hohe Konzentration der daraufhin entstandenen diradikalischen Polysulfide hat dann die schnelle Umsetzung des DPA zur Folge.

Eine Aussage über die Reaktionsordnung konnte aufgrund der kurzen Reaktionsdauer relativ zu den Messintervallen aus den aufgenommenen Daten nicht getroffen werden. Zudem konnten Verschiebungen der Maxima für die Signale des Edukts, aber auch des Produkts beobachtet werden (Abbildung 55b). Daher wurden die Integrale der Signale des Edukts und des Produkts für die Visualisierung der Umsetzung mit der Zeit verwendet (Abbildung 55c).

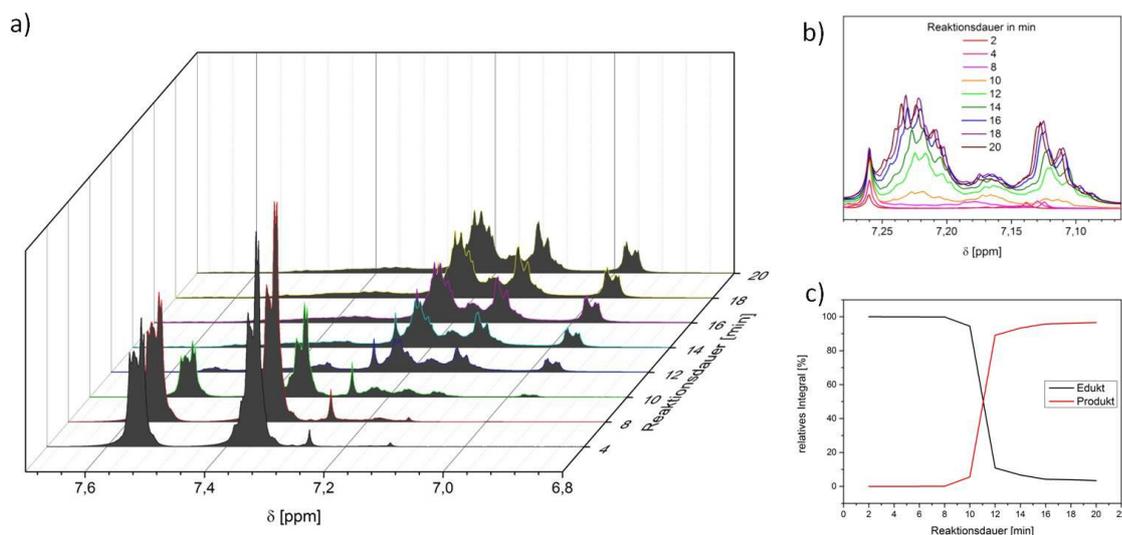


Abbildung 55: a) Übersichtsplot der $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu verschiedenen Reaktionszeiten; b) Detailübersicht der $^1\text{H-NMR}$ Spektren zu verschiedenen Reaktionszeiten; c) Entwicklung der Integrale der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Edukts (DPA, 7.3-7.65 ppm) und des Produkts (S-DPA, 6.9-7.25 ppm) mit der Reaktionsdauer.

Nach 12 Minuten Reaktionszeit war DPA bereits zu etwa 90 % umgesetzt. Die weitere Reaktionsdauer diente der Vervollständigung der Umsetzung, wobei die Signale zwischen 7.3 ppm und 7.65 ppm nicht zu 100 % verschwanden. Vermutlich verhinderte die nach ca. 15 min einsetzende Erstarrung der Reaktionsmischung die vollständige Umsetzung. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Umsetzung von DPA mit Schwefel zu 96 % innerhalb von 20 min erfolgte.

Mittels GPC wurden die Molmassenverteilungen der Proben aus der $^1\text{H-NMR}$ -Studie mit unterschiedlichen Reaktionszeiten untersucht. Eine plötzliche Änderung in der Molmassenverteilung zeigte auch hier das Einsetzen der Reaktion nach 10 Minuten Reaktionsdauer an (Abbildung 56). Das Zahlenmittel (M_n) verdoppelte sich infolge der Umsetzung während die Dispersität (D) stark zunahm (Tabelle 5). Nach 12 Minuten Reaktionsdauer änderten sich die Werte kaum noch. Die Dispersität nahm etwas weiter ab

und im Elugramm verringerte sich das Signal bei $M_{p1} = 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ relativ zum Signal bei höheren Molmassen $M_{p2} \approx 400 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Da ein Polystyrol-Standard zur Kalibrierung der GPC eingesetzt wurde und ein dazu abweichendes Retentionsverhalten der Proben anzunehmen ist, können hier nur qualitative Aussagen getroffen werden.

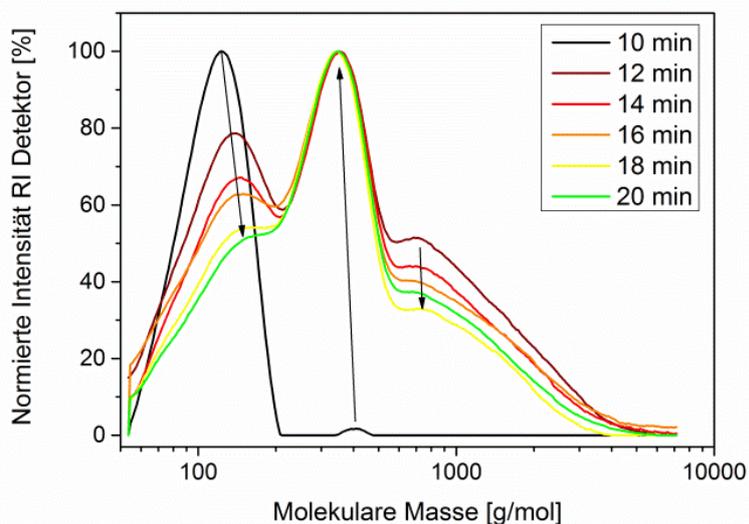


Abbildung 56: Zeitliche Verfolgung der Molmassenverteilung bei der Synthese von S-DPA-50 mittels GPC.

Die Verdopplung des Zahlenmittels könnte auf die vorrangige Bildung von Dimeren des DPA, also TPT und TPD, hinweisen. Die hohe Dispersität zeigte dagegen, dass neben den niedermolekularen Produkten auch oligomere Spezies gebildet wurden.

Tabelle 5: Übersicht der charakteristischen Daten der Molmassenverteilung abhängig von der Reaktionsdauer.

	10 min	12 min	14 min	16 min	18 min	20 min
M_n [g/mol]	110	230	240	230	230	250
M_w [g/mol]	120	580	560	580	470	530
$D (M_w/M_n)$	1.1	2.5	2.3	2.5	2.0	2.1

Mithilfe der Echtzeit-RAMAN-Spektroskopie konnte die Entwicklung der für die Edukte charakteristischen Signale bei jeweils 457 und 2195 cm^{-1} während der inversen Vulkanisation verfolgt werden (Abbildung 57). Dabei zeigte sich, dass die chemische Reaktion erneut 10 min

(600 s) nach Eintauchen des Reaktionsgefäßes in das vorgeheizte Ölbad einsetzte. Die charakteristischen Banden für Schwefel und DPA fingen zum gleichen Zeitpunkt an sich zu verändern. Im Falle der Bande bei 457 cm^{-1} wurde eine Verringerung des Maximums sowie das Auftauchen einer Schulter bei 440 cm^{-1} beobachtet (Abbildung 57a). *Kalampounias et al.* zeigten, dass die Ausbildung einer Schulter in diesem Bereich ein Nachweis für die Bildung von polymerem Schwefel in der Schwefelschmelze darstellt.^[16] Im exakt gleichen Zeitabschnitt verschwand das Signal der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung bei 2195 cm^{-1} (Abbildung 57b). Die Integrale unter dem Signal bei 2195 cm^{-1} folgten einem ähnlichen Verlauf wie die ^1H -Signale der NMR-Studie und bestätigten damit den radikalischen Charakter der inversen Vulkanisation von Schwefel und DPA. Zudem bleibt festzuhalten, dass erst mit Einsetzen der ringöffnenden Polymerisation des Schwefels, also der Generation von Polysulfidradikalen, das DPA eine Reaktion eingeht. Direkt nach der vollständigen Umsetzung des DPA folgte die Erstarrung der Reaktionsmischung nach 12 min (720 s).

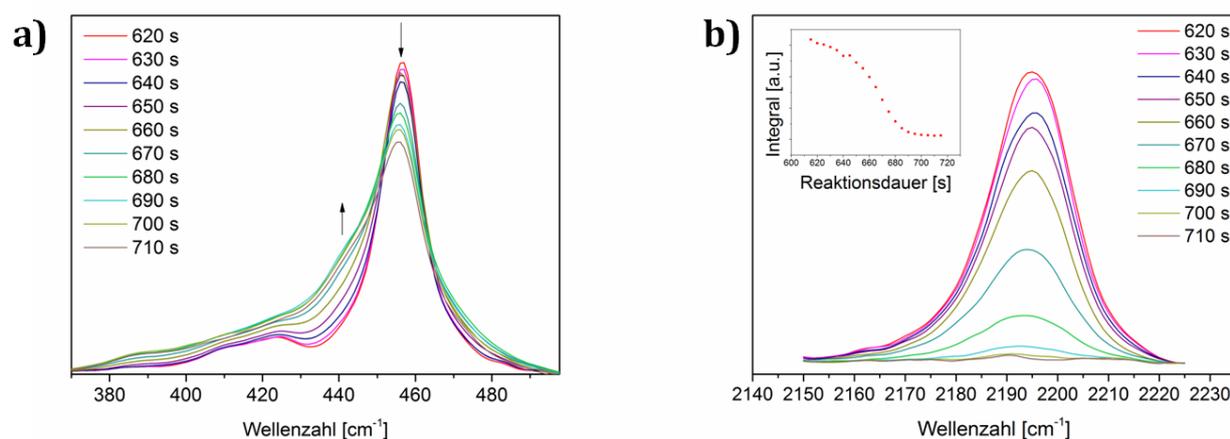


Abbildung 57: Verfolgung der Umsetzung von S-DPA-20 mittels Echtzeit-RAMAN-Spektroskopie a) im Bereich zwischen 370 und 500 cm^{-1} und b) im Bereich zwischen 2150 und 2225 cm^{-1} . Kleines Fenster: Auftragung der Integrale des betrachteten Bereichs gegen die Reaktionsdauer in Sekunden.

Zusammenfassend, konnte hier die erfolgreiche Synthese schwefelbasierter Polymermaterialien bei der inversen Vulkanisation von elementarem Schwefel mit DPA gezeigt werden. Die resultierenden glasartigen, transparenten, rot gefärbten, chemisch stabilen S-DPA-Materialien zeigten schwach ausgeprägte Unterschiede im thermischen Zersetzungsverhalten in Abhängigkeit zum DPA-Gehalt. DSC-Messungen bestätigten den

amorphen Charakter der Materialien anhand von Glasübergangstemperaturen, die eine lineare Abhängigkeit zum DPA-Gehalt zeigten und somit leicht eingestellt werden können. Die eingehende Strukturaufklärung suggeriert, dass S-DPA-Materialien weniger aus einem Copolymer, als aus niedermolekularen Addukten und polymerem Schwefel zusammengesetzt sind. Als Reaktionsprodukte konnten TPT und TPD neben oligomeren Addukten unbekannter Struktur identifiziert werden. Die niedermolekularen Reaktionsprodukte nehmen im resultierenden Polymermaterial offenbar die Rolle des Stabilisators für den polymeren Schwefel ein, auf dessen Existenz die UV/Vis-Messungen der festen Materialien und die RAMAN-Spektren hinwiesen. Kinetische Studien zeigten, dass es sich um einen freien radikalischen Reaktionsmechanismus handelt, der durch die thermisch induzierte homolytische Spaltung der S-S-Bindungen in S₈-Ringen initiiert wird. Erst nach der vollständigen Umsetzung des DPA erstarrt die Schmelze aufgrund der Bildung von polymerem Schwefel.

5.4 Inverse Vulkanisation mit 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol

Da DPA sich sehr gut in flüssigem Schwefel löste, jedoch bei der inversen Vulkanisation keine hochmolekularen Copolymere bildete, wurde auf 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (BPB) zurückgegriffen. BPB besitzt zwei Alkineinheiten, die wie im Fall von DPA in der inversen Vulkanisation eine Reaktion mit elementarem Schwefel eingehen. *Tsuda* et al. beschrieb die Palladium-katalysierte Copolymerisation von BPB und elementarem Schwefel und die Bildung von Polythiophenen mit einer Molmasse von bis zu 14000 g/mol.^[139]

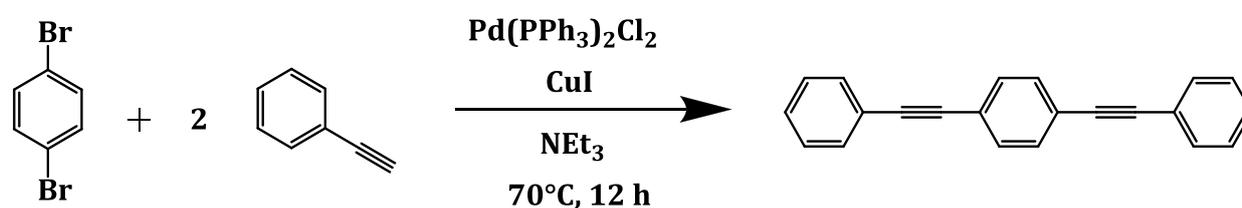


Abbildung 58: Schematische Darstellung der Synthese von 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol.

Die Bildung von Polythiophenen erscheint nach den Erkenntnissen aus der S-DPA-Synthese ein wahrscheinliches Produkt der inversen Vulkanisation mit BPB zu sein. 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol wurde in einer Palladium-katalysierten Sonogashira Kreuzkupplungsreaktion aus 1,4-Dibrombenzol und Phenylacetylen mit 24 % Ausbeute dargestellt (Abbildung 58). Mit $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und ESI-MS wurde die erfolgreiche Synthese sowie die Reinheit des BPB bestätigt (vgl. 7.3.6)

Die Umsetzung von BPB und elementarem Schwefel erfolgte nach der Standard-Vorschrift (7.3.1) in einer inversen Vulkanisation bei 175°C im 1 g Maßstab. Es resultierten rot-gefärbte, transparente, glasartige, Poly(S-co-BPB) Materialien wenn 20, 30, 40 und 50 Gew.-% BPB eingesetzt wurde. Die Produkte mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% BPB waren gelb bis orange und sehr spröde (Abbildung 59). Lediglich Poly(S-co-BPB) mit 50 Gew.-% BPB (S-BPB-50) war in organischen Lösungsmitteln löslich.

Die Morphologie der Poly(S-co-BPB)-Materialien wurde unter dem REM untersucht (Abbildung 60). S-BPB-50 war ein homogenes, amorphes Material mit einer sehr glatten Oberfläche. An den Bruchkanten war das glasartige Material gesplittert. S-BPB-10 war ebenfalls ein amorphes Material mit glatter Oberfläche, war allerdings spröder als S-BPB-50

und besaß eine größere Vielzahl an Morphologien. Stellenweise traten raue Oberflächen auf, die eine charakteristischen Noppenstruktur aufwiesen.

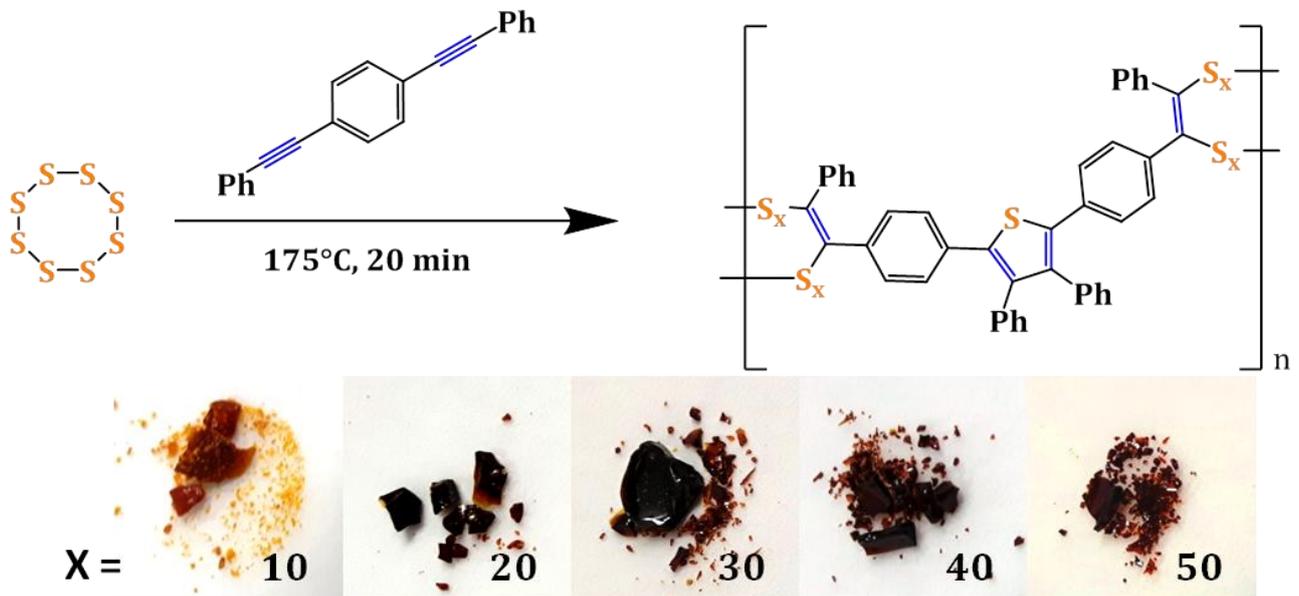


Abbildung 59: Schematische Darstellung der Synthese und Struktur von Poly(S-co-BPB) sowie Digitalfotos der S-BPB-X-Materialien (X = Gew.-% BPB), X ist der jeweiligen Fotografie zu entnehmen.

Die Noppenartige Oberfläche wurde sich als typisches Merkmal für die Anwesenheit von ungebundem Schwefel identifiziert (vgl. 5.7.3). Damit deckt sich die Mikrostruktur mit dem optischen Erscheinungsbild von S-BPB-10, welches sich von den Materialien mit höherem BPB-Gehalt absetzt.

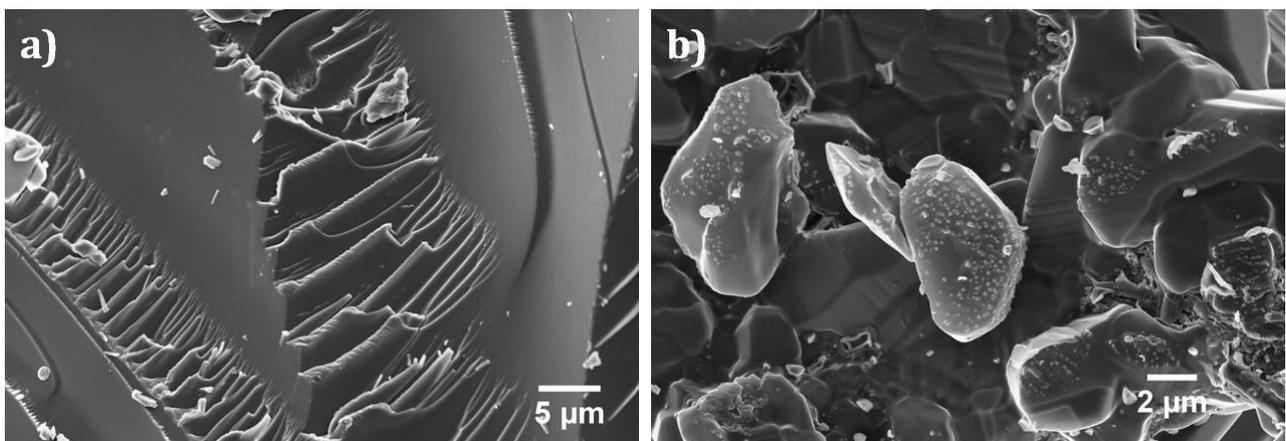


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Poly(S-co-BPB)-Materialien a) mit 50 Gew.-% BPB und b) mit 10 Gew.-% BPB

5.4.1 Thermische Eigenschaften

Im Vergleich zu S-DPA wurde bei den Poly(S-co-BPB) Proben eine sehr starke Abhängigkeit des thermischen Abbauverhaltens von der eingesetzten Menge an BPB beobachtet (Abbildung 61a). Unabhängig vom Massenanteil an BPB wurden stets vier Degradationsprozesse beobachtet (Tabelle 6). Die Proben mit 10 und 20 Gew.-% BPB zersetzten sich wesentlich früher als elementarer Schwefel, während jene mit 30, 40 und 50 Gew.-% BPB bis zum ersten Abbauschritt einen äquivalenten Verlauf der Gewichtsverlustkurven mit der des elementaren Schwefels aufwiesen. Die ersten beiden Prozesse liegen nah beieinander und wurden in der Folge zusammen als ein Abbauschritt betrachtet. Die Rückstände nach diesem ersten Abbauschritt zeigten eine lineare Abhängigkeit zum eingesetzten BPB-Anteil (Abbildung 61b). Die Werte der Rückstände lagen dabei stets ca. 10 % über den eingesetzten BPB-Anteilen. Damit liegt die Vermutung nahe, dass zwischen 200°C und 450°C der Abbau des Schwefelanteils erfolgt.

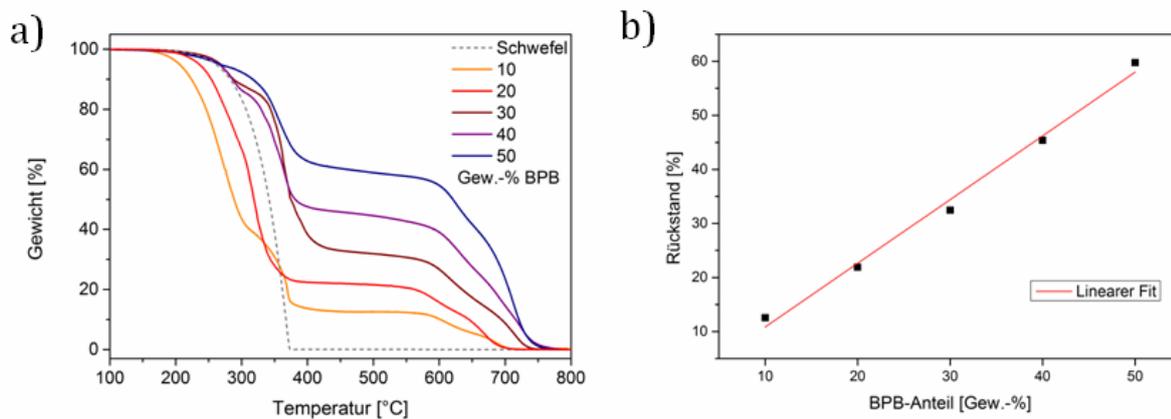


Abbildung 61: a) Thermogravimetrische Analyse von Poly(S-co-BPB) mit verschiedenen Anteilen an BPB und Schwefel als Referenz unter Luftstrom 20 mL min⁻¹ und einer Heizrate von 10 K min⁻¹; b) Linearer Fit der Rückstände bei 470°C in Abhängigkeit vom eingesetzten Massenanteil an BPB, $R^2 = 0,989$.

Des Weiteren nimmt das Verhältnis des Massenverlusts im ersten Degradationsschritt gegenüber dem zweiten mit steigendem BPB-Anteil stark ab. Diese Beobachtung entspricht der Vorstellung der Molekülstruktur des Copolymer, in der die Zunahme des BPB-Anteils einer Abnahme der Kettenlänge der Polysulfideinheiten entspricht und lange Polysulfidketten (S_x , $x > 8$) weniger stabil sind als kürzere (S_x , $x \leq 8$).^[140] Charakterisiert durch eine hohe

thermischen Stabilität, folgte ein zweiter Abbauschritt oberhalb 550°C, der durch zwei unterschiedbare Prozesse gekennzeichnet war. Er wird der Zersetzung der verbleibenden organischen Komponente zugeordnet und ist weniger stark vom BPB-Gehalt der Probe abhängig. Mit steigendem BPB-Anteil konnte eine leichte Verschiebung hin zu höheren Temperaturen beobachtet werden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Kenndaten der thermischen Analyse von Poly(S-co-BPB).

Probe	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{max1} [°C]	T _{max2} [°C]	T _{max3} [°C]	T _{max4} [°C]
elem. Schwefel	260	283	370	-	-	-
S-BPB-10	206	224	276	369	605	687
S-BPB-20	236	254	270	318	598	665
S-BPB-30	267	288	276	361	615	708
S-BPB-40	266	286	282	352	621	712
S-BPB-50	267	317	266	354	625	711

Durch die Kopplung einer thermogravimetrischen Messung mit einem Massenspektrometer (TG-MS) wurden die Massen der zu erwartenden Abbauprodukte verfolgt (Abbildung 62). Die oben getroffenen Annahmen konnten damit bestätigt werden, da in den ersten beiden Degradationsschritten unterhalb 470°C ausschließlich Oxide des Schwefels (SO₂, SO) und darüber hauptsächlich die Oxide des Kohlenstoffs (CO₂, CO) und Wasser detektiert wurden. Da die Signalintensität für SO₂ und SO auch im zweiten Abbauschritt oberhalb 470°C ungleich 0 ist, zeigt sich, dass ein kleiner Anteil Schwefel erst zusammen mit den organischen Komponenten des Copolymers abgebaut wird. Diese Beobachtung deckt sich mit den gefundenen Werten für den Gewichtsverlust nach den ersten beiden Degradationsschritten (470°C), die stets leicht unterhalb den Massenanteilen des eingesetzten Schwefels im Copolymer lagen. Es wird vermutet, dass diese Fraktion den Schwefelanteil repräsentiert, der im Copolymer direkt an ein Kohlenstoff, analog den Thiolen oder Disulfiden gebunden ist. Ein Vergleich der Integrale unter der Kurve für SO₂ unterhalb und oberhalb 470°C ergab, dass durchschnittlich 2.4 der 13 Schwefelatome, die statistisch auf jede BPB-Einheit in S-BPB-40 kommen, direkt an Kohlenstoff gebunden sind.

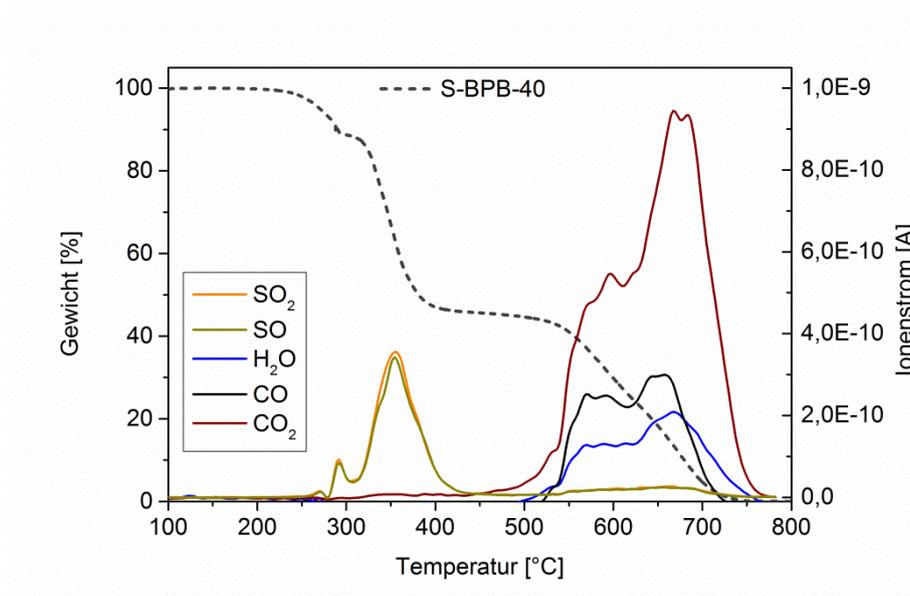


Abbildung 62: Gewichtsverlustkurve von S-BPB-40 unter Luftstrom (20 mL min^{-1}) bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} und die gleichzeitig aufgenommenen Signale der Zersetzungsprodukte als Ionenstrom am Detektor.

In den DSC-Thermogrammen der Poly(S-co-BPB)-Materialien mit unterschiedlichem BPB-Gehalt wurde lediglich bei der Probe mit 10 Gew.-% BPB (S-BPB-10) noch ein Schmelzpeak beobachtet, der die unvollständige Umsetzung des elementaren Schwefels aufzeigte. Alle weiteren Proben waren vollkommen amorph und wiesen Glasübergangstemperaturen auf.

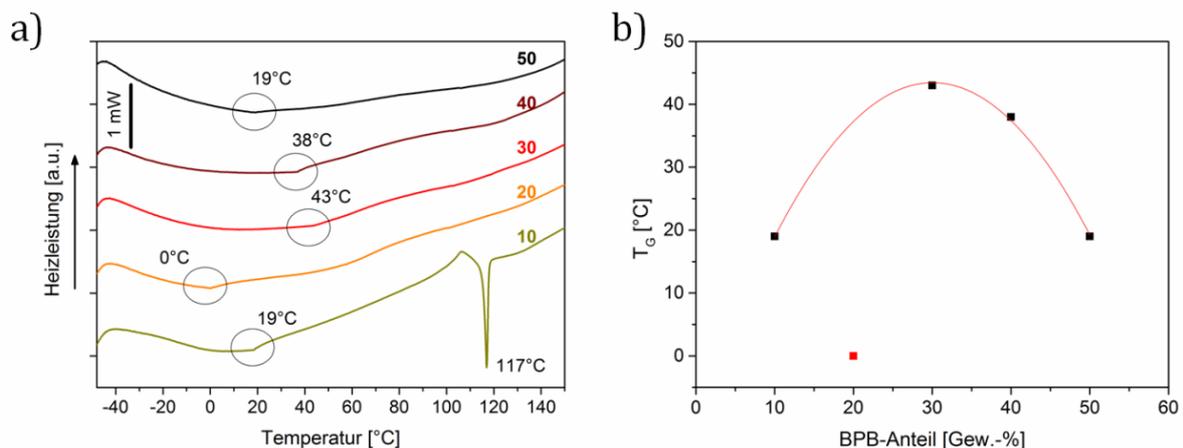


Abbildung 63: a) DSC-Thermogramme von S-BPB-X mit X Gew.-% BPB, X ist an der jeweiligen Kurve angegeben. Aufgetragen ist der zweite Heizschritt bei einer Heizrate von 5 K/min . b) Auftragung der Glasübergangstemperatur (T_g) gegen den BPB-Gehalt und der entsprechender polynomielle Fit zweiter Ordnung ($R^2 = 0,996$, $y_0 = -11,6^\circ\text{C}$).

Daher wurde auf die vollständige Umsetzung des elementaren Schwefels geschlossen. Anders als bei S-DPA-Materialien, konnte keine lineare Abhängigkeit der T_G mit dem BPB-Gehalt beobachtet werden. Es scheint dennoch, als steige die Glasübergangstemperatur zunächst mit steigendem BPB-Anteil und falle anschließend wieder, wobei sie ein Maximum bei etwa 30 Gew.-% BPB-Anteil durchläuft (Abbildung 63b). Der Wert für S-BPB-20 wurde bei der Betrachtung ausgenommen. Dies ist insofern in guter Übereinstimmung mit dem thermischen Verhalten weiterer schwefelbasierter Polymermaterialien (S-DPA, S-EAE), als dass auch dort eine lineare Abhängigkeit der T_G zum Gewichtsanteil des organischen Comonomers nur in einem gewissen im Bereich (10 - 40 Gew.-%) beobachtet werden konnte.

5.4.2 Strukturaufklärung

Die Löslichkeit von S-BPB-50 ermöglichte die Strukturaufklärung mit lösungsbasierten Analysemethoden. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten ähnlich wie bei S-DPA die Aufspaltung und Verschiebung der aromatischen Protonensignale (Abbildung 64). Das nahezu vollständige Verschwinden der Eduktbanden suggerierte die erfolgreiche Umsetzung des organischen Comonomers. Auffallend ist auch die Verbreiterung der Signale, die typisch für polymere Substanzen mit einer breiten Produktverteilung ist.

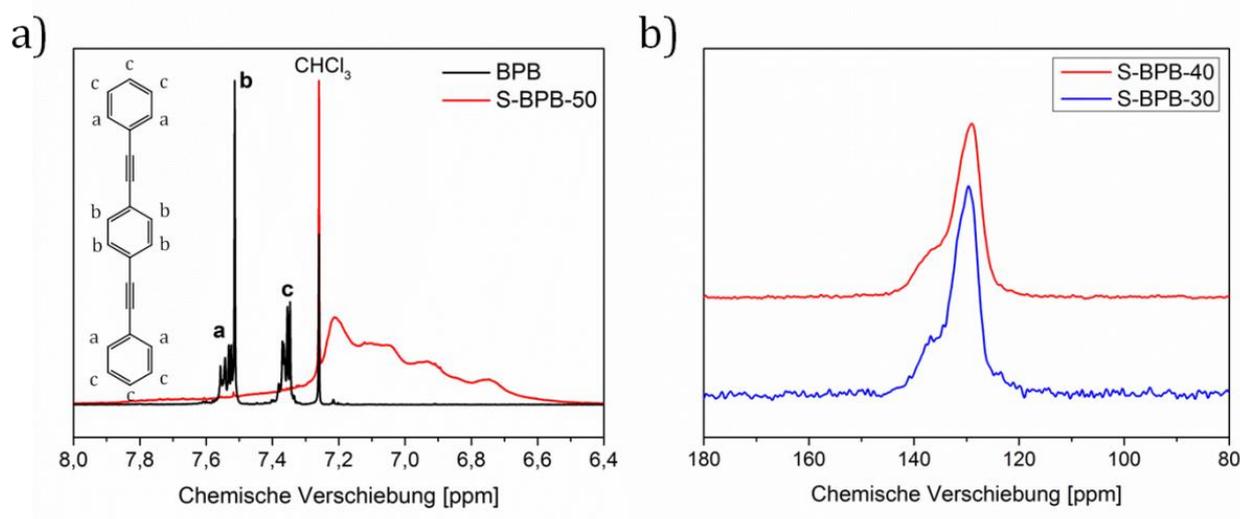


Abbildung 64: a) $^1\text{H-NMR}$ Spektren von BPB und S-BPB-50 mit der entsprechenden Protonenzuordnung. b) $^{13}\text{C-CP/MAS}$ -Spektren von S-BPB-X mit X Gew.-% BPB.

Die Protonensignale von Poly(S-co-BPB) erschienen im gleichen Verschiebungsbereich wie jene von S-DPA und deuteten damit auf ähnliche Reaktionsprodukte hin. Des Weiteren wurden erneut Festkörper-NMR Experimente mit den nicht-löslichen Produkten durchgeführt. Wie im Fall von S-DPA bestätigte das ^{13}C -CP/MAS-Spektrum die alleinige Bildung von C=C-Doppelbindungen im Produkt (Abbildung 65). Im Gegenteil zu S-DPA wurden bei Poly(S-co-BPB)-Proben sehr hohe Relaxationszeiten registriert, die typisch für Proben mit einer hohen Ordnung sind. Daher wurde vermutet, dass sich kristalline Bereiche im S-BPB-Copolymer gebildet haben, die durch die Starrheit der gebildeten Thiopheneinheiten hervorgerufen wurden.

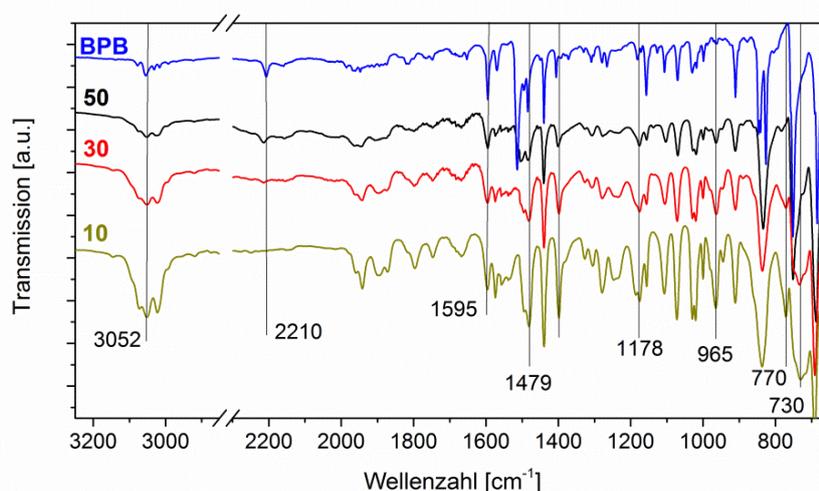


Abbildung 65: FT-IR-Spektrum der Poly(S-co-BPB)-Materialien (S-BPB-X, X = Gew.-% BPB).

In den mittels Infrarot-Spektroskopie aufgenommenen Spektren zeigten sich wiederum sehr ähnliche Banden wie bei S-DPA (Abbildung 65). So wurden typische Signale für C-H-Streckschwingungen am Aromaten (3052, 3022 cm⁻¹) und die C=C-Streckschwingung in konjugierten Doppelbindungen ($\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet.

Beim Vergleich der RAMAN-Spektren der Poly(S-co-BPB)-Materialien mit dem von kristallinem Schwefel wurden deutliche Unterschiede beobachtet. So werden die Signale des kristallinen Schwefels bei 433, 246 und 184 cm⁻¹ nach der Umsetzung mit BPB nicht mehr detektiert. Die Spektren der Poly(S-co-BPB)-Materialien mit charakteristischen Banden bei 474, 216 und 150 cm⁻¹ gleichen eher dem des flüssigen Schwefels.^[141] Mit steigendem BPB-Anteil wurde eine Verbreiterung des Signals bei 474 cm⁻¹ beobachtet, die einen Hinweis auf polymere Schwefelketten im Polymermaterial darstellt.^[16]

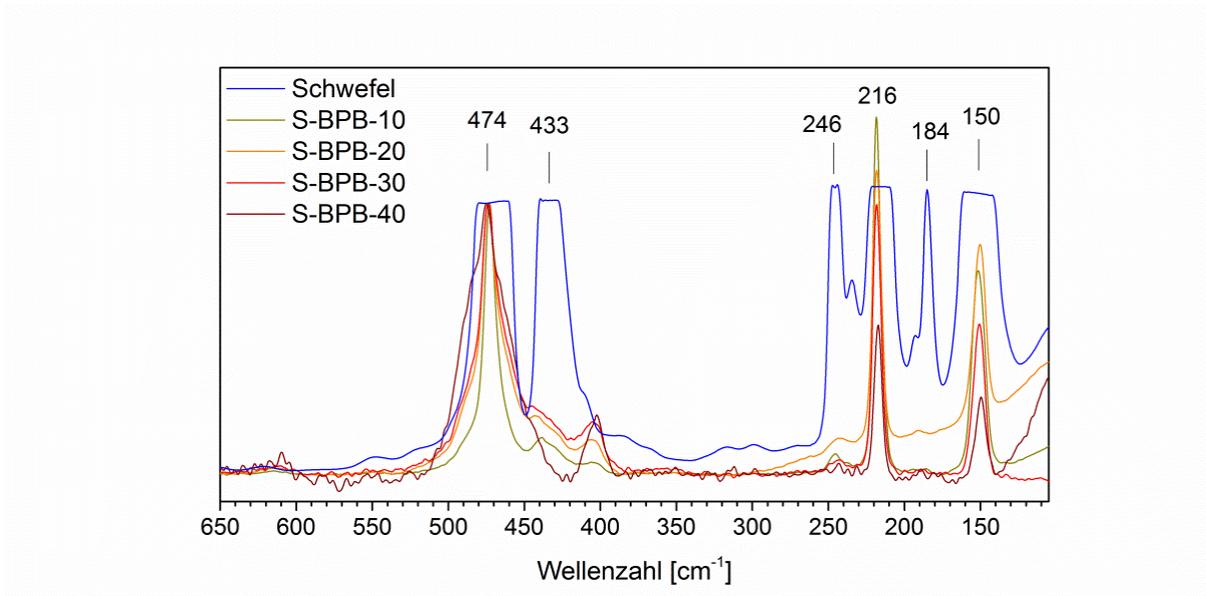


Abbildung 66: RAMAN-Spektren der Poly(S-co-BPB)-Materialien und kristallinem Schwefel. Die Spektren wurden auf den Peak bei 474 cm⁻¹ normiert. Alle Angaben in [nm].

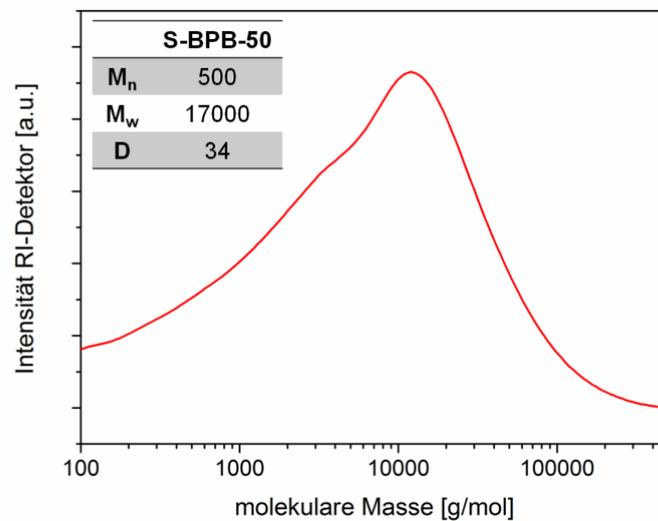


Abbildung 67: Molmassenverteilung von S-BPB-50, gemessen in der GPC mit THF als Eluent.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte mittels GPC, wobei nur das lösliche Poly(S-co-BPB)-Material mit 50 Gew.-% untersucht werden konnte. Die Molmassenverteilung war sehr breit, das Zahlenmittel (M_n) und das Massenmittel (M_w) lagen sehr weit auseinander was in einer äußerst hohen Dispersität (D) von 34 resultierte (Abbildung 67). Da für die

Kalibrierung Polystyrolstandards verwendet wurden und die zu erwartenden Copolymere wahrscheinlich hochverweigt sind, können die hier ermittelten Werte nur ein Anhaltspunkt für die reale Molmassenverteilung aufgrund des abweichenden Retentionsverhaltens sein. Jedoch kann allein durch die qualitative Betrachtung resümiert werden, dass sich neben niedermolekularen und oligomeren Spezies Polymere mit hohen Molmassen bilden.

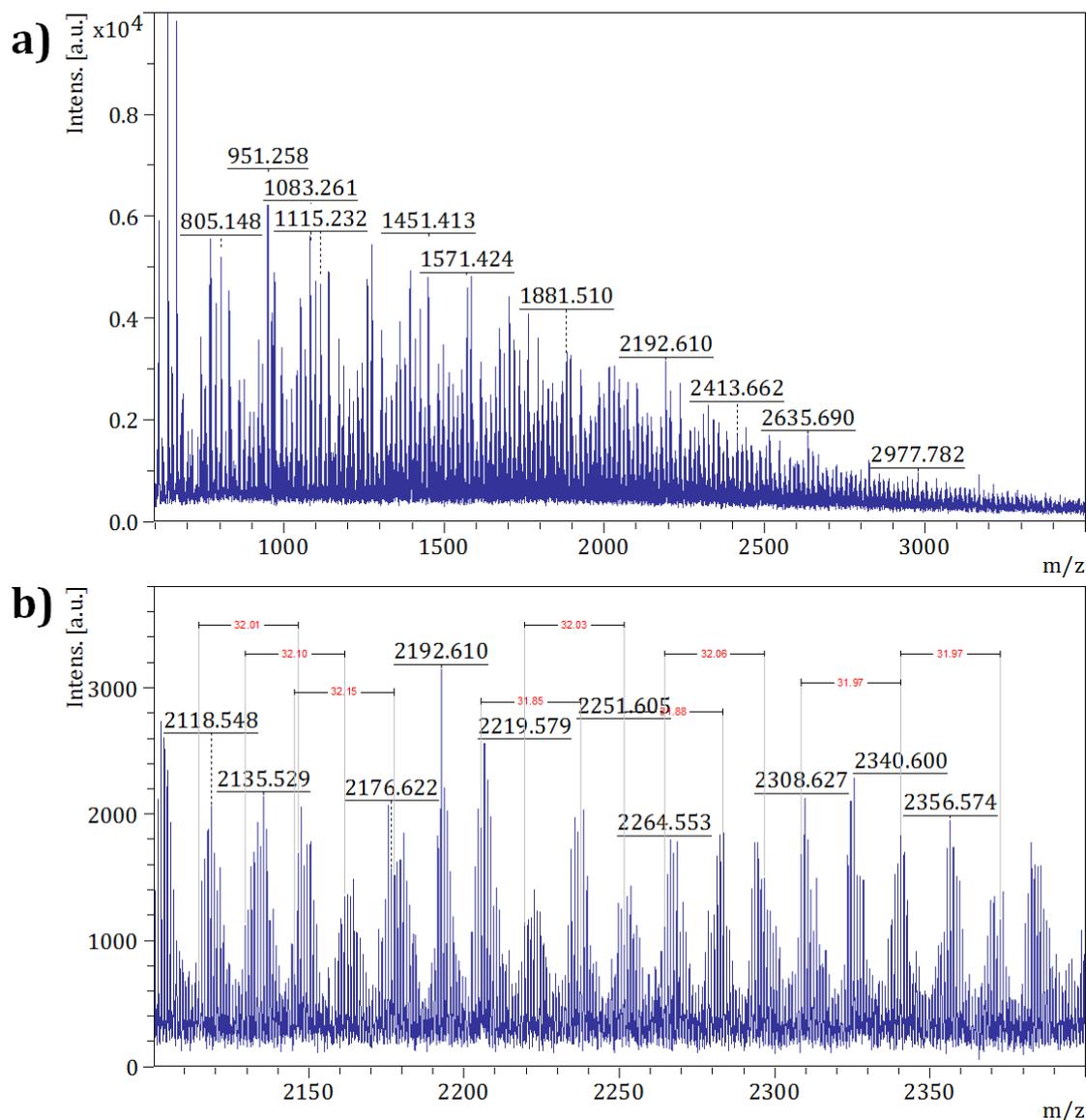


Abbildung 68: MALDI-ToF-MS--Spektrum von S-BPB-50. a) Übersicht, b) Detailaufnahme mit visualisierter Darstellung der Abstände von ~ 32 m/z . Matrix: Dithranol, Zusatz: AgTFA.

Mittels MALDI-ToF Massenspektrometrie konnten Fragmente mit m/z über 3000 detektiert werden (Abbildung 68), die den polymeren Charakter des Materials bestätigten. In der Detailaufnahme wird deutlich, dass die Abstände jedes zweiten Signals gut mit der

Atommasse des Schwefels ($M = 31.97 \text{ g/mol}$) übereinstimmen. Dies deutet stark auf die Existenz von verbrückenden Polysulfideinheiten (S_x , $x \geq 3$) zwischen den organischen Comonomereinheiten im Copolymer hin. Die Bildung von Polythiophenen konnte nicht bestätigt werden, da die beobachteten Signale kleinere Abstände zwischen den Signalen zeigen als sie für die entsprechenden Thiophenwiederholungseinheiten zu erwarten wären.^[142]

Um weitere Einblicke in die Molekülstruktur zu erlangen wurden Poly(*S-co*-BPB)-Materialien mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und die Reduktionsprodukte mittels NMR-, IR- und MALDI-ToF-Messungen untersucht. Die ^1H -NMR-Spektren sind durch mehrere zum Teil breite Signale im Bereich zwischen 7.1 und 7.6 ppm gekennzeichnet, die den aromatischen Protonen der Phenylringe zugeordnet wurden, wobei jene unterhalb 7.3 ppm eine benachbarte Thiopheneinheit anzeigen, während solche oberhalb 7.3 ppm auf eine benachbarte 1,2-Dithio-Phenylethyleneinheit hinweisen (Abbildung 69). Während der Reduktion wurden offenbar auch Thiophen-Phenyl-Bindungen reduziert, da ein Signal bei 7.9 ppm beobachtet wurde, was auf Protonen am Thiophenring hinweist. Zu einem gewissen Anteil wurden die 1,2-Dithioethylen-Einheiten weiter zu gesättigten 1,2-Diaryl-1,2-dithioethan- und 1,2-Diphenylethan-Fragmenten reduziert, wie die Signale bei 4.25 ppm für Methinprotonen und 1.85 ppm für Methyleneinheiten verdeutlichen. Das Proton der Thiol-Gruppe wurde als breites Signal bei 1.75 ppm beobachtet.

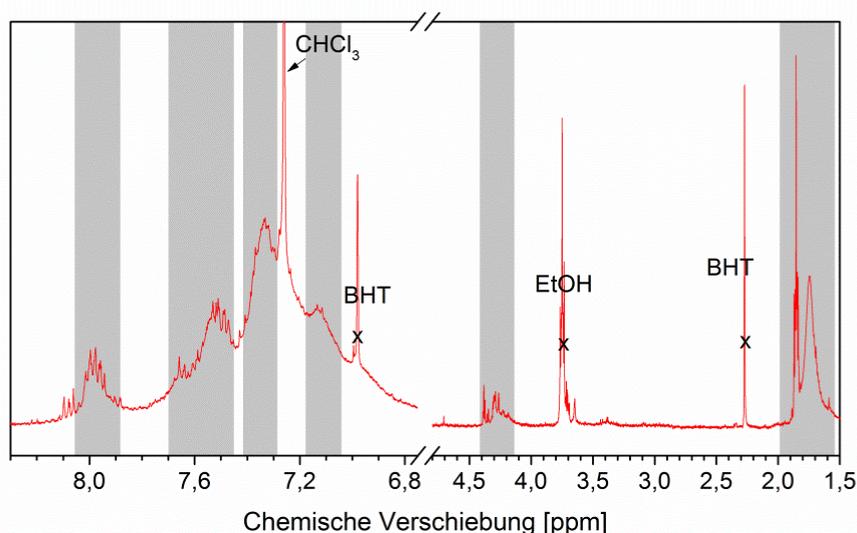


Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektrum nach der Reduktion von S-BPB-30.

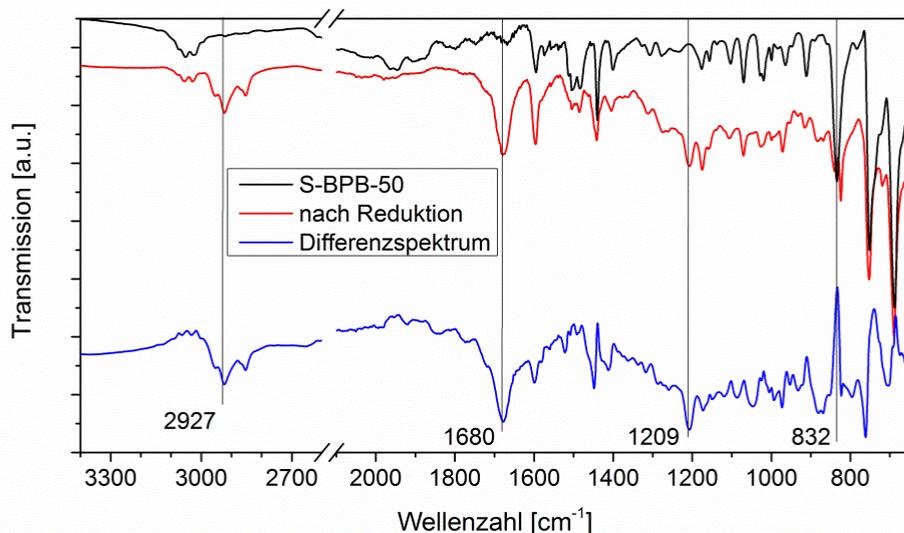


Abbildung 70: Vergleich der FT-IR-Spektren vor und nach der Reduktion von S-BPB-50.

Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte nach der Reduktion bestätigten die Ergebnisse der ¹H-NMR Experimente (Abbildung 70). So traten neue Banden auf, die die Bildung aliphatischer C-H-Bindungen (2950, 2930, 2850 cm⁻¹) zeigten, während die Streckschwingungen von C=C-Doppelbindungen (1680 cm⁻¹) stärker ausgeprägt waren. Die Veränderungen der Banden bei 1209 und 832 cm⁻¹ konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, jedoch liegen sie in typischen Bereichen für C-H-Schwingungen am Phenyl- oder Thiophenring und könnten damit auf die oben vermutete Reduktion der Thiophen-Phenyl-Bindungen hindeuten.

Die Molmassenverteilung wurde erneut nach erfolgter Reduktion mittels GPC bestimmt (Abbildung 71). Wie erwartet, zeigte sich eine Verschiebung hin zu niedrigeren Molmassen im Vergleich zum ursprünglichen Copolymer. Ähnlich den S-DPA-Materialien wurde eine bimodale Verteilung beobachtet, die auf die Bildung von monomeren und dimeren BPB-Einheiten hindeutet. Der Verlust des hochmolekularen Anteils bestätigt damit die Rolle der Polysulfideinheiten als Bestandteil der Polymerhauptkette und die Abwesenheit von Polythiophenen. Die bimodale Verteilung deutet darauf hin, dass im Copolymer maximal zwei BPB Einheiten in Folge über eine Thiopheneinheit verknüpft sind.

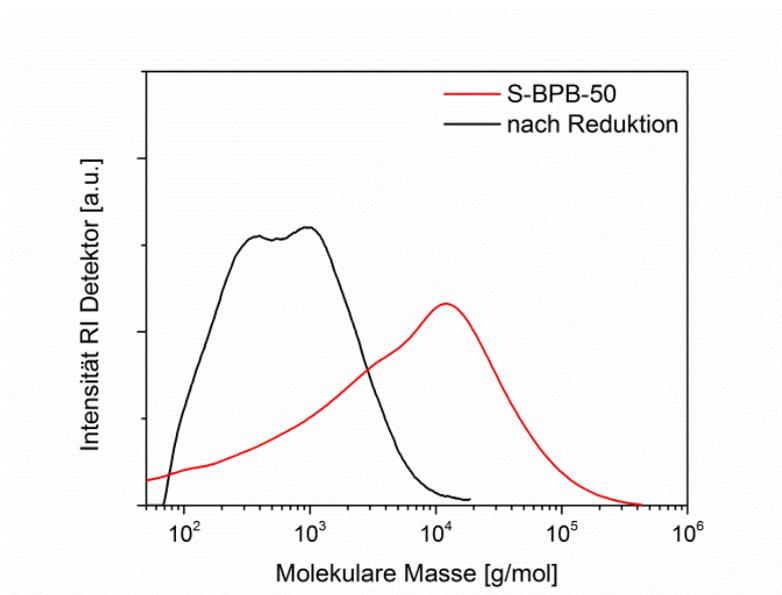


Abbildung 71: Molmassenverteilung von S-BPB-50 vor und nach Reduktion mit LiAlH_4 .

Eine genauere Analyse der vorhandenen Fragmente konnte mit MALDI-ToF-MS erreicht werden. Zunächst fällt auf, dass keine Massen oberhalb $m/z = 950$ detektiert wurden, was im Einklang mit den GPC-Daten die Bildung von Polythiophenen analog zur metallkatalysierten Umsetzung nach Tsuda et al. ausschließt (Abbildung 72). Dagegen werden, wie oben vermutet, offenbar maximal zwei BPB-Einheiten in Folge über einen Ringschluss verknüpft. Im Bereich zwischen $m/z = 400$ - 940 fanden sich dagegen mehrere Signalsysteme in denen jeweils der Signalabstand $\Delta m/z = 31.97$ beobachtet werden konnte, der einem Schwefelatom entspricht. In Abbildung 72 sind jeweils die Strukturen der möglichen Fragmente angegeben, die zu den Signalen mit der jeweils niedrigsten Masse der vier Systeme passen. Die hier aufgenommenen Spektren der Reduktionsprodukte suggerierten die Bildung von 1,4-Dithiin-Substrukturen, die ähnlich wie bei S-DPA-Materialien vermutlich eine Vorstufe bei der Bildung der Thiopheneinheiten darstellen. Demnach bildet sich bei der inversen Vulkanisation von Schwefel und BPB ein hochverzweigtes Copolymer, das Thiophen-, 1,4-Dithiin- und Polysulfideinheiten in der Polymerhauptkette trägt.

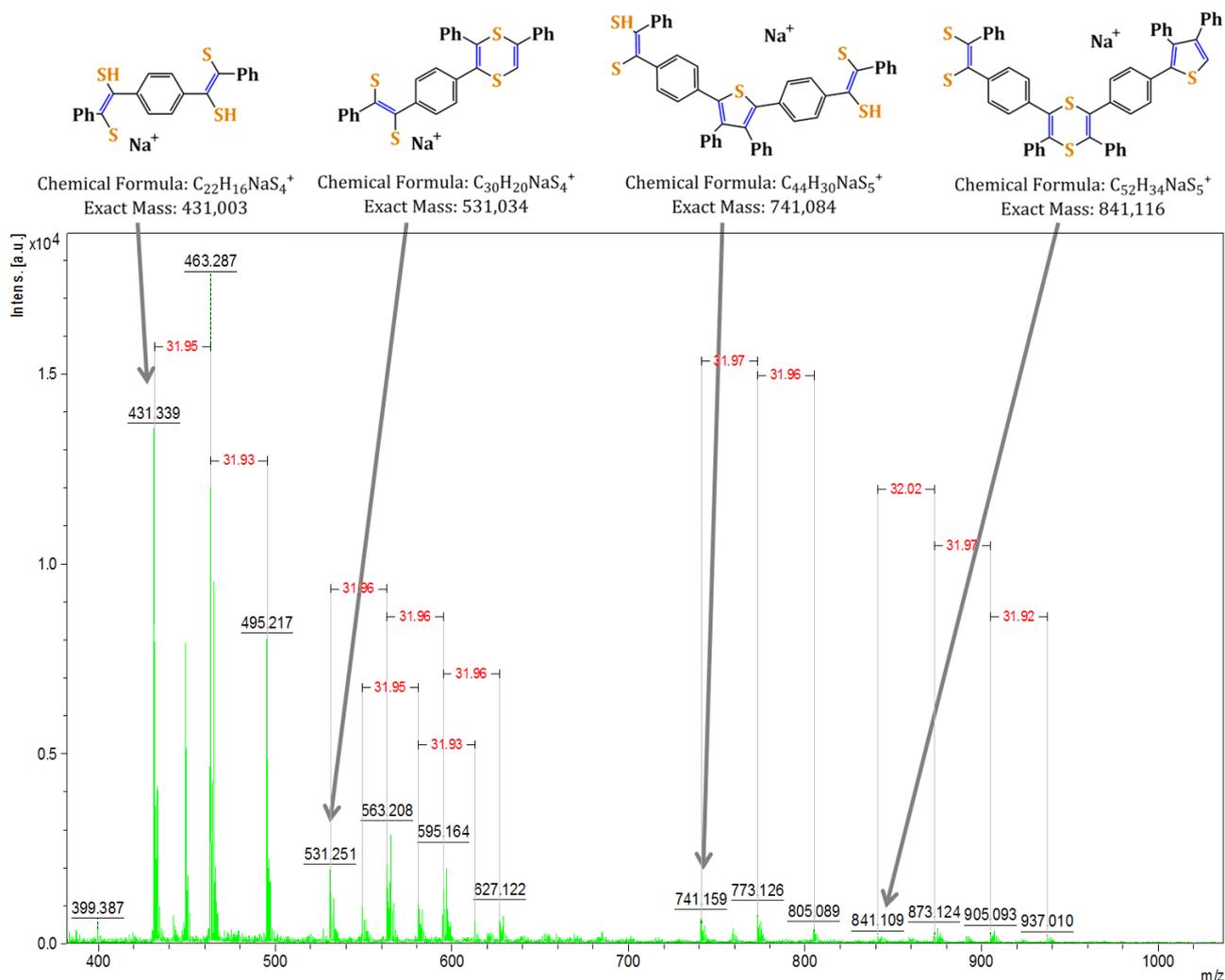


Abbildung 72: MALDI-ToF-Spektrum nach Reduktion von S-BPB-30. Matrix: Dithranol, Zusatz: AgTFA.

Anders als die Verknüpfung zweier BPB-Monomere über einen Ringschluss wird durch die Addition von Polysulfidketten eine Verzweigungsstelle in der Copolymerhauptkette generiert. Der hohe Verzweigungsgrad wird unter anderem für die dauerhafte Stabilisierung der Polysulfide im Polymermaterial verantwortlich gemacht. Die aus den hier präsentierten Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse über die molekulare Struktur der Poly(S-co-BPB)-Materialien sind in Abbildung 73 dargestellt.

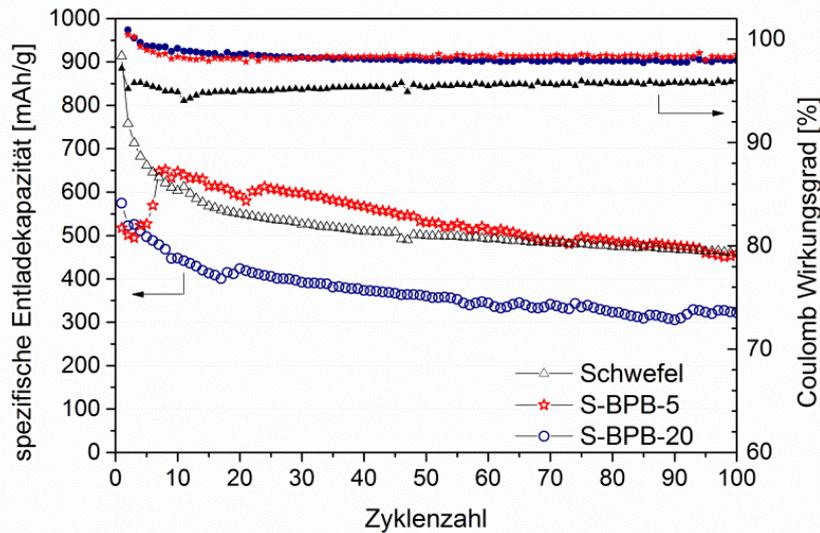


Abbildung 74: Spezifische Entladekapazitäten (linke Y-Achse) und Coulomb-Wirkungsgrad (rechte Y-Achse) der galvanostatische Zyklisierung von S-BPB-5, S-BPB-20 und elementarem Schwefel bei C/10.

Die Verläufe der Entladekapazität mit der Zyklenzahl der hier untersuchten Kathodenmaterialien wiesen große Unterschiede, besonders zu Beginn der Zyklisierung, auf. Während die Referenzkathode mit elementarem Schwefel als Aktivmaterial eine hohe Entladekapazität im ersten Zyklus zeigt und in den folgenden Zyklen einen exponentiellen Abfall beschreibt, waren die anfänglichen Entladekapazitäten der Poly(S-co-BPB) Kathoden deutlich niedriger (Tabelle 7). Allerdings konnte bei S-BPB-5 ein Anstieg der Entladekapazität nach fünf Zyklen beobachtet werden, der im Fall der S-BPB-20-Kathode ausblieb. Der Anstieg der Entladekapazität wird auf unzureichenden Kontakt des Aktivmaterials mit dem Flüssigelektrolyt in den ersten fünf Zyklen zurückgeführt.

Tabelle 7: Spezifische Entladekapazitäten und Kapazitätserhalt von Poly(S-co-BPB) Kathoden.

Probe	Entladekapazität initial [mAh/g]	Zyklus 10 [mAh/g]	Zyklus 100 [mAh/g]	Kapazitäts-erhalt (90 Zyklen) [%]	Kapazität-verfallsrate (90 Zyklen) [%]
Schwefel	914	603	460	76	0.26
S-BPB-5	517	647	459	71	0.32
S-BPB-20	575	448	322	72	0.31

Aufgrund dieser Beobachtungen, wurde für Vergleichszwecke der Kapazitätserhalt ab dem zehnten Zyklus herangezogen (Tabelle 7). Es zeigte sich, dass die Kathode mit elementarem

Schwefel eine bessere Zyklenstabilität als die Poly(S-co-BPB) Kathoden in diesem Bereich aufwies. Im Gegensatz dazu wiesen Zellen mit Poly(S-co-BPB) im Kathodenmaterial mit 98 % wesentlich bessere Coulomb-Wirkungsgrade als die Referenzzelle mit elementarem Schwefel im Kathodenmaterial, die durchschnittlich nur 95 % erreichte, auf und deuteten damit auf eine geringere Selbstentladung bei Poly(S-co-BPB)-Kathoden hin. Die geringere Zyklenstabilität ist daher wahrscheinlich auf Unterschiede in der Homogenität, Porosität und/oder Stabilität des Kathodenmaterials im Vergleich zu Kathoden mit elementarem Schwefel zurückzuführen.

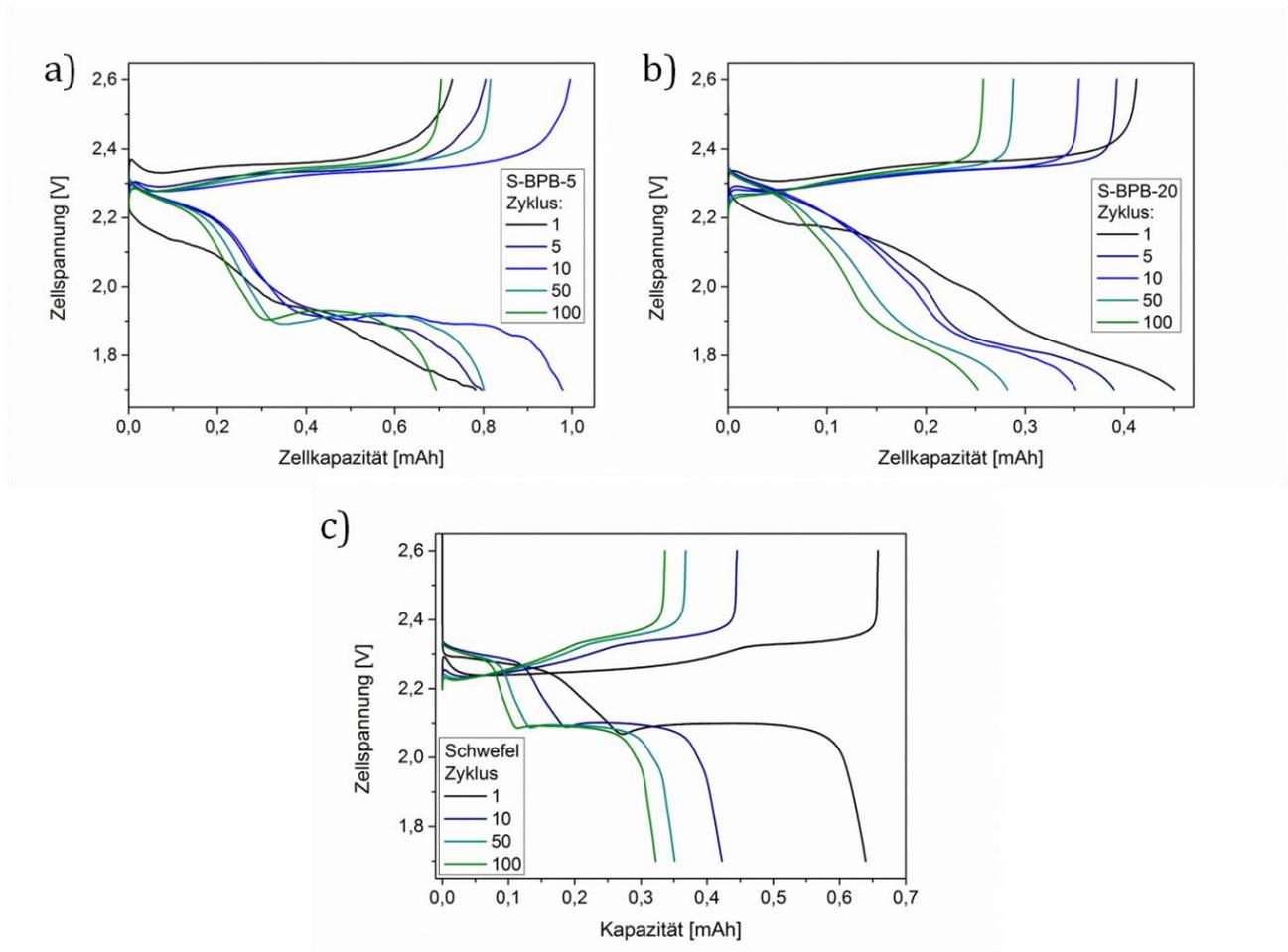


Abbildung 75: Lade- und Entladekurven von Zellen mit S-BPB-5 (a), S-BPB-20 (b) und elementarem Schwefel (c) als Aktivmaterial bei einer Lade-/Entladerate von C/10.

In Abbildung 75 sind die Lade- und Entladekurven der Zellen mit Poly(S-co-BPB)-Materialien und, als Referenz, mit elementarem Schwefel als Aktivmaterial dargestellt. Die unterschiedlichen Zellkapazitäten resultieren dabei aus den unterschiedlich hohen

Schwefelanteilen im Kathodenmaterial und der Menge an Kathodenmaterial, die pro Flächeneinheit auf die Ableiterfolie aufgetragen wurde.

Bei der Auswertung der Lade- und Entladekurven fiel der unterschiedliche Verlauf der Entladekurven von S-BPB-5 und S-BPB-20 auf. Die Kathoden mit S-BPB-5 als Aktivmaterial wiesen zwei Reduktionsplateaus auf, typisch für Li-S-Batterien mit Flüssigelektrolyt (Abbildung 75a). Im Vergleich zu den folgenden Zyklen lag das obere Reduktionsplateau im ersten Zyklus mit 2.15 V sehr niedrig und wies damit auf hohe Überspannungen in der Zelle zu Beginn der Zyklisierung hin. Überspannungen oder Polarisierungen resultieren in der Regel aus mangelndem Kontakt der verschiedenen Phasen in der Zelle. In Folge der Konversion des Aktivmaterials beim Zyklisieren, also dem wiederholten Auflösen und Abscheiden des Aktivmaterials, kann sich das Kathodenmaterial rearrangieren, da die elektrochemische Reaktion nur bei gegebener Leitfähigkeit, also dem Kontakt zum Leitruß, sowie dem Kontakt zum Elektrolyt als Li^+ -Quelle stattfindet. Infolge dessen wurde ein Abbau der Überspannungen ab dem fünften Zyklus beobachtet. Die Reduktionsprozesse lagen anschließend reversibel bei jeweils 2.25 und 1.9 V, waren damit aber immer noch deutlich niedriger angesiedelt als die Plateaus der Zelle mit elementarem Schwefel (2.3 und 2.1 V, Abbildung 75c).

Die Kathoden mit S-BPB-20 als Aktivmaterial zeigte dagegen Entladekurven mit mindestens drei Stufen und einem stetigen Potentialabfall (Abbildung 75b). Die Erhöhung des BPB-Gehalts von 5 auf 20 Gew.-% bewirkte zum einen die Anhebung des ersten Reduktionsprozesses auf 2.3 V und gleichzeitig die Ausdehnung der Kurve über einen großen Spannungsbereich, wobei sich das untere Plateau erst bei 1.8 V abzeichnete. Analog zu Kathoden mit S-BPB-5 zeigte sich ein Abbau von Überspannung für den ersten Reduktionsprozess vom ersten zum fünften Zyklus.

Die Erhöhung der Spannung für den ersten Reduktionsprozess im Vergleich zu S-BPB-5-Kathoden ist vermutlich auf die Thiopheneinheiten im Copolymer zurückzuführen, die eine verbesserte Leitfähigkeit der Poly(S-co-BPB)-Materialien bewirken könnten. Im Gegensatz zu den Kathoden mit geringerem BPB-Gehalt bildete sich kein typischer 2-Plateau-Verlauf infolge der Zyklisierung aus. Die Aufhebung des klassischen 2-Plateau-Verlaufs wird ebenfalls auf Polarisierungen in der Zelle bzw. einer Hemmung der elektrochemischen Reaktion in der Kathode, zurückgeführt.

Für ein besseres Verständnis der Prozesse in der Zelle und den strukturellen Entwicklungen des Kathodenmaterials beim Zyklisieren wurden hochauflösende REM-Aufnahmen der Kathoden vor und nach dem Zyklisieren gemacht (Abbildung 76). Vor dem Zyklisieren wies die Kathode große Klumpen des Aktivmaterials mit bis zu 20 μm Durchmesser auf, die zudem nicht mit den nanodispersen Kohlenstoffpartikeln bedeckt waren (Abbildung 76a). Bei höherer Auflösung zeigte sich, dass auch kleine Partikel den Kontakt zur leitfähigen Matrix aus Kohlenstoffpartikeln vermissen ließen (Abbildung 76b). Diese zwei Faktoren mit negativem Einfluss auf die Zellperformance sind in den Materialeigenschaften des Poly(S-co-BPB) begründet. Schwefelcopolymere sind im Allgemeinen aufgrund ihres amorphen Charakters im Gegensatz zu elementarem Schwefel nicht durch einfaches Verreiben im Mörser in Partikel im μm -Bereich überführbar. Daher wurde das Aktivmaterial vor der Verwendung in einer Kryo-Mühle vermahlen. Das Mahlergebnis waren Partikel in der Größenordnung 5-20 μm (Abbildung B 3).

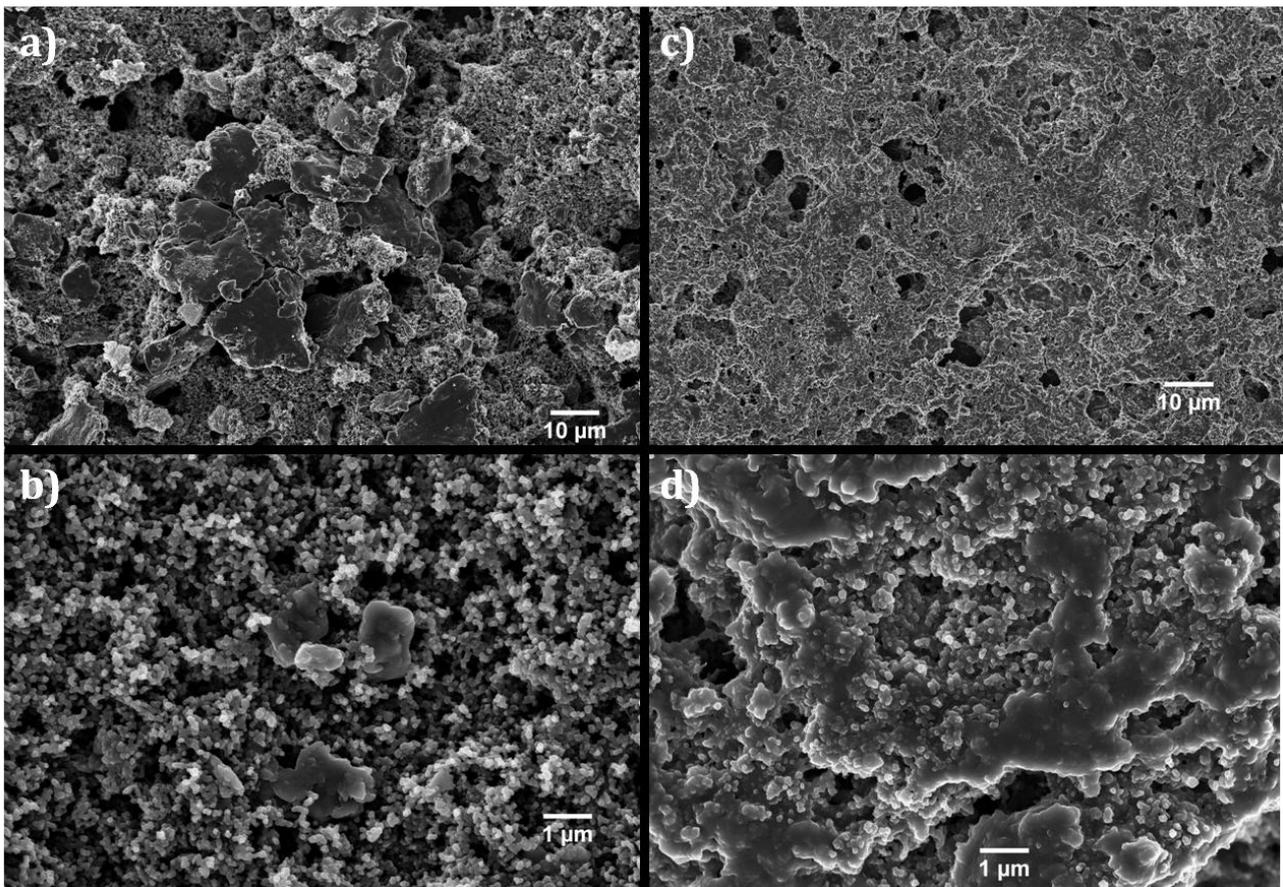


Abbildung 76: REM-Aufnahmen der Kathode mit S-BPB-20 vor dem Zyklisieren (a, b) und nach 100 Zyklen bei C/10 im entladenen Zustand (c, d).

Partikel dieser Größenordnung führen allerdings zu verringerter Verwendung des Aktivmaterials sowie zu Instabilitäten in der Kathodenstruktur. Der geringe Kontakt mit der Kohlenstoffmatrix führt aufgrund der fehlenden elektrischen Leitfähigkeit ebenfalls zu einer verringerten Nutzung des Aktivmaterials. Offensichtlich ist die Kompatibilität von Poly(S-co-BPB) mit dem Binder und den Kohlenstoffnanopartikeln aufgrund unterschiedlicher Oberflächenenergien nicht gegeben. Nach der Zyklisierung konnten in der Kathodenstruktur große Löcher beobachtet werden, die vermutlich von großen Partikeln des Aktivmaterials stammen, die sich aufgelöst haben (Abbildung 76c). Bei höherer Auflösung wird deutlich, dass große Flächen der ursprünglich porösen Kathode mit einem amorphen Material überzogen sind und die Kohlenstoffpartikel stark verklebt sind. Da die Kathode nach dem Zyklisieren im entladenen Zustand betrachtet wurde, werden die amorphen Ablagerungen den unlöslichen Reduktionsprodukten Li_2S und Li_2S_2 zugeordnet.

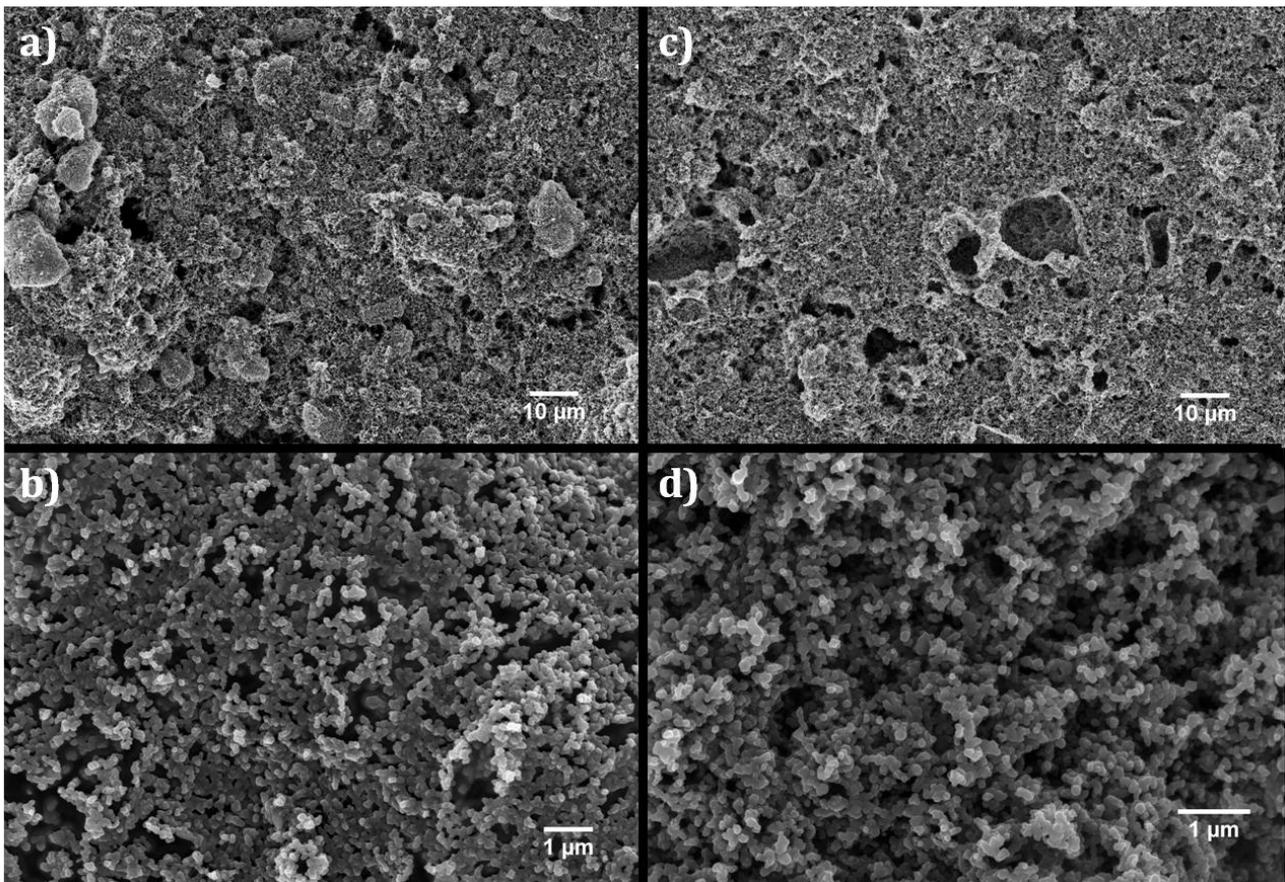


Abbildung 77: REM-Aufnahmen der Kathode mit elementarem Schwefel vor dem Zyklisieren (a, b) und nach 100 Zyklen bei C/10 im entladenen Zustand (c, d).

Zum Vergleich dient eine Kathode mit Schwefel als Aktivmaterial, die ebenfalls vor und nach 100 galvanostatischen Zyklen unter dem REM vermessen wurde. In diesem Fall wurden ähnlich wie bei der Kathode mit Poly(S-co-BPB) große Partikel mit über 10 µm Durchmesser vor dem Zyklisieren beobachtet. Diese zeigten allerdings eine vollständige Beschichtung mit Kohlenstoffruß (Abbildung 77a). Im Allgemeinen erschien die Kohlenstoffmatrix als relativ dicht gepackt (Abbildung 77b). Nach dem Zyklisieren konnten große Krater beobachtet werden, die von abgelösten Schwefelpartikeln stammten (Abbildung 77c). Im Gegensatz zur Kathode mit Poly(S-co-BPB) wurde die Porosität der Kathode jedoch nach 100 Zyklen und im entladenen Zustand erhalten (Abbildung 77d).

Schließlich lässt sich festhalten, dass die Partikelgröße, die Kompatibilität des Aktivmaterials mit dem Leitruß und dem Binder und die Porosität der Kathode kritische Faktoren für die Leistungsfähigkeit der Kathode darstellen. Besonders bei der Kompatibilität des Aktivmaterials zeigten Kathoden mit S-BPB-20 Abweichungen zu Kathoden mit elementarem Schwefel. Zudem bildeten sich große, vermutlich irreversible Ablagerungen auf der Kathode im Zuge der Zyklisierung und die Porosität verringerte sich deutlich. In der Summe werden diese Beobachtungen daher für die geringe Kapazität der Zelle sowie dem atypischen Verlauf der Entladekurven verantwortlich gemacht.

In der Summe konnte die elektrochemische Aktivität und die prinzipielle Eignung als Aktivmaterial in Kathoden für Li-S-Batterien nachgewiesen werden. Entgegen den Erwartungen konnten allerdings nur eine vergleichsweise niedrige reversible spezifische Entladekapazität von 460 mAh/g nach 100 Zyklen erhalten werden. Das Potential des Materials wird jedoch durch den hohen Coulomb-Wirkungsgrad sowie dem guten Kapazitätserhalt von 71 % über 90 Zyklen nach den ersten zehn Formierungszyklen unterstrichen.

5.5 Inverse Vulkanisation mit Eugenol

Eugenol gehört zu den Phenylpropanoiden und ist Bestandteil zahlreicher ätherischer Öle wie dem Nelkenöl, welches aus den getrockneten Knospen des Gewürznelkenbaums (*Syzygium aromaticum*) gewonnen wird.^[143] Als Gewürz und Vorstufe zu synthetischem Vanillin ist Eugenol bekannt und wird bereits seit dem 19ten Jahrhundert in der Zahnmedizin aufgrund seiner antimikrobiellen Eigenschaften eingesetzt.^[144] Darüber hinaus wird Eugenol in Form von Polyeugenol und als Eugenolmethacrylat in den Polymerwissenschaften verwendet.^[145-147] Durch die hohen Siedepunkte und die phenylbasierten Strukturen erfüllen Phenylpropanoide die Voraussetzungen für den Einsatz in der inversen Vulkanisation mit Schwefel. Da Phenylpropanoide aus nachwachsenden Ressourcen gewonnen werden, bieten sie die Möglichkeit zur Entwicklung von Schwefelcopolymeren auf nachhaltiger Basis. Die angenommene Struktur des Reaktionsprodukts (S-Eg) ist in Abbildung 78a dargestellt. Wie bereits in den Vorversuchen deutlich wurde, eignet sich Eugenol prinzipiell für die Umsetzung mit elementarem Schwefel, da sich während der Reaktion eine homogene Phase bildete. Allerdings erstarrten die Reaktionsmischungen nicht, was auf das Ausbleiben der Bildung hochmolekularer Produkte hindeutet. Zudem kristallisierte nach dem Abkühlen der homogenen Reaktionsmischung eine Substanz aus und es kam zur Bildung eines intransparenten Materials (Abbildung 78b). Bei der kristallinen Substanz handelt es sich um elementaren Schwefel wie Pulver-Röntgendiffraktogramme bestätigen (Abbildung C 1).

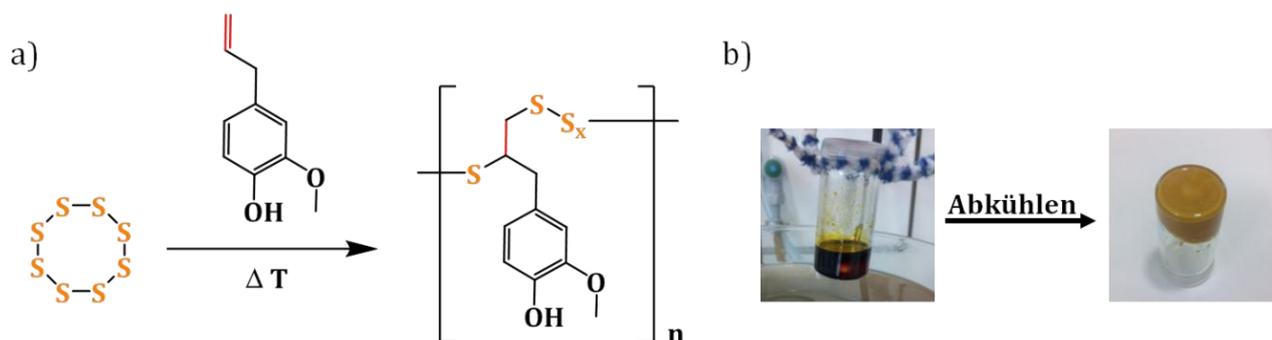


Abbildung 78: a) Reaktionsgleichung der inversen Vulkanisation von Schwefel und Eugenol und b) Digitalaufnahmen der homogenen Phase nach erfolgter Umsetzung und dem abgekühlten Produkt bei einem Ansatz mit 30 Gew.-% Eugenol.

Löslichkeitsversuche mit THF zeigten, dass die Reaktionsprodukte mit bis zu 30 Gew.-% Eugenol aus einer löslichen, vermutlich den Reaktionsprodukten aus Schwefel und Eugenol

(S-Eg) und einer unlöslichen Komponente bestanden, während jene ab 40 Gew.-% komplett im Lösungsmittel löslich waren und damit auf die vollständige Umsetzung des Schwefels hindeuteten (Abbildung C 2).

5.5.1 Thermische Eigenschaften

In den mittels DSC aufgenommenen Thermogrammen konnte die Anwesenheit von elementarem Schwefel in den S-Eg Materialien nachgewiesen werden (Abbildung 79). Der Schmelzpeak bei 102°C im zweiten Heizschritt, sowie die Kristallisationsprozesse zwischen 40 und 80°C sind elementarem Schwefel zuzuordnen.

Ihre Intensitäten nahmen mit steigendem Eugenolanteil ab und wurden bei den Proben mit 40 und 50 Gew.-% Eugenol nicht weiter detektiert. Daraus ließ sich schließen, dass der eingesetzte Schwefel mit Eugenol ab einem Massenverhältnis 3 : 2 vollständig umgesetzt wurde, was einem Verhältnis von 7.7 Schwefelatomen pro Eugenolmolekül entspricht.

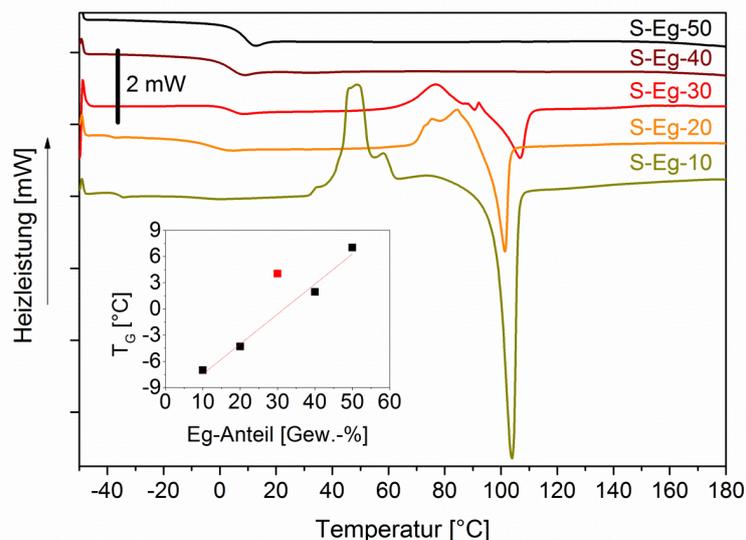


Abbildung 79: DSC Thermogramme der S-Eg Materialien im zweiten Heizschritt. Das kleine Fenster zeigt die lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (T_g) vom Eugenol-Anteil (Eg-Anteil), $R^2 = 0.979$.

Weiterhin konnten Glasübergänge im Temperaturbereich zwischen -7 und +7°C beobachtet werden (Abbildung 79b), wodurch die Existenz einer amorphen Fraktion in den resultierenden Materialien bestätigt wurde. Die Glasübergangstemperatur nahm mit steigendem Eugenolanteil im Reaktionsprodukt zu (Abbildung 79, kleines Fenster).

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, dass S-Eg-Materialien mit einer Anfangstemperatur um 230°C früher zu degradieren begannen als elementarer Schwefel aber deutlich später als die reine, organische Komponente und bestätigten damit die vollständige Umsetzung des Eugenols (Abbildung 80).

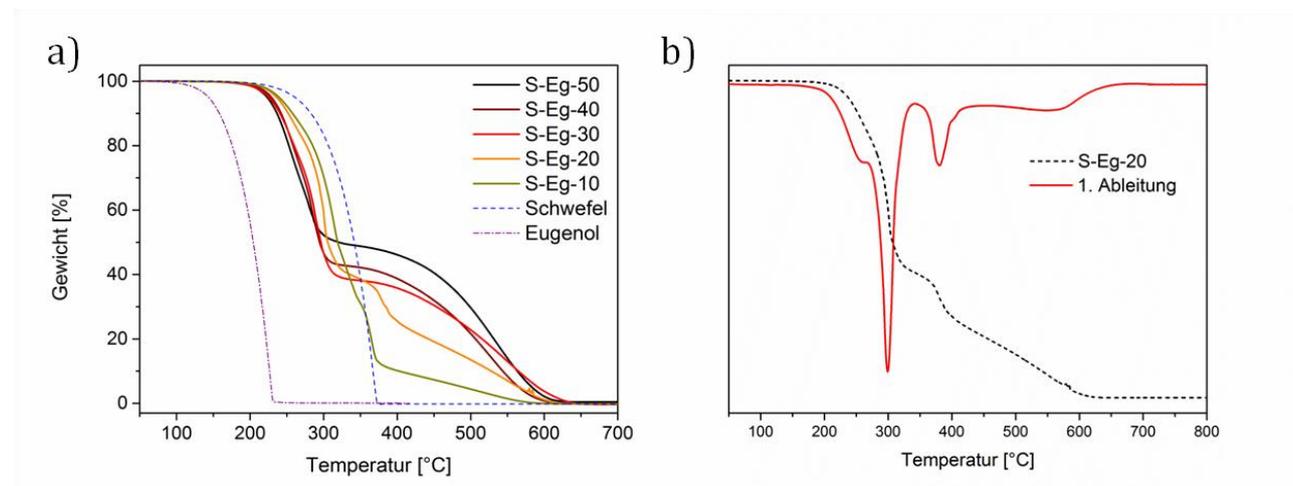


Abbildung 80: Thermogravimetrische Analyse von S-Eg-Materialien: a) mit verschiedenen Massenanteilen Eugenol und b) mit 20 Gew.-% Eugenol und der zugehörigen ersten Ableitung.

Tabelle 8: Kenndaten der thermischen Analyse von S-Eg Materialien.

Probe	T _{5%} [°C]	T _{max1} [°C] / m _{v1} [%]	T _{max2} [°C] / m _{v2} [%]	T _{max3} [°C] / m _{v3} [%]
elem. Schwefel	260	-	370 / 100	-
S-Eg-10	235	314 / 70	365 / 20	511 / 10
S-Eg-20	233	301 / 60	387 / 14	585 / 26
S-Eg-30	231	288 / 61	-	553 / 39
S-Eg-40	230	282 / 57	-	523 / 43
S-Eg-50	224	286 / 51	-	522 / 49

Je nach Zusammensetzung der Proben konnten unterschiedlich viele Degradationsschritte beobachtet werden. Die ersten beiden Prozesse lagen sehr nah beieinander. Sie wurden dem Abbau der Polysulfidketten unterschiedlicher Länge zugeordnet (vgl. 5.4.1) und daher als ein Abbauschritt mit einer Anfangstemperatur von 230°C zusammengefasst. Der zweite Zersetzungsprozess wurde nur bei Proben mit 20 und 10 Gew.-% Eugenol beobachtet. Die Löslichkeitsexperimente und die Nähe zur maximalen Reaktionsumsatztemperatur von elementarem Schwefel (T_{max} = 370°C) legten die Vermutung nahe, dass dieser zweite Abbauschritt mit der Menge an unumgesetzten elementarem Schwefel in der Probe korreliert

(Tabelle 8). Unterstützt wurden die Annahmen bei der Betrachtung des letzten Abbauschriffs, da der Massenverlust in etwa dem eingesetzten Eugenolanteil in der jeweiligen Probe entsprach. In der Summe bestätigten die thermischen Analysen die Umsetzung des Eugenols mit elementarem Schwefel und unterstützten die Annahme, dass der Schwefel unterhalb eines bestimmten Eugenolgehalts nicht vollständig umgesetzt werden konnte.

5.5.2 Strukturaufklärung

Mittels FT-IR-Spektroskopie aufgenommene Transmissionsspektren zeigten, dass die charakteristischen Signale für C=C-Streckschwingungen bei 1638 cm^{-1} und die vinylicen C-H-Streckschwingungen bei 3077 cm^{-1} im Vergleich zum IR-Spektrum von Eugenol verschwanden (Abbildung 81). Des Weiteren wurden Änderungen in den FT-IR-Spektren im Bereich zwischen 990 und 910 cm^{-1} beobachtet, die den aromatischen C-H-Schwingungen zugeordnet wurde und auf Veränderungen in der Substituenten am Phenylring hindeutet. Damit bestätigten die IR-Messungen die erfolgreiche Umsetzung der Doppelbindung im Eugenol, während die Hydroxygruppe ($3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) toleriert wurde.

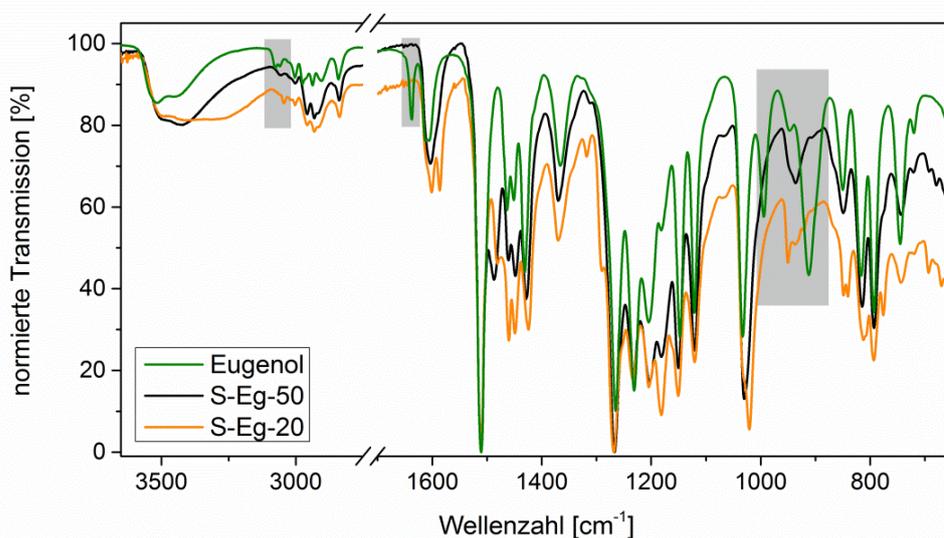


Abbildung 81: FTIR-Spektrum von Eugenol und S-Eg-X mit X Gew.-% Eugenol.

Die löslichen Fraktionen der Reaktionsprodukte konnten den gängigen Charakterisierungsmethoden unterzogen werden. Im Vergleich der NMR Spektren von Eugenol und den Produkten wurde deutlich, dass die vinylicen (*c*, *e*) und allylicen (*g*)

Protonen des Edukts im Produktspektrum verschwanden (Abbildung 82). Das Signal des Protons der Hydroxygruppe (*d*) war leicht zu höheren Frequenzen verschoben (*c'*) und bestätigt genau wie das IR-Spektrum die Tolerierung während der inversen Vulkanisation. Neue Signale tauchten dagegen im aromatischen Bereich zwischen 7.40 und 6.98 ppm, weiterhin zwischen 4.4 und 2.0 ppm sowie bei 1.35 und 0.94 ppm auf. Die Abwesenheit der vinylischen und allylischen Protonensignale ließen auf die vollständige Umsetzung der Doppelbindungen schließen. Die neuen Signale im aromatischen Bereich deuteten auf Nebenreaktionen hin. Wahrscheinlich findet bei den hohen Reaktionstemperaturen eine thermisch induzierte Claisen Umlagerung der Propeneinheit statt.^[147] Die Auswertung der Integrale belegte, dass der Anteil an Nebenprodukten höchstens 10 % betrug.

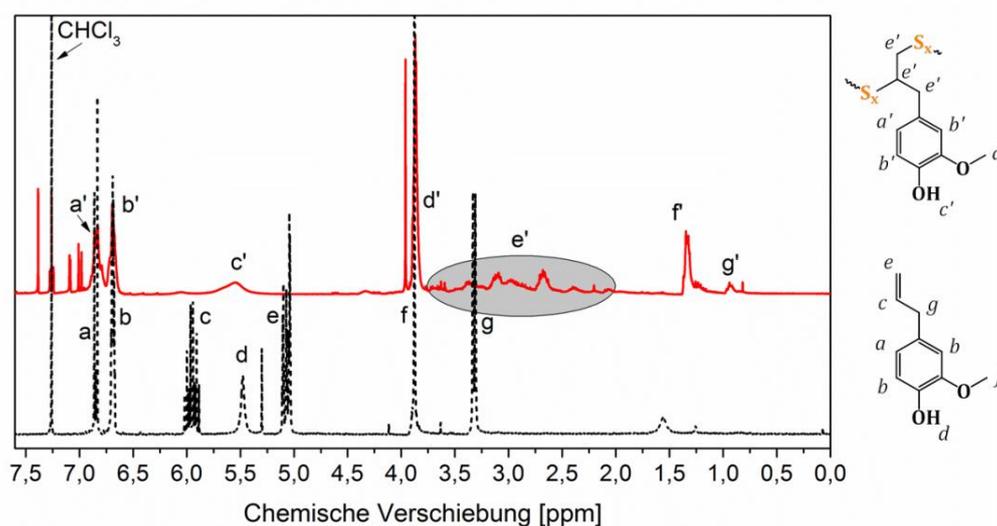


Abbildung 82: ^1H -NMR Spektren von S-Eg-50 (rote Linie) und Eugenol (schwarze Linie). Die Signalzuordnung ist rechts anhand von Molekülstrukturen dargestellt.

Die Signale im Bereich zwischen 4.4 und 2.6 ppm wurden den Protonen zugeordnet, die an einem Kohlenstoff mit direkter Verknüpfung zu Polysulfideinheiten oder in direkter Nachbarschaft dazu gebunden sind.^[30,148] Die Vielfalt und Ausbreitung der Signale deutete auf ein breites Produktspektrum hinsichtlich der Polysulfidkettenlänge und der Verknüpfungsstelle hin. Die Signale bei 1.35 und 0.94 ppm befand sich im typischen Bereich für gesättigte Kohlenwasserstoffeinheiten wie Methylen- oder Methylgruppen. Jedoch besaß die ursprünglich angenommenen Struktur des Produkts keine Methylgruppe und die Methyleninheit in direkter Nachbarschaft zum Phenylring wird bei höheren Frequenzen

erwartet. Demzufolge muss es zu Protonenabstraktionsreaktionen der intermediär gebildeten Eugenolradikale während der radikalischen Umsetzung kommen (Abbildung 83). Die Polysulfidradikale haben prinzipiell zwei Möglichkeiten für den Angriff an der Doppelbindung des Eugenols. Die dabei geformten Radikale (**6** und **7**) können mit einem Schwefelmolekül reagieren oder ein Wasserstoffatom eines weiteren Eugenolmoleküls abstrahieren. Im ersten Fall bildet sich das gewünschte Addukt **10**, bei dem zwei Polysulfanreste an den Propanylrest des Eugenols gebunden sind und prinzipiell die Bildung eines Polymers ermöglichen. Im letzteren Fall bilden sich die Eugenolpolysulfane **8** und **9**, wobei **8** eine Methylgruppe und **9** eine Methyleneinheit trägt, die jeweils den Signalen bei 0.94 und 1.35 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zugeordnet wurden. Eine radikalische Homopolymerisation von Eugenol ist nicht bekannt.^[149]

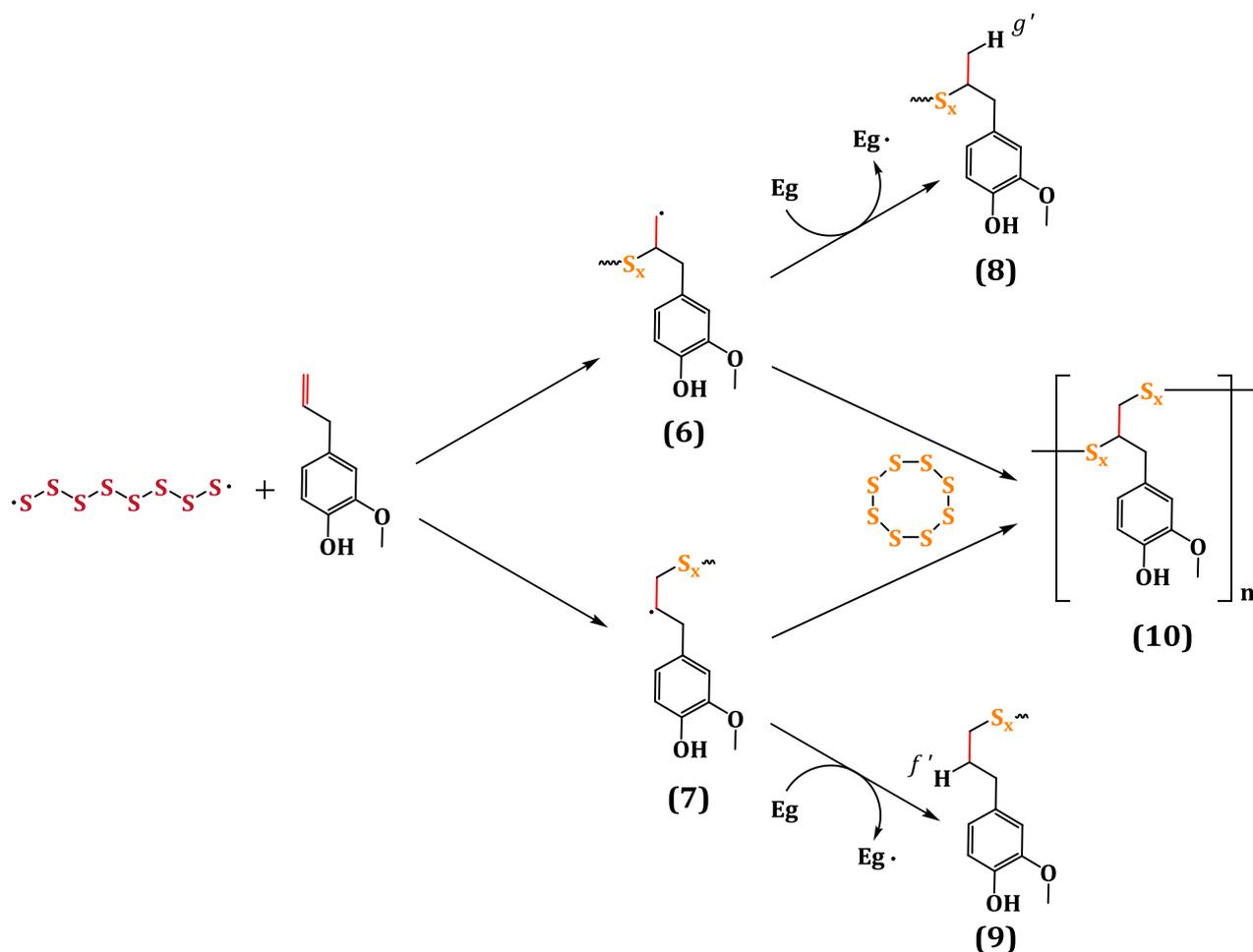


Abbildung 83: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus der Copolymerisation von Schwefel und Eugenol.

Die $^1\text{H-NMR}$ Daten sprechen daher für eine erfolgreiche Umsetzung der Doppelbindung des Eugenols mit elementarem Schwefel, wobei die phenolische Hydroxygruppe toleriert wurde. Das $^{13}\text{C-NMR}$ zeigte im aromatischen Bereich die erwarteten Signale bei 146.6, 144.5, 130.5, 121.8, 114.5 und 111.9 ppm neben weiteren Signalen, die von Nebenreaktionen wie der Claisen-Umlagerung resultieren könnten (Abbildung C 3). Im aliphatischen Bereich ließ sich die Methoxygruppe bei 56 ppm identifizieren. Daneben tauchten aber weitere Signale bei 49, 42 und 20 ppm auf. Die chemischen Verschiebung der ersten zwei Signale stimmte sehr gut mit aliphatischen Kohlenstoffen überein, an denen eine Polysulfidkette gebunden ist.^[65] Das Signal bei 20 ppm wiederum lag im typischen Bereich für eine Methylgruppe. Damit bestätigte das $^{13}\text{C-NMR}$ die Beobachtungen und Interpretationen aus den $^1\text{H-NMR}$ Experimenten.

Untersuchungen der löslichen Fraktionen mittels GPC offenbarten eine bimodale Molmassenverteilung in den S-Eg Materialien. Auf der Basis der ermittelten Massenzahlen wurde die Bildung von niedermolekularen zyklischen Eugenolsulfiden neben Oligomeren mit durchschnittlich vier Wiederholungseinheiten vorgeschlagen (Abbildung 84).

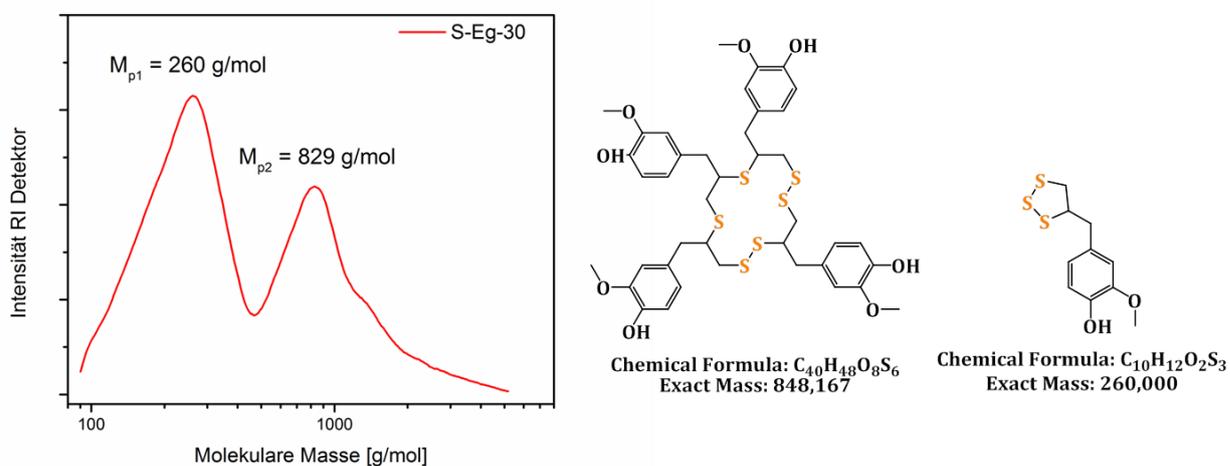


Abbildung 84: Molmassenverteilung von S-Eg-30, ermittelt mit der THF-GPC und vorgeschlagene Strukturen der Reaktionsprodukte der inversen Vulkanisation mit Eugenol.

5.5.3 Inverse Vulkanisation mit *iso*-Eugenol

Analog zu Eugenol ließ sich auch *iso*-Eugenol (*iEg*) mit Schwefel in einer inversen Vulkanisation umsetzen (Abbildung 85). Die resultierenden *S-iEg*-Materialien enthielten zwischen 10 und 50 Gew.-% *iEg* und waren hell-bis dunkelbraun gefärbt.

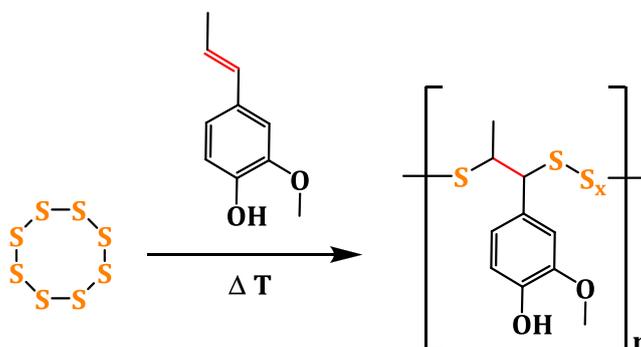


Abbildung 85: Reaktionsgleichung der inversen Vulkanisation von Schwefel und *iso*-Eugenol.

Die Löslichkeitsexperimente zeigten die gleichen Ergebnisse wie im Fall von *S-Eg*-Materialien. Unterhalb von 40 Gew.-% *iEg*-Anteil bildeten sich Komposite mit elementarem Schwefel als Füllstoff aus, während höhere Anteile der organischen Komponente zu vollständig löslichen Reaktionsprodukten führten (Abbildung C 4).

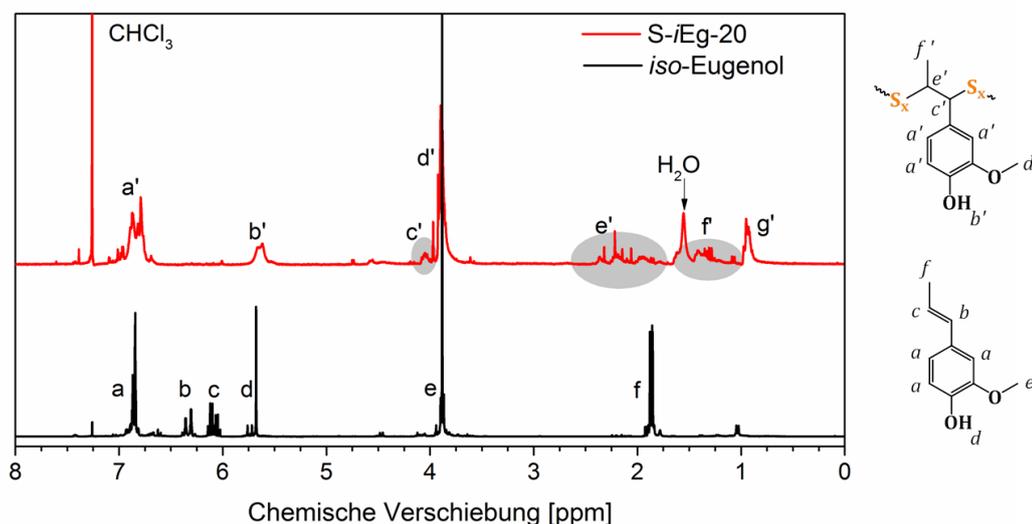


Abbildung 86: ^1H -NMR Spektren von *S-iEg* mit 20 Gew.-% Eugenol (rote Linie) und *iso*-Eugenol (schwarze Linie) mit den jeweiligen Protonenzuordnungen.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der *S-iEg*-Materialien bestätigte die vollständige Umsetzung der Doppelbindungen durch das Verschwinden der Banden *b* und *c* ebenso wie die Verknüpfung an Polysulfidreste durch das Auftreten der Signale im Bereich *b'* und *c'* (Abbildung 86). Ebenso bestätigten IR, TGA und DSC Messungen die erfolgreiche Umsetzung mit Ergebnissen, ähnlich den *S-Eg*-Materialien (Abbildung C 5, Abbildung C 6, Abbildung C 7). Untersuchungen mittels GPC offenbarten ebenfalls nur niedermolekulare Spezies mit Molmassen unterhalb 1000 g/mol (Abbildung C 8).

Schließlich lässt sich festhalten, dass Eugenol und *iso*-Eugenol mit Schwefel in einer thermisch induzierten, freien radikalischen Reaktion analog der inversen Vulkanisation umgesetzt werden konnten. Das resultierende Produktgemisch besteht aus niedermolekularen Addukten, Dimeren und Oligomeren sowie elementarem Schwefel, wenn der Gewichtsanteil an organischem Comonomer unter 40 Gew.-% lag. Offensichtlich verhindert die Abwesenheit einer zweiten Alkenyleinheit und damit einer Verzweigungsstelle in der Copolymerhauptkette die Stabilisierung der Polysulfidketten. Daher wurden Möglichkeiten evaluiert Eugenol in ein bifunktionelles Comonomer mit zwei Alkenylresten für die inverse Vulkanisation umzuwandeln.

5.5.4 Elektrochemische Eigenschaften der *S-Eg*- und *S-iEg*-Materialien

S-Eg- und *S-iEg*-Materialien mit 10 und 20 Gew.% organischem Anteil wurden als Aktivmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien mithilfe galvanostatischer Lade- und Entladezyklen untersucht. In Abbildung 87a sind die gewonnenen Entladekapazitäten von Halbzellen mit den Aktivmaterialien *S-Eg*-10, *S-Eg*-20 und elementarer Schwefel gegen die Zyklenzahl aufgetragen. In beiden Fällen sind die Verläufe sehr ähnlich.

Zunächst fiel die Kapazität während der ersten Zyklen rapide ab, wobei sie einem exponentiellen Verlauf folgte. Nach ca. 20 Zyklen verringerte sich der Kapazitätsverlust pro Zyklus (Kapazitätverfallsrate) jedoch deutlich und sank im weiteren Verlauf immer weiter. Ein höherer Anteil an organischer Komponente führte zu einer Abnahme der Zyklenstabilität, vermutlich aufgrund einer verbesserten Löslichkeit der Reaktionsprodukte im Elektrolyten. Die gleichen Beobachtungen wurden bei der Zyklisierung von *S-iEg*-Materialien als Aktivmaterial gemacht (Abbildung 87b).

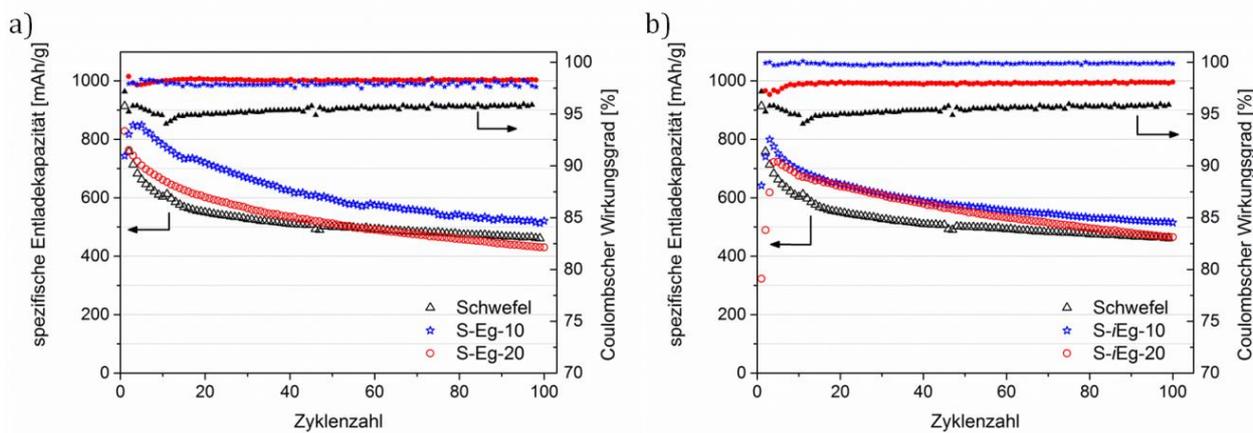


Abbildung 87: Spezifische Entladekapazitäten (linke Y-Achse) und Coulomb-Wirkungsgrad (rechte Y-Achse) der galvanostatische Zyklisierung von a) S-Eg und b) S-iEg mit PVDF als Binder bei C/10.

Wie in Tabelle 9 ersichtlich, ist die Kapazitätsverfallsrate etwas geringer als bei S-Eg. Da einige Zellen Diffusionsprobleme in den ersten drei bis fünf Zyklen zeigten, wurde für die Berechnung des Kapazitätserhalts die Werte aus den ersten vollständigen Entladezyklen verwendet (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9: Spezifische Entladekapazitäten und Kapazitätserhalt von S-Eugenol und S-iso-Eugenol.

Probe	Entladekapazität	initial (Zyklus)	Zyklus 20	Zyklus 100	Kapazitätserhalt (Zyklen) [%]	Kapazitätsverfallsrate [%]	Kapazitätsverfallsrate ab Zyklus 20 [%]
		[mAh/g]	[mAh/g]	[mAh/g]			
Schwefel		914 (1)	550	460	50 (100)	0.50	0.20
S-Eg-10		848 (3)	720	520	61 (97)	0.39	0.35
S-Eg-20		828 (1)	601	430	52 (100)	0.48	0.36
S-iEg-10		799 (3)	646	515	64 (97)	0.37	0.26
S-iEg-20		723 (5)	639	465	64 (95)	0.38	0.36

Die Ähnlichkeiten im Verlauf der Entladekapazität und der Werte der Entladekapazitäten (Tabelle 9) erwecken den Eindruck, dass die Anwesenheit eines organischen Comonomers keinen signifikanten Einfluss auf den Kapazitätserhalt hat. Allerdings wiesen S-Eg- und S-iEg-Proben einen deutlich verbesserten Coulomb-Wirkungsgrad als elementarer Schwefel auf (~98 % gegenüber 95 %). Die Eugenolreste scheinen daher, ähnlich wie im Fall von S-DIB,^[130] die Kompatibilität mit den Leitrußpartikeln durch die Umsetzung des Schwefels mit einem organischen Comonomer verbessert zu haben. Durch die verbesserte Mischbarkeit wird die effektive Berührungsfläche und damit die elektronische Leitfähigkeit erhöht.

Bei der Betrachtung der Lade- und Entladekurven fiel der untypische Verlauf während der initialen Zyklen wie im Fall von S-Eg-10 auf (Abbildung 88a). Wie oben angedeutet wurde dieses Verhalten auf den gehemmten Übertritt der Lithiumionen an der Grenzfläche vom Elektrolyten zum schwefelhaltigen Aktivmaterial, wahrscheinlich aufgrund unzureichender Benetzung des Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten, zurückgeführt. Durch die reversible und irreversible Auflösung und Abscheidung des Aktivmaterials während den ersten Zyklen erfolgt eine Reorganisation in der Struktur der Kathode, was vermutlich zu einer verbesserten Porosität und damit einem verbesserten Kontakt des Aktivmaterials zum Elektrolyten führt. Die ersten Zyklen kann man daher auch als Formierungszyklen beschreiben.

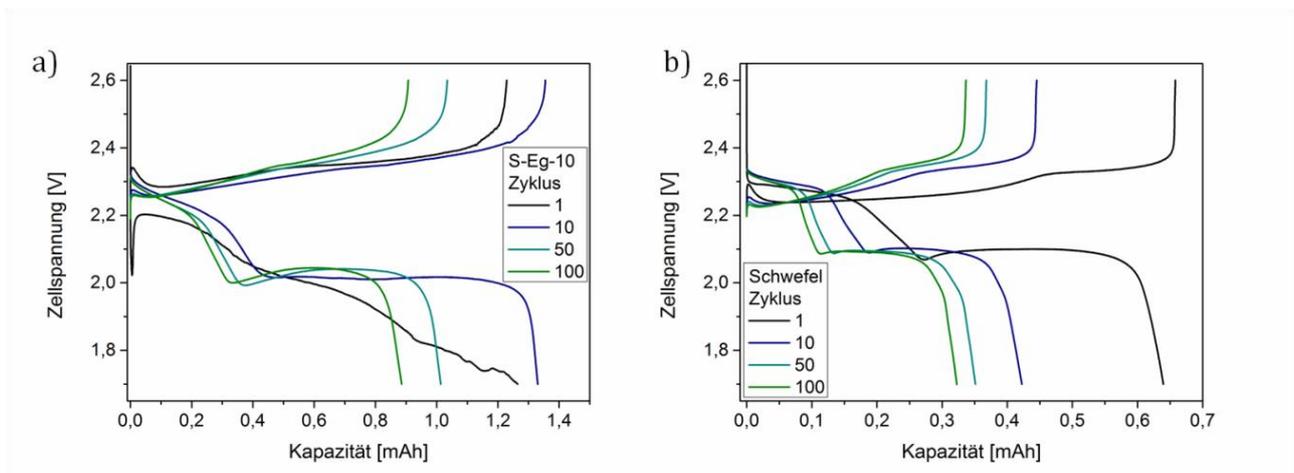


Abbildung 88: Lade- und Entladekurven von S-Eg-10 (a) und Schwefel (b) bei verschiedenen Zyklen mit einer Rate von C/10.

Weiterhin wurde bei den Lade- und Entladekurven beobachtet, dass der Kapazitätsverlust bei S-Eg und S-*i*Eg-Materialien hauptsächlich auf die Abnahme des zweiten Reduktionsplateaus zurückzuführen war. Im Vergleich dazu nahmen im Fall des elementaren Schwefels als Aktivmaterial beide Plateaus der Entladekurven über die Zyklen deutlich ab (Abbildung 88b). Daraus ließ sich schließen, dass bei Schwefel mehr Aktivmaterial mit fortlaufender Zyklisierung, vermutlich durch irreversible Abscheidung der Reduktionsprodukte, verloren ging. Bei S-Eg und S-*i*Eg-Materialien hingegen verblieb das Aktivmaterial reversibel in gutem Kontakt zum Leitruß und hauptsächlich die Hemmung der Reduktion zu Li_2S zu dem beobachteten Kapazitätsverlust führte.

Zusammenfassend zeigte sich durch den Einsatz von S-Eg und S-*i*Eg als Aktivmaterialien in Li-S-Batterien im Vergleich zu elementarem Schwefel eine leicht bessere Zyklenstabilität und

ein verbesserter Coulomb-Wirkungsgrad. Die besten Ergebnisse wurden mit 10 Gew.-% an organischem Comonomergehalt erhalten, da eine weitere Steigerung des organischen Anteils vermutlich mit einer verbesserten Löslichkeit im Elektrolyten und damit einem Kapazitätsverlust einhergeht.

5.6 Inverse Vulkanisation mit Eugenolallylether

Die phenolische Hydroxygruppe des Eugenols bietet zahlreiche Möglichkeiten einen weiteren, ungesättigten Rest in das Molekül zu integrieren. Hier wurde die Williamson Ethersynthese für die Modifikation gewählt, da die Reaktionsprodukte im Vergleich zu bspw. Estern eine höhere chemische Stabilität, speziell gegenüber Polysulfidradikalen und -anionen, aufweisen. Zudem ist die Umsetzung einfach und damit potentiell skalierbar. Als Alkenylrest wurde der Propenylrest (Allylrest) aufgrund seiner Einfachheit und dem kostengünstigen Ausgangsstoff gewählt. Der Allylether des Eugenol (Eugenolallylether, kurz: EAE) wurde in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebenen Williamson-Ethersynthese im 40 g-Maßstab mit 58 % Ausbeute dargestellt (Abbildung 89).^[150]

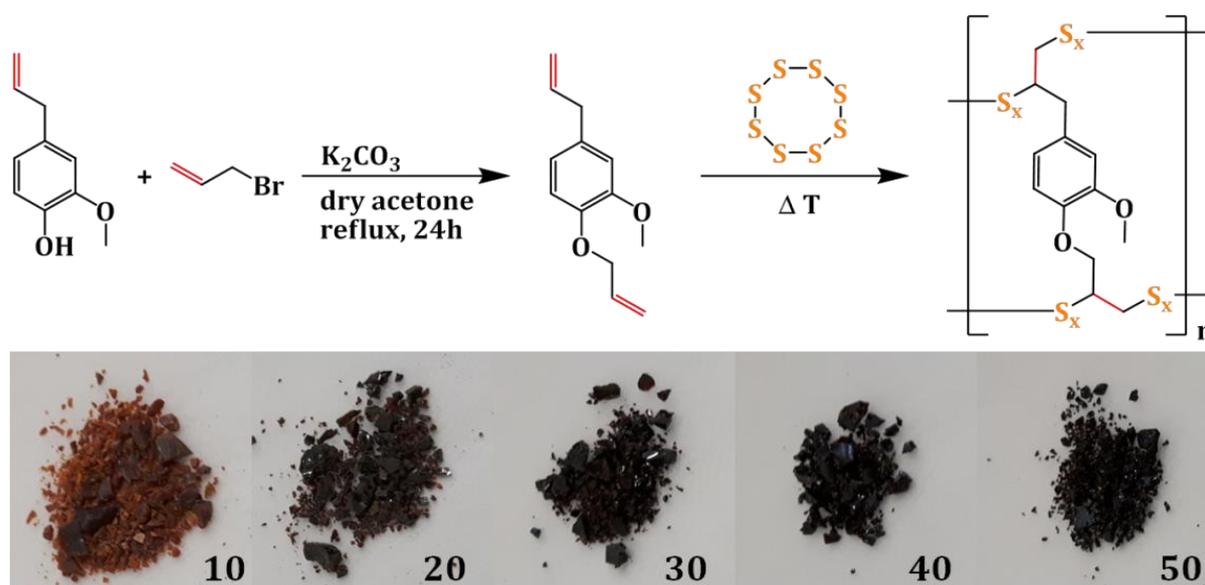


Abbildung 89: Schematische Darstellung der Synthese von EAE und Poly(S-co-EAE) (oben). Digitalaufnahmen der Poly(S-co-EAE)-Materialien mit Angabe des EAE-Gehaltes in Gew.-% (unten).

Zur Umsetzung von EAE mit elementarem Schwefel in einer inversen Vulkanisation wurde der Schwefel zunächst bei 170°C geschmolzen und EAE anschließend unter starkem Rühren

zugegeben. Dabei bildeten sich zunächst zwei Phasen, die allerdings nach kurzer Zeit, durch eintretende Umsetzung, eine homogene Phase bildeten. Nach Erreichen des Gelpunktes, der je nach eingesetztem EAE-Anteil (10, 30 und 50 Gew.-%) bereits nach 6, 10 oder 20 min auftrat, wurde das Reaktionsgemisch noch mindestens 5 min weiter bei 170°C erhitzt um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Mit dieser Methode wurden dunkelbraun bis dunkelrot gefärbte, glasartige Materialien erhalten. Jedoch ergaben sich Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Synthese. Besonders Ansätze mit hohem EAE Gehalt von 40 Gew.-% und mehr neigten offenbar durch Überhitzung aufgrund des Trommsdorf-Effekts zu Gasevolution und damit zur partiellen Degradation des Copolymers nach Eintreten des Gelpunktes. Eine verkürzte Reaktionsdauer resultierte in unvollständig umgesetzten Produktgemischen aus denen elementarer Schwefel auskristallisierte. Daher wurde der Syntheseprozess in Bezug auf die Reaktionsdauer und -temperatur optimiert. Durch Erhitzen der Reaktionsmischung bei zunächst 150°C für ca. eine Stunde, genauer bis zum Eintreten des Gelpunktes, und direkt anschließendem Erhitzen bei 180°C für 10 min, ließen sich einheitlich und unabhängig vom EAE-Gehalt Poly(S-co-EAE)-Materialien darstellen (Details siehe 7.3.12). Die amorphen Materialien wiesen keine Löslichkeit in gängigen, organischen Lösungsmitteln auf. Im Vergleich zu Poly(S-co-DIB) waren Poly(S-co-EAE)-Materialien nicht vollständig in Trichlorbenzol löslich, was auf einen hohen Verzweigungsgrad in den Copolymeren hindeutet.

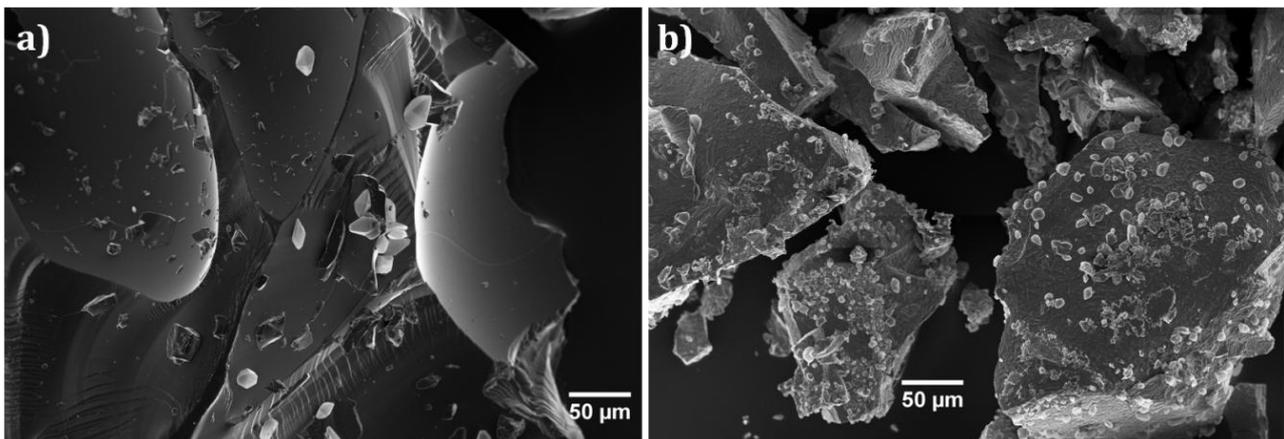


Abbildung 90: REM-Aufnahmen von Poly(S-co-EAE)-Materialien mit a) 50 Gew.-% EAE und b) 10 Gew.-% EAE.

REM-Aufnahmen bestätigten den amorphen Charakter der Polymermaterialien, die je nach EAE-Gehalt eine andere Oberflächenstruktur aufwiesen. Während Poly(S-co-EAE) mit

10 Gew.-% (S-EAE-10) eine raue Oberfläche mit Poren aufwies, besaß S-EAE-50 eine völlig glatte Oberfläche. Des Weiteren wurden in den Aufnahmen, vereinzelt bei S-EAE-50 und vermehrt bei S-EAE-10, Schwefelpartikel beobachtet, die sich durch ihre Kristallform und ihre genoppte Oberfläche auswiesen.

5.6.1 Thermische Eigenschaften

Die DSC-Thermogramme zeigten allerdings keine für elementaren Schwefel typische Schmelzvorgänge und offenbarten damit, dass der Anteil an unumgesetzten Schwefel wie er in REM-Aufnahmen beobachtet wurde, vernachlässigbar gering sein musste. (Abbildung 91a).

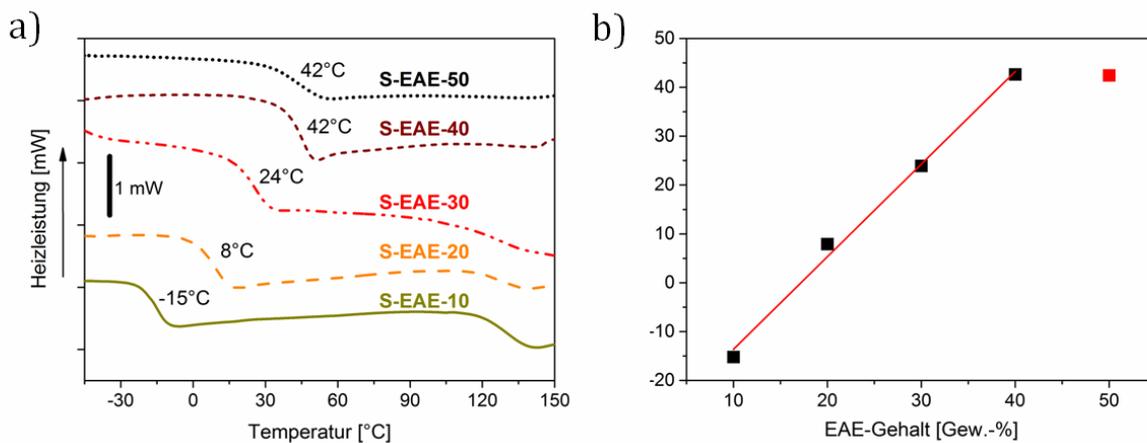


Abbildung 91: a) DSC-Thermogramme von S-EAE-X mit X Gew.-% EAE. Die Glasübergangstemperaturen T_G sind neben über der jeweiligen Kurve angegeben. b) Linearer Fit der T_G in Abhängigkeit zum EAE-Gehalt, $R^2 = 0.992$.

Vielmehr wurde erneut die Bildung amorpher Polymermaterialien mit Glasübergängen im Bereich zwischen -15°C und 42°C bestätigt. Die Glasübergangstemperatur (T_G) war dabei linear mit der eingesetzten Menge an EAE verknüpft (Abbildung 91b). Allerdings stieg die T_G ab 40 Gew.-% EAE-Gehalt nicht weiter und deutet damit auf das Erreichen eines Maximums des Verzweigungsgrades im Copolymer hin. In einem großen Bereich konnten jedoch die thermischen Eigenschaften der Poly(S-co-EAE)-Materialien leicht über den eingesetzten Massenanteil des EAE eingestellt werden. Bei S-EAE-10 und S-EAE-20 wurden weitere Glasübergänge um 125°C in den Heizkurven beobachtet. Sie werden dem Übergang von einem viskoelastischen Material hin zu einer viskosen Schmelze zugeordnet, der durch den dynamischen Charakter der S-S-Bindung begründet ist.^[76]

Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben, dass Poly(S-co-EAE) Materialien in zwei Schritten thermisch abgebaut werden (Abbildung 92). In Anlehnung an frühere TG-MS Experimente (5.4.1) wurden die Abbauprozesse in den Bereichen bis 400 °C der Degradation des Schwefelanteils und zwischen 400 °C und 650 °C der Degradation der kohlenstoffbasierten Komponente zugeordnet. Die Anfangstemperatur des ersten Abbaus, der wiederum aus mehreren kleinen Prozessen bestand, lag bei 230 °C. Da EAE sich bei niedrigeren Temperaturen zersetzt, wurde die vollständige Umsetzung des EAE in den erhaltenen Materialien vorgeschlagen. Analog zu den Beobachtungen bei den S-Eg-Materialien, wurde eine starke Korrelation der Massenanteile des EAE mit dem Massenverlust im zweiten Abbauschritt zwischen 400 °C und 650 °C beobachtet. Damit bestätigen die thermogravimetrischen Messungen den vollständigen Einbau des EAE in das Polymermaterial.

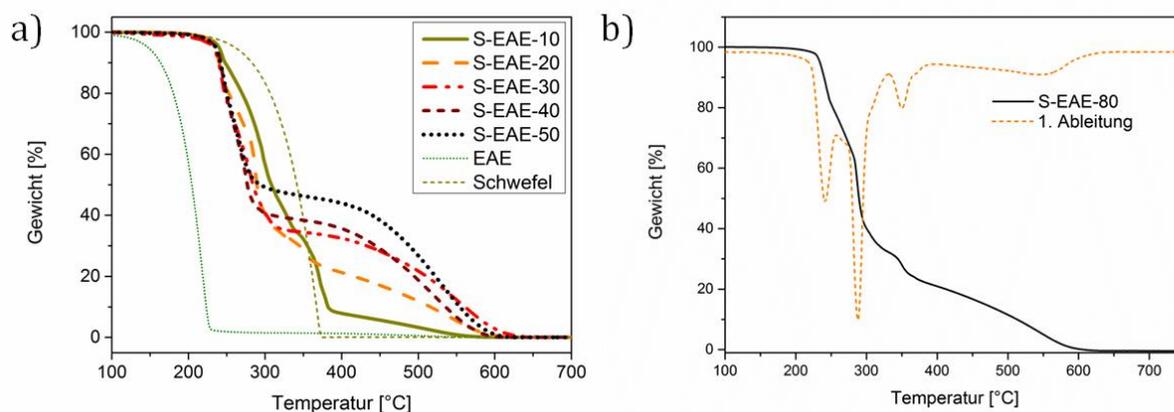


Abbildung 92: a) Thermogravimetrische Analyse von poly(S-co-EAE) mit unterschiedlichem EAE Gehalt, sowie von den Edukten Schwefel und EAE; b) Gewichtsverlustkurve von S-EAE-80 und die 1. Ableitung.

5.6.2 Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung der Schwefelcopolymere wurde durch deren Unlöslichkeit erschwert und erfolgte daher zunächst mittels Festkörper-NMR und IR-Spektroskopie. In ¹³C-CP/MAS Experimenten wurden Spektren aufgenommen, die durch breite Signale im aromatischen und aliphatischen Bereich charakterisiert sind (Abbildung 93). Ein Vergleich der Spektren von Poly(S-co-EAE) mit ¹³C-NMR Spektren von EAE in Lösung, ließ eine gute Übereinstimmung der Bereiche der Signalpeaks erkennen. Aufgrund der breiten Signale war es schwer zu

beurteilen, ob die C=C Doppelbindungen vollständig umgesetzt wurden, da diese Signale eine ähnliche chemische Verschiebung wie die aromatischen Kohlenstoffatome aufweisen (Abbildung 93). Dagegen deuteten die Signale zwischen 40 und 55 ppm auf die Bildung von aliphatischen Kohlenstoffen mit Polysulfidrest hin.^[65] Analog zu der Umsetzung von Schwefel mit Eugenol wurde ein neues Signal bei 20 ppm beobachtet, welches aus der Bildung einer Methylgruppe resultierte. Das ¹³C-CP/MAS-Experiment bestätigte damit die Umsetzung von EAE mit elementarem Schwefel und die vorgeschlagene Struktur in Abbildung 89.

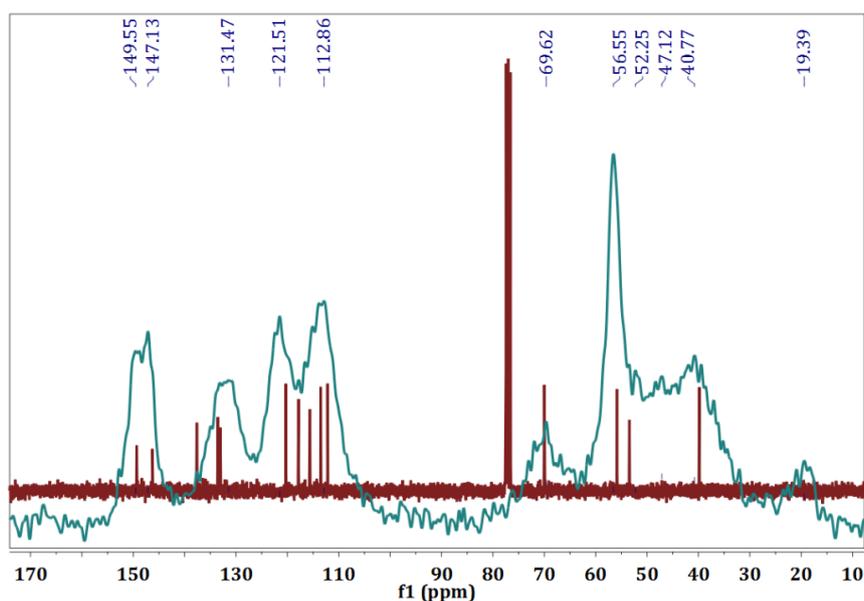


Abbildung 93: ¹³C-CP/MAS-Spektrum von Poly(S-co-EAE) mit 10 Gew.-% EAE (blau) und ¹³C-NMR von EAE (rot).

Die erfolgreiche Umsetzung der C=C-Doppelbindungen konnte anhand Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) belegt werden. (Abbildung 94). Beim Vergleich der Spektren von EAE und poly(S-co-EAE) zeigte sich, dass das Signal bei 1638 cm⁻¹, welches aus der Streckschwingung der C=C Doppelbindung resultierte, verschwand. Gleichzeitig wurde eine starke Abnahme der Signale bei 3079 cm⁻¹, 993 cm⁻¹ und 914 cm⁻¹, die den Streck- und Deformationschwingungen der vinyliischen C-H Bindungen zugeordnet wurden, beobachtet. Weiterhin deuteten die Veränderungen im C-H Streckschwingungsbereich zwischen 2800 und 3000 cm⁻¹ und im speziellen das Auftreten einer neuen Bande bei 2863 cm⁻¹ auf die Bildung von aliphatischen C-H Bindungen in einer neuen Umgebung und damit auf die erfolgreiche

Umsetzung hin. Die restlichen Bereiche der Produktspektren waren nahezu identisch mit dem Spektrum des Edukts.

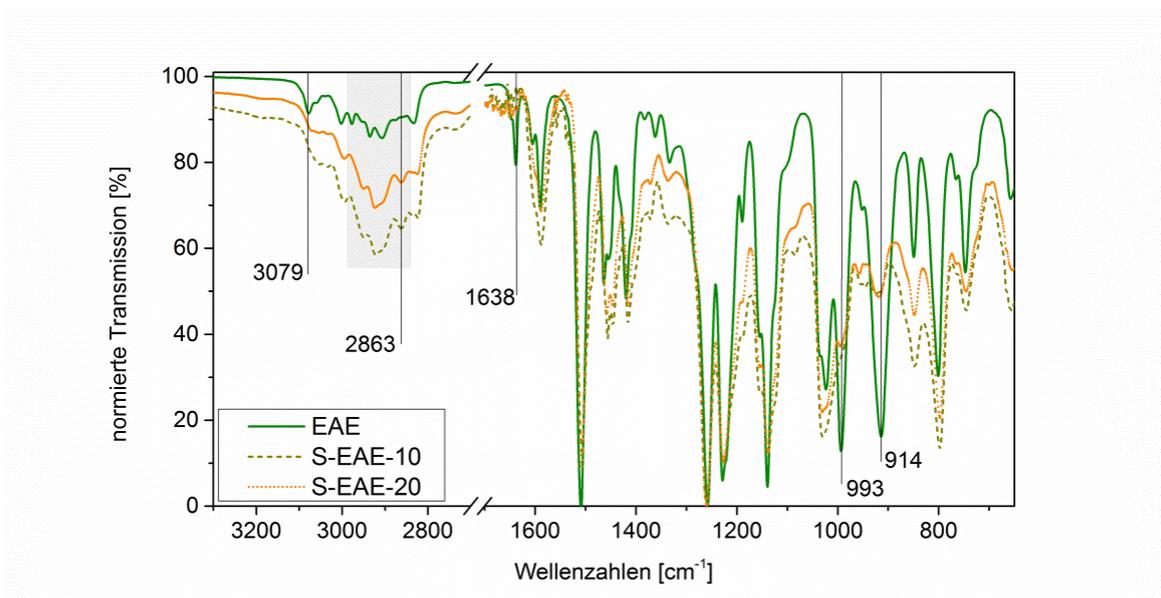


Abbildung 94: Normierte FT-IR-Spektren von EAE und S-EAE-X mit X Gew.-% EAE.

Im Gegensatz zu Poly(*S-co*-DIB) waren die hier dargestellten Copolymere mit Gewichtsanteilen von bis zu 50 % nicht vollständig in heißem Trichlorbenzol (TCB, 130°C) löslich. Allerdings wurde eine partielle Löslichkeit mit einem Trend hin zu einer größeren, löslichen Fraktion bei höherem EAE-Anteil beobachtet. Mit den in TCB löslichen Anteilen von Poly(*S-co*-EAE) wurden Hochtemperatur-GPC-Messungen (130°C) durchgeführt um einen Einblick in die Zusammensetzung der Copolymere zu erhalten. In Abbildung 95 sind die Elugramme der TCB-GPC-Messungen dargestellt, da die Berechnung der molekularen Massen auf Basis der Kalibrierung mit linearen Polystyrol-Standards keine sinnvollen Ergebnisse lieferte. Die Elugramme der Poly(*S-co*-EAE)-Materialien sind geprägt von drei Maxima, wobei kürzere Retentionszeiten eine höhere molekulare Masse widerspiegeln. Als Referenz wurde das Elugramm von elementarem Schwefel hinzugefügt, das ein Maximum mit gleicher Retentionszeit wie das dritte Maximum der Elugramme der Poly(*S-co*-EAE)-Materialien aufwies.

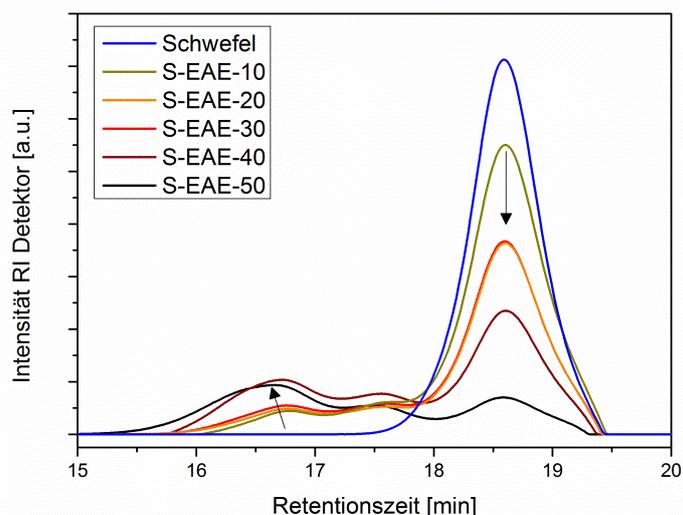


Abbildung 95: GPC-Eluogramme der in TCB löslichen Fraktion von Poly(S-co-EAE), aufgenommen mit der Hochtemperatur-GPC bei 130°C.

Entgegen den Ergebnissen der DSC-Messungen suggerieren die Eluogramme daher die unvollständige Umsetzung des Schwefels in den Poly(S-co-EAE)-Proben. Möglicherweise bewirkte aber der Lösungsvorgang in TCB eine Destabilisierung der Polysulfidketten und damit die Extrusion von elementarem Schwefel. Mit steigendem EAE-Gehalt nahm das dritte Maximum ab während das erste Maximum relativ dazu zunahm und sich zu kürzeren Retentionszeiten verschob. Daraus lässt sich eine Erhöhung der hochmolekularen Produktfraktion und eine Verringerung des Schwefelanteils in der TCB-Lösung mit steigendem EAE-Gehalt schließen.

Vollständig lösliche Copolymere resultierten aus der Umsetzung von EAE mit Schwefel im molaren Verhältnis 1 : 2, was einem Massenverhältnis von 76 : 24 entspricht. Die polymeren Bestandteile wurden mittels Fällung in Hexan isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der gefällten Fraktion wies stark verbreiterte Signale auf (Abbildung 96). Neben den Signalen, die auch für EAE beobachtet wurden, traten eine Bandbreite neuer Signale im Bereich zwischen 4.3 und 2.0 ppm (δ') auf.

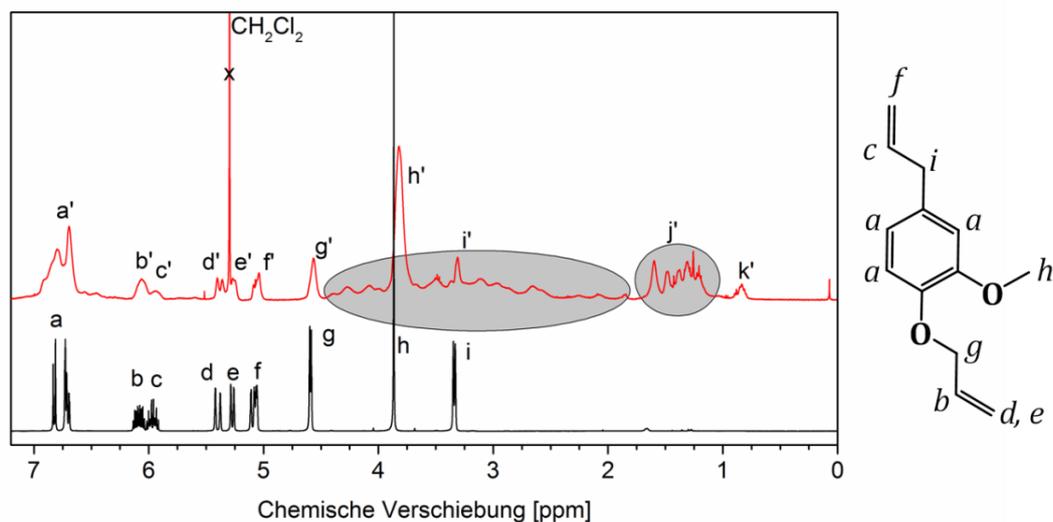


Abbildung 96: ^1H -NMR Spektren von EAE (unten) und Poly(S-co-EAE) mit 76 Gew.-% EAE (oben).

Dieser Bereich wurde wie im Fall von S-Eg-Materialien den aliphatischen Protonen zugeordnet, die an ein Kohlenstoff Atom mit Polysulfidrest gebunden sind. Die Vielfalt der Signale in diesem Bereich geht auf die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Alkenylreste, dem Substitutionsgrad der Kohlenstoffatome und der jeweiligen Polysulfidkettenlängen zurück (vgl. Abbildung 83). Des Weiteren wurden neue Signale um 1.25 ppm (j') und 0.84 ppm (k') beobachtet, die erneut Methylen- und Methylgruppen zugeordnet wurden, die sich während der radikalischen Copolymerisation bilden können (vgl. 5.5.2).

Da das eingesetzte Verhältnis von EAE zu Schwefel (1 : 2) keine vollständige Absättigung der Doppelbindungen erlaubte, wurden die Signale der vinyliischen Protonen bei 6.0 ppm stark verbreitert beobachtet. Die beiden Signale der vinyliischen Protonen des Propenyl- und des Propenylrestes (c , b) traten allerdings im Verhältnis 1 : 2 auf. Daraus lässt sich ableiten, dass die beiden C=C-Doppelbindungen des EAE unterschiedliche Reaktivität besitzen. Die Doppelbindung der Propenyleinheit ist offensichtlich reaktiver als jene der Propenylgruppe, welche wiederum vorrangig die Endgruppen der löslichen Copolymeren bildet.

In der THF-GPC wurde eine Molmassenverteilung der gefällten Fraktion mit einem Zahlenmittel von $M_n = 3200$ g/mol detektiert (Abbildung 97) und damit die Bildung von hochmolekularen Copolymeren bei der inversen Vulkanisation von Schwefel und EAE bestätigt.

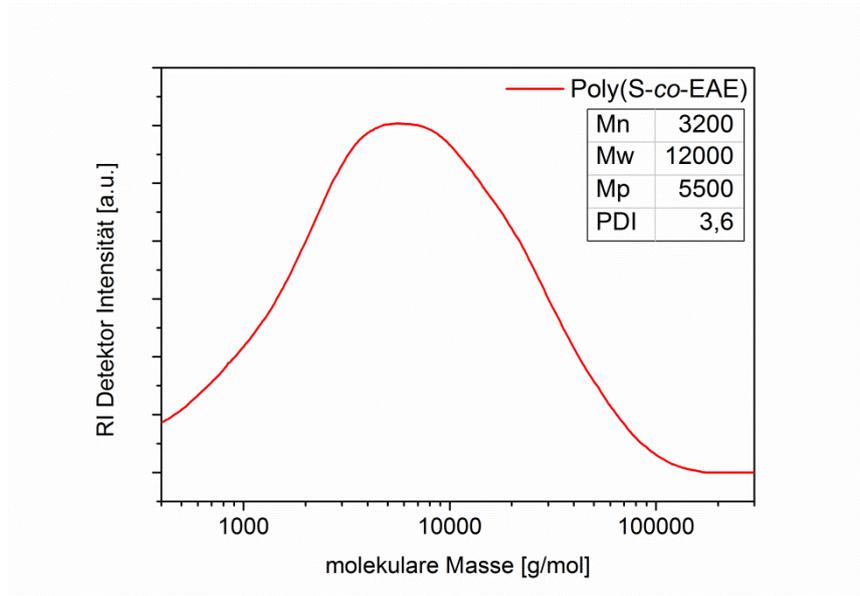


Abbildung 97: Molmassenverteilung von Poly(S-co-EAE₇₆), ermittelt mittels THF-GPC

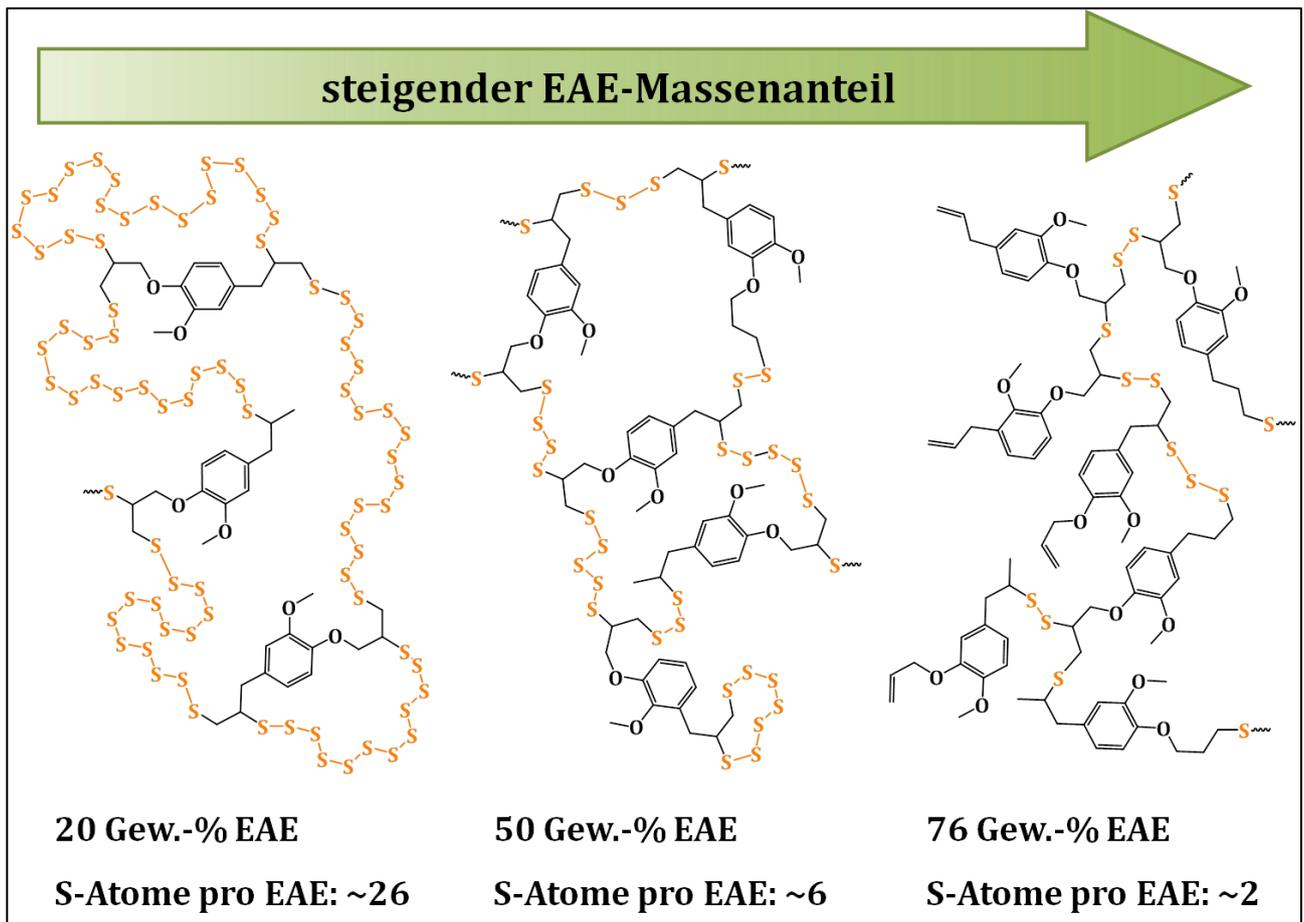


Abbildung 98: Molekulare Struktur der Poly(S-co-EAE)-Materialien in Abhängigkeit vom EAE-Gehalt.

Mithilfe der gewonnenen Erkenntnissen konnte eine genauere Vorstellung der Molekülstruktur der Poly(S-co-EAE)-Materialien entwickelt werden (Abbildung 98). Zwischen 30 und 50 Gew.-% EAE bilden sich hochverzweigte Copolymere in denen alle Doppelbindungen mit Polysulfanketten abgesättigt sind. Wird EAE im Überschuss relativ zu Schwefel eingesetzt, so nimmt der Verzweigungsgrad ab und die Alkenylreste bilden die Endgruppen der Seitenketten. Gut nachverfolgen lässt sich die Entwicklung des Verzweigungsgrads anhand der Glasübergangstemperaturen in den DSC-Thermogrammen (Abbildung 91). Eine weitere Erhöhung des EAE-Gehalts über 40 Gew.-% hinaus hat einen Rückgang des Verzweigungsgrades und damit auch eine verbesserte Löslichkeit des Materials zur Folge.

Zusammenfassend wurde hier die Synthese eines Schwefelcopolymer beschrieben, dass sich aus dem Abfallprodukt Schwefel und dem auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Eugenolallylether darstellen ließ. Das bifunktionelle Comonomer EAE wurde in einem Schritt aus Eugenol dargestellt und anschließend mit elementarem Schwefel in einer inversen Vulkanisation umgesetzt. Die resultierenden Poly(S-co-EAE)-Materialien mit bis zu 90 Gew.-% Schwefelanteil zeigten einstellbare thermische Eigenschaften in Abhängigkeit von dem eingesetzten Massenverhältnis der Edukte. Eingehende Untersuchungen der Molekülstruktur offenbarten die Bildung hochverzweigter Copolymere mit hohen molekularen Massen, deren Verzweigungsgrad und die Endgruppenfunktionalität sich ebenfalls durch das Verhältnis von Schwefel und EAE bestimmen ließen.

5.6.3 Elektrochemische Eigenschaften der Poly(S-co-EAE)-Materialien

Die Batterieanwendung erfordert möglichst hohe Energiedichten, daher wurden S-EAE-10, S-EAE-20 und S-EAE-30 mit 90, 80 und 70 Gew.-% Schwefel ausgewählt und die Eigenschaften als Kathodenmaterial in Li-S-Batterien untersucht. Für die Herstellung der Kathode wurden die Schwefelcopolymere mit nanodisperssem Leitruß und PVDF als Binder im Verhältnis 70:20:10 verwendet (vgl. 7.1.3). Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklentests mit Poly(S-co-EAE)-Materialien sind in Abbildung 99 dargestellt. Dabei wurden sehr große Unterschiede in der Zyklenstabilität relativ zum EAE-Anteil beobachtet. Die Anfangskapazitäten von S-EAE-10, S-EAE-20 und S-EAE-30 betragen jeweils 818 mAh/g,

815 mAh/g und 625 mAh/g. Im Gegensatz zur Kathode mit S-EAE-10 brachen jedoch die Kapazitäten bei S-EAE-20 und S-EAE-30 im zweiten Zyklus stark ein. Der Kapazitätserhalt von S-EAE-10 lag nach 100 Zyklen bei 68 % und entspricht damit einem Kapazitätsverlust von 0.3 % pro Zyklus (Tabelle 10). Nach dem Kapazitätsverlust von 170 mAh/g im ersten Zyklus konnten bei S-EAE-20 noch 57 % der Kapazität über 99 Zyklen erhalten werden, was 0.4 % Kapazitätsverlust pro Zyklus entspricht. Die Zelle mit S-EAE-30 wies einen Kapazitätsverlust von 212 mAh/g im ersten Zyklus auf. Anschließend betrug die Kapazitätsverlustrate 0.6 %. Mit steigendem Gewichtsanteil an EAE im Aktivmaterial sank die Anfangskapazität, aber auch die Fähigkeit die anfängliche Kapazität zu erhalten. Der Coulomb-Wirkungsgrad lag größtenteils stabil oberhalb 97 %. Bei S-EAE-30 wurde in den ersten fünf Zyklen ein niedrigerer Coulomb-Wirkungsgrad beobachtet, der auf einen erhöhten Shuttle-Effekt hindeutet. Wie oben bereits erwähnt wird die gesteigerte Löslichkeit des Aktivmaterials bei steigendem EAE-Gehalt für den gleichzeitig erhöhten Kapazitätsverlust verantwortlich gemacht.

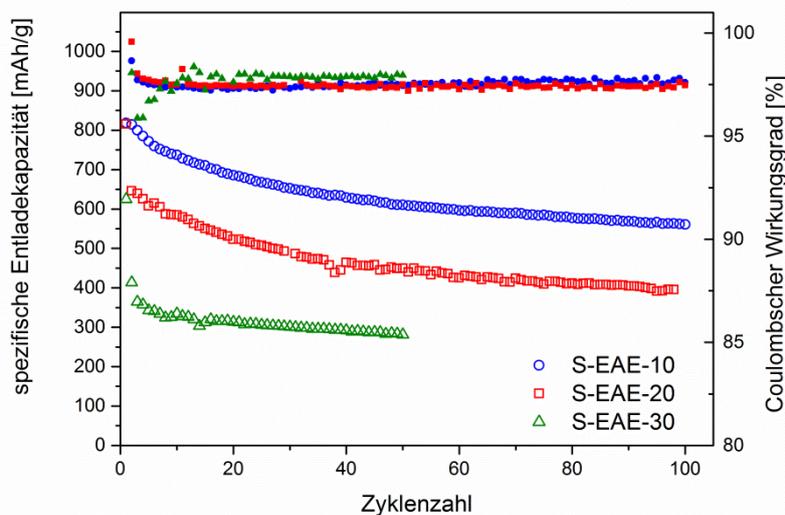


Abbildung 99: Spezifische Entladekapazitäten (linke Y-Achse) und Coulombscher Wirkungsgrad (rechte Y Achse) der galvanostatische Zyklisierung von S-EAE-10, S-EAE-20 und S-EAE-30 mit PVDF als Binder bei einer Rate von C/10.

Tabelle 10: Spezifische Entladekapazitäten und Kapazitätserhalt von Poly(S-co-EAE).

Probe	Entladekapazität initial [mAh/g]	Entladekapazität final [mAh/g]	Kapazitätserhalt [%] (Zyklen)
Schwefel	914	460	50 (100)
S-EAE-10	818	560	68 (100)
S-EAE-20	815	370	45 (100)
S-EAE-30	625	280	45 (50)

Die Spannungsprofile der Lade- und Entladeschritte aus verschiedenen Zyklen der Zelle mit S-EAE-10 sind in Abbildung 100 dargestellt. Die Kurven der Ladeschritte zeigten einen sehr einheitlichen Verlauf. Die Oxidation der Lithiumsulfide erfolgte stets im gleichen Potentialbereich zwischen 2.25 und 2.35 V. Lediglich eine leichte Verringerung des Oxidationspotentials zu Beginn des Ladeschritts von 2.29 V im ersten Zyklus auf 2.25 V im 100sten Zyklus wurde beobachtet. Die Entladekurven zeigten dagegen eine weitaus drastischere Entwicklung mit steigender Zyklenzahl. Sie sind durch zwei Plateaus charakterisiert, ein oberes Plateau bei 2.3 V und einem unteren Plateau, welches anfänglich bei 1.8 V lag.

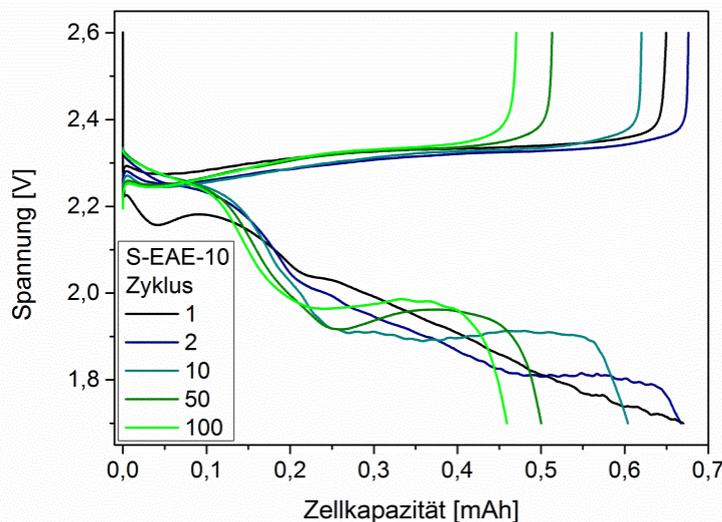


Abbildung 100: Lade- und Entladekurven von S-EAE-10 bei verschiedenen Zyklen mit einer Rate von C/10.

Das obere Plateau wurde der Reduktion der S-S Bindungen unter Bildung von Li_2S_x ($x = 6-8$), entsprechend der ersten Gleichung in Abbildung 101, zugeordnet. Ab dem zweiten Zyklus erfolgte dieser erste Reduktionsschritt im Potentialbereich zwischen 2.33 und 2.20 V und lieferte über 99 Zyklen einen nahezu konstanten Beitrag zur Entladekapazität. Darauf folgte ein Übergangsbereich mit stetig fallendem Zellpotenzial, der der weiteren Reduktion der löslichen Lithiumpolysulfide (**12**) zu weiterhin löslichen Lithiumpolysulfide mit kürzeren Polysulfidketten (**13**) zugeordnet wurde. Das sich anschließende untere Plateau wurde der Reduktion der löslichen Polysulfide zu unlöslichem Dilithiumsulfid (Li_2S) und Dilithiumdisulfid (Li_2S_2), entsprechend der letzten Gleichung in Abbildung 101 zugeordnet. In Folge der Zyklisierung erfuhr das zweite Plateau eine Anhebung von 1.8 V auf knapp 2.0 V und eine Senkung des Beitrags zur Kapazität der Zelle. Die Anhebung des unteren Plateaus ist vermutlich auf den Abbau von Überspannungen mit steigender Zyklenzahl zurückzuführen.

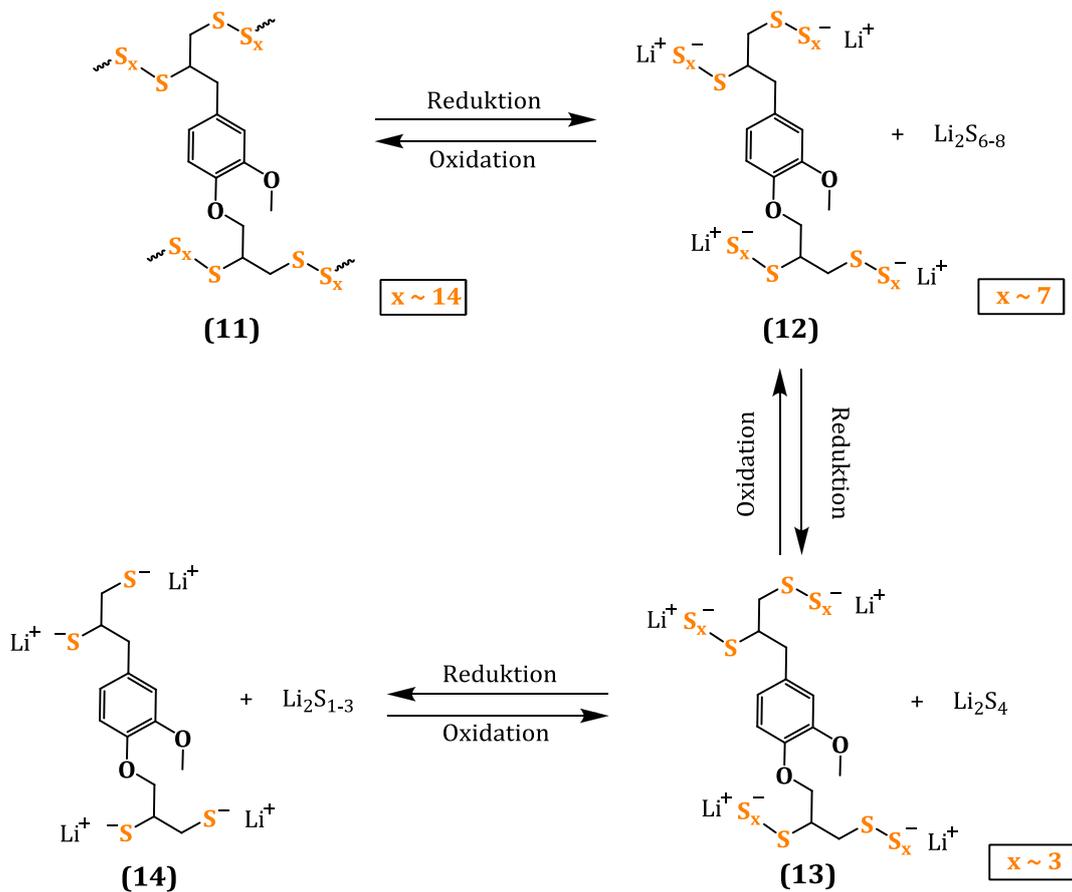


Abbildung 101: Übersicht der Reduktionsprodukte von Poly(S-co-EAE) in einer Li-S-Batterie.

Die Verringerung des Plateaus ist offensichtlich hauptverantwortlich für den gesamten Kapazitätsverlust in der Zelle. Daraus lässt sich schließen, dass die vollständige Reduktion zu

den unlöslichen Reduktionsprodukten **(14)** mit steigender Zyklenzahl gehemmt zu sein scheint. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung könnte die irreversible Ablagerung der unlöslichen Reduktionsprodukte Li_2S und Li_2S_2 auf den Leitrußpartikeln sein. Die Reduktion der Lithiumpolysulfide wird demnach gehemmt sobald die Oberfläche vollständig mit Li_2S und Li_2S_2 bedeckt ist. Durch die Zunahme der Ablagerungen kommt es zu einer immer schnelleren Sättigung der leitfähigen Oberflächen und damit zum Ende des Reduktionsprozesses.^[151]

Der Verlauf der Entladekurve im ersten Zyklus ist geprägt von großen Überspannungen (Abbildung 100). Das obere Plateau tritt bei niedrigen 2.15 V auf während kein zweites Plateau beobachtet werden konnte. Vielmehr glich der weitere Verlauf einer leicht abfallenden Gerade. Vermutlich überlagern sich die Reduktionsprozesse der Lithiumpolysulfide mit verschiedener Kettenlänge aufgrund der anfänglichen Polarisierung und können daher nicht als zwei getrennte Prozesse beobachtet werden. Das Auftreten von Überspannungen beruht auf geringer, bzw. gehemmter Leitfähigkeit in der Kathode und lässt auf unzureichende Kontaktierung der beteiligten Phasen schließen. Da die Polarisierung direkt nach der Herstellung der Zelle am größten war und mit steigender Zyklenzahl abnahm, liegt die Annahme nahe, dass der Elektrolyt noch nicht vollständig in das Kathodenmaterial eindringen konnte. Erst durch wiederholte Reduktion und Oxidation bei der Zyklisierung werden die isolierenden Eigenschaften verringert, da sich das Aktivmaterial in der Kathode rearrangieren kann (vgl. 5.4.3). Dies ermöglicht in der Folge den verbesserten Kontakt von Elektrolyt, Leitruß und dem Aktivmaterial und resultiert in einer Anhebung des ersten Reduktionsplateaus auf 2.25 V sowie des zweiten Reduktionsplateaus von 1.8 V auf 1.95 V.

Mithilfe von REM-Aufnahmen der Kathoden mit S-EAE-10 als Aktivmaterial vor und nach dem Zyklisieren wurde die Morphologie des Kathodenmaterials eingehender untersucht. Es zeigte sich dass vor dem Zyklisieren das Aktivmaterial als Partikel mit Durchmesser von 2-5 μm vorlag und eine vollständige Beschichtung mit dem Leitruß gegeben war (Abbildung 102a). Die Kohlenstoffnanopartikel waren locker gepackt und suggerierten damit eine gute Porosität in der Kathode (Abbildung 102b). Nach zehn Zyklen konnten Löcher in der Kathode beobachtet werden, die von den Partikeln des Aktivmaterials stammen, welche sich infolge der Zyklisierung aufgelöst hatten (Abbildung 102c). Bei stärkerer Vergrößerung wurden amorphe Ablagerungen auf der Kathode deutlich (Abbildung 102d).

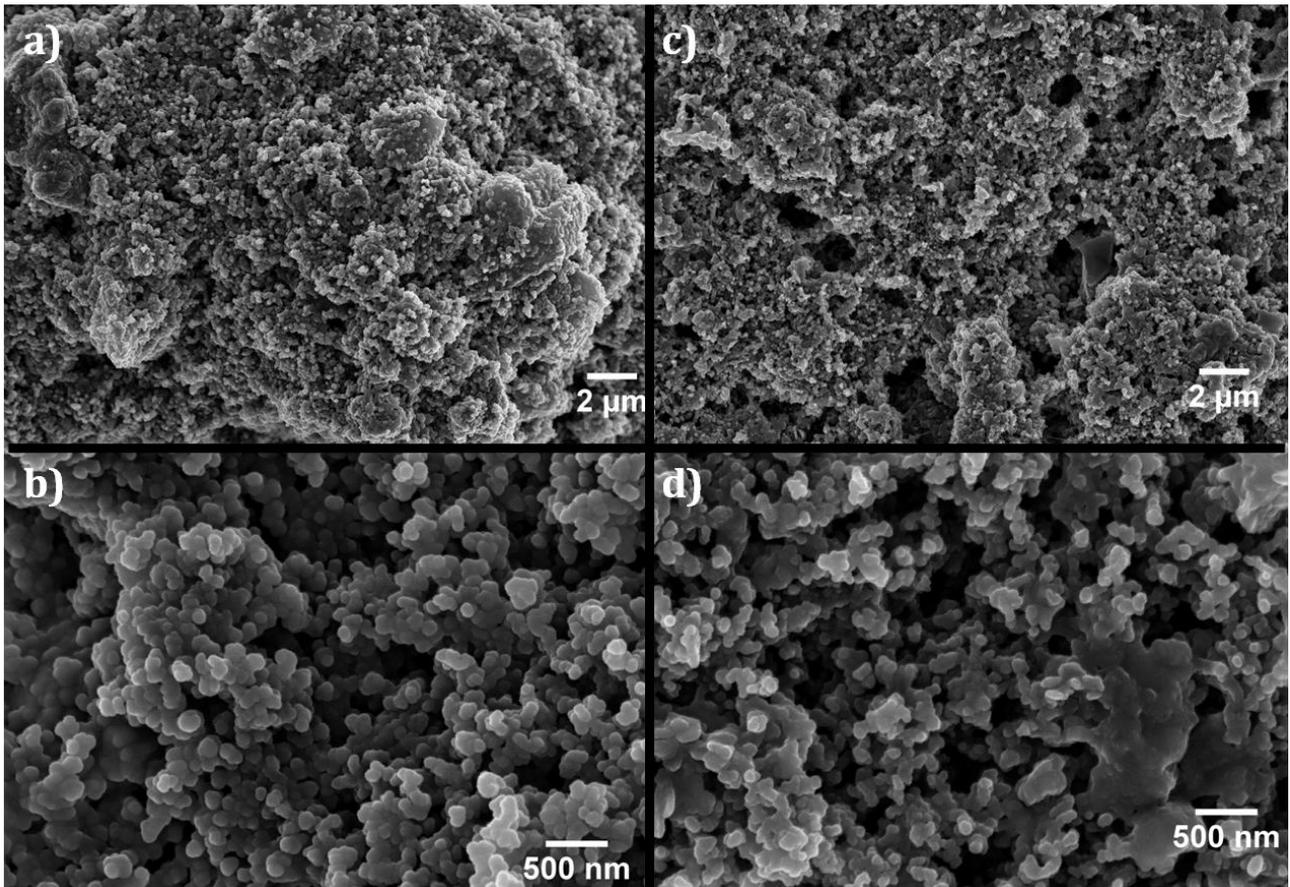


Abbildung 102: REM-Aufnahmen der Kathoden mit S-EAE-10 als Aktivmaterial vor dem Zyklisieren (a, b) und nach 10 Zyklen bei C/10 im entladenen Zustand (c, d).

Des Weiteren erschienen die Kohlenstoffpartikel stärker miteinander verklebt zu sein als vor dem Zyklisieren. Da die Kathode im Entladenen Zustand nach dem Zyklisieren betrachtet wurde, werden die Ablagerungen und das Material zwischen den Leitrußpartikeln den unlöslichen Reduktionsprodukten Li_2S und Li_2S_2 zugeordnet.

Aus den vorliegenden REM-Aufnahmen konnten zwar keine Ursachen für die starke Polarisierung in der Kathode gewonnen werden, da die Porosität optisch gegeben war, allerdings konnten die Annahmen für die Ursache des Kapazitätsverlusts bestätigt werden. So waren bereits nach zehn Zyklen deutliche Ablagerungen auf dem Kathodenmaterial sichtbar und deuteten auf die irreversible Ablagerung der Reduktionsprodukte hin, die mit steigender Zyklenzahl anwachsen und zu einer zunehmenden Hemmung der vollständigen Reduktion des Aktivmaterials führen kann.

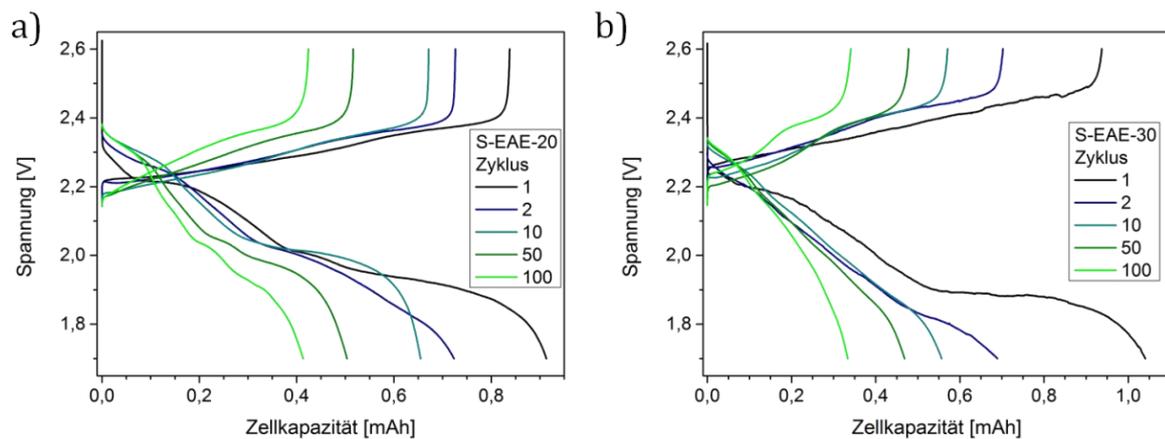


Abbildung 103: Lade- und Entladekurven von a) S-EAE-20 und b) S-EAE-30 bei verschiedenen Zyklen mit einer Rate von $C/10$.

Die Lade- und Entladekurven von S-EAE-20 und S-EAE-30 (Abbildung 103) zeigten ebenfalls die starke Abnahme des unteren Plateaus bis hin zum vollständigen Verschwinden. In beiden Fällen wurde ein großer Kapazitätsabfall vom ersten zum zweiten Zyklus verzeichnet. In den aufgenommenen Spannungsprofilen zeigte sich, dass sich nicht nur die Ausdehnung, sondern auch der Verlauf der Entladekurven des ersten und zweiten Zyklus sehr stark unterschieden. Die zweite Entladekurve bei S-EAE-20 wies im Gegensatz zur ersten kaum mehr ein unteres Plateau auf, welches sich erst wieder zum zehnten Zyklus zurückbildete. Der stetige Verlust an Kapazität bei beiden Plateaus deutet auf den kontinuierlichen Verlust von Aktivmaterial hin.

Die Entladekurven von S-EAE-30 verloren nach dem ersten Zyklus den charakteristischen Verlauf einer Li-S-Batterie mit zwei Plateaus. Der Reduktionsschritt von löslichen Polysulfiden hin zu festem Li_2S wurde kontinuierlich diskriminiert. Als mögliche Ursache wurde die bessere Löslichkeit der EAE-Polysulfide im Vergleich zu Lithiumpolysulfiden in Betracht gezogen. Mit steigendem EAE-Anteil steigt die Fraktion der löslichen EAE-Polysulfide (12 und 13 Abbildung 101), die sich während der Reduktion von Poly(S-co-EAE)-Materialien bilden.^[129] Die daraus resultierende bessere Löslichkeit der Reduktionsprodukte von S-EAE-30 und S-EAE-20 führt im Vergleich zu S-EAE-10 vermutlich zum Zerfall der Kathodenmorphologie. Durch den damit verbundenen Verlust des Kontakts zum Leitruß und der Porosität des Kathodenmaterials lässt sich die starke Abnahme der Kapazität nach dem ersten Zyklus erklären.

In einer weiteren Studie wurde die Kompatibilität mit einem wasserbasierten Binder untersucht. Die Verwendung einer 1:1-Mischung von Polyacrylsäure (PAA) und Carboxymethylcellulose (CMC) als Binder hat im Vergleich zu PVDF große Vorteile im Bezug auf die Sicherheit bei der Verarbeitung und der Umweltverträglichkeit, da anstelle von NMP Wasser als Dispersionsmedium dient. Zudem binden PAA und CMC aufgrund ihres polaren Charakters viel stärker im Vergleich zu PVDF an den Ableiter aus Aluminium. Die dadurch mögliche Verringerung des Binderanteils im Kathodenmaterial erlaubte eine Erhöhung des Leitrußanteils um die Ausbeute bei der Reduktion und Oxidation des isolierenden Schwefelcopolymers zu steigern. Die Kathoden der untersuchten Zellen setzten sich daher aus Poly(S-co-EAE), Leitruß und PAA/CMC Mischung im Verhältnis 70:25:5 zusammen. Die Performance von Zellen mit S-EAE-10 über 100 Zyklen ist in Abbildung 104a dargestellt.

Lediglich eine Anfangskapazität von 335 mAh/g wurde beobachtet, die wesentlich geringer als bei Kathoden mit PVDF als Binder war, allerdings in den ersten fünf Zyklen bis zu einer Entladekapazität von 526 mAh/g anstieg. Ein möglicher Grund für die insgesamt niedrigere Kapazität der Zellen mit PAA/CMC Binder ist die größere Beladung der Kathodensheets. Mit $\sim 1.8 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}/\text{cm}^2$ ist die Beladung ungefähr doppelt so hoch wie im Fall der mit PVDF gebundenen Kathoden ($\sim 0.8 \text{ mg}_{\text{Schwefel}}/\text{cm}^2$) obwohl die Schichtdicke konstant bei $30 \mu\text{m}$ gehalten wurde. Daraus resultiert folglich eine dicht gepackte Kathode mit verringerter Porosität im Vergleich zu Kathoden mit niedrigerer Beladung. Daher erscheint es plausibel, dass der Anstieg der Kapazität in den ersten fünf Zyklen durch eine stufenweise Verbesserung des Kontakts zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt hervorgerufen wird. Das wiederholte Lösen und Abscheiden der Reduktionsprodukte des Schwefels und auch die damit einhergehenden Volumenänderungen führen zu einer Veränderung der Kathodenmorphologie mit verbessertem Zugang des Elektrolyten in tiefere Schichten der Kathode und damit zu einer erhöhten Kapazität.

Der Kapazitätserhalt betrug 60 % in den folgenden 94 Zyklen und resultierte in einer spezifischen Kapazität von 317 mAh/g nach 100 Zyklen. Damit liegen die Werte für den Kapazitätserhalt in einem ähnlich guten Bereich, wie bei den Kathoden mit PVDF als Binder.

Die Auswertung der Spannungskurven der Kathoden mit S-EAE-10 (Abbildung 104b) ergab ähnliche Trends wie bereits bei Kathoden mit PVDF als Binder beobachtet wurden. Nach den ersten fünf Zyklen, die aufgrund von mangelndem Kontakt zum Elektrolyt von Überspannungen und niedriger Kapazität geprägt waren, wurde ein Anstieg der

Reduktionspotenziale, sowie die Verringerung des unteren Plateaus mit steigender Zyklenzahl beobachtet.

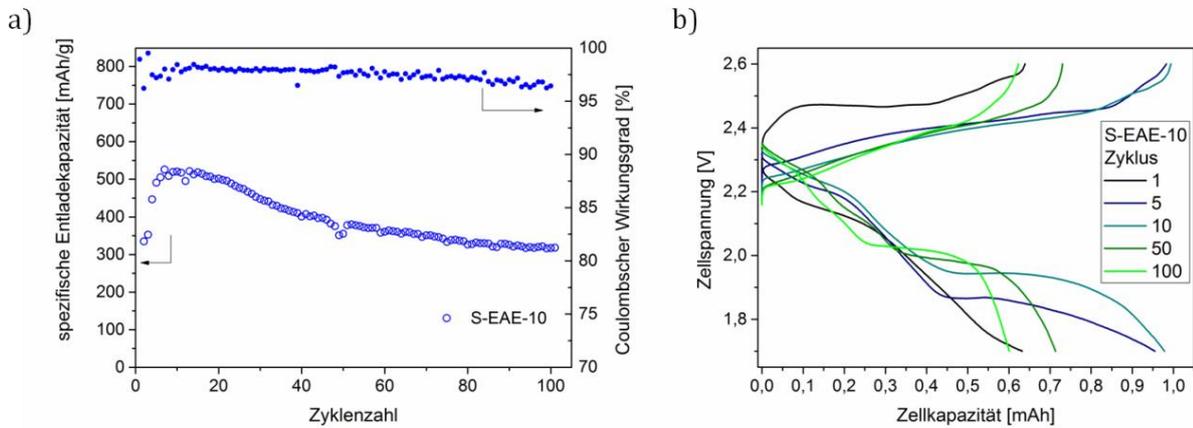


Abbildung 104: a) Spezifische Entladekapazitäten (linke Y-Achse) und Coulombscher Wirkungsgrad (rechte Y-Achse) und b) Ladungs- und Entladekurven von Kathoden mit S-EAE-10 und PAA/CMC als Binder bei einer Rate von C/10.

Untersuchungen der Kathodenmorphologie vor und nach dem Zyklisieren mittels REM bestätigten die dichte Packung des Kathodenmaterials (Abbildung 105). Die Beschichtung der zum Teil großen Partikel (< 10 μm) mit Leitruß war gegeben und ähnlich wie bei Kathoden mit PVDF als Binder zeigten sich Löcher nach dem Zyklisieren die von aufgelösten Partikeln stammen. Nach 100 Zyklen zeigte sich die Leitrußmatrix der Kathode sehr stark verklebt, vermutlich mit dem Aktivmaterial. Problematisch ist dabei der Verlust der Porosität, der für den verringerten Kontakt des Aktivmaterials mit dem Elektrolyten sorgt und dadurch die elektrochemische Reaktion hemmt.

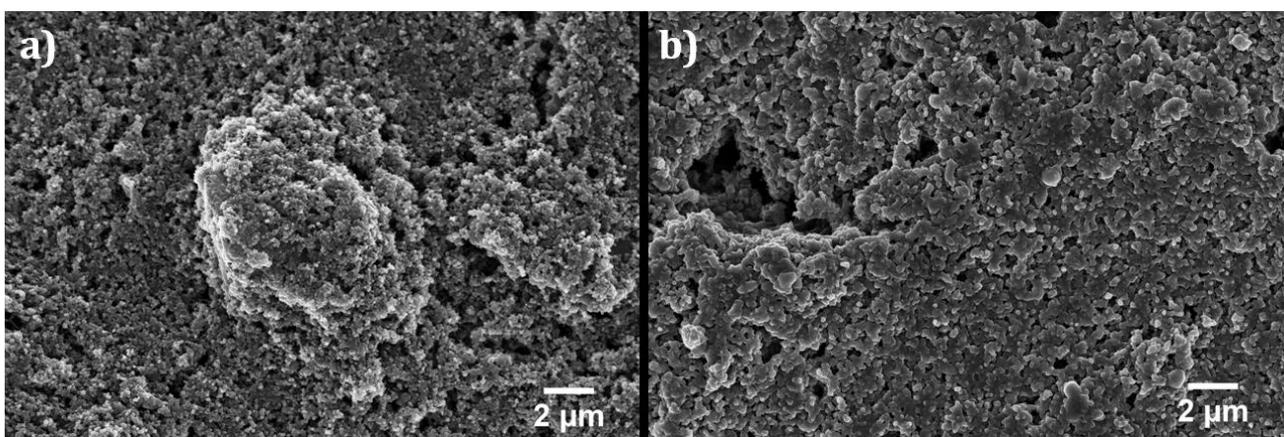


Abbildung 105: REM-Aufnahmen der Kathoden mit S-EAE-10 als Aktivmaterial und PAA/CMC als Binder vor dem Zyklisieren (a) und nach 100 Zyklen bei C/10 im entladenen Zustand (b).

In einer Kooperation mit Dan Thien Nguyen aus der Gruppe von Prof. Seung-Wan Song an der Chungnam National University (CNU) wurde die Optimierung der Kathoden mit PAA/CMC Binder in Bezug auf die initiale Kapazität und den Kapazitätserhalt durchgeführt. Dabei wurden die Parameter Leitrußanteil, Leitsalzkonzentration und das Verhältnis von Elektrolyt zu Schwefelanteil variiert. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Leitrußanteil von 25 Gew.-% und 5 Gew.-% Kohlenstoffnanofasern (CNF), einer Leitsalzkonzentration von 2 M LiTFSI neben 0.31 M LiNO₃ und einem Verhältnis von 30 µL Elektrolyt/mg_{Schwefel} gefunden. Die Performance einer optimierten Zelle mit einer Beladung von 0.75 mg/cm² ist in Abbildung 106 dargestellt. Die anfänglichen Entlade- und Ladekapazitäten waren jeweils 962 und 919 mAh/g und der Coulomb-Wirkungsgrad betrug nach dem ersten Zyklus konstant 99 %.

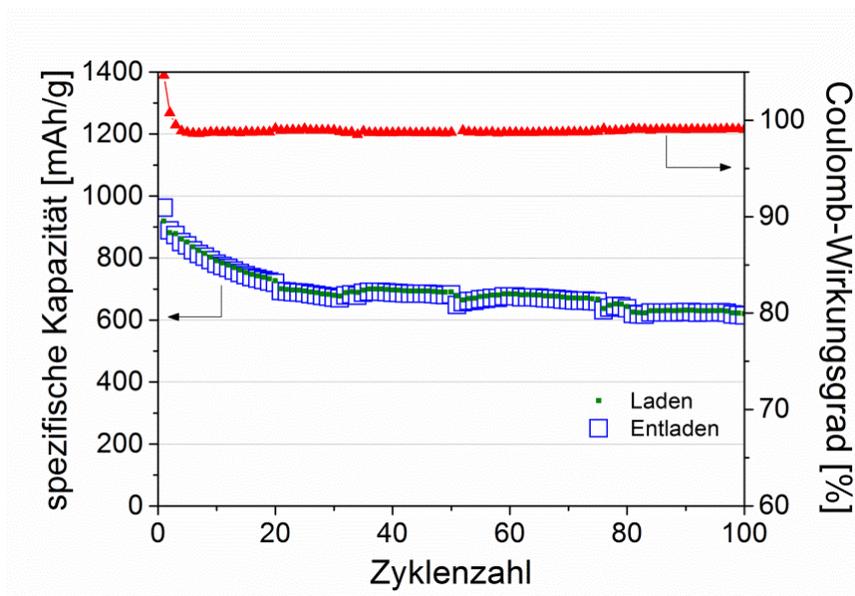


Abbildung 106: Zyklusstabilität der optimierten Zelle mit S-EAE-10 als Aktivmaterial bei C/10.

In den ersten 20 Zyklen wurde der größte Anteil des Kapazitätsverlusts registriert, der über die folgenden 80 Zyklen nur noch 0.07% pro Zyklus betrug. Im 100sten Zyklus leistete die Zelle noch eine Entladekapazität von 615 mAh/g und wies damit einen Kapazitätserhalt von 64 % auf.

Durch die Optimierung der Kathodenpräparation sowie durch die Einstellung der Zellparameter, konnte, im Vergleich zu der oben beschriebenen Zelle mit S-EAE-10 und PAA/CMC, eine Erhöhung der initialen Entladekapazität um 280 % und ein Kapazitätserhalt von 64 % mit einer finalen Entladekapazität von 615 mAh/g erreicht werden. Dieses Beispiel

zeigt auf beeindruckende Weise, welche großer Stellenwert der Kathodenpräparation und der richtigen Wahl der Elektrolytparameter im Bezug auf die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Schwefel-Batterie zukommt. Mit der Änderung des Binders konnte mehr Leitruß bzw. CNF eingesetzt werden, womit die Leitfähigkeit in der Kathode verbessert wurde. Zudem konnte das PAA/CMC Bindergemisch in wässriger Phase verarbeitet und damit das toxische NMP ersetzt werden. Nach 100 Zyklen wies die optimierte Zelle mit PAA/CMC Binder eine um 10 % höhere spezifische Entladekapazität auf als Zellen mit PVDF als Binder.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Poly(S-co-EAE)-Materialien große Unterschiede in der Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit zum eingesetzten EAE-Gehalt offenbarten. Kathoden mit S-EAE-10 und PVDF als Binder erreichten initiale, spezifische Kapazitäten von über 800 mAh/g und eine reversible, spezifische Kapazität von 560 mAh/g nach 100 Zyklen. Unabhängig von dem EAE-Gehalt wurden stets hohe Coulomb-Wirkungsgrade beobachtet, die durchgehend über 97 % lagen. REM-Studien belegten die aus den Spannungsprofilen erkenntliche Hemmung der vollständigen elektrochemischen Umsetzung des Aktivmaterials aufgrund von Ablagerungen, die vermutlich aus den unlöslichen Reduktionsprodukten des Schwefels bestehen.

Die Verwendung einer Mischung aus PAA und CMC als Binder sollte eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Kathoden bewirken, was jedoch zunächst an der mangelnden Porosität der Kathoden scheiterte. Die Optimierung der Kathodenpräparation und der Zellparameter in Zusammenarbeit mit Dan Thien Nguyen brachte schließlich eine verbesserte Zyklenstabilität bei einer reversiblen spezifischen Kapazität von 615 mAh/g nach 100 Zyklen und einen exzellenten Coulomb-Wirkungsgrad von 99 %.

5.7 Inverse Vulkanisation mit ungesättigten Pflanzenölen

Pflanzenöle mit ungesättigten Einheiten sind eine weitere Stoffklasse aus nachhaltigen Quellen, die auf die Eignung als Comonomer in der inversen Vulkanisation untersucht wurde. Drei Pflanzenöle: Olivenöl (OO), Sonnenblumenöl (SFO) und Leinsamenöl (LSO) wurden aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Triglyceride ausgewählt, wobei die Anzahl an ungesättigten Einheiten pro Fettsäurerest vom OO bis zum LSO zunehmen.

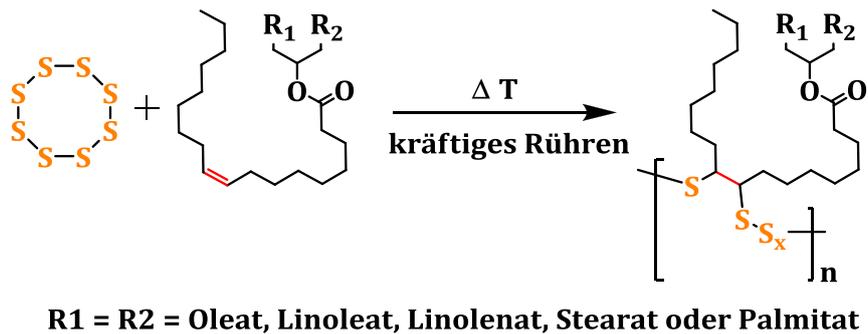


Abbildung 107: Reaktionsgleichung für die Umsetzung von elementarem Schwefel mit Pflanzenölen.

Bei der Erhitzung von Schwefel und Pflanzenöl bildeten sich zunächst zwei flüssige Phasen, die durch kräftiges Rühren in eine Dispersion überführt wurden. Mit zunehmender Reaktionsdauer erhöhte sich die Homogenität der Mischung, vermutlich durch eine Verbesserung der Kompatibilität der beiden Phasen durch eine Erhöhung des Schwefelanteils in der organischen Phase und umgekehrt. Die auftretende Orangefärbung deutete auf die Ring-Öffnungs Polymerisation des Schwefels hin. Es werden Polysulfidradikale gebildet, die mit den ungesättigten Einheiten der Fettsäurereste der Triglyceride reagieren. Aufgrund der hohen Anteile an ungesättigten Fettsäureresten in den ausgewählten Pflanzenölen kam es dabei zur Bildung eines quervernetzten, polymeren Netzwerks. Nach 30 bis 40 min bei 160°C gelierte die Reaktionsmischung und bestätigt damit die Bildung eines quervernetzten Polymers. Da sich vor dem Gelpunkt allerdings keine homogene Phase ausbildet, kommt es zur Bildung von Kompositmaterialien, die Anteile an ungebundenen, elementaren Schwefel und Pflanzenöl aufweisen können. Die Reaktionsmischung wird nach dem Erreichen des Gelpunkts noch weitere 20 bis 30 min weiter erhitzt um eine maximale Umsetzung zu erreichen. Nach dem Abkühlen wurden spröde, gummiartige Kompositmaterialien (SVOC, engl. sulfur vegetable oil composite) mit gelb- bis bräunlichem Aussehen erhalten (Abbildung 108). Auf diese Weise wurden Kompositmaterialien mit drei verschiedenen Pflanzenölen:

Olivenöl, Sonnenblumenöl und Leinsamenöl und jeweils variierendem Schwefelanteil zwischen 20 und 70 Gew.-% dargestellt. Eine weitere Erhöhung des Schwefelanteils war mit der hier angewendeten, simplen Reaktionsführung nicht möglich, da die schwefelhaltige Phase erstarrte bevor eine ausreichende Umsetzung erfolgen konnte. Möglicherweise könnte eine verbesserte Umwälzung zu einem schnelleren Einstellen einer feinen Dispersion und damit zur Erhöhung des Schwefelanteils führen.

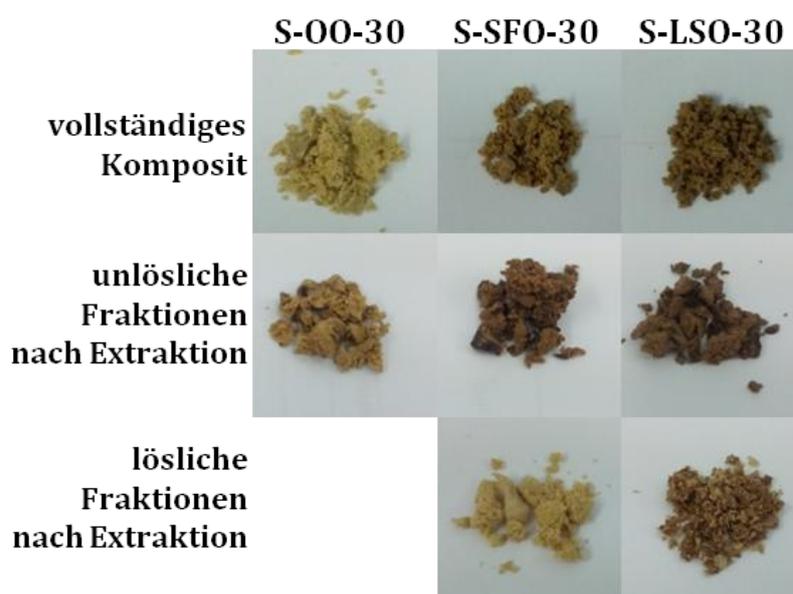


Abbildung 108: Digitalaufnahmen der SVOC mit je 30 Gew-% Pflanzenöl (oben), der entsprechenden unlöslichen Fraktion (Mitte) und löslichen Fraktion (unten) nach Soxhleth-Extraktion mit *n*-Heptan.

5.7.1 Strukturaufklärung

Die Pflanzenöle wurden aufgrund ihrer unterschiedlich hohen Zahl an ungesättigten Einheiten pro Fettsäurerest ausgewählt (Tabelle 11). Alle erhaltenen SVOC Materialien, aus der Umsetzung von Schwefel mit Olivenöl (S-OO), Sonnenblumenöl (S-SFO) und Leinsamenöl (S-LSO) wurden mittels NMR, IR, TGA, DSC und REM untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die Materialien im Hinblick auf das verwendete Pflanzenöl zwar in ihrem Erscheinungsbild, sowohl im makroskopischen als auch mikroskopischen Bereich, unterscheiden, jedoch alle weiteren Untersuchungen zu identischen Ergebnissen bei gleichen Schwefelanteilen führte. Daher werden im folgenden aus Zwecken der Verständlichkeit und Übersicht nur die

Komposite aus der Umsetzung von Schwefel und Leinsamenöl (S-LSO) diskutiert und ggf. die Unterschiede zu den Kompositen der anderen Pflanzenöle lediglich erwähnt. Die dazugehörigen Spektren und Messkurven finden sich im Anhang D.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Triglyceride der jeweiligen Pflanzenöle, ermittelt mittels GC-MS nach vorheriger Verseifung der Triglyceride. Alle Angaben in Gew.-%.

Fettsäurerest	Olivenöl (OO)	Sonnenblumenöl (SFO)	Leinsamenöl (LSO)
Stearat	2,1	1,6	2,9
Oleat	83,1	85,8	20,8
Linoleat	4,7	8,7	13,3
Linolenat	0	0	56,8

Die IR-Spektren der SVOC Materialien ähneln stark denen der eingesetzten Pflanzenöle (Abbildung D 1, Abbildung D 2). In Abbildung 110b sind die Spektren von S-LSO, purem Leinsamenöl und das aus der Subtraktion der ersten beiden resultierende Differenzspektrum dargestellt.

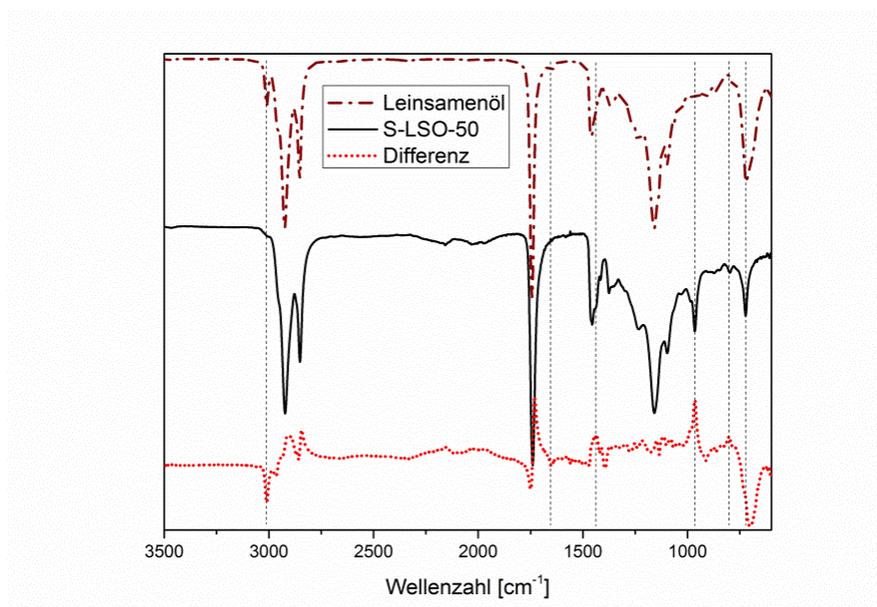


Abbildung 109: Normierte FT-IR Spektren von Leinsamenöl (oben), S-LSO-50 (50 Gew.-% Leinsamenöl)(Mitte) und die Differenz der beiden Spektren (unten). Signale bei 3010, 1650, 1435, 965, 803 und 723 cm^{-1} hervorgehoben. [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 152, Copyright 2016, John Wiley & Sons]

Das Verschwinden der Banden bei 3010 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} und 703 cm^{-1} , die jeweils charakteristisch für die Streckschwingung einer vinylischen C-H Bindung, der Streckschwingung einer C-C Doppelbindung und der Deformationsschwingung einer vinylischen C-H Bindung sind, zeigt die erfolgreiche Umsetzung der ungesättigten Einheiten an. Dagegen tauchen Banden bei 965 cm^{-1} und 803 cm^{-1} im Produktspektrum auf, die C-H Schaukelschwingungen in Nachbarschaft zu C-S Bindungen zugeordnet werden können und damit auf die erfolgreiche Addition des Schwefels an den ungesättigten Fettsäurereste hindeuten.

^{13}C -CP/MAS NMR Experimente der SVOC Materialien offenbarten, dass die Estergruppe (172 ppm) der Triglyceride nicht angegriffen wird, da die Signale der olefinischen C-Atome verschwinden und neue Signale im Bereich zwischen 40 und 60 ppm im Vergleich zu ^{13}C -NMR Spektren der Pflanzenöle auftreten. Die neuen Signale zwischen 40 und 60 ppm werden den Kohlenstoffatomen zugeordnet, die ein Polysulfidkette tragen. Wie der Vergleich der ^{13}C -CP/MAS NMR Spektren von S-00-50 und S-LSO-50 zeigt, nimmt mit steigender Anzahl und Variabilität an möglichen Verknüpfungsstellen auch die Intensität und Breite der Signale in diesem Bereich zu (Abbildung 110). Des Weiteren wird deutlich, dass im Fall von S-LSO-50 die olefinischen Signale nicht vollständig verschwunden sind. Die unvollständige Umsetzung der Doppelbindungen wird vermutlich durch die Bildung von intramolekularen Verknüpfungen und daraus resultierender sterischer Hinderung bedingt (Abbildung 112). Zusammenfassend kann die Umsetzung der ungesättigten Fettsäurereste mit elementarem Schwefel aber als erfolgreich und vollständig angesehen werden.

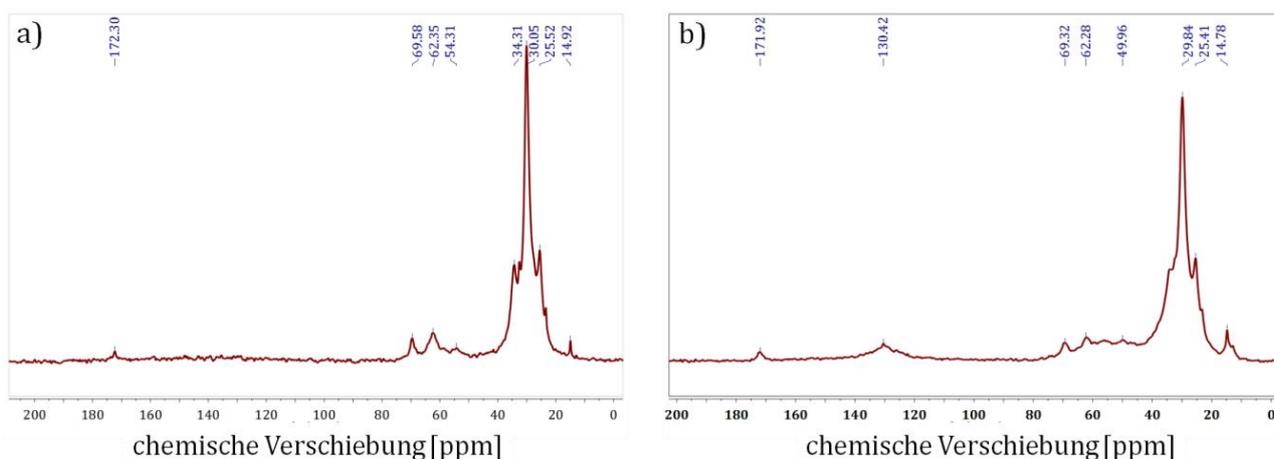


Abbildung 110: ^{13}C -CP-MAS Spektrum von a) S-00-50 und b) S-LSO-50.

Im Hinblick auf die Untersuchung der Anteile an polymerer Komponente und des ungebundenen Schwefels wurden die Proben einer Soxhleth Extraktion unterzogen. Es wurden verschiedene Lösungsmittel ausprobiert, wobei sich herausstellte, dass Toluol und THF mit der Zeit alle Komponenten lösten und keine Trennung der beiden Komponenten erzielt werden konnte. Daher wurde auf *n*-Heptan als Lösungsmittel zurückgegriffen. Wie in Tabelle 12 ersichtlich wurden bis zu 70 % der eingesetzten Kompositmaterialien gelöst, wobei der Anteil an unlöslicher Komponente mit der Menge an eingesetztem Pflanzenöl steigt. Die unlöslichen Reste der Kompositmaterialien zeigten Quelleigenschaften in allen bisher genannten Lösungsmitteln und bestätigen dadurch die Bildung eines quervernetzten, polymeren Netzwerks. Der Schwefelgehalt der polymeren Komponenten wurde mittels Elementaranalyse ermittelt. Dabei konnte die Erkenntnis gezogen werden, dass unabhängig von der initialen Zusammensetzung stets ca. 35 Gew.-% Schwefel in der polymeren Komponente gebunden sind (siehe 7.3.15). Der restliche Schwefel liegt demnach in ungebundener Form oder gebunden in niedermolekularen Verbindungen im Komposit vor. XRD-Messungen der Komposite bestätigten die Anwesenheit von elementarem Schwefel durch die weitgehende Übereinstimmung der Reflexe (Abbildung D 3).

Tabelle 12: Ergebnisse der Elementaranalyse von S-LSO verschiedener Zusammensetzung vor und nach der Extraktion mit *n*-Heptan.

Element	S-LSO-50	nach Extraktion	S-LSO-30	nach Extraktion	S-LSO-20	nach Extraktion
C	39.10	54.51	23.48	52.82	15.16	52.61
H	5.50	7.69	3.27	7.43	2.11	7.41
S	49.93	29.73	69.69	31.81	79.99	31.86

Das aus der Soxhleth Extraktion gewonnene Extrakt war erwartungsgemäß nur zum Teil in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich, da der ungebundene, also elementare Schwefel ebenfalls extrahiert wurde. Zur genaueren Strukturaufklärung wurden die löslichen Anteile der Extrakte mit gängigen lösungsbasierten Analysemethoden wie NMR oder GPC durchgeführt. Die aufgenommenen ¹H-NMR Spektren bestätigten die erfolgreiche Umsetzung der Doppelbindungen der Fettsäurereste in den Triglyceriden (Abbildung 111a).

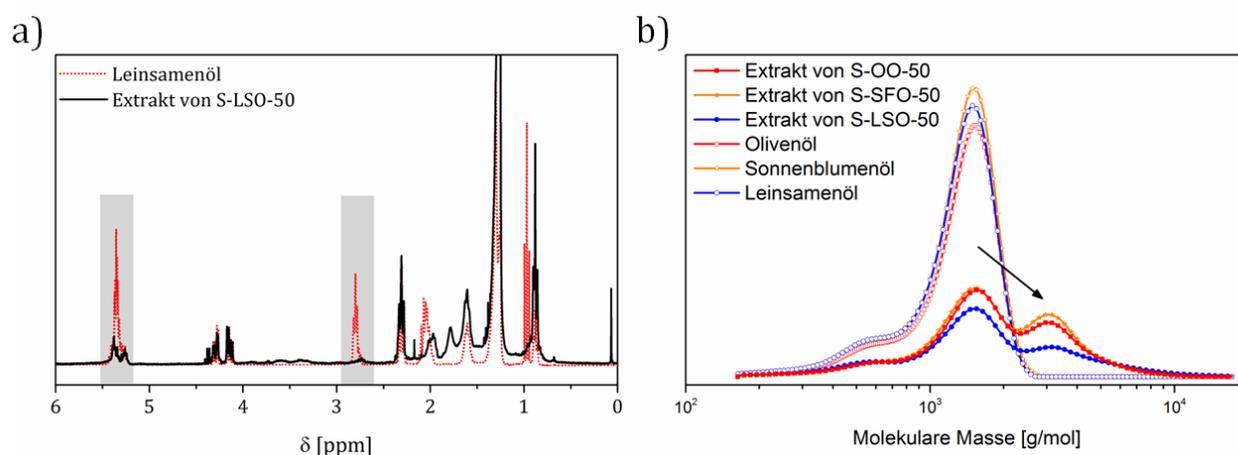


Abbildung 111: a) ¹H-NMR Spektrum des löslichen Anteils nach Extraktion von S-LSO-50 und Leinsamenöl zum Vergleich. [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 152, Copyright 2016, John Wiley & Sons]

So nehmen die Signale der Protonen in Vinyl- und Allylstellung bei 5.35 und 2.80 ppm im Fall von S-LSO stark ab. Die Vermutung liegt nahe, dass im Fall von S-LSO aufgrund von sterischer Hinderung keine vollständige Umsetzung aller Doppelbindungen stattfinden konnte. Wie in Abbildung 112 dargestellt können die Fettsäurereste bei der Umsetzung mit Schwefel auch intramolekular vernetzt werden, wobei Doppelbindungen quasi von dem sich bildenden, polymeren Netzwerk eingeschlossen werden und nicht mehr zugänglich sind.

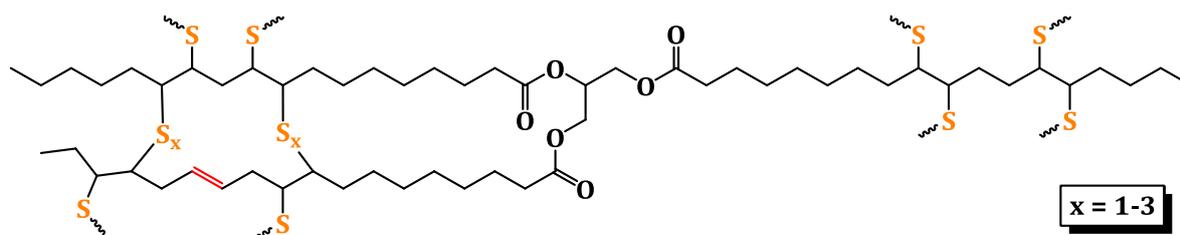


Abbildung 112: Schematische Darstellung von intramolekular quervernetzenden Schwefeleinheiten.

Die löslichen Anteile der Extrakte wurden ebenfalls mit GPC Experimenten untersucht. Die in Abbildung 111b dargestellten Eluogramme zeigen, dass sich im Vergleich zum reinen Pflanzenöl nach der Umsetzung eine Bande bei höheren Molmassen erscheint. Dies bestätigt erneut die quervernetzende Eigenschaft des Schwefels bei der Umsetzung mit Triglyceriden. Höhermolekulare Spezies wurden vermutlich wegen ihrer Unlöslichkeit aufgrund der Quervernetzung nicht detektiert. Da die ¹H-NMR Spektren eine nahezu vollständige

Umsetzung der Doppelbindungen suggerieren, resultiert das in den Elugrammen bei etwa 1000 g/mol detektiert Signal von Triglyceriden deren Fettsäurereste vermutlich intramolekular mit Schwefel quervernetzt sind. In der Summe bestand die lösliche Komponente der SVOC Materialien daher aus niedermolekularen Schwefel-Triglycerid Addukten und elementarem Schwefel. Der Anteil der niedermolekularen Addukte steigt mit zunehmendem Anteil an eingesetztem Pflanzenöl. Zusammen mit dem bei der Extraktion isolierten, polymeren Netzwerk ergibt sich ein klares Bild von der Kompositzusammensetzung. Die Kompositmaterialien lassen sich demnach als Netzwerk eines Schwefel-Triglycerid Copolymers verstehen, welches mit elementarem Schwefel und zum kleinen Anteil auch mit niedermolekularen Adukten gefüllt ist.

5.7.2 Thermische Eigenschaften

Bei der thermischen Analyse der SVOC Materialien zeigten sich erneut große Gemeinsamkeiten im thermischen Verhalten der Proben mit gleichem Gewichtsanteil an Schwefel, unabhängig vom eingesetzten Pflanzenöl (Abbildung D 4). Daher wird hier stellvertretend das thermische Verhalten von S-SFO betrachtet und diskutiert. In Abbildung 113a sind die Gewichtsverlustkurven von S-SFO mit unterschiedlich hohen Pflanzenölanteilen sowie von elementarem Schwefel und purem Sonnenblumenöl aufgetragen. Der erste Degradationsschritt ($T_{\max 1} = 258^{\circ}\text{C}$) beginnt, wie auch schon bei anderen Schwefelcopolymeren beobachtet, bei deutlich niedrigeren Temperaturen als der Abbau der Edukte (vgl. 0). Der Gewichtsverlust im ersten Abbauschritt weist dabei in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit zur eingesetzten Menge an Schwefel auf. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um den Abbau von Schwefel handelt. Auch der zweite Degradationsprozess ($T_{\max 2} = 400^{\circ}\text{C}$) zeigt eine Abhängigkeit zur Zusammensetzung des Komposits, wobei der Gewichtsverlust mit steigendem Pflanzenölgehalt zunimmt. Der dritte Abbauschritt ($T_{\max 3} = 575^{\circ}\text{C}$) ist dagegen weniger stark abhängig von der Zusammensetzung des Komposits und der Gewichtsverlust betrug bei den betrachteten Proben zwischen 20 und 25 %. Einen tieferen Einblick in die Natur der Abbauprozesse lieferten erneut TG-MS Experimente. Die Ionenstromkurven der mittels Massenspektrometrie verfolgten Massen der Degradationsprodukte sind in Abbildung 113b dargestellt.

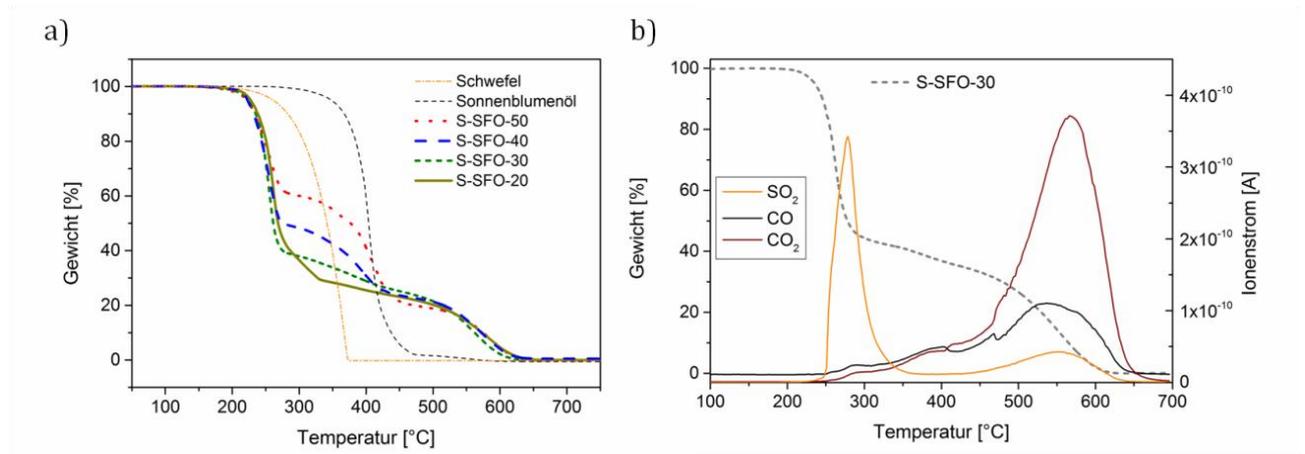


Abbildung 113: a) Gewichtsverlustkurven von S-SFO-X Kompositen mit X Gewichtsprozent Sonnenblumenöl sowie von Schwefel und purem Sonnenblumenöl als Referenz, Luftstrom: 20 ml/min, Heizrate: 10 K/min; b) Gewichtsverlustkurve von S-SFO mit 30 Gew.-% Sonnenblumenöl (linke Y-Achse) und die gleichzeitig aufgenommenen Signale der Zersetzungsprodukte als Ionenstrom am Detektor (rechte Y-Achse). [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 152, Copyright 2016, John Wiley & Sons]

Dabei bestätigte sich, dass im ersten Abbauschritt ausschließlich Schwefel abgebaut wird, da lediglich Oxide des Schwefels detektiert wurden. Dieses thermische Verhalten könnte ausgenutzt werden um Schwefel zu einem späteren Zeitpunkt selektiv aus dem Komposit zu entfernen. Im zweiten Abbauschritt begannen sich die organischen Bestandteile zu zersetzen und der Ausstoß von CO und CO₂ erreichte ein Maximum im dritten Abbauschritt.

Dagegen wurde SO₂ nicht während dem zweiten, dafür aber im dritten Abbauschritt erneut detektiert. Aus den Beobachtungen kann man eine Unterscheidung zwischen locker gebundenem, bzw. ungebundenem Schwefel und jenem, der fest am Kohlenstoffgerüst gebunden ist, ableiten. Demnach werden Polysulfidketten und ungebundener Schwefel bei 258°C abgebaut, während die C-S Bindungen erst simultan mit dem Kohlenstoffgerüst abgebaut werden.

Da vulkanisiertes Pflanzenöl bereits seit hundert Jahren bekannt ist und seit der Industrialisierung als Faktis bekannt ist, wurde das hier dargestellte Komposit mit kommerziell erhältlichen Faktis verglichen. Zu diesem Zweck wurden auch Materialien mit 30 Gew.-% Schwefel und 70 Gew.-% Pflanzenöl gemäß der allgemeinen Synthesvorschrift dargestellt.

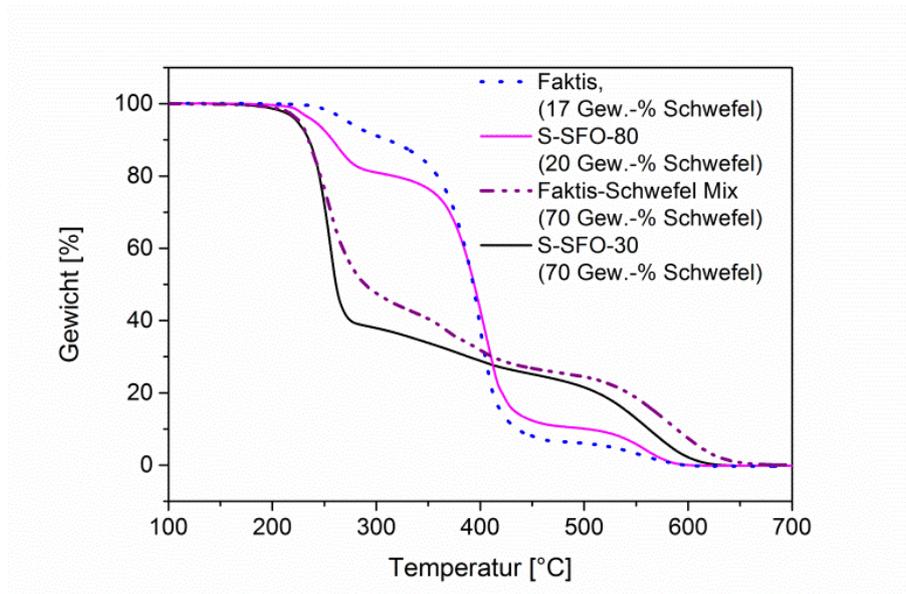


Abbildung 114: Gewichtsverlustkurven von S-SFO-X Kompositen mit X Gewichtsprozent Sonnenblumenöl sowie von Faktis und einer Faktis-Schwefel-Mischung, Luftstrom: 20 ml/min, Heizrate: 10 K/min. [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 152, Copyright 2016, John Wiley & Sons]

Die Materialien waren im Gegensatz zu den Kompositen mit Schwefelanteilen über 50 Gew.-% transparent und hatten eine homogene, gummiartige Erscheinung. Die thermogravimetrische Analyse zeigte, dass das thermische Verhalten von Faktis und S-SFO-70 sehr ähnlich sind. Ebenfalls zeigte eine einfache Mischung aus Faktis und Schwefel, die in der Summe einen Schwefelgehalt von 70 Gew.-% aufwies, einen nahezu äquivalenten Verlauf im Vergleich zu S-SFO-30, welches ebenfalls 70 Gew.-% Schwefel enthielt. Die gewonnenen Erkenntnisse legen den Schluß nahe, dass es sich bei dem polymeren Komponente der SVOC Materialien um Faktis-ähnliche quervernetzte Polymere handelt.

5.7.3 REM Studien

Für die Aufklärung der Mikrostruktur der Kompositmaterialien wurden Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Aufnahmen zeigen eine Vielzahl von Formen und Strukturen wie in Abbildung 115a von SVOCs aus Leinsamenöl ersichtlich.

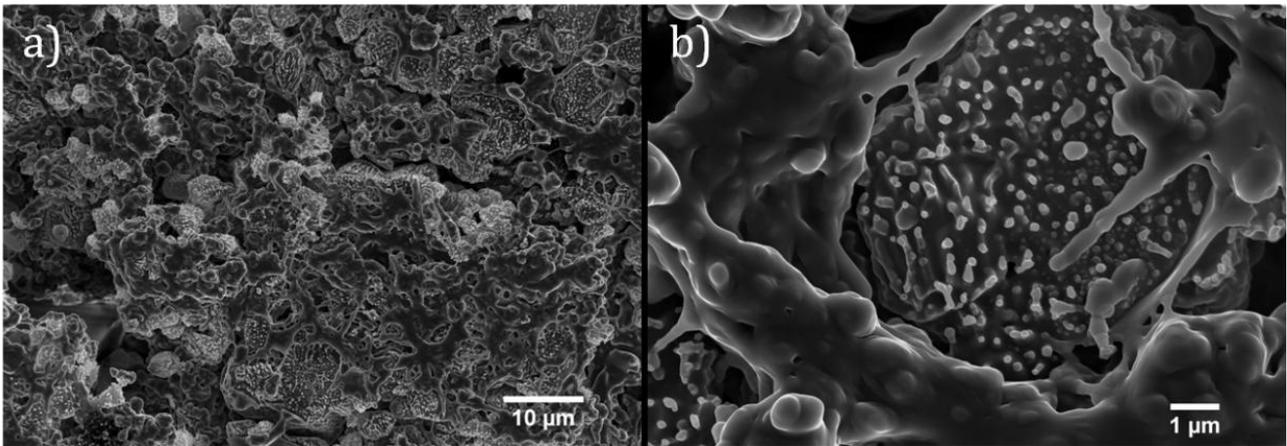


Abbildung 115: SVOC mit 80 Gew.-% Schwefel und 20 Gew.-% Leinsamenöl bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Es lassen sich allerdings zwei Komponenten unterscheiden. Eine Komponente lag als 5 bis 20 µm große Partikel vor, die eine mit Punkten übersäte Oberfläche aufwies. Die zweite Komponente, mit glatter Oberfläche, bildet ein Netzwerk aus, welches die Partikel der ersten Komponente umschloss (Abbildung 115b). Aufgrund der zuvor getroffenen Schlüsse liegt es nahe die erste Komponente als elementaren Schwefel und die zweite als Faktis-ähnliches Polymer anzusehen. Bestätigt wird die Annahme durch die Betrachtung der SVOC Proben nach der oben beschriebenen Extraktion, bei der hauptsächlich elementarer Schwefel extrahiert wurde. In Abbildung 116a sind die Hohlräume, in denen vor der Extraktion Schwefel-Partikel eingebettet waren, deutlich zu erkennen.

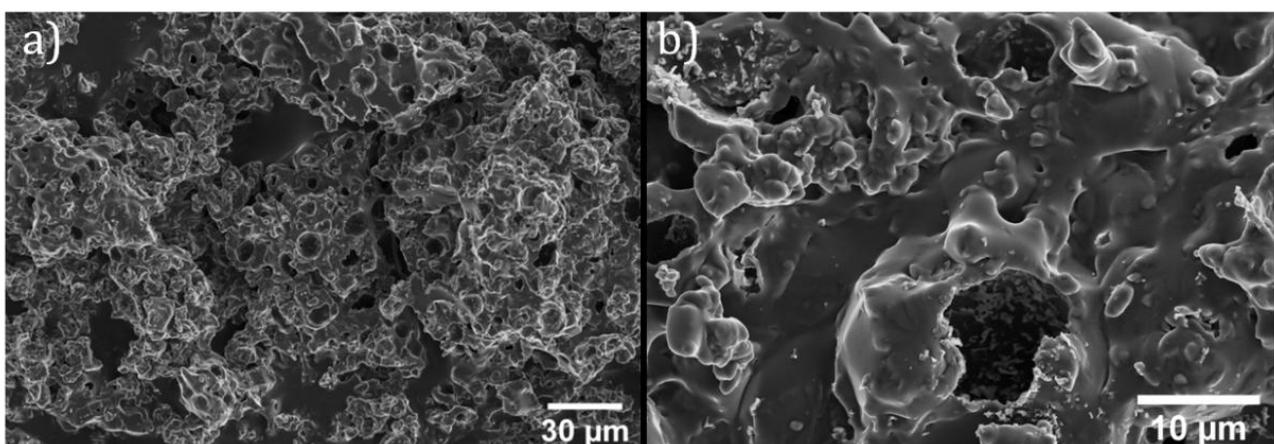


Abbildung 116: S-LSO-30 nach Extraktion (31.8 Gew.-% Schwefel) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die vergrößerte Ansicht einer solchen Aushöhlung ist in Abbildung 116b dargestellt. Die ehemalige Kontaktfläche zum Schwefelpartikel erscheint rau und vermittelt damit einen besseren Eindruck von der Einbettung der Schwefelpartikel. SVOC Materialien aus Oliven- und Sonnenblumenöl wiesen durchschnittlich größere Schwefelpartikel auf während die zwei Komponenten weniger stark miteinander verflochten waren (Abbildung 117). Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Morphologien könnte in der Zusammensetzung der Fettsäurereste liegen. Der erhöhte Anteil an ungesättigten Einheiten bei Leinsamenöl erhöht vermutlich die Anzahl der Vernetzungspunkte der beiden Komponenten und resultiert in einem Komposit mit kleineren Schwefelpartikeln, die stärker ein polymeres Netzwerk eingebunden sind.

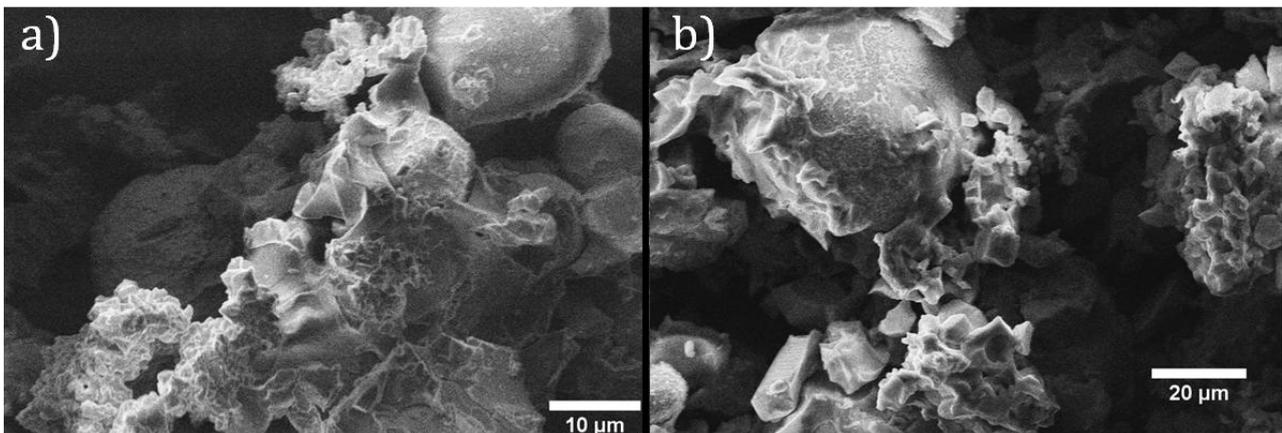


Abbildung 117: SVOC Materialien mit 80 Gew.-% Schwefel und 20 Gew.-% a) Olivenöl und b) Sonnenblumenöl.

Vergleicht man die REM-Aufnahmen der SVOC Materialien mit unterschiedlichem Pflanzenölgehalt, so wird deutlich, dass der Anteil an polymerer Komponente mit steigendem Pflanzenölanteil zunimmt (Abbildung 118). Es finden sich allerdings entgegen der Erwartung in allen Proben Schwefelpartikel mit kaum veränderter Größe. Demnach scheint die Größe der Schwefelpartikel zum einen vom verwendeten Pflanzenöl also der Anzahl an ungesättigten Einheiten pro Fettsäurerest, jedoch kaum vom gewählten Anteil an Pflanzenöl abzuhängen. Einen viel größeren Einfluss auf die Schwefelpartikelgröße hat vermutlich die Tröpfchengröße in der, während der Synthese, gebildeten Emulsion.

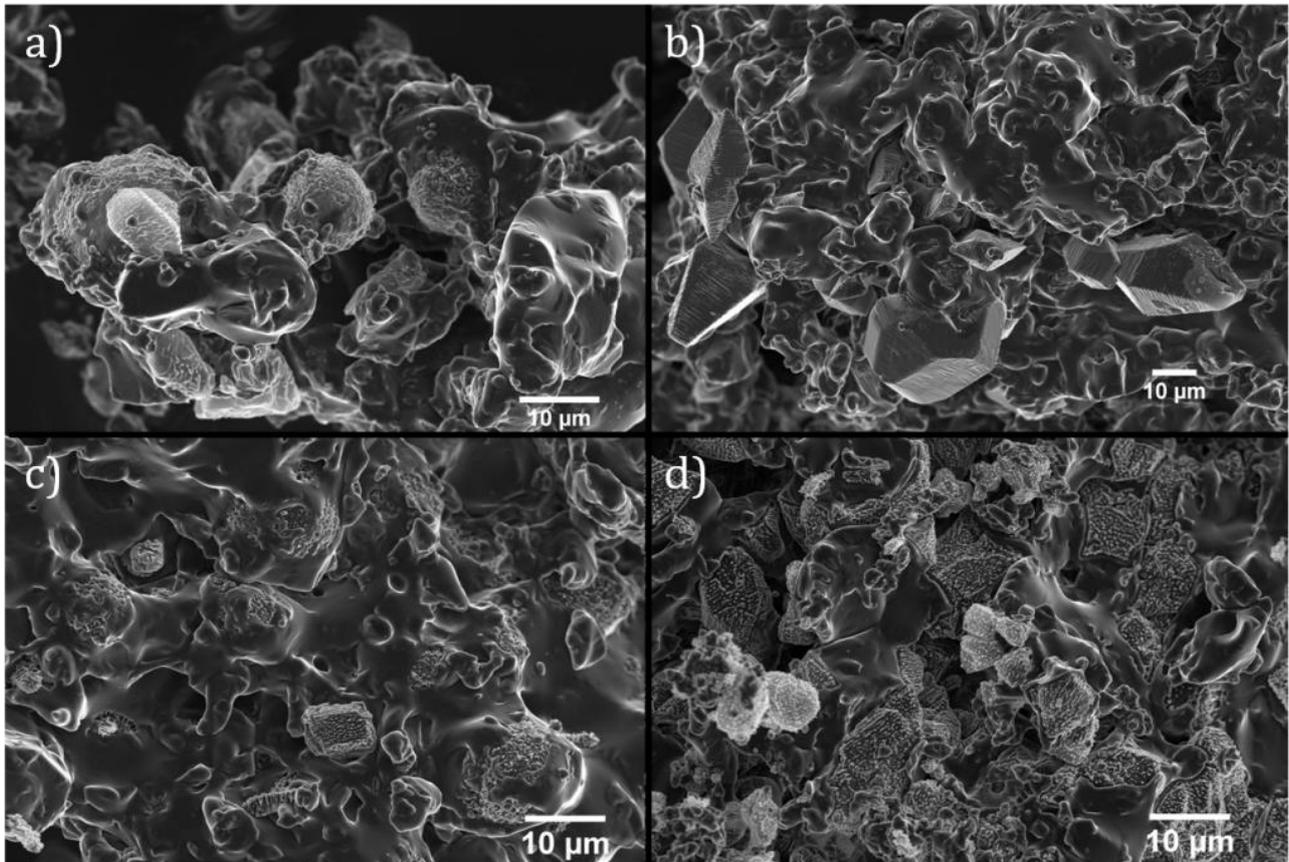


Abbildung 118: SVOC Materialien aus Schwefel und a) 50 Gew.-%, b) 40 Gew.-%, c) 30 Gew.-% und d) 20 Gew.-% Leinsamenöl.

Die Zusammensetzung der zwei Komponenten wurde mit einer EDX-Messung untersucht (Abbildung 119). Dabei wurden die Elemente Schwefel und Sauerstoff ausgewählt um die Eingliederung der beiden Edukte im Produkt zu verfolgen. Sauerstoff war in dem betrachteten Ausschnitt gleichmäßig verteilt, was auf eine homogene Verteilung der Triglyceride schließen lässt (Abbildung 119d). Schwefel war dagegen ungleichmäßig verteilt und wurde verstärkt in kreisförmigen Arealen detektiert, die im Durchmesser ähnlich groß wie die zuvor registrierten Partikel waren (Abbildung 119b). Interessanterweise sind diese Partikel allerdings in der simplen REM-Aufnahme (Abbildung 119a) verborgen und werden erst bei der EDX Messung aufgrund des energetisch höheren Elektronenstrahls, der tiefer in die Probe eindringt, sichtbar. Neben den Partikeln war Schwefel aber ebenso wie Sauerstoff gleichmäßig in der polymeren Komponente verteilt, so dass ein weiteres Mal die Bildung eines quervernetzten Copolymers aus Schwefel und Pflanzenöl bestätigt werden konnte.

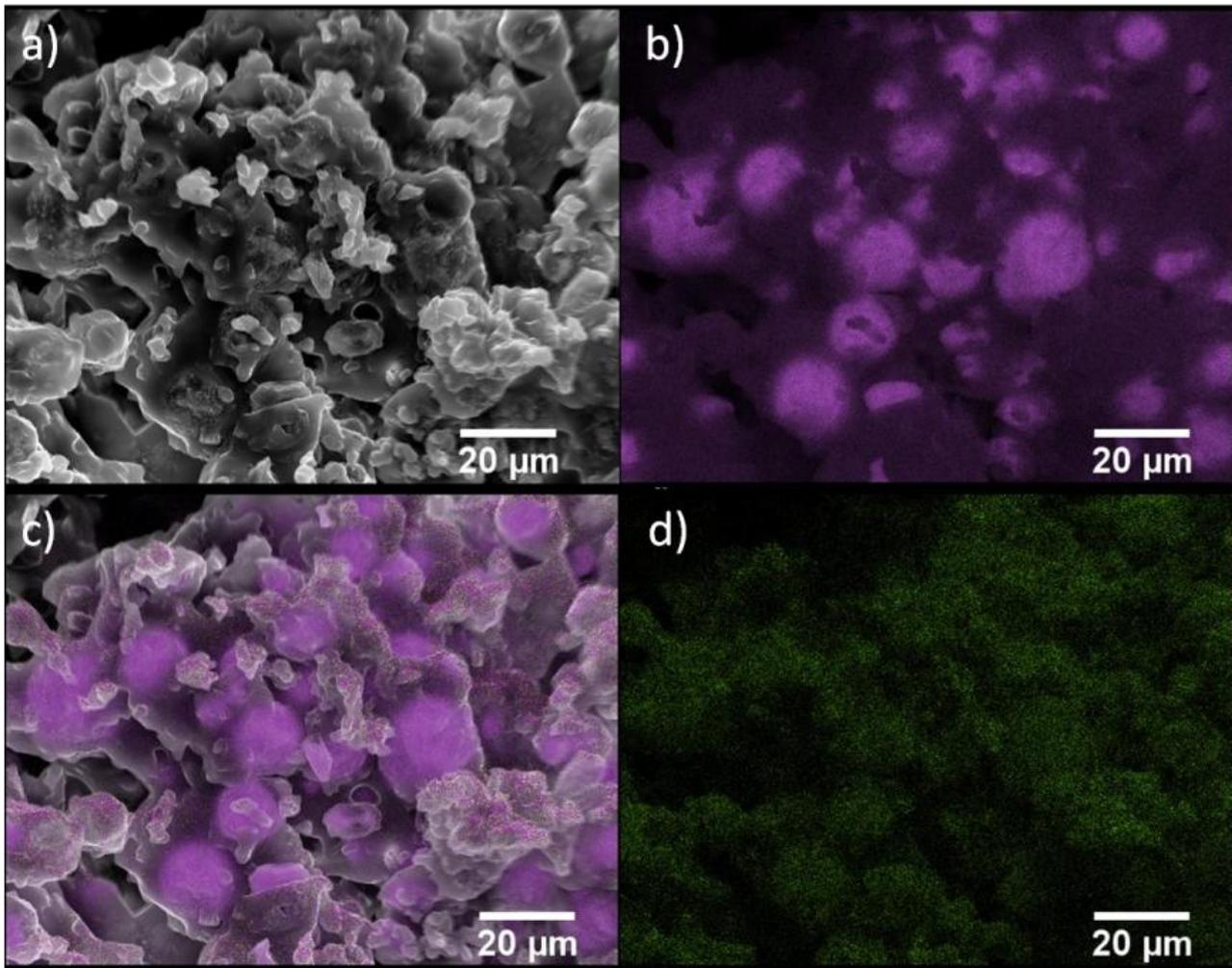


Abbildung 119: a) REM-Aufnahme von S-LSO-30 und Elementverteilungsbilder von b) Schwefel, d) Sauerstoff und c) die Kombination der REM-Aufnahme und der Elementverteilungsbilder. [Adaptiert mit Genehmigung von Ref. 152, Copyright 2016, John Wiley & Sons]

Zusammengefasst, konnte mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie sowie dem kombinierten Einsatz mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie ein genaues Bild vom Aufbau der SVOC Materialien gezeichnet werden. Die Komposite bestehen aus Schwefelpartikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 20 µm, die in einem polymeren Netzwerk eingebettet sind, dass aus der Copolymerisation von Schwefel und dem jeweiligen Pflanzenöl resultiert und dessen Anteil mit der eingesetzten Menge an Pflanzenöl korreliert.

5.7.4 Elektrochemische Eigenschaften der SVOC-Materialien

SVOC Materialien von allen drei Pflanzenölen wurden erfolgreich als Aktivmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien eingesetzt. Zunächst wurde die Zyklenstabilität der unterschiedlichen SVOCs untersucht.

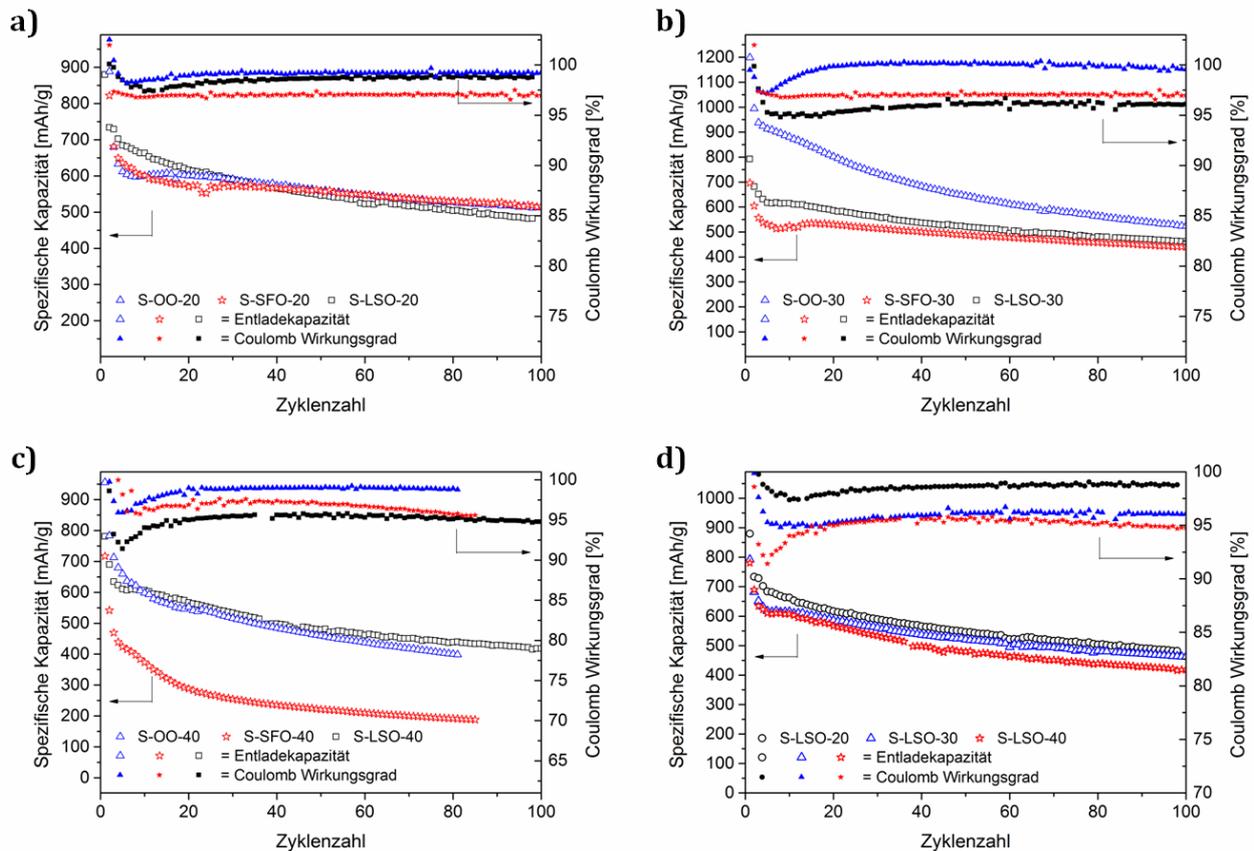


Abbildung 120: Zyklientests der SVOCs mit a) 20 Gew.-%, b) 30 Gew.-%, c) 40 Gew.-% der verschiedenen Pflanzenöle und d) von S-LSO mit verschiedenen Pflanzenölanteilen bei einer Lade-/Entladerate von 0.1C.

In Abbildung 120a ist die spezifische Entladekapazität der SVOCs der verschiedenen Öle mit je 20 Gew.-% Pflanzenöl gegen die Zyklenzahl aufgetragen. In allen drei Fällen wurden im ersten Zyklus Entladekapazitäten über 800 mAh/g erzielt. Nach 100 Zyklen bei einer Lade- und Entladerate von 0.1 C waren noch ~500 mAh/g vorhanden, was einem Kapazitätserhalt von ~60 % entspricht (vgl. Tabelle 13). Die Entladekapazitäten der SVOCs mit 30 oder 40 Gew.-% Pflanzenöl zeigen ähnliche Verläufe, wobei die Kurven von S-OO-30 und S-SFO-40 als Ausreißer betrachtet werden (Abbildung 120b, c). Entgegen den Erwartungen aufgrund der

unterschiedlichen Morphologien der SVOC Materialien, zeigte die Wahl des Pflanzenöls kaum Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der Aktivmaterialien. Lediglich die hohen, Entladekapazitäten der Schwefel-Olivenöl Komposite im ersten Zyklus fallen auf. Charakteristisch für den Verlauf der Entladekapazität war in allen Fällen ein großer Kapazitätsverlust in den ersten zehn Zyklen. Nach diesem Formierungsabschnitt wurde eine spezifische Kapazität von ~600 mAh/g bei einer Kapazitätsverfallsrate von durchschnittlich 0.24 % sehr gut über 90 Zyklen erhalten.

Tabelle 13: Spezifische Entladekapazitäten der SVOCs zu verschiedenen Zyklenzahlen (Z), sowie die daraus folgenden Werte für den Kapazitätserhalt und die Kapazitätsverfallsrate.

Probe	Entladekapazität			Kapazitäts- erhalt [%]	Kapazität- verfallsrate [%]	Kapazität- verfallsrate ab Z = 10 [%]
	initial [mAh/g]	Z = 10 [mAh/g]	Z = 100 [mAh/g]			
Schwefel	914	-	460	50	0.50	-
S-LSO-80	880	663	482	55	0.45	0.30
S-LSO-70	792	615	462	58	0.42	0.21
S-LSO-60	780	607	418	54	0.46	0.34
S-SFO-80	822	593	518	63	0.37	0.14
S-SFO-70	697	525	440	63	0.37	0.18
S-SFO-60	717	373	188 (Z = 85)	26	0.87	0.66
S-OO-80	888	601	512	58	0.42	0.16
S-OO-70	1199	880	524	44	0.56	0.45
S-OO-60	956	598	399 (Z = 81)	42	0.58	0.37

Die Unterschiede in der Zyklenstabilität in Abhängigkeit zum Pflanzenölgehalt im Aktivmaterial waren ebenfalls klein (Abbildung 120d). Da mit steigendem Pflanzenölanteil der Anteil an polymerer Komponente im Komposit steigt, die vermutlich als Barriere für gelöste Polysulfide fungiert, wurde eine Steigerung der Zyklenstabilität mit dem Pflanzenölanteil erwartet. Allerdings erscheint mit den gewonnenen Ergebnissen ein Pflanzenölanteil von 20 Gew.-% ausreichend um eine verbesserte Zyklenstabilität im Vergleich zu purem Schwefel zu erreichen.

Die Spannungsprofile im Entladeschritt wiesen die zwei, für Lithium-Schwefel-Batterien mit Flüssigelektrolyt, charakteristischen Plateaus auf (Abbildung 121a). Innerhalb der ersten zehn Zyklen wurde das untere Reduktionsplateau von 1.89 V auf 2.03 V angehoben und

suggeriert damit eine Verringerung der Polarisierung in der Zelle. Da in den ersten Zyklen rund ein Viertel der anfänglichen Kapazität eingebüßt wurde, liegt der Schluß nahe, dass ein großer Teil des Aktivmaterials irreversibel im Elektrolyten gelöst wurde oder der Kontakt zum Leitruß verloren ging. Nach den ersten zehn Zyklen blieben die Reduktionsplateaus auf konstantem Niveau, nahmen allerdings mit steigender Zyklenzahl ab. Da hauptsächlich das untere Plateau an Ausdehnung abnahm, wurde der Kapazitätsverlust der irreversiblen Abscheidung der unlöslichen Lithiumsulfide Li_2S und Li_2S_2 zugeordnet.

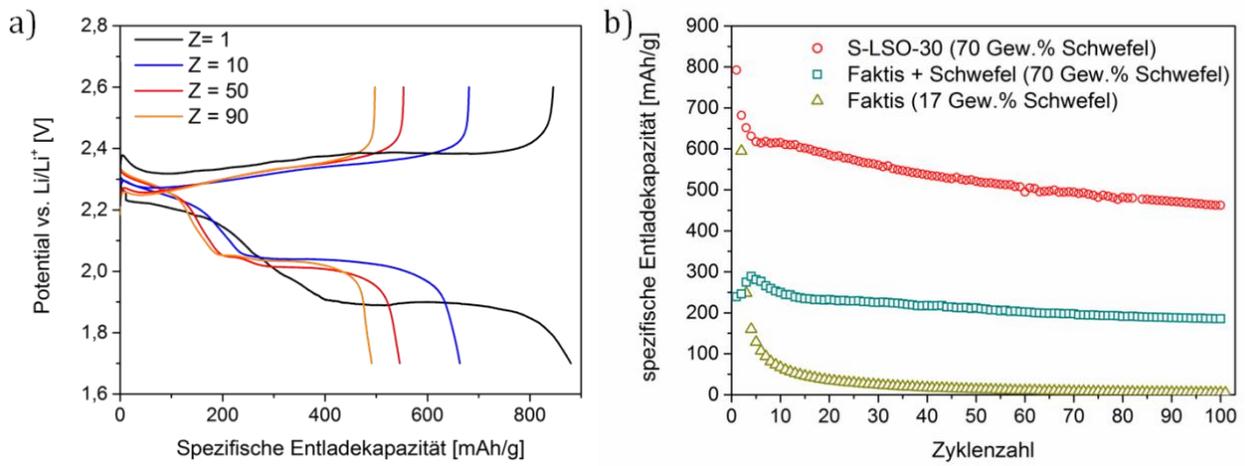


Abbildung 121: a) Ladungs- und Entladekurven von S-LSO-20 bei verschiedenen Zyklen mit einer Rate von 0.1 C; b) Vergleich der Zyklenstabilitäten von S-LSO-30, einer Faktis-Schwefel-Mischung mit 70 Gew.-% Schwefel sowie kommerziell erhältlicher Faktis.

Die Leistungsfähigkeit der SVOCs als Aktivmaterial konnte mit kommerziell erhältlichem Faktis mit 17 Gew.-% Schwefel oder einer Mischung aus Faktis und Schwefel mit einem Gesamtschwefelgehalt von 70 Gew.-% nicht erreicht werden (Abbildung 121b). Im Fall des reinen, kommerziell erhältlichen Faktis ging die anfängliche Kapazität von 530 mAh/g binnen zehn Zyklen verloren. Die Mischung aus Schwefel und Faktis erreichte nur eine niedrige Entladekapazität von 240 mAh/g im ersten Zyklus, welche aber zu 77 % nach 100 Zyklen erhalten wurde. Damit wird die Anwesenheit des Faktis-ähnlichen, polymeren Netzwerks in den SVOC Materialien für den verbesserten Kapazitätserhalt verantwortlich gemacht. Vermutlich werden die, während den Lade- und Entladeschritten gebildeten, löslichen Polysulfide durch das weit verzweigte, polymere Netzwerk an der Diffusion gehindert. Es bleibt allerdings unklar ob auch chemische Wechselwirkungen dabei beteiligt sind oder nur eine rein physikalische Hinderung besteht.

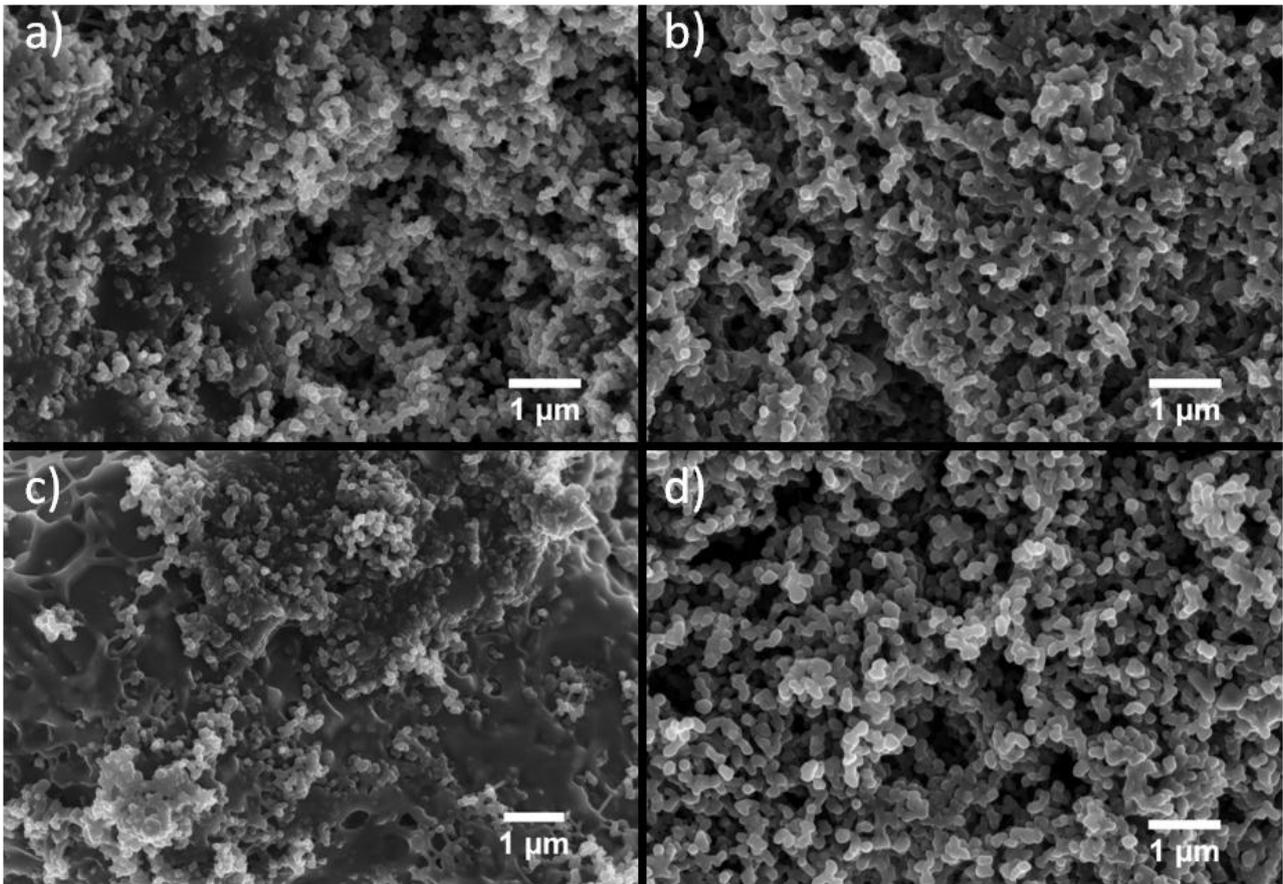


Abbildung 122: REM-Aufnahmen der Kathoden mit S-LSO-30 a) vor und b) nach 10 galvanostatischen Zyklen sowie von einer Kathode mit S-LSO-40 c) vor und d) nach 10 galvanostatischen Zyklen.

REM-Aufnahmen der Kathoden vor den Zyklentests und nach zehn Zyklen zeigten eine deutliche Veränderung an der Oberfläche (Abbildung 122). Während die Kathoden vor den Zyklentests viele Bereiche aufwiesen, die mit einer polymeren Komponente überdeckt waren, konnte nach zehn Zyklen eine deutliche Verbesserung der Homogenität sowie der Porosität der Kathode beobachtet werden. Die wiederholte Lösung der Polysulfide im Elektrolyt und die anschließende Abscheidung an leitfähigen Kohlenstoffpartikeln wird für diese Veränderung der Kathodenstruktur verantwortlich gemacht.

Zum ersten Mal konnten mit der oben beschriebenen, simplen Synthesevorschrift Kompositmaterialien aus Schwefel und Pflanzenöl erzeugt werden, in denen mikrodisperse Schwefelpartikel in einer quervernetzten, polymeren Matrix eingebettet sind. Das polymere Netzwerk wird durch Copolymerisation der Triglyceriden der Pflanzenöle und Schwefel bei der inversen Vulkanisation aufgebaut und führt zu einer verbesserten Zyklenstabilität der Kathodenmaterialien in Lithium-Schwefel Batterien.

6 Ausblick

Den Erkenntnissen aus den hier erschlossenen Synthesen folgend, eignen sich organische Substanzen besonders als Comonomer für den Einsatz in der inversen Vulkanisation zur Darstellung von Schwefelcopolymeren wenn sie die folgenden Kriterien erfüllen. Zum einen muss eine gute Kompatibilität mit flüssigem Schwefel durch aromatische Reste gewährleistet sein und zum anderen müssen die Verbindungen mindestens zwei ungesättigte Einheiten tragen, die im Fall von C=C-Doppelbindungen nicht durch Konjugation deaktiviert sind bzw. im Fall von C≡C-Dreifachbindungen durch Konjugation stabilisiert sind. Eine Erhöhung der Anzahl der ungesättigten Einheiten pro Comonomer sollte eine Verbesserung der thermomechanischen Eigenschaften aufgrund des höheren Vernetzungsgrads zur Folge haben. Die Optimierung der thermomechanischen Eigenschaften durch Erhöhung der Verzweigungsstellen kann dabei auch durch Nanopartikel erfolgen, die reaktive, ungesättigte Reste auf der Oberfläche tragen.

Mit Eugenol wurde ein Vertreter der natürlich vorkommenden Phenylpropanoide als Comonomer in der inversen Vulkanisation verwendet. Weitere Vertreter dieser Stoffklasse erfüllen möglicherweise ebenfalls die Voraussetzungen für die erfolgreiche Synthese schwefelbasierter Polymermaterialien aus vollkommen nachhaltigen Rohstoffen.

In allen drei präsentierten Klassen der schwefelbasierten Polymermaterialien konnte die elektrochemische Aktivität durch den Einsatz als Kathodenmaterial in Li-S-Batterien bestätigt werden. Im Vergleich zu Kathoden mit elementarem Schwefel als Aktivmaterial wurden stets verbesserte Coulomb-Wirkungsgrade und eine verbesserte Zyklenstabilität der Halbzellen beobachtet. Da allerdings jeweils nur ein Bruchteil der theoretischen Kapazität ausgeschöpft wurde, werden weitere Leistungssteigerungen durch Optimierung der Kathodenzusammensetzung, des Zelldesigns und des Elektrolyts erwartet.

Die durchgeführten REM-Studien legen zudem die Optimierung der Partikelgröße der schwefelbasierten Polymermaterialien für den Einsatz als Kathodenmaterial nahe. Besonders im Fall von Poly(S-co-BPB)-Materialien schien dies bisher der limitierende

Faktor gewesen zu sein. Aber auch die Kathoden auf Basis der Schwefel-Pflanzenöl-Komposite könnten von einer Verringerung der Schwefelpartikelgröße profitieren.

Wenig wurde bisher über die Auswirkungen der Molekülstruktur der organischen Comonomere auf die Leistungsfähigkeit der Li-S-Batterien veröffentlicht. Offensichtlich trugen die organischen Comonomere in den schwefelbasierten Copolymeren zu einer verbesserten Leistungsfähigkeit in der Li-S-Batterie bei. Allerdings erfordert ein verbesserter Einblick in die Prozesse der Zelle eingehende spektroskopische Untersuchungen der Kathoden bei verschiedenen Ladezuständen mit spektroskopischen Analysemethoden wie bspw. XPS, NMR, IR oder RAMAN.

Wie bereits in Redox-Flow Batterien mit gelösten Lithiumpolysulfiden gezeigt werden konnte, können Redox-Vermittler als Additiv die Zyklenstabilität stark verbessern.^[153,154] In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen für die chemische Einbindung von redox-aktiven, organischen Substanzen in schwefelbasierte Polymermaterialien geschaffen, die wahrscheinlich eine positive Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der Kathoden in Lithium-Schwefel-Batterien und darüber hinaus haben werden.

Im Hinblick auf die Leistungssteigerung und die Umweltverträglichkeit der Kathoden sowie die Minimierung von Sicherheitsrisiken wurde die Präparation der Kathodenmaterialien mit dem wasserlöslichen Bindemittelgemisch PAA/CMC exploriert. Zusammen mit den nachhaltigen, schwefelbasierten Polymermaterialien wurde damit ein Grundstein zur Entwicklung von kostengünstigen und umweltfreundlichen Kathodenmaterialien mit hoher Leistungsfähigkeit gelegt. Allerdings bedarf es auch hier weiterer Optimierungsarbeit um mit der Literatur vergleichbare Ergebnisse liefern zu können.

Die Schwefelcopolymeren Poly(S-co-EAE) und Poly(S-co-BPB) kommen nicht nur für die Anwendung als Aktivmaterial in Kathoden für Li-S-Batterien in Frage sondern können auch aufgrund ihres intrinsisch hohen Schwefelgehalts vorteilhafte optische oder halbleitende Eigenschaften aufweisen. Des Weiteren impliziert der hohe Schwefelanteil einen selbstheilenden Charakter sowie potenzielle antibakterielle Eigenschaften und macht die hier präsentierten Schwefelcopolymeren für weitere Anwendungsmöglichkeiten interessant.

7 Experimenteller Teil

7.1 Methoden

7.1.1 Grundcharakterisierung

NMR Spektroskopie

NMR Experimente von gelösten Proben wurden wahlweise an einem Bruker AVANCE I 400 MHz Spektrometer oder einem Bruker Fourier 300 MHz Spektrometer durchgeführt. Als interner Standard dienten die für das verwendete Lösungsmittel charakteristischen Signale, deren chemische Verschiebung gegenüber Tetramethylsilan definiert ist.^[155] Die Multiplizität der Signale wird abgekürzt als s (Singlett), d (Dublett), t (Triplett) und m (Multipllett) angegeben.

Magic angle spinning (MAS) NMR Experimente an Festkörpern wurden von Dr. Youngjoo Lee an einem Bruker AVANCE II 400 MHz Spektrometer, ausgestattet mit einer 4 mm Doppelresonanzprobe, durchgeführt. Die Auswertung sämtlicher Spektren erfolgte mithilfe der Software MestReNova.

IR Spektroskopie

Die Charakterisierung von festen und flüssigen Proben mittels FT-IR Spektroskopie erfolgte an einem Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10 in der abgeschwächte Totalreflexion (ATR) Methode.

Elementaranalyse

Die Analyse der elementaren Zusammensetzung erfolgte mit einem EuroVector/Hekatech EuroEA Elemental Analyzer. Es wurde jeweils eine Zweifach- und gegebenenfalls eine Dreifachbestimmung der Elemente C, H, N und S von Frau Alpers aus der Abteilung „Zentrale Elementanalytik“ durchgeführt. Die angegebenen Werte sind auf 1 % gemittelt.

Gelpermeations Chromatographie (GPC)

Die Gelpermeations Chromatographie wurde eingesetzt um Molmassenverteilungen zu ermitteln. Zum einen stand eine GPC mit THF als Eluent (1 mL/min) und Toluol als internem Standard zur Verfügung, die mit einer PLgel 10µm Guard Säule und zwei PLgel 10µm MIXED-B Säulen von Agilent, sowie einem RI 2000 Detektor der Firma Schambeck SFD GmbH ausgerüstet war. Zudem stand eine Hochtemperatur-GPC (Varian) zur Verfügung, die bei 130°C und mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Laufmittel betrieben wurde. Beide Chromatographen wurden mit linearen Polystyrol-Standards kalibriert. Die Auswertung der gewonnenen Elugramme erfolgte mit der Software Chromatographica V1.0.25.

Massenspektrometrie (MS)

Die Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) gekoppelt mit einem "time-of-flight" (ToF) Analysator wurde mit einem Bruker UltrafleXtreme mit Smartbeam II Laser realisiert. Als Matrizen standen DHB und Dithranol zur Verfügung. Je nach Probe kamen verschiedene Salze zum Einsatz, die bei den jeweiligen Spektren angegeben sind. Die Auswertung erfolgte mit der Software „flexAnalysis“.

Elektrospray-Ionisations-MS (ESI-MS) wurde an einem Agilent 6224 ESI-ToF, gekoppelt an eine HPLC 1200 Series der Firma Agilent durchgeführt.

Gaschromatographie-MS wurde mit einem Thermo ISQ LT EI, gekoppelt an ein Thermo Trace 1300 durchgeführt.

RAMAN-Spektroskopie

Für die Messung von Pulvern stand ein Bruker Senterra RAMAN-Mikroskop mit 532 nm Laser zur Verfügung. Die Reaktionsverfolgung in Echtzeit wurde mit einem RamanRxn1™ Analyzer ausgestattet mit einem 532 nm Laser der Firma Kaiser Optical Systems durchgeführt.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde an einem Panalytical MPD X'Pert Pro mit Kupfer-Quelle und einem PIXcel-Detektor im Reflexionsmodus durchgeführt. Für die Einkristallmessung wurde ein 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer „SuperNova“ von Oxford Diffraction der Firma Agilent Technologies mit einer Kupfer-Quelle verwendet. Sämtliche Messungen wurden von Frau Isabelle Nevoigt durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Für die thermische Charakterisierung stand eine "TGA 1" von Mettler Toledo bereit, die standardmäßig mit Tiegel aus Aluminiumoxid, einer Heizrate von 10 K/min und einem Luftstrom von 20 mL/min betrieben wurde. Ein Netzsch STA 449 F3 Jupiter Thermogravimeter, ausgestattet mit einem SiC Ofen und einem gekoppelten Quadrupole Massenspektrometer QMS 403 D Aëolos ermöglichte die Identifizierung und Verfolgung der flüchtigen Zersetzungsprodukte.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Eine "DSC 1" von Mettler Toledo diente der thermischen Charakterisierung bei einer standardmäßigen Heiz- und Kühlrate von 10 K/min. Für die Auswertung wurde die Heizkurve aus dem zweiten Zyklus und die Kühlkurve des ersten Zyklus verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM) sowie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde mit einem LEO Gemini 1525 durchgeführt, welches mit einem EDAX "Team" Röntgenstrahlen-Mikroanalyse System und einem "Octane plus" Siliziumdrift-detektor ausgestattet war. Die Proben wurden vor der Messung mit Kohlenstoff bedampft. Zyklisierte Kathoden wurden vor der Untersuchung mit wenigen mL DME und DOX gespült um überschüssiges Leitsalz zu entfernen.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung von Partikelgrößen in Lösung wurde mit einem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern durchgeführt. Silika-Nanopartikel wurden in Ethanol dispergiert, je dreimal gemessen und anschließend ein Mittelwert gebildet.

UV/Vis Spektroskopie

Für UV/Vis Messungen stand ein Jasco V-630 Spektrometer bereit. Die frisch angesetzten Lösungen mit Lösungsmitteln vom Reinheitsgrad *per analysis* wurden in 10 mm Hellma Quartzküvetten gemessen.

Kryo-Mühle

Mithilfe der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schwingmühle „CryoMill“ der Firma Retsch und speziell angefertigten Mahlbechereinsätzen aus PTFE für den 50 mL Mahlbecher aus Edelstahl und einer 12 mm Kugel aus PTFE mit Stahlkern konnten die schwefelbasierten Polymermaterialien bei -196°C in wenige Mikrometer große Partikel vermahlen werden.

Säulenchromatographie

Präparative Säulenchromatographie wurde in eigens gepackten Glassäulen verschiedener Größe durchgeführt. Die Stationäre Phase war standardmäßig Kieselgel 60M (pore size 60 Angström, particle size 40-63 µm) von Macherey-Nagel. Als Laufmittel wurden technische Lösungsmittel nach einmaliger Destillation verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Hierzu wurden ALUGRAM Xtra SIL G/UV₂₅₄ Platten von Macherey-Nagel verwendet, die je nach Bedarf in Form geschnitten wurden. Die Analyse erfolgte entweder über die Absorption im kurz- und langwelligen UV-Licht (254 und 365 nm) oder mittels Anfärbereagenzien wie Iod oder einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung.

7.1.2 Methodik der antibakteriellen Tests

Die Stamm-Bakterienlösung wurde frisch angesetzt und nach Erreichen einer OD von 0.418 wurden die Bakterien vom LB-Medium durch Zentrifugieren abgetrennt und in eine Phosphatpufferlösung (pH = 7.6) überführt. Die Auszählung der koloniebildenden Einheiten (KBE) ergab einen Wert von $1.2 \cdot 10^7 \text{ ml}^{-1}$.

Unter sterilen Bedingungen wurde eine Agarlösung (1.5 %ig in Phosphatpuffer, pH = 7.6) auf abgeflamte Glasobjektträger aufgebracht. Die Objektträger mit Poly(S-co-DIB)-, Silikon- und ohne Beschichtung wurden durch UV-Bestrahlung für 1 h in einer sterilen Sicherheitswerkbank sterilisiert. Die Adhäsionstests wurden mit der Stamm-Bakterienlösung und zwei weiteren Verdünnungsstufen (10^6 , 10^5) durchgeführt. Nach Applikation der entsprechenden Menge an Bakterienlösung (Tabelle 14) wurde die Probe für 15 min lang ruhen gelassen.

Tabelle 14: Übersicht der angewendeten Parameter der antimikrobiellen Tests.

Konz. (<i>S.epidermidis</i>) [KBE/mL]	10^7	10^6	10^5
aufgetragene Menge	500 μL	250 μL	250 μL
Einwirkzeit	15 min		
Spülmenge NaCl-Lsg.	2 mL		
Verdünnungsreihe bis	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}

Anschließend wurden die Oberflächen mit 2 mL isotonischer Kochsalzlösung abgespült. und die Spüllösungen aufgefangen. Die gespülten Objektträger wurden sofort darauf mit der entsprechenden Seite in auf eine Agar-Platte gedrückt. Letztere wurden über Nacht bei 37°C inkubiert. Die Spüllösungen wurden jeweils einer Verdünnungsreihe unterzogen (Tabelle 14) bevor sie auf Agar-Platten ausplattiert wurden. Nach der Inkubation bei 37°C über Nacht wurde die KBE durch Auszählen der gewachsen Kolonien ermittelt.

7.1.3 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Herstellung des Kathodenmaterials wurden die schwefelbasierten Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung mit Leitruß (Super C65, Timcal) und einem Binder, standardmäßig PVDF (Aldrich, $M_w = 534,000$ g/mol), im Massenverhältnis 70 : 20 : 10 im Achatmörser vereinigt. Alternativ wurde auch eine 1 : 1 w/w Mischung aus Polyacrylsäure (PAA, $M_w = 450,000$ g/mol) und Carboxymethylcellulose (CMC, $M_w = 250,000$ g/mol) als Binder bei einem angepassten Mengenverhältnis der Komponenten von 70 : 25 : 5 verwendet. Je nach Binder wurde NMP (PVDF) oder „Ultrapure“ Wasser (PAA/CMC) als Medium für die Schlickherstellung verwendet.

Die Komponenten wurden zusammen mit dem flüssigen Medium für mindestens 30 min im Achatmörser verrieben, so dass eine thixotrope Dispersion entstand, die auf Aluminiumfolie (30 μm , Korff AG) mithilfe eines 2 mm starken Aluminiumblechs mit abgeschliffenen Kanten gerakelt wurde. Die Filmdicke wurde dabei mithilfe zweier Lagen Klebefilm (57312, Tesa SE) auf 30 μm eingestellt. Anschließend wurden die Kathodensheets im Hochvakuum (mind. $1 \cdot 10^{-2}$ bar) getrocknet. Die Aktivmaterialbeladung betrug 0,70 bis 2 mg/cm^2 bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von 30 μm , die mithilfe einer Bügelmessschraube (Firma: Insize, Fehler: ± 1 μm) verifiziert wurde. Eine handelsübliche Lochstanze wurde verwendet um runde Kathodendisks mit einem Durchmesser von $d = 12$ mm und einer Fläche von $A = 1.13$ cm^2 auszustanzen.

In einer mit Argon (5.0) betriebenen Glovebox ($\text{O}_2 < 0.1$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 0.1$ ppm) wurden die Kathodendisks in CR2032 Knopfzellen gegen elementares Lithium ($d = 15$ mm) als Anode und einem Polypropylen Separator (Celgard 2400, $d = 16$ mm) verbaut (Abbildung 123). Der verwendete Elektrolyt war eine 1 : 1 v/v Mischung aus 1,2-Dimethoxyethan und 1,3-Dioxolan mit Leitsalzkonzentrationen von 2 M Lithium Bis(trifluoromethane)sulfonimide und 0.32 M Lithiumnitrat und wurde zu etwa gleichen Teilen unter und über den Separator appliziert. Abschließend wurden die Knopfzellen mit einer manuellen Presse (Chen's Lab, CR 02) verschlossen.

An einer Batterie Teststation BT2143 der Firma Arbin erfolgte die elektrochemische Charakterisierung der Knopfzellen. Ein beispielhafter Prüfplan für den Zyklusstabilitätstest ist in Abbildung E 1 wiedergegeben. Die Zyklisierung erfolgte im Spannungsfenster zwischen 1.7 V und 2.6 V bei einer konstanten Lade- bzw. Entladerate von 0.1 C (C/10). Für die Zyklovoltammetrie (CV) wurde ein Spannungsfenster von 1.5 V bis 3.0 V und eine Potenzialsteigung von $20\mu\text{V/s}$ gewählt.

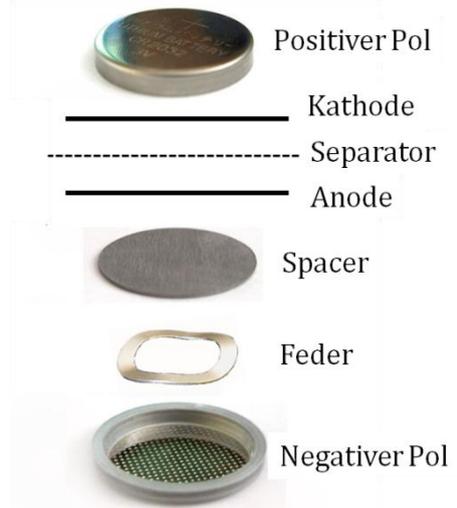


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Knopfzelle des Typs

7.2 Chemikalien

Name	Hersteller	Gefahrenklasse	H-Sätze	P-Sätze
1,2-Dimethoxyethan	Acros	   GHS02+07+08	225, 315, 360FD	201, 210, 280, 308+313, 370+378, 403+235
1,3-Dioxolan	Acros	   GHS02+07+08	225, 315, 360FD	201, 210, 280, 308+313, 370+378, 403+235
1,4-Dibrombenzol	Aldrich	  GHS07+09	315, 319, 335, 411	273, 280g, 305+351+338
1-Methyl-2-pyrrolidon	Acros	  GHS07+08	315, 319, 335, 360D	201, 202, 261, 264, 280, 281, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313, 312, 321, 332+313, 337+313, 362, 403+235, 405, 501
Aceton	VWR-Prolabo	  GHS02+07	066, 225, 319, 336	210, 233, 240, 241, 242, 243, 264, 280, 303+361+353, 305+351+338, 337+313, 370+378, 403+235, 501
Allylbromid	Sigma-Aldrich	    GHS02+05+06+08	225, 301, 314, 330, 340, 350, 400	210, 280, 305+351+338, 309, 310
Bis(Triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid	Fluorochem	 GHS07	413	273, 501
Chloroform	VWR	  GHS06+08	302, 315, 319, 331, 351, 361D, 372	201, 202, 260, 264, 273, 280, 281, 301+312, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+313, 311, 321, 330, 332+313, 337+313, 362, 403+233, 405, 501

Experimenteller Teil

Dichlormethan	VWR-Prolabo	 GHS08	351	201, 202, 281, 308+313, 405, 501
Diethylether	VWR-Prolabo	  GHS02+07	019, 066, 224, 302, 336	210, 233, 240, 241, 242, 243, 264, 280, 301+312, 313+361+353, 330, 370+378, 403+235, 501
Diphenylacetylen	ABCR	-kein Gefahrstoff nach Richtlinie 67/548/EWG		
Ethanol	VWR-Prolabo	 GHS02	225	210, 233, 240, 241, 242, 243, 280, 303+361+353, 370+378, 403+235, 501
Ethylacetat	VWR-Prolabo	  GHS02+07	066, 225, 319, 336	210, 233, 240, 241, 242, 243, 264, 280, 303+361+353, 305+351+338, 337+313, 370+378, 403+235, 501
Eugenol	Aldrich	 GHS07	302, 315, 317, 319	261, 280, 301+312, 305+351+338, 362, 501
<i>iso</i> -Eugenol	Merck	 GHS07	302, 315, 319, 335	261, 280, 304+340, 305+351+338, 405, 501
Kaliumcarbonat	Acros	-kein Gefahrstoff nach Richtlinie 67/548/EWG		
Kupfer(I)iodid	Sigma Aldrich	  GHS07+09	400, 410, 302, 315, 319, 335	261, 28, 304+340, 305+351+338, 405, 501
Lithium	Alfa Aesar	  GHS02+05	260, 314	223, 231+232, 280, 305+351+338, 370+378, 422
Lithium Bis(trifluorometha n)sulfonimid	Aldrich	   GHS05+06+08	301+311, 314, 373, 412	278, 280, 301+310, 305+351+338, 310
Lithium Nitrat	TCI	  GHS03+07	272, 302, 319	210, 220, 221, 301+312+330, 305+351+338, 370+378
Lithiumaluminiumh ydrid	ABCR	  GHS02+05	260, 314	223, 231+232, 260, 264, 280, 301+330+331, 303+361+353,

Experimenteller Teil

				304+340, 305+351+338, 310, 321,335+334, 370+378, 402+404, 405, 501
Magnesiumsulfat	Acros	-kein Gefahrstoff nach Richtlinie 67/548/EWG		
NaOH	ThGeyer	 GHS05	314	260, 264, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 310, 321, 405, 501
Natriumdodecyl- benzylsulfonat	Acros	  GHS05+07	302, 315, 318, 335	261, 280, 305+351+338
<i>n</i> -Heptan	Grüssing	    GHS02+07+08+09	225, 304, 315, 336, 410	210, 233, 240, 241, 242, 243, 264, 273, 280, 301+310, 302+352, 303+361+353, 321, 331, 332+313, 370+378, 391, 403+235, 405, 501
<i>n</i> -Hexan	VWR- Prolabo	    GHS02+07+08+09	225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	201, 202, 210, 233, 240, 241, 242, 243, 260, 264, 273, 280, 281, 301+310, 302+352, 303+361+353, 308+313, 321, 331, 332+313, 370+378, 391, 403+235, 405, 501
Petrolether 50-70	Grüssing	    GHS02+07+08+09	225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	210, 243, 273, 301+330+331, 370+378, 403
Salzsäure 32%	Fisher	  GHS05+07	314, 335	260, 264, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 310, 321, 403+233, 405, 501

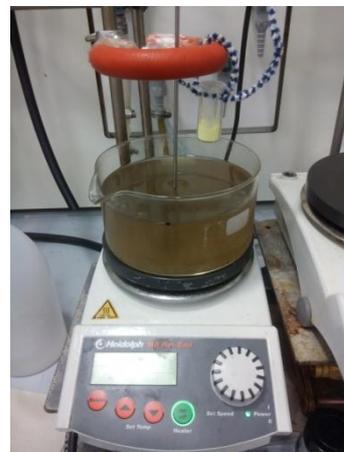
Experimenteller Teil

Schwefel	Carl Roth	 GHS02	315	264, 280, 302+352, 321, 332+313, 362
Tetraethylortho-silikat	VWR	  GHS02+07	226, 332, 319, 335	210, 261, 280, 304+340, 312, 337+313, 403+235
Tetrahydrofuran	VWR-Prolabo	   GHS02+07+08	019, 225, 319, 335, 351	201, 202, 210, 240, 241, 242, 243, 261, 264, 280, 281, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 308+313, 312, 307+313, 370+378, 403+233, 403+235, 405, 501
Toluol	VWR-Prolabo	   GHS02+07+08	225, 304, 315, 336, 361d, 373	201, 202, 210, 233, 240, 241, 242, 243, 260, 264, 280, 281, 301+310, 302+352, 303+361+353, 308+313, 305+351+338, 321, 331, 332+313, 370+378, 403+235, 405, 501
Triethoxy(vinyl)silan	Aldrich	  GHS02+07	226, 319, 335	261, 305+351+338
Triethylamin	Grüssing	   GHS02+05+07	225, 302, 312, 314, 332	210, 233, 240, 242, 243, 260, 264, 280, 301+312, 301+330+331, 302+352, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 310, 321, 370+378, 403+235, 405, 501

7.3 Experimente

7.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift – inverse Vulkanisation

In einem Rollrandgläschen (5 - 25 mL) wurden Schwefel und das organische Comonomer eingewogen und das Gemisch mit einem Teflonrührstab versehen. Das Gläschen wurde mit einem perforierten Deckel verschlossen und mithilfe einer Konstruktion aus Pfeifenreinigerdraht an einem Ring befestigt, so dass die Erhitzung mehrerer



Proben gleichzeitig möglich war (Abbildung 124). Das Gemisch wurde unter Rühren im Ölbad auf 130 – 185°C erhitzt, wobei sich die Reaktionsdauer in der Regel nach dem Erstarrungspunkt der Schmelze richtete. Zur Entnahme des Materials wurde die erstarrte Schmelze in flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einem Metallspatel unter Kraftaufwand im Gläschen zerkleinert.

Abbildung 2: Aufnahme des Versuchs-aufbaus für die inverse Vulkanisation

7.3.2 Synthese von Poly(S-co-DIB)-Materialien

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Vorschrift in einem 5 mL Rollrandgläschen im 2 g Maßstab mit 10 mm Rührstab bei 400 U/min und 185°C über 10 min. Es wurden Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 Gew.-% DIB hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.37$ (br, 4H), 1.82 (s, 6H) ppm.

UV/VIS (S-DIB-50, Film): $\lambda_{\text{max}1} = 309$ nm, $\lambda_{\text{max}2} = 432$ nm.

7.3.3 Darstellung von Vinyl-funktionalisierten-Silika-Nanopartikeln (VSNP)^[134]

Wie von *Li et al.* beschrieben, wurden 1.8 g (9.46 mmol, 1 Äq) Triethoxy(vinyl)silan (TEVS) und 0.021 g (60.3 μmol , 0,006 Äq) Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS) nacheinander unter Rühren zu 50 mL Wasser gegeben. Die Reaktion wurde kräftig für

ca. eine Stunde gerührt, bis eine homogene Dispersion entstanden war. Anschließend wurde 1.0 mL konzentrierter Ammoniak (25 %ig) mithilfe einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 15 min hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h weiter gerührt und mittels DLS die Partikelgröße kontrolliert. Zur Isolation der Nanopartikel wurde die entstandene Dispersion zentrifugiert und das Zentrifugat verworfen. Der Rückstand wurde durch dreimaliges Waschen mit Ethanol vom restlichen Tensid, Ammoniak und freien TEVS Monomeren befreit und anschließend gefriergetrocknet. Die Ausbeute betrug 103 mg.

DLS: $d_{\text{mean}} = 200 \text{ nm}$.

FT-IR: 3630, 3062, 3025, 2959, 1601, 1409, 1276, 1100, 1031, 1004, 964, 754, 697 cm^{-1} .

7.3.4 Darstellung von SiO₂-Nanopartikel (SNP)

In einen Erlenmeyerkolben wurden nacheinander 25 mL Ethanol mit 25 mL Wasser, 3.0 mL Ammoniak (25 %ig) und 1.5 mL (1.4 g, 6.7 mmol) Tetraethylorthosilikat (TEOS) gegeben, und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltenen SNP wurden durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und anschließend gefriergetrocknet.

DLS: $d_{\text{mean}} = 310 \text{ nm}$.

FT-IR: 3262, 1637, 1058, 947, 795 cm^{-1} .

7.3.5 Synthese von S-DPA-Materialien

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Vorschrift in einem 5 mL Rollrandgläschen im 2 g Maßstab mit 10 mm Rührstab bei 400 U/min und 175°C über 20 min. Es wurden Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 Gew.-% Diphenylacetylen hergestellt.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.23$ (br, 4H,), 7.12 (br, 4H, f), 6.97 (br, 2H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 139.6, 138.7, 136.6, 134.4, 131.0, 129.3, 128.4, 128.0, 127.3, 126.7$ ppm.

UV/VIS (S-DPA-50, Film): $\lambda_{\text{max}1} = 302 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}2} = 518 \text{ nm}$.

Elementaranalyse:

Probe	Element	berechnet [%]	gefunden [%]
S-DPA-30	C	28.3	28.0
	H	1.7	1.6
	S	70.0	70.4
S-DPA-40	C	37.8	36.7
	H	2.25	2.2
	S	60.0	61.6
S-DPA-50	C	47.2	44.4
	H	2.8	2.6
	S	50.0	53.0

7.3.6 Synthese von 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol (BPB)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 4.25 g (18.0 mmol, 1 Äq.) 1,4-Dibrombenzol, 631 mg (900 μ mol, 0.05 Äq.) Bis(Triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 103 mg (540 μ mol, 0.03 Äq.) Kupfer(I)iodid in 50 mL Triethylamin suspendiert. Nach fünfmaligem Entgasen unter Kühlung in flüssigem Stickstoff, wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 70°C erhitzt. Über eine Zeitspanne von 10 min wurden 3.95 mL (3.68 g, 36.0 mmol, 2 Äq.) Phenylacetylen zugetropft. Zur Vervollständigung wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 70°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, n-Hexan : DCM - 8 : 2) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.18 g (4.24 mmol, 24 %) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.54 (m, 4H), 7.51 (s, 4H), 7.38 – 7.34 (m, 6H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 131.77, 131.67, 128.61, 128.53, 123.22, 123.16, 91.36, 89.24 ppm.

HRMS (ESI, pos.): m/z = 279.1165 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calculated for $[\text{C}_{22}\text{H}_{15}]^+$ 279.1168).

7.3.7 Synthese von Poly(S-co-BPB)-Materialien

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Vorschrift in einem 5 mL Rollrandgläschen im 1 g Maßstab mit 10 mm Rührstab bei 400 U/min und 175°C über 20 min. Es wurden Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 Gew.-% BPB hergestellt.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.22 (br, 4H), 7.11 (br, 2H), 7.05 (br, 2H), 6.94 (br, 4H), 6.75 (br, 2H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 130.73, 129.13, 128.84, 128.28, 127.84 ppm.

Elementaranalyse

Probe	Element	berechnet [%]	gefunden [%]
S-BPB-10	C	9.49	9.33
	H	0.51	0.63
	S	90.0	90.2
S-BPB-20	C	19.0	18.7
	H	1.01	1.09
	S	80.0	80.2
S-BPB-30	C	28.5	27.5
	H	1.52	1.51
	S	70.0	70.8
S-BPB-40	C	38.0	37.9
	H	2.03	2.04
	S	60.0	59.5
S-BPB-50	C	47.5	47.2
	H	2.53	2.54
	S	50.0	49.5

7.3.8 Reduktion der Poly(S-co-BPB)-Materialien

In einem 100 mL Schlenk-Kolben wurden unter inerten Bedingungen ein Äquivalent Poly(S-co-BPB) (50-100 mg) und entsprechend 2 Äquivalente Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) vorgelegt. Unter Rühren wurden 10 mL trockenes

THF zugegeben, wobei eine Gasentwicklung auftrat. Der Ansatz wurde unter Wasserkühlung über Nacht gerührt. Die resultierende grün bis orange gefärbte Suspension wurde vorsichtig in 20 mL Ethanol getropft um überschüssiges LiAlH_4 zu quenchen. Anschließend wurde die Lösung mit 30 mL Wasser versetzt und mit HCl bis zum Farbumschlag angesäuert. Die ausgefallenen Feststoffe wurden abfiltriert bevor die wässrige Phase mit 3 mal 30 mL CHCl_3 extrahiert wurde. Die organischen Phasen wurden vereint, über MgSO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel destillativ entfernt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.99, 7.53, 7.33, 7.12, 4.30, 1.85, 1.75$ ppm.

7.3.9 Synthese von Schwefel-Eugenol Kompositen (S-Eg)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Vorschrift in einem 20 mL Rollrandgläschen im 5 g Maßstab mit 20 mm Rührstab bei 450 U/min und 170°C über 60 min. Es wurden Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 Gew.-% Eugenol hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.39, 7.28, 7.27, 7.26, 7.25, 7.24, 7.09, 7.09, 7.01, 6.98, 6.86, 6.83, 6.69, 5.55, 3.96, 3.87, 3.37, 3.09, 2.68, 1.35, 1.33$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 149.81, 147.27, 146.61, 144.52, 134.94, 130.52, 124.14, 122.27, 121.45, 115.60, 114.50, 111.91, 111.22, 110.75, 109.12, 56.42, 56.18, 49.16, 42.50, 20.17$ ppm.

7.3.10 Synthese von Schwefel-*iso*-Eugenol Kompositen (S-iEg)

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Vorschrift in einem 20 mL Rollrandgläschen im 2 g Maßstab mit 20 mm Rührstab bei 450 U/min und 180°C über 20 min. Es wurden Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 Gew.-% *iso*-Eugenol hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 6.87, 6.82, 6.79, 5.62, 4.05, 3.90, 2.22, 1.95, 0.95$ ppm.

7.3.11 Synthese von Eugenolallylether (EAE)

Zunächst wurden 25.4 g (184 mmol, 1.2 Äq) fein gemahlene Kaliumcarbonat (K_2CO_3) in einem 500 mL Schlenkkolben bei 150°C unter Hochvakuum getrocknet. Dann wurde eine Lösung aus 25.1 g (153 mmol, 1.0 Äq) Eugenol in 100 mL trockenem Aceton unter Stickstoffatmosphäre dazugegeben. Unter ständigem Rühren wurden 20.4 g (168 mmol, 1.1 Äq) Allylbromid über einen Zeitraum von 10 min langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann über Nacht unter Rühren auf 75°C erhitzt. Nach Abkühlen wurden 100 mL 1 M Natronlauge zugegeben. Die resultierende Lösung wurde dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Fraktionen wurden vereint und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und das verbliebene gelbe Öl mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat : Petrolether 1 : 20, $R_f = 0.5$) aufgereinigt.

Ausbeute: 18.2 g (89.2 mmol, 58 %) eines farblosen Öls.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 6.81$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 6.73 – 6.67 (m, 2H, ArH), 6.14 – 6.02 (m, 1H, CH), 6.02 – 5.90 (m, 1H, CH), 5.39 (d, $J = 17.3$ Hz, 1H, CH_2), 5.27 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H, CH_2), 5.08 (d, $J = 12.5$, 1H, CH_2), 5.07 – 5.03 (m, 1H, CH_2), 4.59 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, CH_2), 3.86 (s, 3H, CH_3), 3.33 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 101 MHz): $\delta = 149.48$, 146.42, 137.77, 133.67, 133.19, 120.44, 117.96, 115.76, 113.67, 112.32, 70.14, 55.99, 53.57, 39.95 ppm.

GC-MS (EI, pos.): $m/z = 204.184[M]^+$ (calculated for $[C_{13}H_{16}O_2]^+$ 204.115).

7.3.12 Synthese von S-EAE Copolymer

Die Synthese erfolgte gemäß der allgemeinen Vorschrift in einem 20 mL Rollrandgläschen im 2 g Maßstab mit 20 mm Rührstab bei 400 U/min in zwei Heizschritten. Zunächst wurde das Gemisch unter Rühren auf 150°C bis zum Eintreten des Gelpunktes, max. 60 min, erhitzt. Direkt im Anschluß wurde die erstarrte Schmelze in einem zweiten, vorgeheizten Ölbad auf 180°C für 10 min erhitzt. Es wurden Proben mit 10, 20, 30, 40 und 50 Gew.-% Eugenolallylether hergestellt. Die

Materialien hatten eine dunkelbraune bis dunkelrote, teilweise transparente Erscheinung

Elementaranalyse

Probe	Element	berechnet [%]	gefunden [%]
S-EAE-10	C	7.64	5.25
	H	0.79	0.67
	S	90.0	92.9
S-EAE-20	C	15.3	12.8
	H	1.58	1.41
	S	80.0	83.5
S-EAE-30	C	22.9	23.8
	H	2.37	2.46
	S	70.0	68.9
S-EAE-40	C	30.6	30.0
	H	3.16	3.07
	S	60.0	60.6
S-EAE-50	C	38.2	38.6
	H	3.95	3.96
	S	50.0	49.1

7.3.13 Synthese von löslichem S-EAE Copolymer

Für die Synthese von löslichem S-EAE Copolymer wurden 157 mg (4.90 mmol, 2.0 Äq.) Schwefel und 500 mg (2.45 mmol, 1.0 Äq.) in einem 5 mL Rollrandgläschen mit einem 10 mm Rührstab bei 400 U/min für 30 min auf 175°C erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in DCM gelöst und dreimal in *n*-Hexan ausgefällt.

Ausbeute: 229 mg eines dunkelbraunen Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 6.94 – 6.60 (m, 3H), 6.06 (s, 0.5H), 5.93 (s, 0.2H), 5.38 (d, *J* = 16.4 Hz, 0.4H), 5.28 – 5.23 (m, 0.4H), 5.11 – 4.98 (m, 0.4H), 4.57 (s, .6H), 4.47 – 2.50 (m, 5H), 3.82 (s, 3H), 3.31 (s, 0.6H), 1.52 – 1.22 (m, 1.5H) ppm.

7.3.14 Synthese von Schwefel-Pflanzenöl Kompositen (SVOC)

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an der allgemeinen Vorschrift in einem 20 mL Rollrandgläschen im 5 g Maßstab mit 20 mm Rührstab bei 450 U/min. SVOCs aus Olivenöl wurden bei 170°C für 60 min erhitzt. Bei den SVOCs aus Sonnenblumenöl betrug die Reaktionstemperatur 160°C und bei Leinsamenöl 150°C bei gleich bleibender Reaktionsdauer. Die resultierenden Kompositmaterialien konnten ohne vorherige Kühlung mit einem Spatel aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden. Es wurden jeweils Proben mit 20, 30, 40, 50 und 70 Gew.-% Pflanzenöl hergestellt.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 5.44 – 5.20 (m), 4.42 – 4.33 (m), 4.33 – 4.25 (m), 4.19 – 4.09 (m), 2.31 (t), 2.06 – 1.92 (m), 1.70 – 1.54 (m), 1.38 – 1.19 (m), 0.88 (t) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ = 62.2, 34.2, 32.1, 29.8, 29.3, 25.0, 22.8, 14.3 ppm.

Elementaranalyse

	Element	S-LSO-50	S-LSO-40	S-LSO-30	S-LSO-20
Leinsamenöl	C	39.10	31.05	23.48	15.16
	H	5.50	4.47	3.27	2.11
	S	49.93	59.29	69.69	79.99
		S-SFO-50	S-SFO-40	S-SFO-30	S-SFO-20
Sonnenblumenöl	C	38.76	31.53	23.52	15.91
	H	5.57	4.66	3.40	2.32
	S	50.34	59.28	70.07	80.01
		S-OO-50	S-OO-40	S-OO-30	S-OO-20
Olivenöl	C	38.53	31.21	23.74	15.44
	H	5.86	4.72	3.58	2.36
	S	50.78	60.11	69.59	79.23

7.3.15 Soxhlet Extraktion von SVOCs

In einer 30 mL Soxhlet Apparatur wurden je ca. 2 g der SVOCs mit 70 mL *n*-Heptan für 6 h extrahiert. Die löslichen Bestandteile wurden durch destillative Entfernung des

Lösungsmittles isoliert. Beide Fraktionen, löslich und unlöslich, wurden im Vakuumtrockenschrank bei 40°C über Nacht getrocknet.

Ausbeute

Komposit	Rohmasse [g]	Restmasse [g]	Restmasse [%]
S-00-20	2.00	0.59	29.5
S-SFO-20	2.16	0.78	36.1
S-LSO-20	1.99	0.71	35.7
S-00-30	2.00	0.61	30.5
S-SFO-30	1.96	0.64	32.7
S-LSO-30	2.06	0.65	31.6
S-00-50	2.00	1.05	52.5
S-SFO-50	2.00	1.12	56.0
S-LSO-50	1.95	1.01	51.8

Elementaranalyse

	Element	S-LSO-50	extrahiert	S-LSO-30	extrahiert	S-LSO-20	extrahiert
Leinsamenöl	C	39.10	54.51	23.48	52.82	15.16	52.61
	H	5.50	7.69	3.27	7.43	2.11	7.41
	S	49.93	29.73	69.69	31.81	79.99	31.86
Sonnenblumenöl		S-SFO-50	extrahiert	S-SFO-30	extrahiert	S-SFO-20	extrahiert
	C	38.76	55.41	23.52	55.33	15.91	55.09
	H	5.57	8.17	3.40	8.12	2.32	8.07
	S	50.34	28.29	70.07	28.66	80.01	0,145
Olivenöl		S-00-50	extrahiert	S-00-30	extrahiert	S-00-20	extrahiert
	C	38.53	57.48	23.74	55.55	15.44	54.47
	H	5.86	8.79	3.58	8.48	2.36	8.29
	S	50.78	25.95	69.59	27.89	79.23	29.69

7.3.16 Herstellung einer Faktis-Schwefel Mischung

Es wurden 3.0 g Faktis (17 Gew.-% Schwefel) mit 5.3 g Schwefel in einem Rollrandgläschen vereinigt und für 30 min bei 140°C unter Rühren erhitzt. In der abgekühlten Mischung lagen gelbe und braune Partikel nebeneinander vor. Der Schwefelgehalt betrug insgesamt 70 wt%..

8 Literaturverzeichnis

- [1] C. Guise-richardson, *Technol. Cult.* **2010**, *51*, 357–387.
- [2] L. E. Apodaca, *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Geological Survey, Reston, **2016**.
- [3] J. Peacock, *Sulphur Market Outlook*, London, **2009**.
- [4] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11751–11787.
- [5] R. J. Meyer, E. H. Pietsch, *Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., **1953**.
- [6] B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 367–388.
- [7] H. Frasch, *Mining Sulphur*, **1891**, US 416429 18311020.
- [8] C. F. Claus, *Obtaining Sulphur from Hydrogen Sulphide*, **1886**, US 349981.
- [9] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [10] “Making Syncrude,” can be found under <http://newenergyandfuel.com/http://newenergyandfuel/com/2009/08/12/making-syncrude/>, **2009**.
- [11] D. J. Gibbons, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1970**, *10*, 137–149.
- [12] A. Duda, S. Penczek, in *Encycl. Polym. Sci. Technol.* (Ed.: H.F. Mark), John Wiley & Sons, New Jersey, **1989**, pp. 246–366.
- [13] T. K. Wiewiorowski, A. Parthasarathy, B. L. Slaten, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1890–1892.
- [14] A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 289–293.
- [15] K. S. Andrikopoulos, A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3404–3411.
- [16] A. G. Kalampounias, K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8460–8467.
- [17] A. T. Ward, M. B. Myers, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 1374–1380.
- [18] I. A. El'kin, S. V. Remizova, E. a. Nadezhina, L. V. Krylova, *Russ. J. Appl. Chem.* **2006**, *79*, 494–496.
- [19] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, CRC Press, Boca Raton, **2011**.

- [20] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften Und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [21] E. J. Goethals, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1968**, *2*, 73–144.
- [22] C. D. Vo, G. Kilcher, N. Tirelli, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 299–315.
- [23] A. Kausar, S. Zulfiqar, M. I. Sarwar, *Polym. Rev.* **2014**, *54*, 185–267.
- [24] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [25] E.-K. Bang, M. Lista, G. Sforazzini, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1752–1763.
- [26] J. C. Patrick, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 347–357.
- [27] J. C. Patrick, N. M. Mnookin, *Improved Manufacture of Plastic Substances*, **1927**, GB302270.
- [28] E. R. Bertozzi, *Rubber Chem. Technol.* **1968**, *41*, 114–160.
- [29] J. F. Boscato, J. M. Catala, F. Clouet, J. Brossas, *Polym. Bull.* **1981**, *4*, 119–126.
- [30] J. M. Pujol, J. Brossas, J. M. Catala, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1988**, *26*, 1573–1586.
- [31] J. M. Catala, J. F. Boscato, J. Brossas, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 155–160.
- [32] J. Catala, J. Pujol, J. Brossas, *Die Makromol. Chemie* **1987**, *188*, 2517–2522.
- [33] B. K. Bordoloi, E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 2757–2761.
- [34] B. K. Bordoloi, E. M. Pearce, *J. Polym. Sci.* **1978**, *16*, 3293–3300.
- [35] P. D. Bartlett, H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3969–3973.
- [36] J. L. Kice, *J. Polym. Sci.* **1956**, *19*, 123–140.
- [37] P. D. Bartlett, D. S. Trifan, C. Memorial, *J. Polym. Sci.* **1956**, *20*, 457–476.
- [38] W. E. Mochel, *J. Polym. Sci.* **1952**, *8*, 583–592.
- [39] S. Penczek, A. Duda, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 1679–1687.
- [40] Y. Miyata, S. Matsunaga, *Polymer (Guildf)*. **1987**, *28*, 2233–2240.
- [41] Y. Miyata, M. Sawada, *Polymer (Guildf)*. **1988**, *29*, 1495–1500.
- [42] B. R. Currell, A. J. Williams, A. J. Mooney, B. J. Nash, in *Adv. Chem. Ser.*, **1975**, pp. 1–17.
- [43] L. B. Blight, B. R. Currell, B. J. Nash, T. M. Scott, C. Stillo, *Br. Polym. J.* **1980**, *12*, 5–11.

- [44] L. Blight, B. R. Currell, B. J. Nash, R. A. M. Scott, C. Stillo, in *Adv. Chem. Ser.*, **1978**, pp. 13–30.
- [45] B. E. H. Farmer, F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1519–1532.
- [46] T. C. Shields, A. N. Kurtz, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5415–5416.
- [47] B. K. Bordoloi, E. L. I. M. Pearce, in *Adv. Chem. Ser.*, **1978**, pp. 31–53.
- [48] A. W. Weitkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3437–3439.
- [49] A. W. Weitkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *81*, 3430–3434.
- [50] J. Emsley, D. W. Griffiths, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, *9*, 227–230.
- [51] J. Emsley, D. W. Griffiths, G. J. J. Jayne, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 228–232.
- [52] S. Penczek, R. Slazak, *Copolymers of Elementary Sulfur*, **1975**, PL 78934.
- [53] S. Penczek, R. Slazak, A. Duda, *Nature* **1978**, *273*, 738–739.
- [54] A. Duda, R. Szymański, S. Penczek, *Makromol. Sci.-Chem. A* **1983**, *A20*, 967–978.
- [55] B. K. Bordoloi, E. Pearce, L. Blight, B. R. Currell, R. Merrall, R. A. M. Scott, C. Stillo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 383–406.
- [56] C. R. Platzmann, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1929**, *4*, 235–243.
- [57] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. J. Lough, *Chem. a Eur. J.* **2001**, *7*, 4477–4486.
- [58] M. Milen, P. Ábrányi-Balogh, A. Dancsó, G. Keglevich, *J. Sulfur Chem.* **2012**, *33*, 33–41.
- [59] T. B. Nguyen, L. Ermolenko, W. A. Dean, A. Al-mourabit, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5948–5951.
- [60] T. B. Nguyen, L. Ermolenko, A. Al-Mourabit, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4274–4277.
- [61] T. B. Nguyen, L. Ermolenko, A. Al-mourabit, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4218–4221.
- [62] T. B. Nguyen, M. Q. Tran, L. Ermolenko, A. Al-Mourabit, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 310–313.
- [63] W. J. Chung, A. G. Simmonds, J. J. Griebel, E. T. Kim, H. S. Suh, I.-B. Shim, R. S. Glass, D. a Loy, P. Theato, Y.-E. Sung, et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 11409–11412.

- [64] D.-C. Pyun, J. J. Griebel, W. J. Chung, R. S. Glass, R. A. Norwood, R. Himmelhuber, A. G. Simmonds, *High Sulfur Content Copolymers and Composite Materials and Electrochemical Cells and Optical Elements Using Them*, **2014**, US 2014/0199592.
- [65] W. J. Chung, J. J. Griebel, E. T. Kim, H. Yoon, A. G. Simmonds, H. J. Ji, P. T. Dirlam, R. S. Glass, J. J. Wie, N. A. Nguyen, et al., *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 518–524.
- [66] J. J. Griebel, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *58*, 90–125.
- [67] J. J. Griebel, N. a. Nguyen, A. V. Astashkin, R. S. Glass, M. E. Mackay, K. Char, J. Pyun, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1258–1261.
- [68] J. J. Griebel, G. Li, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 173–177.
- [69] P. T. Dirlam, A. G. Simmonds, R. C. Shallcross, K. J. Arrington, W. J. Chung, J. J. Griebel, L. J. Hill, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 111–114.
- [70] K. Yamabuki, K. Itaoka, I. Kim, N. Yoshimoto, H. Tsutsumi, *Polymer (Guildf)*. **2016**, *91*, 1–6.
- [71] M. P. Crockett, A. M. Evans, M. J. H. Worthington, I. S. Albuquerque, A. D. Slattery, C. T. Gibson, J. A. Campbell, D. A. Lewis, G. J. L. Bernardes, J. M. Chalker, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 1714–1718.
- [72] M. Arslan, B. Kiskan, Y. Yagci, *Macromolecules* **2016**, *49*, 767–773.
- [73] S. Shukla, A. Ghosh, U. K. Sen, P. K. Roy, S. Mitra, B. Lochab, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 594–600.
- [74] Z. Sun, M. Xiao, S. Wang, D. Han, S. Song, G. Chen, Y. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 9280–9286.
- [75] P. T. Dirlam, A. G. Simmonds, T. S. Kleine, N. a. Nguyen, L. E. Anderson, A. O. Klever, A. Florian, P. J. Costanzo, P. Theato, M. E. Mackay, et al., *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24718–24722.
- [76] J. J. Griebel, N. A. Nguyen, S. Namnabat, L. E. Anderson, R. S. Glass, R. A. Norwood, M. E. Mackay, K. Char, J. Pyun, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 862–866.
- [77] T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1915–1929.
- [78] J. Liu, M. Ueda, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8907–8919.
- [79] J. A. Aguilera, J. Aguilera, P. Baumeister, A. Bloom, D. Coursen, J. A. Dobrowolski, F. T. Goldstein, D. E. Gustafson, R. A. Kemp, *Appl. Opt.* **1988**, *27*, 2832–2840.

- [80] R. Soref, *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 495–497.
- [81] Z. Yang, L. Luo, W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 2327–2329.
- [82] J. J. Griebel, S. Namnabat, E. T. Kim, R. Himmelhuber, D. H. Moronta, W. J. Chung, A. G. Simmonds, K.-J. Kim, J. van der Laan, N. a. Nguyen, et al., *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3014–3018.
- [83] M. K. Salman, B. Karabay, L. C. Karabay, A. Cihaner, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 1–10.
- [84] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18042–18045.
- [85] P. Liu, J. M. Gardner, L. Kloo, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14660–14662.
- [86] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qiu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 549–573.
- [87] M. Thielke, L. Bultema, D. Brauer, B. Richter, M. Fischer, P. Theato, *Polymers (Basel)*. **2016**, *8*, 266.
- [88] J. T. Weld, A. Gunther, *J. Exp. Med.* **1947**, *85*, 531–542.
- [89] A. B. Massey, G. E. Snider, *Am. J. Public Health* **1936**, *26*, 811–812.
- [90] Ty. Beffa, R. Pezet, G. Turian, *Physiol. Plant.* **1987**, *69*, 443–450.
- [91] H. E. Miller, *Arch Derm Syphilol.* **1935**, *31*, 516–525.
- [92] H. C. Young, *Ann. Missouri Bot. Gard.* **1925**, *12*, 133–143.
- [93] L. Libenson, F. P. Hadley, A. P. McIlroy, V. M. Wetzel, R. R. Mellon, *J. Infect. Dis* **1953**, *93*, 28–35.
- [94] S. R. Choudhury, M. Ghosh, A. Mandal, D. Chakravorty, M. Pal, S. Pradhan, A. Goswami, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *90*, 733–743.
- [95] S. Roy Choudhury, a Goswami, *J. Appl. Microbiol.* **2013**, *114*, 1–10.
- [96] K. J. Rao, S. Paria, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10471–10478.
- [97] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243–3262.
- [98] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4418.
- [99] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- [100] C. Yuan, H. Bin Wu, Y. Xie, X. W. D. Lou, *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 1512–1530.
- [101] M. M. Doeff, *Batteries: Overview of Battery Cathodes*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, **2011**.

- [102] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- [103] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, J. Tübke, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401986.
- [104] O. Energy, “Oxis Energy,” can be found under <http://www.oxisenergy.com/>, **2016**.
- [105] Sion Power, “Sion Power Technology,” can be found under <http://www.sionpower.com/technology-licerion.php>, **2016**.
- [106] A. Rosenman, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch, F. F. Chesneau, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500212.
- [107] P. Adelhelm, P. Hartmann, C. L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, J. Janek, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1016–1055.
- [108] T. H. Hwang, D. S. Jung, J.-S. Kim, B. G. Kim, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4532–4538.
- [109] D. Herbert, J. Ulam, *Electric Dry Cells and Storage Batteries*, **1958**, US3043896.
- [110] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
- [111] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2013**, *231*, 153–162.
- [112] Y. X. Yin, S. Xin, Y. G. Guo, L. J. Wan, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 13186–13200.
- [113] S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1135–1143.
- [114] X.-G. Huang, J. Liu, J. Ren, T. Wang, W. Chen, B.-B. Zeng, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6202–6205.
- [115] F. Wu, J. Chen, R. Chen, S. Wu, L. Li, S. Chen, T. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6057–6063.
- [116] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
- [117] S. Moon, Y. H. Jung, W. K. Jung, D. S. Jung, J. W. Choi, D. K. Kim, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6547–6553.
- [118] M. K. Song, Y. Zhang, E. J. Cairns, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5891–5899.
- [119] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16736–16743.

- [120] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2644–2647.
- [121] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500–506.
- [122] F. Wu, J. Chen, L. Li, T. Zhao, R. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24411–24417.
- [123] W. Li, Q. Zhang, G. Zheng, Z. W. Seh, H. Yao, Y. Cui, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5534–5540.
- [124] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 963–965.
- [125] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Å. Andresen, M. R. Buchmeiser, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024–5028.
- [126] L. Wang, X. He, J. Li, J. Gao, J. Guo, C. Jiang, C. Wan, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 22077–22081.
- [127] C. Fu, G. Li, J. Zhang, B. Cornejo, S. S. Piao, K. N. Bozhilov, R. C. Haddon, J. Guo, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 115–120.
- [128] B. Zhang, S. Wang, M. Xiao, D. Han, S. Song, G. Chen, Y. Meng, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 38792–38800.
- [129] A. G. Simmonds, J. J. Griebel, J. Park, K. R. Kim, W. J. Chung, V. P. Oleshko, J. Kim, E. T. Kim, R. S. Glass, C. L. Soles, et al., *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 229–232.
- [130] V. P. Oleshko, J. Kim, J. L. Schaefer, S. D. Hudson, C. L. Soles, A. G. Simmonds, J. J. Griebel, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun, *MRS Commun.* **2015**, *5*, 353–364.
- [131] A. Ghosh, S. Shukla, G. S. Khosla, B. Lochab, S. Mitra, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 25207.
- [132] J. Nakayama, R. Yomoda, M. Hoshino, *Heterocycles* **1987**, *26*, 2215–2222.
- [133] Z. Deng, *Organosulfur-Polymers: Synthesis, Film Formation, and Antimicrobial Properties*, **2016**.
- [134] J. Li, L. Chen, X. Li, Z. Zhang, C. Jiao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *68*, 54–59.
- [135] J. C. Bear, W. J. Peveler, P. D. McNaughten, I. P. Parkin, P. O'Brien, C. W. Dunnill, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10467–10470.
- [136] G. Odian, *Radical Chain Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, **2004**.
- [137] Đ. T. Tùng, Đ. T. Tuân, N. Rasool, A. Villinger, H. Reinke, C. Fischer, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1595–1609.
- [138] B. Meyer, K. Spitzer, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 2274–2279.
- [139] T. Tsuda, A. Takeda, *Chem. Commun* **1996**, 1317–1318.
- [140] R. Steudel, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3905–45.

- [141] K. S. Andrikopoulos, a G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 146101.
- [142] J. De Winter, G. Deshayes, F. Boon, O. Coulembier, P. Dubois, P. Gerbaux, *J. Mass Spectrom.* **2011**, *46*, 237–246.
- [143] Mohammad Nazrul Islam Bhuiyan, *African J. Pharm. Pharmacol.* **2012**, *6*, 1260–1263.
- [144] M. S. Brewer, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2011**, *10*, 221–247.
- [145] L. Rojo, B. Vazquez, J. Parra, A. L. Bravo, S. Deb, J. San Roman, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2751–2761.
- [146] M. C. Djunaidi, Jumina, D. Siswanta, M. Ulbricht, *Asian J. Chem.* **2015**, *27*, 4553–4562.
- [147] M. Neda, K. Okinaga, M. Shibata, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *148*, 319–327.
- [148] B. K. Bordoloi, E. M. Pearce, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 3293–3300.
- [149] S. Fujisawa, Y. Kadoma, *Biomaterials* **1997**, *18*, 701–703.
- [150] S. Hamri, A. Aboulkas, I. El Ammari, S. Fadel, A. Hafid, M. El Haddad, K. Noureddine, S. Lazar, M. D. Pujol, M. Khouili, *J. Maroc. Chim. Heterocyclique* **2009**, *8*, 28–34.
- [151] R. Xu, I. Belharouak, X. Zhang, R. Chamoun, C. Yu, Y. Ren, A. Nie, R. Shahbazian-Yassar, J. Lu, J. C. M. Li, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 21938–21945.
- [152] A. Hoefling, Y. J. Lee, P. Theato, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, DOI: 10.1002/macp.201600303.
- [153] P. D. Frischmann, L. C. H. Gerber, S. E. Doris, E. Y. Tsai, F. Y. Fan, X. Qu, A. Jain, K. A. Persson, Y.-M. Chiang, B. A. Helms, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6765–6770.
- [154] L. C. H. Gerber, P. D. Frischmann, F. Y. Fan, S. E. Doris, X. Qu, A. M. Scheuermann, K. Persson, Y. M. Chiang, B. A. Helms, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 549–554.
- [155] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, **1997**, *3263*, 7512–7515.

9 Anhang

9.1 Anhang A

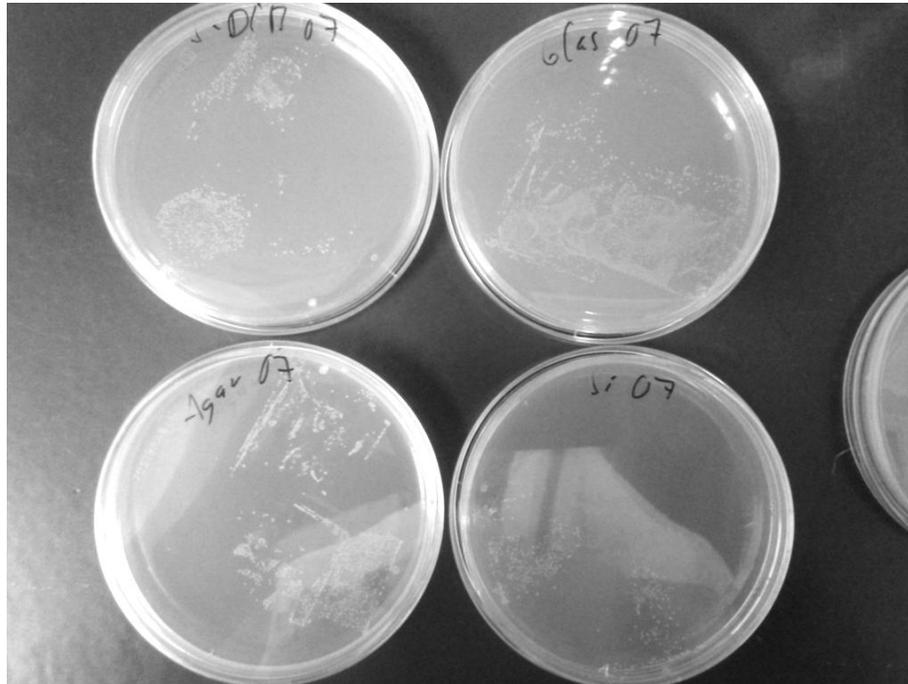


Abbildung A 1: Digitalfotografie der inkubierten Agarplatten nach Abdruck der gespülten Oberflächen von S-DIB-30 (links oben), unbeschichtetes Glas (rechts oben), Agar (links unten) und Silikon (rechts unten).

Tabelle A 1: Übersicht der Ergebnisse der KBE-Bestimmung nach Behandlung mit einer Bakterienlösung der Konzentration $1.2 \cdot 10^7 \text{ ml}^{-1}$.

$c = c_0 \cdot 10^{-x}$, $x =$	S-DIB-30 KBE [ml^{-1}]	Glas KBE [ml^{-1}]	Agar KBE [ml^{-1}]	Silikon KBE [ml^{-1}]
3	$1.9 \cdot 10^7$	$1.4 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^7$
4	$4.0 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^7$	$2.4 \cdot 10^7$
5	$1.0 \cdot 10^7$	-	-	-
6	$1.0 \cdot 10^8$	-	-	-

Tabelle A 2: Übersicht der Ergebnisse der KBE-Bestimmung nach Behandlung mit einer Bakterienlösung der Konzentration $1.2 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$.

$c = c_0 \cdot 10^{-x}$, x =	S-DIB-30 KBE [ml^{-1}]	Glas KBE [ml^{-1}] 1]	Agar KBE [ml^{-1}]	Silikon KBE [ml^{-1}]
2	$2.0 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^6$
3	$2.0 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^6$	$1.3 \cdot 10^6$
4	-	-	$1.8 \cdot 10^6$	-

Tabelle A 3: Übersicht der Ergebnisse der KBE-Bestimmung nach Behandlung mit einer Bakterienlösung der Konzentration $1.2 \cdot 10^5 \text{ ml}^{-1}$.

$c = c_0 \cdot 10^{-x}$, x =	S-DIB-30 KBE [ml^{-1}]	Glas KBE [ml^{-1}] 1]	Agar KBE [ml^{-1}]	Silikon KBE [ml^{-1}]
2	$1.1 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$
3	$2.7 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^5$	$3.6 \cdot 10^5$	$5.4 \cdot 10^4$
4	-	-	$3.6 \cdot 10^5$	-

9.2 Anhang B

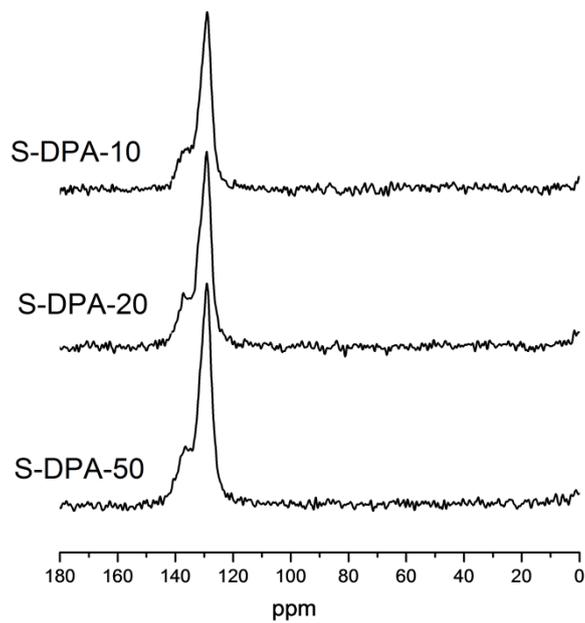


Abbildung B 1: ^{13}C -CP/MAS Spektren von S-DPA-X mit X Gew.% DPA.

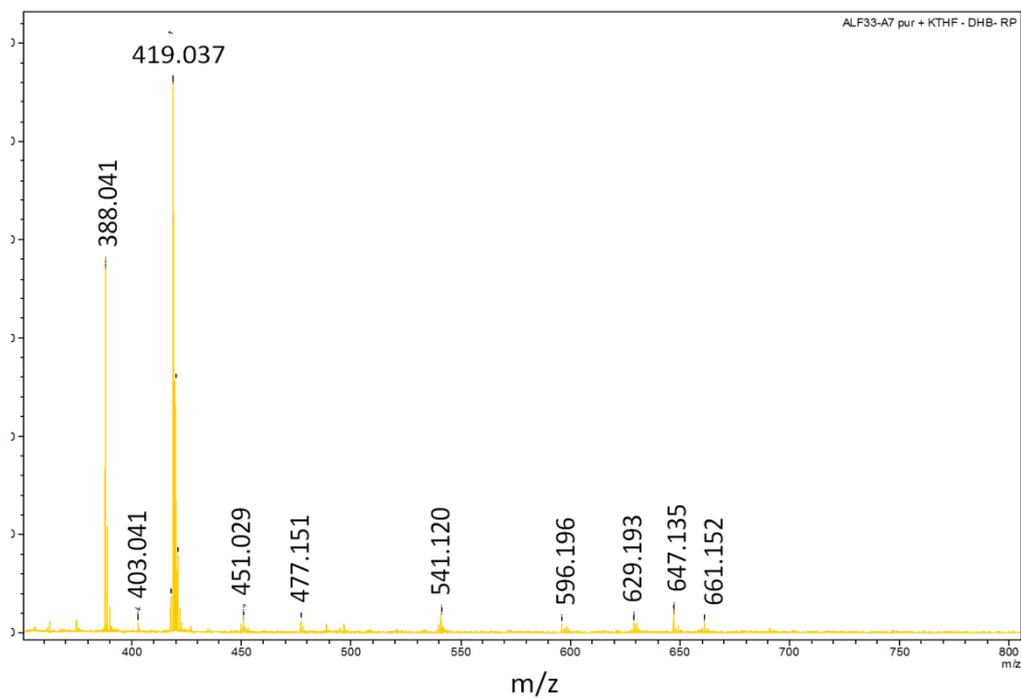


Abbildung B 2: MALDI-ToF-Spektrum von S-DPA-Materialien mit 50 Gew.-% DPA-Anteil, Matrix: DHB + KTHF.

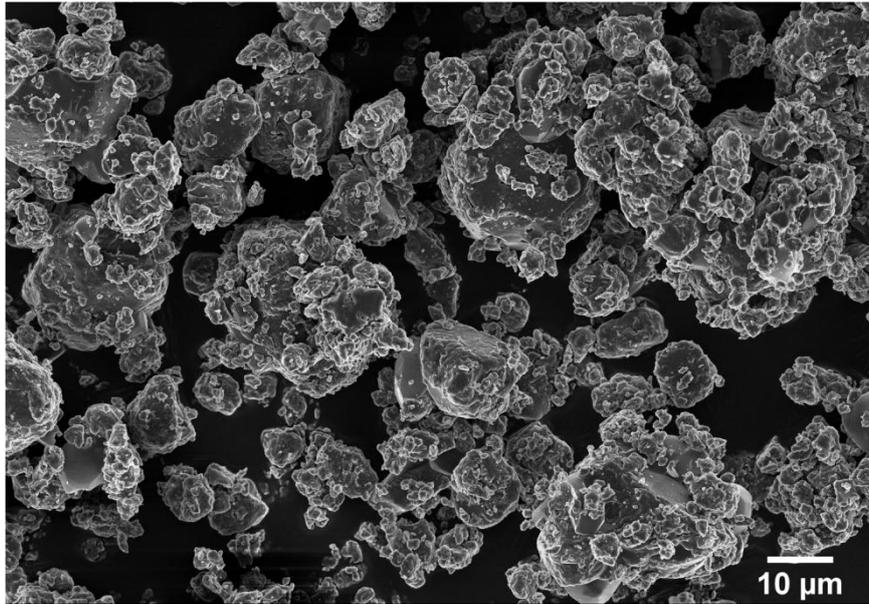


Abbildung B 3: REM-Aufnahme von S-BPB-20 nach Mahlen in der Kryo-Mühle.

9.3 Anhang C

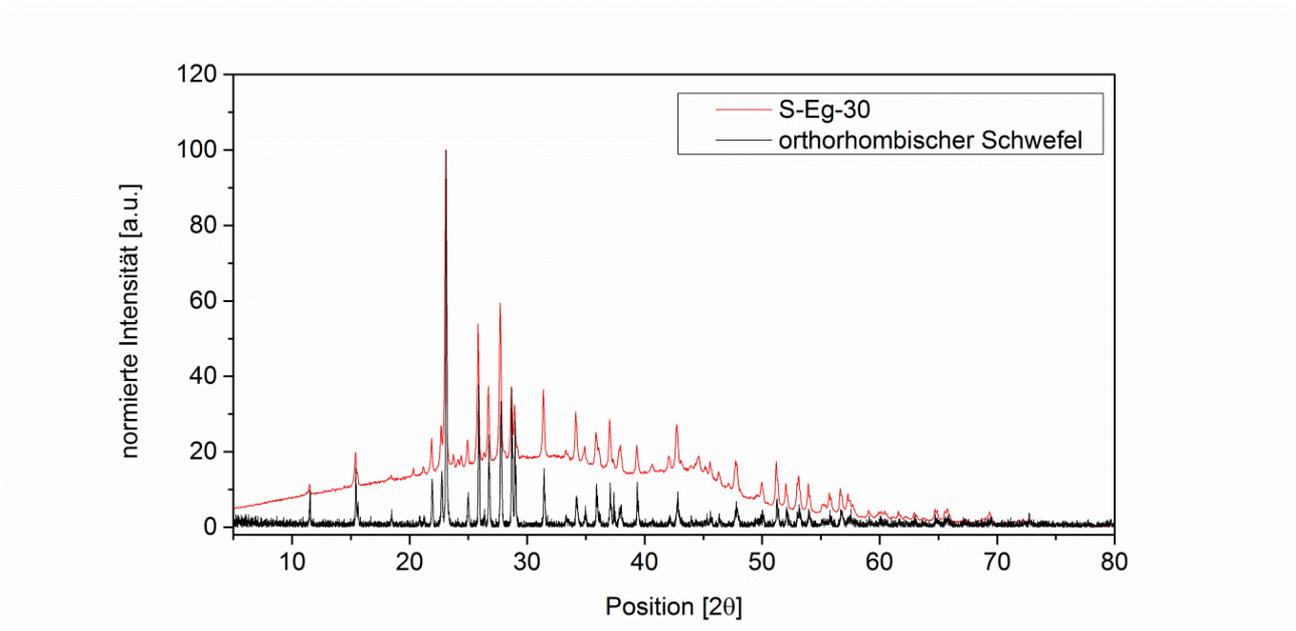


Abbildung C 1: Pulver-Röntgendiffraktogramm von S-Eg-30.

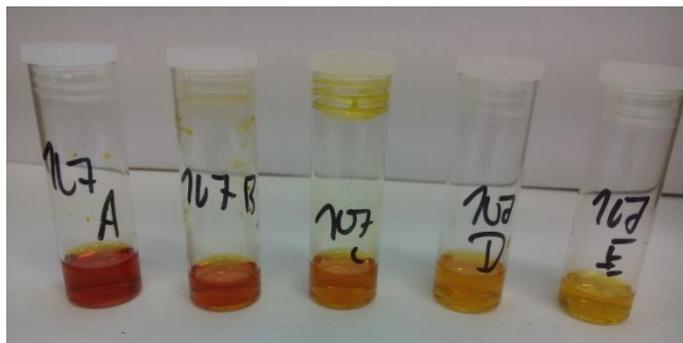


Abbildung C 2: Löslichkeitstests von S-Eg-50, -40, -30, -20, -10 (v. re. n. li.) in THF.

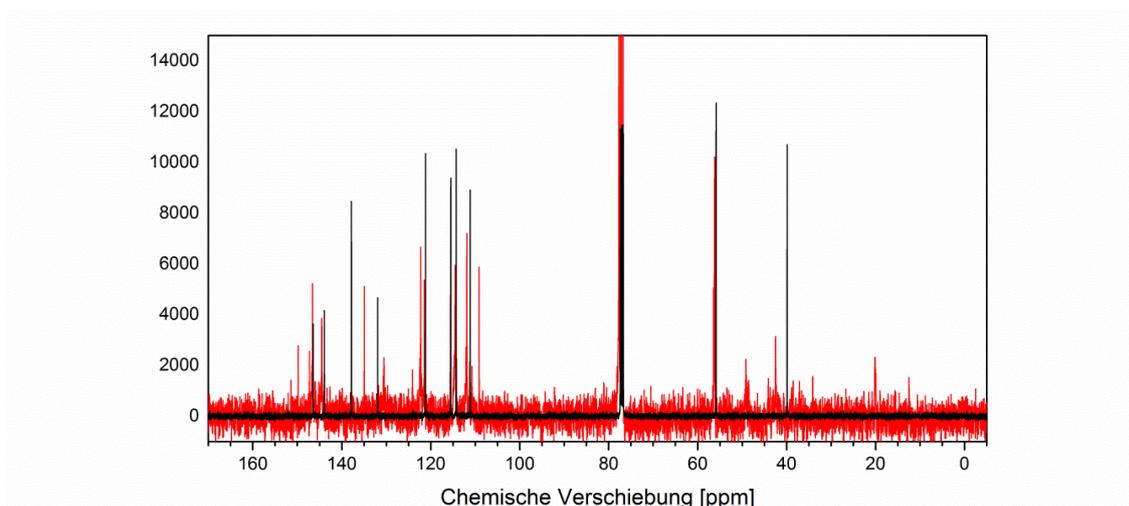


Abbildung C 3: ^{13}C -NMR Spektren von Eugenol (schwarz) und S-Eg-50 (rot).

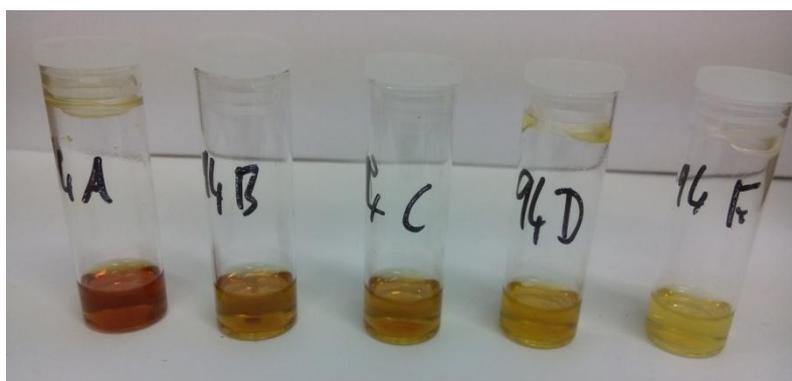


Abbildung C 4: Löslichkeitstests von S-*i*Eg-50, -40, -30, -20, -10 (v. re. n. li.) in THF.

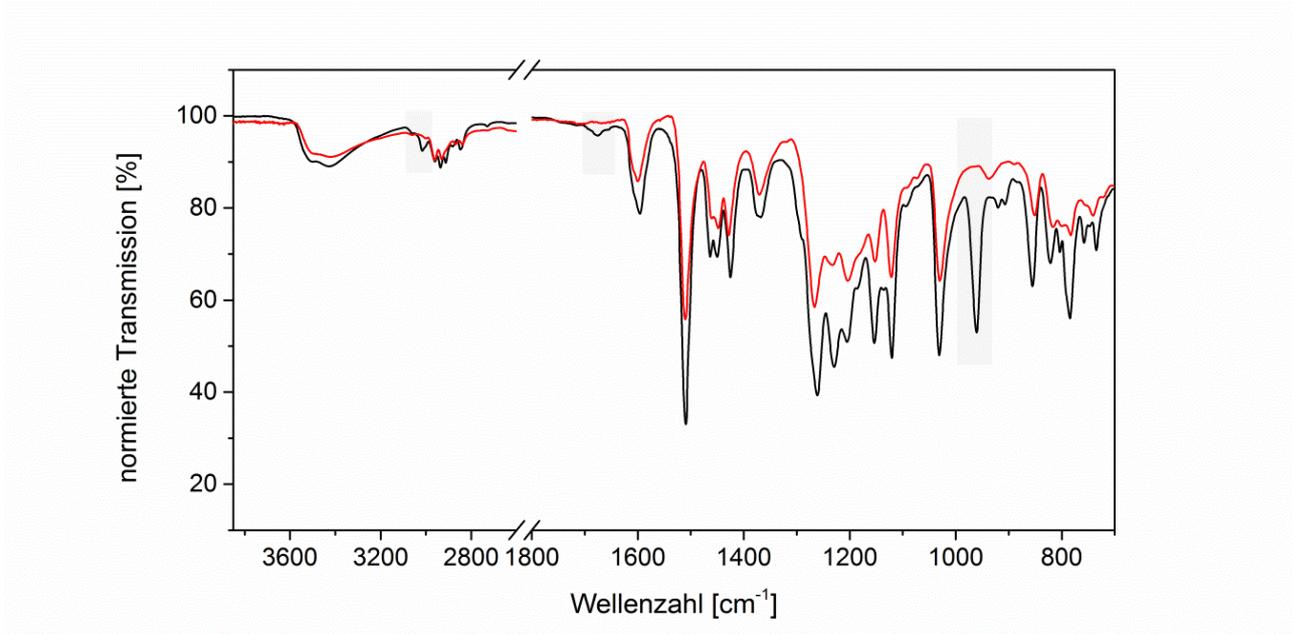


Abbildung C 5: FT-IR-Spektrum von S-iEg-50 (rot) und iso-Eugenol (schwarz).

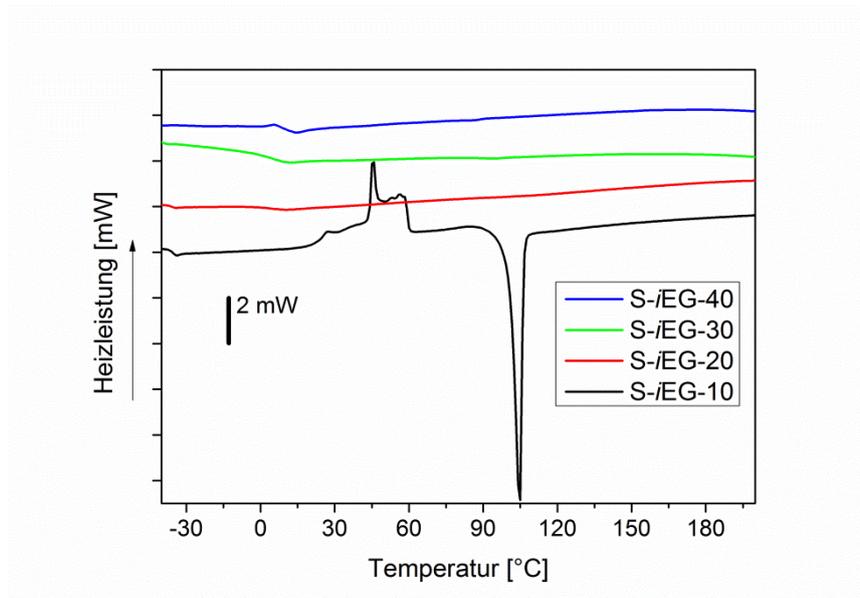


Abbildung C 6: DSC Thermogramme von S-iEg-Materialien.

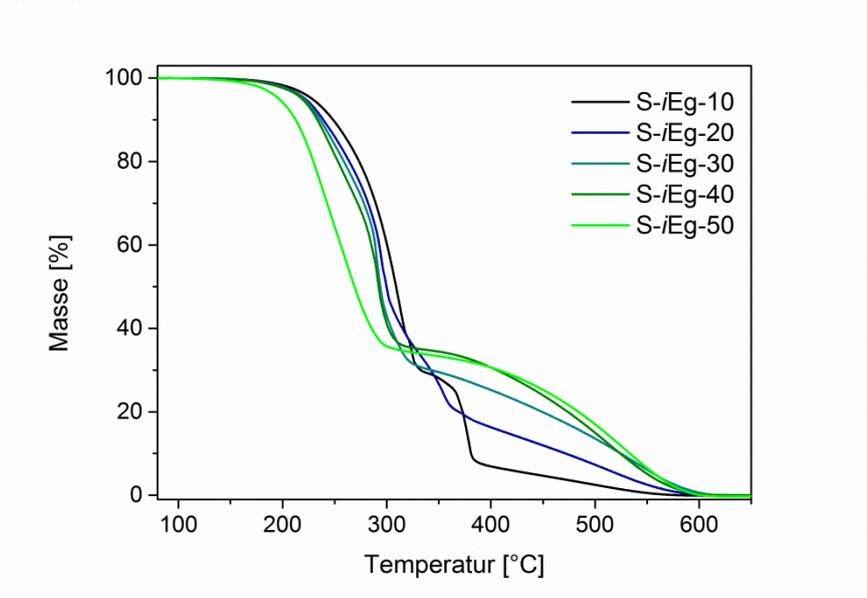


Abbildung C 7: TGA-Massenverlustkurven von S-iEg-Materialien.

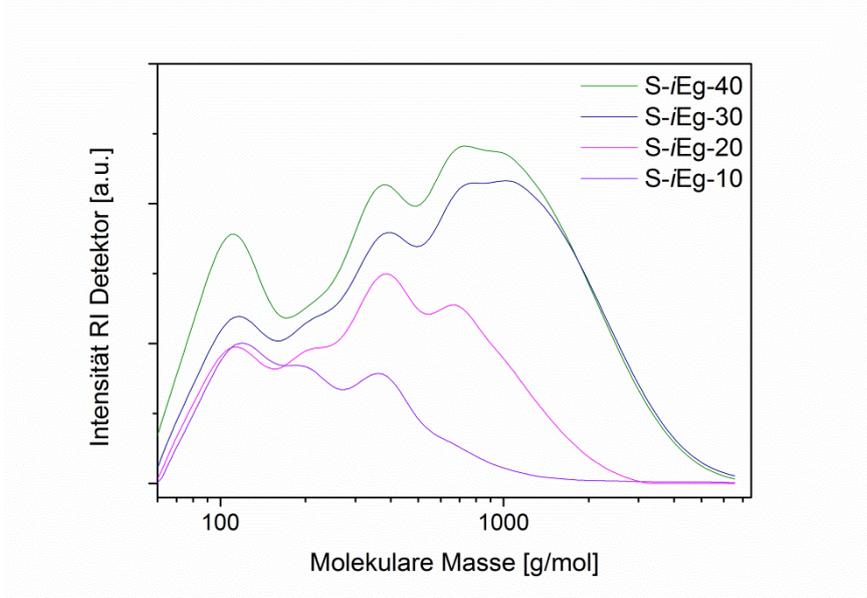


Abbildung C 8: Molmassenverteilung der S-iEg-Materialien, ermittelt mittels THF-GPC.

9.4 Anhang D

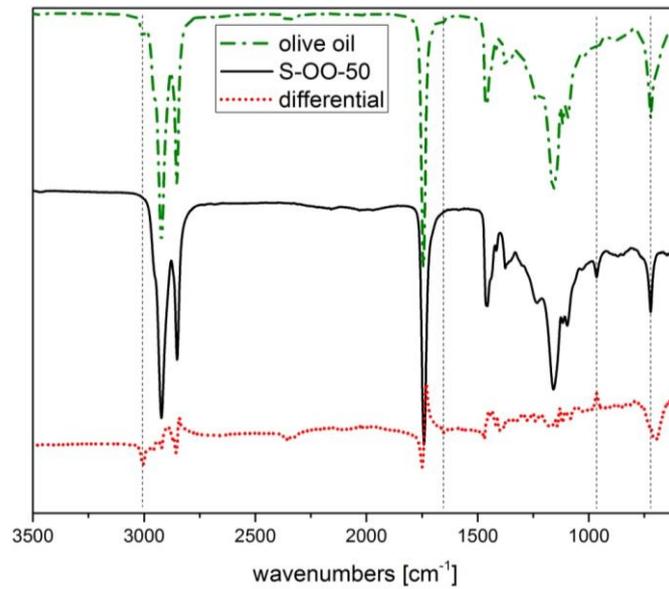


Abbildung D 1: Normierte FT-IR Transmissionsspektren von Olivenöl und S-OO-50 sowie das entsprechende Differenzspektrum.

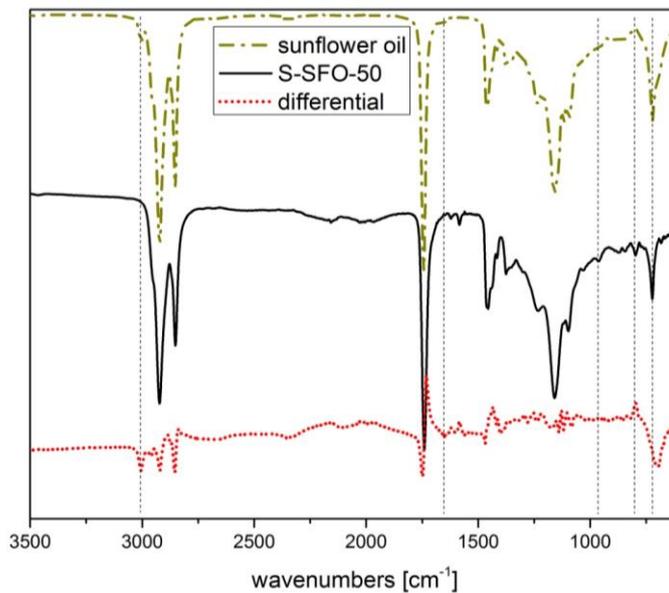


Abbildung D 2: Normierte FT-IR Transmissionsspektren von Sonnenblumenöl und S-SFO-50 sowie das entsprechende Differenzspektrum.

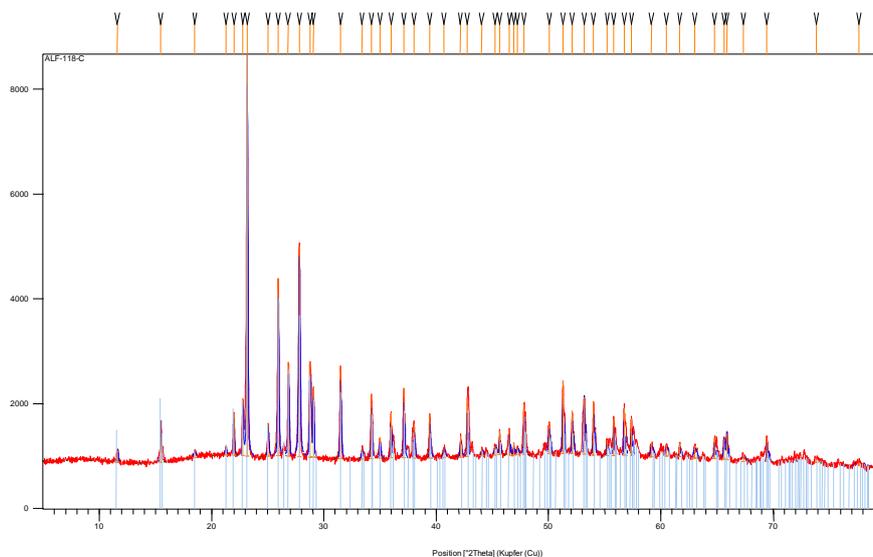


Abbildung D 3: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von S-LSO-70 (rot) und als Referenz die Reflexe von orthorhombischem, elementarem Schwefel (01-074-1465) in hellblau.

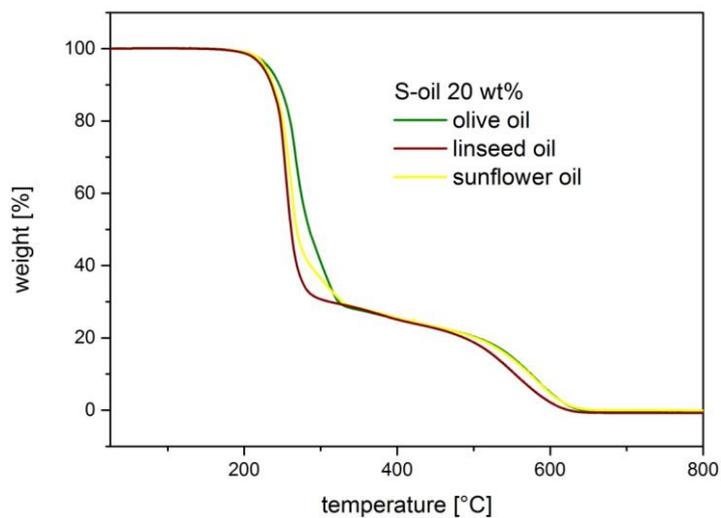


Abbildung D 4: Thermogravimetrische Analyse der verschiedenen SVOC Materialien mit 20 Gew.-% OO, LSO und SFO. Gemessen unter Luftstrom und einer Heizrate von 10K min⁻¹.

9.5 Anhang E

	Step Label	Control Type		Current Range	Step Description
1	Step_A	Rest			Rest for 6 Hour(s) . Goto Next Step when Present step time >= 6 Hour(s) .
2	Step_B	C-Rate		Medium	Discharge at C Rate = 0.1 . Goto Next Step when Present voltage <= 1.7V . Goto Next Step when Present step time >= 10 Hour(s) 2 Minute(s) .
3	Step_J	Rest			Rest for 10 Minute(s) . Goto Next Step when Present step time >= 10 Minute(s) .
4	Step_D	C-Rate		Medium	Charge at C Rate = 0.1 . Goto Next Step when Present voltage >= 2.6V . Goto Next Step when Present step time >= 10 Hour(s) 2 Minute(s) .
5	Step_G	Rest			Rest for 10 Minute(s) . Goto Next Step when Present step time >= 10 Minute(s) .
6	Step_E	Internal Resistance		Medium	IR pulse current amplitude 0.0001A, width 1mS, offset 0A . Goto Next Step when Present step time >= 0 Second(s) .
7	Step_F	Set Variable(s)			Loop to Step_B for 100 times , Reset(Present charge capacity ,Present discharge capacity ,Present charge energy ,Present discharge energy) ; increment(Present cycle index) .
8	Step_H	C-Rate		Medium	Discharge at C Rate = 0.1 . Goto Next Step when Present voltage <= 1.7V . Goto Next Step when Present step time >= 10 Hour(s) 2 Minute(s) .

Abbildung E 1: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung bei C/10.

	Step Label	Control Type		Current Range	Step Description
1	Step_A	Rest			Rest for 6 Hour(s) . Goto Next Step when Present step time >= 6 Hour(s) .
2	Ramp-down	Voltage Ramp(V)		Medium	Generates a voltage ramp at start voltage 3V, voltage rate -2e-005V/s . Goto Next Step when Present voltage <= 1.5V .
3	Ramp-Up	Voltage Ramp(V)		Medium	Generates a voltage ramp at start voltage 1.5V, voltage rate 2e-005V/s . Goto Next Step when Present voltage >= 3V .
4	Rest2	Rest			Rest for 10 Minute(s) . Goto Next Step when Present step time >= 10 Minute(s) .
5	Discharge-CC	C-Rate		Medium	Discharge at C Rate = 0.1 . Goto Next Step when Present voltage <= 1.7V . Goto Next Step when Present step time >= 10 Hour(s) 1 Second(s) .
6	Step_K	Rest			Rest for 10 Minute(s) . Goto Next Step when Present step time >= 10 Minute(s) .
7	Charge-CC	C-Rate		Medium	Charge at C Rate = 0.1 . Goto Next Step when Present voltage >= 2.6V . Goto Next Step when Present step time >= 10 Hour(s) 1 Second(s) .
8	Step_L	Rest			Rest for 10 Minute(s) . Goto Next Step when Present step time >= 10 Minute(s) .
9	Step_E	Internal Resistance		Medium	IR pulse current amplitude 0.0001A, width 1mS, offset 0A . Goto Next Step when Present step time >= 0 Second(s) .
10	Step_I	Set Variable(s)			Loop to Discharge-CC for 101 times , Loop to Discharge-CC for 11 times , Loop to Discharge-CC for 6 times , and Goto Ramp-down when the loop is done , loop is done , and Goto Ramp-down when the loop is done , and Goto Discharge-CC when the loop is done , and Goto End Test when the loop is done . Res

Abbildung E 2: Prüfplan für die Zyklovoltmetrie mit einer Steigung von 20 $\mu\text{V/s}$ und kombinierter galvanostatischer Zyklisierung bei C/10.

10 Danksagungen

Zu allererst danke ich Prof. Dr. Patrick Théato für das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit meine Promotion in einem aktuellen, spannenden und interdisziplinärem Themengebiet durchführen zu können. Ich bin sehr dankbar für die konstruktiven Diskussionen, die vielfältigen Ratschläge und die vielen Freiräume die ich ausgestalten durfte. Zudem möchte ich mich für den respektvollen Umgang bedanken, den wir gepflegt haben.

Ich danke den besten Kollegen: Michael Thielke für den exzellenten Kaffee, die vielen Ratschläge und das große Theater; Tim Krappitz für seine Diskussionsbereitschaft und sein unermüdliches Engagement; Denis Seuyep für seine Unterstützung und die gute Laune; Hanju Jo für das bisschen Koreanisch; Lindsey Bultema fürs Korrekturlesen; Sergej Diez für den fachlichen Austausch sowie Mohammad Vakili, Dr. Philipp Schattling und Daniel Brauer für die gute Atmosphäre und die guten Gespräche.

Darüber hinaus danke ich auch allen weiteren aktiven und ehemaligen Arbeitskreismitgliedern des AK Théato, die mich während dieser aufregenden Zeit begleitet haben: Xia Huang, WenWen, Julia, Tobias, Suchaya, Sumitra, Jennifer, Emma, Inna, XiaoXiao, JiaoJiao, Heba, Shaojian, Jiaying, Choatchanit, Chalanda, Sven, Dr. Anindita Das, Dr. Hui Zhao, Dr. Ryohei Kakuchi, Fenja, Dr. Anja Pauly, Dr. Natalie Wagner.

Dr. YoungJoo Lee danke ich sehr für ihre Hilfestellungen bei der Kathodenpräparation, die NMR-Studien im Festkörper sowie das Ermöglichen des Forschungsaufenthalts in Daejeon, Südkorea.

Unseren Kooperationspartnern von der CNU Prof. Seung-Wan Song und Dan Thien Nguyen sei gedankt für die fachliche Unterstützung und erkenntnisreichen Diskussionen.

Ein großer Dank gilt allen meinen Auszubildenden Jessica, Janina und Oliver, sowie meinen Praktikanten Viet Duc Nguyen, Sascha Koscuk, Marie Rohde und Robert Mangan, die mir viel Laborarbeit abgenommen haben.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei allen wissenschaftlichen Mitarbeitern und technischen Angestellten, die einen großen Teil der Analysen durchgeführt haben: Katrin Rehmke (TGA), Stefan Bleck (DSC, GPC), Uta Sazama (TG-MS), Renate Walter (REM), Birgit Alpers (EA), Michael Gröger und Dr. Felix Scheliga (GPC), Dr. Maria Riedner (MS) und Ute Gralla (RAMAN).

Desweiteren sei den guten Seelen des Instituts gedankt, ohne die wahrlich gar nichts ginge: Kathleen Pruntsch (Lager), Ansgar Weidner (Werkstatt), Christina Khenkhar (Sekretariat), Peter Harry (Glasbläser und Ukulelist), Holger Stockhusen (Elektriker).

Ich danke meiner Familie für die großartige Unterstützung auf die ich mich stets verlassen konnte, besonders meiner Mutter Sabine, Robert, Gabi und Uli für die vielen Zuwendungen und fürs Babysitten; Eli und Lena für die vielen guten Ratschläge und meinem Vater Manfred für den Glauben an meine Fähigkeiten.

Ganz besonders danke ich meiner Frau Eva und meinen beiden Söhnen Wilm und Enno für die Unterstützung, die Ablenkung, das Vertrauen und die Liebe, die sie mir täglich schenken. Ihr habt immer an mich geglaubt, mich aufgebaut und mir die Kraft gegeben die Promotion zu meistern.